UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Daniela Gonçalves Polck

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DE DIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO

Dissertação de Mestrado

Rio de Janeiro

2010

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DE DIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO

DANIELA GONÇALVES POLCK

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências.

Orientadores:
Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
José Luiz Zotin, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Janeiro de 2010

Polck, Daniela Gonçalves

Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno / Daniela Gonçalves Polck – Rio de Janeiro, 2010.
xvii, 122 f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva
José Luiz Zotin

1. Hidrodessulfurização 2. Dibenzotiofeno 3. 4,6-Dimetildibenzotiofeno 4. NiMo/γ-Al_2O_3 5. Quinolina I. Silva, Mônica Antunes Pereira e Zotin, José Luiz (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química III. Título.

DANIELA GONÇALVES POLCK

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DE DIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 08 de janeiro de 2010.

Aprovada por:

_____

Profa. Dra. Mônica Antunes Pereira da Silva - EQ/UFRJ (Orientadora)

_____

Dr. José Luiz Zotin - CENPES/PETROBRAS (Orientador)

_____

Dra. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza - NUCAT/UFRJ

_____

Dr. Alexandre Barros Gaspar - INT

_____

Profa. Dra. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza - EQ/UFRJ

DEDICATÓRIA

A Deus, a minha mãe Anna, meu pai Antonio,
aos irmãos Fábio, Leonardo e Denise
e ao meu noivo Armando.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, ao Armando e aos meus familiares pelo incentivo, carinho, amizade e apoio incondicional.

Ao convênio CTPETRO FINEP/PETROBRAS intitulado “Hidrodessulfurização profunda de destilados médios: Efeitos de inibição de compostos nitrogenados” pelo apoio financeiro.

Ao convênio PETROBRAS/UFRJ pela bolsa de mestrado.

Aos meus orientadores Mônica Antunes e José Luiz Zotin pela dedicação, ensinamentos, estima e sustentação durante a realização deste trabalho.

Aos componentes da banca examinadora, pela valiosa presença.

Aos colegas de laboratório, em especial, Igor e Roberta, pela imensa ajuda e colaboração nos procedimentos experimentais, pela amizade e pelos momentos de descontração.

Ao amigo Sidonio pelo carinho, apoio e paciência na solução das artimanhas da unidade PID.

Aos profissionais Cristina Sánchez e Jorge D’Olhaberriague, pela devoção, paciência, dedicação e pelos valiosos conhecimentos técnicos sobre a unidade PID.

À Sheila Guimarães pelo auxílio na operação do reator de leito gotejante.

A todos os que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

Em especial a Mônica Antunes pela amizade e por proporcionar momentos enriquecedores de aprendizado, crescimento profissional e pessoal.

RESUMO

Polck, Daniela Gonçalves. **Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno**. Orientadores: Mônica Antunes Pereira de Silva, EQ/UFRJ e José Luiz Zotin, CENPES/PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A preocupação global sobre as emissões de poluentes tem levado ao estabelecimento de especificações mais rigorosas para os combustíveis oriundos de petróleo, entre elas a diminuição do teor de enxofre no óleo diesel. Os alquil-substituídos de dibenzotiofenos, especialmente o 4,6-dimetildibenzotiofeno, têm sido relatados como os compostos sulfurados mais refratários a hidrodessulfurização (HDS). O objetivo desse trabalho foi estudar a cinética de HDS de dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), empregando-se um catalisador sulfetado de NiMo/γ-Al_2O_3, em reator de leito gotejante a elevadas pressões.

Um planejamento experimental foi usado para avaliar os efeitos de temperatura, pressão de hidrogênio, velocidade espacial mássica na conversão e distribuição de produtos para o DBT e 4,6-DMDBT. Os efeitos da concentração de quinolina, um inibidor das reações de HDS, também foram avaliados. A distribuição dos produtos indica que a HDS de DBT ocorre preferencialmente via rota de dessulfurização direta (DDS) enquanto a rota de dessulfurização com hidrogenação prévia (HID) prevalece para HDS de 4,6-DMDBT. A distribuição dos produtos da HDS de DBT indicou que, ao menos em parte, ocorre a formação de ciclohexilbenzeno (CHB) pela hidrogenação de bifenil (BF), possivelmente via reação em série. Taxas de reação baseadas no modelo do tipo lei de potências foram adotadas, suas constantes da taxa e as correspondentes energias de ativação aparente foram determinadas. O modelo de lei de potências ajustou bem os dados experimentais. A presença de quinolina na alimentação inibiu mais fortemente a HDS de 4,6-DMDBT em comparação ao DBT, devido estes compostos nitrogenados competirem pelos mesmos sítios catalíticos de hidrogenação preferenciais do 4,6-DMDBT.

ABSTRACT

Polck, Daniela Gonçalves. **Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno**. Orientadores: Mônica Antunes Pereira de Silva, EQ/UFRJ e José Luiz Zotin, CENPES/PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

The global concern about emissions of pollutants has led to the establishment of stringent specifications for fuels derived from petroleum, including reduction of sulfur content of diesel fuel. Alkyl-substituted dibenzothiophenes, specially 4, 6-dimethyldibenzothiophene, has been reported as the most refractory sulfur compounds to deep HDS. The objective of this work was to study the kinetics of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) hydrodesulfurization (HDS) over a sulfided NiMo/γ-Al_2O_3 catalyst in a trickle bed reactor at high pressures.

A factorial design of experiments was used to analyze the effects of temperature, hydrogen pressure, weight hourly space velocity on DBT and 4,6-DMDBT conversion and product distributions. The effects of quinoline concentration, an inhibitor for the HDS reactions, were also evaluated. The product distributions indicates that HDS of DBT occurs preferentially via direct desulfurization route (DDS) while desulfurization with previous hydrogenation (HYD) prevails for 4,6-DMDBT HDS. The product distributions for HDS of DBT indicate that, at least in part cyclohexylbenzene (CHB) is formed by biphenyl (BP) hydrogenation, possibly via series reactions. A pseudo first order kinetics fitted well the experimental data of total conversion. Reaction rates based on power law model were adopted and their rate constants and the corresponding apparent activation energies were determined using the Athena software. The presence of quinoline in the feed inhibited more strongly 4,6-DMDBT HDS in comparison with DBT, because this nitrogen compound strongly competes for the same hydrogenation catalytic sites as 4,6-DMDBT, because this nitrogen compound strongly competes for the same hydrogenation catalytic sites as 4,6-DMDBT.

ÍNDICE

RESUMO ---------- *VII*

ABSTRACT ---------- *VIII*

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO ---------- *1*

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ---------- *6*

2.1 PROCESSOS DE HIDROTRATAMENTO ---------- 6

2.2 HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA ---------- 9

2.3 PRINCIPAIS CATALISADORES UTILIZADOS NA HDS ---------- 14

2.3.1 Estruturas dos catalisadores de HDT ---------- 16

2.3.2 Sítios ativos e mecanismos em HDS ---------- 18

2.3.3 Catalisadores de NiMo e CoMo suportados em alumina na HDS de compostos sulfurados ---------- 20

2.3.4 Efeitos dos promotores nos catalisadores ---------- 22

2.4 MECANISMOS E ESQUEMAS REACIONAIS DE HDS DO DBT E 4,6-DMDBT ---------- 23

2.5 EFEITOS DE INIBIÇÃO POR H_2S ---------- 29

2.6 EFEITOS DE INIBIÇÃO POR COMPOSTOS NITROGENADOS ---------- 32

2.7 MODELOS CINÉTICOS ---------- 44

CAPÍTULO 3 - OBJETIVOS ---------- 51

3.1 OBJETIVOS GERAIS ---------- 51

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS ---------- 51

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS ---------- 53

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS ---------- 53

4.1.1 Gases ---------- 53

4.1.2 Reagentes ---------- 53

4.1.3 Catalisador ---------- 54

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ---------- 55

4.2.1 A unidade de hidrodessulfurização ---------- 55

4.2.2 Metodologia de carregamento do reator de leito gotejante ---------- 57

4.2.3 Teste de pressão ---------- 59

4.2.4 Etapas de secagem e sulfetação ---------- 60

4.2.5 Reação de hidrodessulfurização ---------- 60

4.2.6 Efeitos da quinolina ---------- 62

4.2.7 Análises cromatográficas ---------- 64

4.2.8 Cálculo de conversões, rendimentos e seletividades ---------- 65

4.3 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS ---------- 67

4.3.1 Modelo para a conversão do composto sulfurado ---------- 67

4.3.2 Estimativa de parâmetros cinéticos das etapas de DDS e HID para a conversão do DBT e 4,6-DMDBT ---------- 69

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO ---------- 71

5.1 TESTES CATALÍTICOS PRELIMINARES ---------- 71

5.2 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL ---------- 73

5.3 EFEITOS DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA CONVERSÃO DO DBT E 4,6-DMDBT ---------- 77

5.3.1 Efeitos da velocidade espacial mássica (WHSV) ---------- 77

5.3.2 Efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT ---------- 79

5.3.3 Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT e 4,6-DMDBT ---------- 80

5.4 DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO ---------- 81

5.5 MODELAGEM CINÉTICA ---------- 84

5.5.1 Modelos para a conversão total de DBT e 4,6-DMDBT ---------- 84

5.5.2 Modelos para taxa das reações DDS e HID da HDS de DBT e 4,6-DMDBT ---------- 87

5.6 EFEITOS DE INIBIÇÃO POR NITROGENADO ---------- 95

5.6.1 Efeitos de inibição na conversão dos reagentes e distribuição dos produtos formados na HDS de DBT e 4,6-DMDBT ---------- 95

5.6.2 Cálculo do fator de inibição (ϕ) ---------- 97

5.6.3 Cálculo da constante de equilíbrio de adsorção (K_N) ---------- 100

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES ---------- 102

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ---------- 107

ANEXO ---------- 114

ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS ---------- 114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Contribuição de combustíveis renováveis e não renováveis nas matrizes brasileira e mundial ---------- 1

Figura 1.2 Projeção do aumento da demanda de destilados médios entre 2006 e 2011 ---------- 2

Figura 2.1 Molécula de dibenzotiofeno (DBT) ---------- 12

Figura 2.2 Classificação geral dos catalisadores potenciais na remoção de 4,6-DMDBT ---------- 16

Figura 2.3 Esquema de cristalito ---------- 18

Figura 2.4 Possíveis espécies presentes ---------- 18

Figura 2.5 Esquema geral da HDS de tiofeno ---------- 20

Figura 2.6 Esquema reacional representativo da HDS da molécula de DBT ---------- 23

Figura 2.7 Clivagem da ligação C-S do intermediário hidrogenado do DBT, em MoS_2, através da DDS ---------- 24

Figura 2.8 Esquema reacional de DBT proposto por SINGHAL e col (1981b) -------- 25

Figura 2.9 Esquema reacional representativo da HDS da molécula de 4,6-DMDBT 26

Figura 2.10 Rotas reacionais conhecidas para hidrodessulfurização de 4,6-DMDBT28

Figura 2.11 Representação da formação de sítios ativos na ausência de S ---------- 29

Figura 2.12 Estruturas de alguns dos compostos nitrogenados básicos e não-básicos ---------- 33

Figura 2.13 Reação de HDN de carbazol ---------- 34

Figura 2.14 Esquema reacional de HDN de acridina ---------- 36

Figura 2.15 Esquema reacional de HDN de quinolina ---------- 38

Figura 2.16 Resultados dos cálculos de modelagem molecular ---------- 40

Figura 2.17 Perfis da atividade x tempo de envenenamentos reversíveis (a), parcialmente irreversível (b) e irreversíveis (c) ---------- 42

Figura 2.18 Esquema geral representativo da HDS de dibenzotiofenos---------- 44

Figura 2.19 Constantes da taxas de reação em kPa mol/g min na HDS de DBT sobre Ni-MoS_2/γ-Al_2O_3, a 300ºC e 5,0 MPa ---------- 48

Figura 2.20 Constantes da taxas de reação em kPa mol/g min na HDS de ---------- 48

Figura 4.1 Esquema da unidade de testes catalíticos ---------- 55

Figura 4.2 Foto da unidade de testes catalíticos ---------- 57

Figura 4.3 Esquema representativo do preenchimento do reator de leito gotejante- 59

Figura 4.4 Foto do cromatógrafo gasoso modelo HP6890N com injetor automático 65

Figura 5.1 Efeitos difusionais extrapartícula (300 ºC, 31bar e 23 h^{-1}) ---------- 71

Figura 5.2 Efeitos difusionais intrapartícula (300 ºC, 31bar e 23 h^{-1}) ---------- 72

Figura 5.3 Efeitos do WHSV (h^{-1}) na conversão de DBT e 4,6-DMDBT ---------- 77

Figura 5.4 -ln (C_i/C_o) x 1/WHSV (260ºC, 31bar) ---------- 78

Figura 5.5 Efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT (71 bar, 4h^{-1})---------- 79

Figura 5.6 Efeitos da pressão de H_2 na conversão de DBT e 4,6-DMDBT---------- 80

Figura 5.7 Distribuição dos produtos formados na HDS de DBT (P = 31 bar) -------- 81

Figura 5.8 Distribuição dos produtos formados na HDS de 4,6-DMDBT (P = 31 bar) ---------- 82

Figura 5.9 Rendimentos dos produtos formados na rota DDS de DBT e 4,6-DMDBT (P=31bar) ---------- 83

Figura 5.10 Ajuste do modelo cinético da conversão total de DBT---------- 86

Figura 5.11 Ajuste do modelo cinético da conversão total de 4,6-DMDBT---------- 86

Figura 5.12 Esquema reacional série-paralelo para HDS de DBT ---------- 87

Figura 5.13 Esquema reacional em paralelo para HDS de 4,6-DMDBT ---------- 89

Figura 5.14 Concentração experimental x teórica da HDS DBT ---------- 92

Figura 5.15 Concentração experimental x teórica da HDS 4,6-DMDBT ---------- 93

Figura 5.16 Fator de inibição da HDS de DBT e 4,6-DMDBT vs. concentração de quinolina ---------- 99

Figura 5.17 Razão k/k' em função da concentração de quinolina. ---------- 101

Figura A.1 Cromatograma típico da reação de DBT ---------- 114

Figura A.2 Cromatograma típico da reação de 4,6-DMDBT ---------- 114

Figura A.3 Cromatograma típico da solução de quinolina e 4,6-DMDBT---------- 115

Figura A.4 Cromatograma típico dos produtos formados na HDN de quinolina ---- 115

Figura A.5 Curva de calibração do DBT ---------- 116

Figura A.6 Curva de calibração do BF ---------- 116

Figura A.7 Curva de calibração do CHB---------- 117

Figura A.8 Curva de calibração do DCH---------- 117

Figura A.9 Curva de calibração do 4,6-DMDBT ---------- 118

Figura A.10 Curva de calibração do 3,3-DMBF---------- 118

Figura A.11 Curva de calibração da quinolina ---------- 119

Figura A.12 Curva de calibração do PCH ---------- 119

Figura A.13 Curva de calibração do PB ---------- 120

Figura A.14 Curva de calibração da DHQ-A ---------- 120

Figura A.15 Curva de calibração da DHQ-B ---------- 121

Figura A.16 Curva de calibração da *o*-propilanilina ---------- 121

Figura A.17 Curva de calibração da THQ-1 ---------- 122

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Efeitos da presença de H_2S na alimentação para a HDS de DBT 31

Tabela 2.2 Energia de ativação (kJ/mol) aparente para dibenzotiofenos a 40 bar, H_2/carga = 200Nm^3/m^3..... 47

Tabela 4.1 Condições operacionais aplicadas ao planejamento experimental..... 62

Tabela 5.1 Conversão e rendimento dos produtos da DDS e HID na HDS do DBT. 74

Tabela 5.2 Conversão e rendimento dos produtos da DDS e da HID na HDS de 4,6-DMDBT 76

Tabela 5.3 Parâmetros cinéticos para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT..... 84

Tabela 5.4 Dados experimentais utilizados na modelagem cinética de DBT 88

Tabela 5.5 Dados experimentais utilizados na modelagem cinética de 4,6-DMDBT 90

Tabela 5.6 Valores dos fatores de frequência (k_o) obtidos na HDS de DBT e 4,6-DMDBT 91

Tabela 5.7 Valores das energias de ativação aparente (E_{ap}) obtidas na HDS de DBT e 4,6-DMDBT 91

Tabela 5.8 Valores das constantes cinéticas a 260ºC para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT 94

Tabela 5.9 Efeitos da quinolina na HDS de DBT 95

Tabela 5.10 Efeitos da quinolina na HDS de 4,6-DMDBT 96

Tabela 5.11 Determinação das constantes de reação e fator de inibição na HDS de DBT 98

Tabela 5.12 Determinação das constantes de reação e fator de inibição na HDS de 4,6-DMDBT 99

ABREVIATURAS

bar – medida de pressão

β – ordem de reação

ºC – medida de temperatura em graus Celsius

$C_{s,p}$ – concentração reagente no efluente do reator

$C_{s,c}$ – concentração reagente na alimentação

g – medida de massa em gramas

h^{-1} – unidade de velocidade espacial mássica (WHSV) ou líquida (LHSV)

k_o – fator de frequência

kg – medida de massa em kilogramas

K – medida de temperatura absoluta em graus Kelvin

L – medida de volume em litros

mg – medida de massa em miligramas

mol – mols

P_{H2} – pressão de hidrogênio

$(-r_A)$ – taxa de reação do reagente A

R – constante dos gases ideais

R_i – rendimento

S_i - seletividade

WHSV – velocidade espacial mássica (h^{-1})

X_A – conversão do reagente A

b/d – barris/dia

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

Apesar do forte apelo existente pela substituição de combustíveis fósseis pelos renováveis, o petróleo ainda ocupa uma importante posição na composição da matriz energética brasileira (Figura 1.1), representando 38,7 % da produção de energia primária. Devido à preferência pelo transporte rodoviário em um país com dimensões continentais como o Brasil, o diesel constitui o derivado com maior participação no consumo, com mais de 43 % e com um aumento esperado de 25 % na demanda para os próximos anos (Figura 1.2).

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

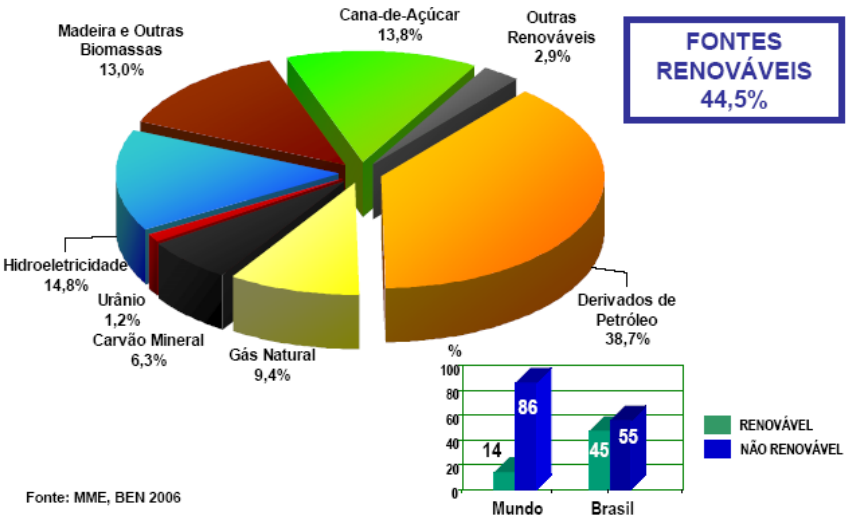


Figura 1.1 Contribuição de combustíveis renováveis e não renováveis nas matrizes brasileira e mundial (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2006).

Contudo, o crescimento da demanda de combustíveis e especificações mais restritivas de qualidade de produtos requer a instalação de unidades para tratamento operando em condições mais severas. Devido às características do petróleo

brasileiro, que contém menores teores de compostos sulfurados, porém teores elevados de compostos nitrogenados e aromáticos, quando comparado a outros tipos de petróleo, como o árabe, a conversão do óleo bruto em frações com baixo teor de contaminantes representa um importante desafio tecnológico nas refinarias do país.

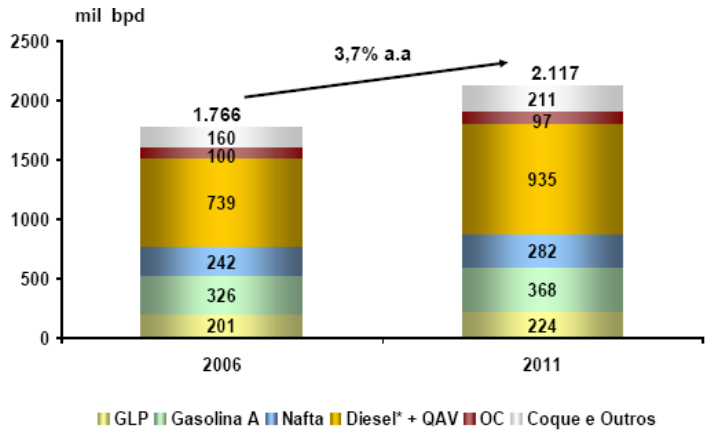


Figura 1.2 Projeção do aumento da demanda de destilados médios entre 2006 e 2011 (PETROBRAS, 2006).

Uma das formas desenvolvidas para alcançar este objetivo e que vem sendo constantemente aprimorada é o hidrorrefino. Através do hidrorrefino, frações de petróleo são hidrogenadas em presença de diversos materiais com propriedades catalíticas. Denomina-se hidrotratamento (HDT) a remoção de compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais e na hidrogenação de insaturados para estabilização destas correntes e atendimento das especificações finais do produto (teor de enxofre, número de cetano, densidade, viscosidade, etc.), sem alterar significativamente a faixa de destilação das correntes. Nos processos de hidroconversão (HCC) busca-se a redução do peso molecular de correntes pesadas, de menor valor agregado, para obtenção de produtos como óleo diesel, querosene e nafta.

Dependendo da natureza da carga, condições operacionais e tipo de catalisador utilizado nos processos de hidrorrefino, várias reações são possíveis,

sendo algumas tão utilizadas que recebem denominações especiais, como hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodesoxigenação (HDO), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodesmetalização (HDM) e hidrocraqueamento (HC).

Quando se estuda a melhoria da qualidade de combustíveis como o diesel, os processos de HDS, HDN e hidrogenação de aromáticos assumem especial importância para a obtenção de cargas com baixo teor de impurezas, tornando o combustível mais eficiente e menos agressivo ao meio ambiente.

De uma forma geral, o enxofre nos combustíveis apresenta-se na forma de mercaptanas, como o metil mercaptano (CH_3SH), sulfetos, dissulfetos, polissulfetos, tiofenos (C_4H_4S) e gás sulfídrico (H_2S). O óleo diesel que não sofreu hidrotratamento possui tipicamente 1 % (peso) de enxofre e pode causar corrosão em equipamentos, tubulações, *smog* (fumaça + neblina) após sua queima, desativação de outros catalisadores de processos de refino e controle de emissões, implicando em grande prejuízo para indústrias (MACAUD et al., 2000).

As conseqüências se estenderiam também durante a queima, pois um alto teor de enxofre no diesel implicaria na liberação dos compostos, como COS (sulfeto de carbonila), CS_2 (dissulfeto de carbono), $(CH_3)_2S$ (dimetilssulfeto), H_2S, SO_2, SO_4^{2-} na atmosfera. O SO_2 tem uma vida média na atmosfera de 2 a 4 dias e reage fotoquimicamente ou cataliticamente com outros componentes para produzir SO_3, H_2SO_4 e seus sais, associados à acidificação dos solos, recursos hídricos e degradação de monumentos. Além disso, o SO_2 se dissolve na secreção úmida do aparelho respiratório, causando desde irritação até danos mais graves ao tecido pulmonar, sendo a concentração máxima recomendada pela OMS de 80μg/m^3 (LYRA, 2008).

Com a crescente preocupação da sociedade em preservar o meio-ambiente, os governos passaram a adotar medidas de contenção de emissão de poluentes gerados pelas indústrias ao longo dos anos. A partir a década de oitenta, as indústrias petrolíferas começaram a reduzir significativamente a quantidade de

enxofre presente nos combustíveis. Um limite máximo de 500 mg/kg foi adotado nos Estados Unidos, Japão e Europa Ocidental no ano de 1997 com posterior redução para 350 mg/kg em 2000.

São previstos para serem alcançados ao final da década níveis entre 50-10 mg/kg (TAKATSUKA et al., 1997; DHAR et al., 2003; VAN LOOIJA et al., 1998), sendo que vários países da Europa Ocidental já praticam há alguns anos a especificação de 10 mg/kg, o qual é denominado na literatura técnica de ULSD ("ultra low sulfur diesel").

Países em desenvolvimento como o Brasil seguem essas restrições, porém com atraso. O governo brasileiro estabeleceu um limite diferenciado para o diesel utilizado no país. Em grandes cidades e regiões metropolitanas o diesel deverá conter no máximo 500 mg/kg de S, enquanto que o diesel comercializado no interior poderá conter até 2000 mg/kg de S (Resolução nº 15 da ANP, Diário Oficial da União de 17 de Julho de 2006).

No final de 2008 ficou acertado o início do fornecimento de óleo diesel com 50 mg/kg para início de 2009 e com 10 mg/kg no início de 2013, com o volume destas especificações crescendo gradativamente ao longo dos anos com decréscimo das especificações com maiores teores de enxofre (CETESB, 2009).

Apesar de apresentar ainda um limite bem superior ao adotado pelas resoluções dos governos europeu, americano e japonês, deve-se ressaltar que a qualidade do diesel comercializado no Brasil melhorou muito em relação há dez anos quando o limite de enxofre no diesel era de 13000 mg/kg.

A presença de compostos nitrogenados na carga representa uma restrição operacional, uma vez que inibe as reações de HDS através de adsorção competitiva no catalisador, acarretando o emprego de condições mais severas de pressão e maiores volumes de catalisador, gerando maiores investimentos nas unidades industriais. Além disso, a combustão destes compostos forma NO_x, que na atmosfera estão relacionados a fenômenos como efeito estufa e chuva ácida, além

de poderem provocar irritação e enfisema pulmonar (NO) e poderem formar compostos carcinogênicos (NO_2). No entanto, a maior parte dos óxidos de nitrogênio oriundos da queima de combustíveis fósseis está relacionada à presença de N_2 (ar) na câmara de combustão e não propriamente ao teor de compostos nitrogenados no combustível.

Inserido neste panorama, o objetivo desta dissertação de mestrado foi estudar a cinética de hidrodessulfurização profunda de compostos de enxofre típicos de destilados médios em reator de leito gotejante. Os efeitos de inibição de compostos nitrogenados quinolina na cinética de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno e do 4,6 dimetildibenzotiofeno foram determinados empregando-se um catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3 sulfetado em um sistema contínuo a elevadas pressões.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE HIDROTRATAMENTO

No processo conhecido como hidrotratamento ou tratamento por hidrogenação catalítica ocorre a remoção de substâncias indesejáveis presentes nas frações de petróleo através de reações seletivas destes materiais juntamente com hidrogênio, realizadas dentro de um reator em condições de temperaturas relativamente altas e pressões moderadas. O hidrotratamento é utilizado para diminuir os resíduos liberados na atmosfera através da redução dos níveis de enxofre e de organo-metálicos presentes nos combustíveis. Aplicados a outras correntes de petróleo, se presta também a preparar estas correntes para transformação em outras unidades, notadamente nos processos onde a presença de impurezas possa representar um veneno para o catalisador empregado.

O processo foi descoberto em 1897 por Sabatier e Senderens. Eles observaram a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados em fase vapor empregando um catalisador de níquel. Em 1904, Ipatieff tornou as reações de hidrogenação mais viáveis ao empregar elevadas pressões de hidrogênio.

Nesta época o progresso da indústria automobilística implicou no crescimento do consumo de gasolina levando Bergius a iniciar seus estudos a partir de 1910, em Hanover na Alemanha. Uma das suas importantes descobertas foi que o enxofre presente nos óleos combustíveis era eliminado em grande parte sob a forma de H_2S, empregando-se óxido de ferro como catalisador (JONES E PUJADÓ, 2008).

Em 1930 foi construída a primeira instalação comercial de hidrorrefino pela *Standard Oil Company of Lousiana*, em Baton Rouge nos Estados Unidos. Embora o processo de hidrotratamento tenha despertado um grande interesse na indústria de petróleo, o seu uso comercial foi restrito devido ao elevado custo do hidrogênio.

Somente em meados de 1950 este quadro mudou. O avanço da reforma catalítica proporcionou a obtenção de hidrogênio, viabilizando o seu uso nos processos de hidrotratamento do petróleo.

A demanda global de energia, notadamente de combustíveis para os meios de transportes, vem crescendo continuamente. Estudos realizados pela Hart World Refining and Fuel Service apontam a elevação do consumo de petróleo de 70 a 80.000.000 b/d entre 1995-2005 e estimam que haja um aumento de 90.000.000 b/d em 2020 (PACHECO, 2008).

Os objetivos e aplicações mais comuns dos processos de hidrotratamento, nas frações de petróleo, estão listados abaixo:

- Nafta – remover enxofre, nitrogênio ou qualquer metal que possa envenenar o metal nobre do catalisador responsável pela reforma catalítica; especificação do teor de enxofre na gasolina;

- Querosene e diesel – remover enxofre, nitrogênio, olefinas e alguns aromáticos a fim de atender as especificações de mercado e proporcionar uma maior estabilidade de armazenagem;

- Óleo lubrificante – melhorar o índice de viscosidade, a coloração e a estabilidade do produto;

- Alimentação do FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) – obter melhores rendimentos de FCC, reduzir o uso de catalisadores e os níveis das emissões liberadas;

- Resíduos – diminuir os teores de enxofre a fim de facilitar conversões e/ou pré-tratamentos a jusante.

Dependendo das impurezas presentes na alimentação, as seguintes reações de hidrotratamento podem ocorrer:

- remoção de enxofre, chamada de dessulfurização ou hidrodessulfurização (HDS), os compostos sulfurados são convertidos em H_2S;
- remoção de nitrogênio, chamada de desnitrogenação ou hidrodesnitrogenação (HDN), os compostos nitrogenados são convertidos em amônia;
- saturação de aromáticos, também conhecida como hidrodearomatização (HDA), sendo convertidos em compostos naftênicos;
- remoção de compostos organo-metálicos, conhecida de hidrodesmetalização (HDM), onde são convertidos nos seus respectivos sulfetos metálicos;
- remoção de oxigênio, em que ocorre a formação de água;
- saturação de olefinas, onde compostos orgânicos contendo dupla ligação são convertidos nos seus homólogos saturados;
- remoção de halogenetos, que são convertidos em halogenetos de hidrogênio.

Os três primeiros compostos citados estão sempre presentes e em quantidades variáveis, dependendo da origem do petróleo e da fração considerada. Alguns petróleos contêm uma maior quantidade de compostos sulfurados do que outros. Por exemplo, a maioria do petróleo do Oriente Médio apresenta mais enxofre do que os provenientes da Indonésia e da África do Norte. A mesma regra pode ser aplicada aos compostos nitrogenados. No entanto, as demais impurezas nem sempre estão presentes no petróleo.

2.2 HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA

Há uma preocupação crescente da sociedade pelo uso de combustíveis mais limpos, o que tem levado as agências reguladoras da maioria dos países a estabelecer padrões cada vez mais rígidos para as emissões automotivas. A solução para esse problema depende de esforços conjugados tanto das indústrias automobilísticas como dos refinadores no sentido de ofertar para o mercado tecnologias de motores e combustíveis de alta qualidade que permitam atingir o nível de emissões estabelecido na legislação.

As regulamentações que definem a concentração máxima de enxofre presente nas frações de combustíveis, assim como a consequente emissão de SO_x, no ambiente estão se tornando cada vez mais severas.

O dióxido de enxofre (SO_2), por exemplo, surge em grande parte dos processos onde ocorre a queima de combustíveis. É considerado altamente nocivo à saúde humana podendo causar problemas respiratórios e cardiovasculares. Além disso, provoca danos ambientais como ocorre no caso da formação de chuvas ácidas (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA 2009).

As exigências de redução de enxofre presente nos combustíveis trouxeram inúmeras conseqüências para as refinarias. Dentre os processos de hidrotratamento, a hidrodessulfurização está entre os de maior relevância para se atingir os baixos níveis de enxofre requeridos pelas novas legislações, em geral abaixo de 50 mg/kg de enxofre nos combustíveis.

Pesquisas significativas foram realizadas para melhorar o processo e introduzir o uso de catalisadores novos e mais ativos. Esse desenvolvimento nos procedimentos operacionais resultou no processo chamado hidrodessulfurização profunda (KNUDSEN et al., 1999; JONES E PUJADÓ, 2008).

O aumento no consumo mundial de óleo diesel, somado com a crescente preocupação da sociedade com o meio-ambiente levou os governos a aplicar

medidas de contenção da poluição gerada pela indústria petrolífera. Os países em desenvolvimento vêm adotando essas medidas há muito tempo. Desde 1989 a Agência Central do Meio-Ambiente no Japão começou a restringir suas emissões em 4000mg/Kg de S, diminuindo para 2000mg/Kg em 1993 (TAKATSUKA et al., 1997; VAN LOOIJA et al., 1998) e atualmente esse limite está em apenas 10mg/kg (LI et al., 2007; NOSSA SÃO PAULO, 2008).

Em 1997, tanto na União Européia quanto nos Estados Unidos e Japão, a quantidade máxima de enxofre permitida no diesel era de até de 500mg/Kg, enquanto no ano 2000 houve uma redução para 350mg/Kg. A partir de 2005 esse número caiu sensivelmente para 50mg/Kg e há uma previsão que alcance de 15 a 10mg/Kg até o final desta década (SONG, 2003; PORTELA et al., 2005; RICHARD et al., 2007; LI et al., 2007, RABARIHOELA-RAKOTOVAO E DIEHL, 2009).

O Brasil seguiu uma metodologia um pouco distinta da implementada nos demais países do mundo. Antigamente o limite de enxofre permitido nos combustíveis chegava a 13000mg/Kg e, em 2006, com a aprovação da Resolução nº15 da ANP, essa quantidade passou a ser de no máximo 500mg/Kg dentro das cidades metropolitanas e de até 2000mg/Kg nas cidades do interior. Em 2009 iniciou-se a distribuição de óleo diesel com 50 mg/kg para as grandes regiões metropolitanas.

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, os novos limites de emissão para veículos leves e pesados, que entram em vigência a partir de 2012, exigem a adequação necessária dos combustíveis para estarem de acordo com os requisitos ambientais. Nestas exigências, foram estabelecidos novos teores de enxofre na gasolina (50mg/Kg até 2010) e no óleo diesel (10mg/Kg a partir de 2013) (CETESB, 2009).

O enxofre pode ser encontrado nas frações de petróleo sob a forma de diferentes compostos orgânicos, classificados como mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos (T), benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT). Abaixo estão

representadas de forma geral as reações típicas de cada composto sulfurado ocorridas na HDS.

Mercaptanas

$$R\text{-}SH + H_2 \longrightarrow R\text{-}H + H_2S$$

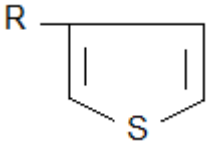
Sulfetos

$$R_1\text{-}S\text{-}R_2 + H_2 \longrightarrow R_1\text{-}H + R_2\text{-}H + H_2S$$

Dissulfetos

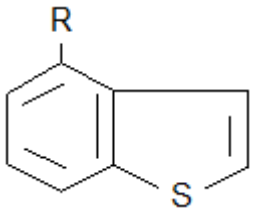
$$R_1\text{-}S\text{-}S\text{-}R_2 + 3H_2 \longrightarrow R_1\text{-}H + R_2\text{-}H + 2H_2S$$

Tiofenos

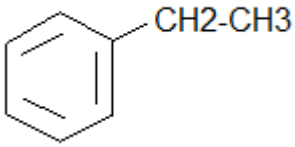


$$+ 4H_2 \longrightarrow R\text{-}CH\text{-}(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2S$$

Benzotiofenos

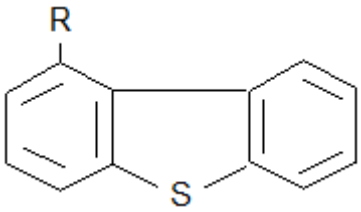


$$+ 3H_2 \longrightarrow$$

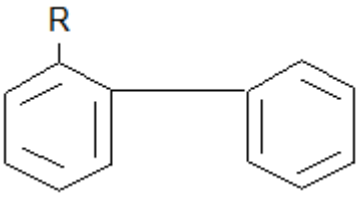


$$+ H_2S$$

Dibenzotiofenos



$$+ 2H_2 \longrightarrow$$



$$+ H_2S$$

Dentre os grupos supramencionados, as mercaptanas são os mais fáceis de serem removidos, seguidos pelos sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e por último os dibenzotiofenos (DBT).

O processo convencional de hidrodessulfurização é capaz de remover grande parte dos compostos sulfurados. Porém as principais moléculas que necessitam ser removidas para se obter níveis de enxofre no óleo diesel em concentrações abaixo de 50mg/kg são os chamados dialquildibenzotiofenos. A posição dos grupamentos alquila nas moléculas derivadas de DBT apresentam um papel importante no grau de restrição da reatividade dessas moléculas (BEJ et al., 2004; BATAILLE et al., 2000; GATES E TOPSOE, 1997). A Figura 2.1 ilustra a molécula de dibenzotiofeno.

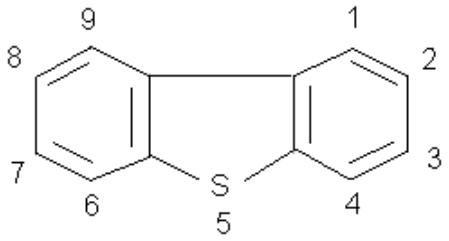


Figura 2.1 Molécula de dibenzotiofeno (DBT) (GATES E TOPSOE, 1997).

Com o intuito de entender as trajetórias de reação a fim de alcançar resultados mais favoráveis no processo HDS desses compostos refratários, serão apresentadas, ao longo do trabalho, algumas considerações como o efeito dos grupamentos metilas nas moléculas de alquil-DBT, assim como uma melhor compreensão do papel dos promotores nos catalisadores de hidrotratamento e a formação de intermediários nesta reação (BATAILLE et al., 2000).

Com relação à reatividade das moléculas, a literatura afirma que a existência de grupos metila na molécula de DBT diminui a reatividade, pois estes grupamentos impedem estericamente a adsorção do composto sulfurado na superfície do catalisador. O 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) é o composto que apresenta a

menor reatividade (7 a 32%) em comparação ao DBT, além de ser de 30 a 80% menos reativo que o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) (LANDAU, 1997).

A introdução de substituições alquila em outras posições como o 2,8-dimetildibenzotiofeno (2,8-DMDBT) e o 3,7-dimetildibenzotiofeno (3,7-DMDBT) não provoca uma queda de reatividade tão acentuada. Pelo contrário, em se tratando do 2,8-DMDBT, alguns pesquisadores afirmam que há um ligeiro aumento na reatividade de HDS dessa molécula em comparação com o DBT. Esse fato foi explicado pelo efeito estérico. A existência de uma combinação de efeitos indutivos dos grupamentos metilas na posição *para* presentes nos dois carbonos α, aumenta a densidade eletrônica e, consequentemente, a atividade catalítica (SHAFI E HUTCHINGS, 2000; BEJ et at., 2004; HOUALLA et al., 1980).

Desta maneira, afirma-se que as posições dos grupos metilas são muito mais importantes para a reatividade da HDS do que o número de substituintes (LANDAU, 1997). É possível representar, de um modo geral, a ordem de facilidade de dessulfurização de alguns DBT di-alquil-substituídos como:

2,8-DMDBT > DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT

No que diz respeito à baixa reatividade do 4,6-DMDBT, uma das teorias ficou fortemente associada à presença dos grupamentos metila nas posições 4 e 6 da molécula, responsáveis pelo grande impedimento estérico ao redor do átomo de enxofre o que dificultaria a sua adsorção no sítio ativo do catalisador. (BEJ et al., 2004; BATAILLE et al., 2000; GATES E TOPSOE, 1997). Esse impedimento estérico pode ser reduzido pela destruição da configuração planar da molécula através da hidrogenação do anel aromático (KWAK et al., 2000).

2.3 PRINCIPAIS CATALISADORES UTILIZADOS NA HDS

Frente às demandas apresentadas pelo cenário mundial, estima-se um crescimento de 4% ao ano para o mercado de catalisadores. Desta forma, fabricantes de catalisadores de HDT são impulsionados a desenvolver produtos que atendam as demandas de maior atividade, seletividade e estabilidade, esta última propriedade decorrente de uma menor desativação (PACHECO, 2008).

Conforme discutido anteriormente, os hidrotratamentos visam promover reações de hidrogenação e remover compostos indesejáveis existentes nas correntes hidrocarbônicas na presença de compostos sulfurados, cuja remoção é geralmente um dos objetivos principais destes processos. Por este motivo, catalisadores à base de sulfetos depositados sobre um suporte são quase que exclusivamente empregados desde a década 50, até os dias atuais, uma vez que catalisadores metálicos são fortemente envenenados por compostos sulfurados. (FARO, 1994).

O suporte tem o papel de fornecer uma superfície específica elevada, na qual os componentes ativos encontram-se dispersos sob a forma de pequenas partículas. Também oferece resistência mecânica e estabilidade térmica, impedindo que ocorra sinterização (TOPSØE et al., 1996; PACHECO, 2008). A influência do suporte no desempenho catalítico tem possibilitado o desenvolvimento de novos catalisadores onde, dentre os principais, encontram-se Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, B_2O_3, zeólitas, materiais mesoporosos e carbono.

A fase ativa destes catalisadores é basicamente constituída de sulfetos mistos de um metal do grupo VI-B (Mo ou W) e um metal do grupo VIII (Ni ou Co). Entre os principais catalisadores de HDS os mais comuns são Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W. O suporte mais empregado é a γ-Al_2O_3 e frequentemente são adicionados promotores visando melhorar o desempenho dos catalisadores nos processos como sílica e fósforo.

Esses catalisadores são geralmente preparados pela impregnação de metais ativos (Mo,W) e promotores sobre o suporte através de preenchimento de poro ou técnicas úmidas incipientes. As impregnações de metais podem ser conduzidas tanto em procedimento com uma única etapa (co-impregnação) como com duas etapas (impregnação sequencial). Após a impregnação, a amostra é seca e calcinada para dispersar a fase ativa no suporte.

Parâmetros como concentração do soluto, pH e temperatura de calcinação repercutem diretamente na dispersão do metal e no desempenho do catalisador que depois de sulfetado forma a fase ativa para a reação de hidrodessulfurização.

Na HDS dos compostos sulfurados mais refratários, propõe-se, em geral, que o catalisador deve possuir pelo menos uma de duas importantes propriedades: atividade de hidrogenação e acidez (FARO, 1994). Os catalisadores que possuem uma maior capacidade de hidrogenação promovem de forma mais eficiente a saturação de um dos anéis aromáticos da molécula sulfurada, diminuindo o impedimento estérico e tornando o átomo de enxofre mais acessível ao sítio ativo do catalisador. Uma acidez moderada do catalisador pode promover a isomerização de posição das substituições alquila próximas ao átomo de enxofre da molécula de DBT.

A capacidade de hidrogenação pode ser aumentada tanto com a incorporação do metal adequado (Ni, W, Pt, Pd) quanto com o suporte apropriado. Já a acidez pode ser obtida pelo emprego de um suporte de natureza ácida (sílica-alumina) e pelo uso de promotores ácidos ou, pela adição de zeólitas ao catalisador (FARO, 1994).

Vários tipos de óxidos e misturas de óxidos, bem como materiais de maior acidez como zeólitas e sílica-alumina amorfa têm sido estudados com o intuito de favorecer estas rotas (BREYSSE et al., 2003). Um panorama de potenciais catalisadores para a remoção de DBT e 4,6-DMDBT é mostrado na Figura 2.2.

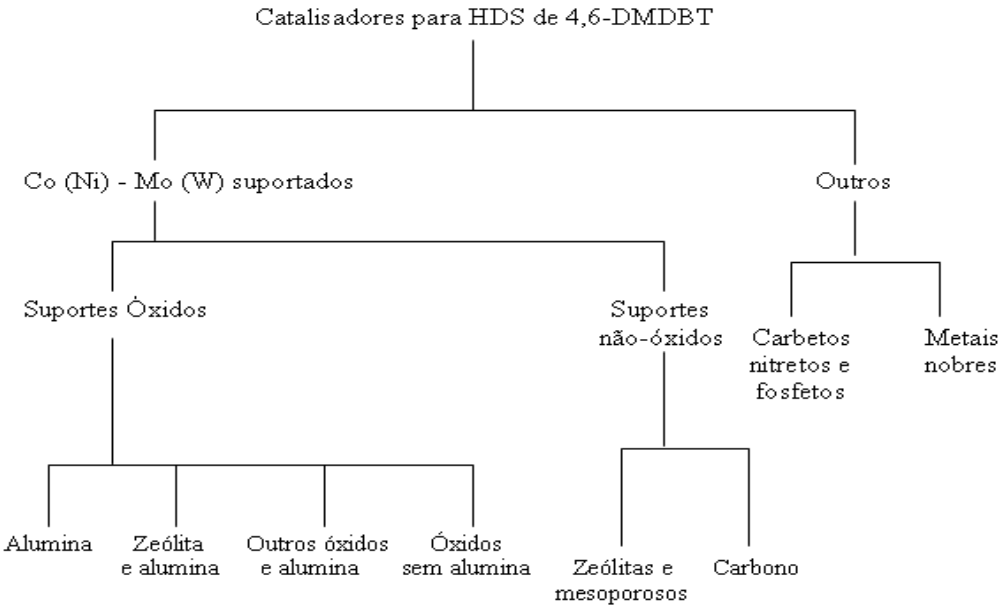


Figura 2.2 Classificação geral dos catalisadores potenciais para a remoção de 4,6-DMDBT (BEJ, 2004).

A evolução dos catalisadores de HDT tem como objetivo ampliar o teor de fases suportadas, visando aumentar sua atividade à medida que se desenvolvem tecnologias que permitam obter maior dispersão das fases ativas.

2.3.1 Estruturas dos catalisadores de HDT

Durante muitos anos os catalisadores foram utilizados sem que se conhecesse a real natureza da fase ativa. Somente com o trabalho de RICHARDSON (1976) a atividade catalítica foi relacionada com a formação da estrutura de um complexo, altamente ativo, na forma de óxido (BALDANZA, 1991; SILVA, 1992). A partir do modelo da monocamada proposto por SCHUIT E GATES (1973) foi sendo mais aceita e desenvolvida a idéia de que a fase ativa do catalisador encontrava-se na forma sulfetada.

Durante a etapa de sulfetação o catalisador é exposto a uma mistura de H_2 e de um composto sulfurado (H_2S, CS_2, dimetil dissulfeto (DMDS), etc.). A temperatura

é elevada (300-400ºC) conduzindo à transformação total ou parcial dos óxidos metálicos em sulfetos. Neste momento ocorre a redução da espécie Mo^{6+} em Mo^{4+}, possibilitando a formação da fase ativa MoS_2. Devem-se tomar certos cuidados durante a sulfetação e o uso do catalisador evitando sua exposição ao hidrogênio, em temperaturas elevadas, na ausência de H_2S. Se isso ocorre com o catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3 sob a forma óxida, por exemplo, as espécies de molibdênio são reduzidas a MoO_2 e as de níquel a Ni metálico (fases que possuem baixa atividade catalítica). A posterior introdução de H_2S no sistema não permite formar novamente a fase ativa NiMoS de maneira adequada para a obtenção da melhor atividade do catalisador.

O MoS_2 é um composto de estrutura lamelar, onde cada lamela é constituída por duas camadas de S^{2-} entre as quais estão localizados os átomos de molibdênio, coordenado a seis átomos de enxofre, formando uma geometria de prisma de base triangular. As ligações entre as lamelas são fracas, do tipo Van der Waals, semelhantes as da grafite, o que explica, de certa forma, as propriedades lubrificantes deste composto.

Para os catalisadores promovidos com Ni ou Co, existem evidências experimentais de que o sulfeto misto Ni-Mo-S ou Co-Mo-S, considerado a fase ativa dos catalisadores, é constituído de cristalitos de MoS_2 em cujas bordas estão localizados íons dos metais do grupo VIII (TOPSØE et al., 1996; LAURITSEN, 2007; TOPSØE, 2007). A Figura 2.3 apresenta um esquema da estrutura do sulfeto de molibdênio com a disposição dos átomos do promotor. Atualmente, mostra-se que existem dois tipos de estruturas tipo CoMoS (ou NiMoS): tipo I, caracterizada por apresentar maior interação com o suporte e tipo II, onde esta interação é minimizada, proporcionando maior atividade para as reações de HDT. São determinantes para a obtenção destas estruturas a natureza do suporte, o método de impregnação dos metais e as condições de ativação do catalisador (calcinação e sulfetação) (TOPSØE et al., 1996).

As possíveis fases presentes em um catalisador CoMo ou NiMo sufetados podem ser visualizadas na Figura 2.4. Além da formação dos sulfetos mistos

(sulfetos mistos Co-Mo ou Ni-Mo), outras fases podem estar presentes como sulfetos mássicos de Ni ou Co e espécies sub-superficiais dos promotores em interação com o suporte. As espécies em forte interação com o suporte geralmente não contribuem para a atividade do catalisador ao passo que os sulfetos individuais possuem atividade baixa quando comparada com a dos sulfetos bimetálicos.

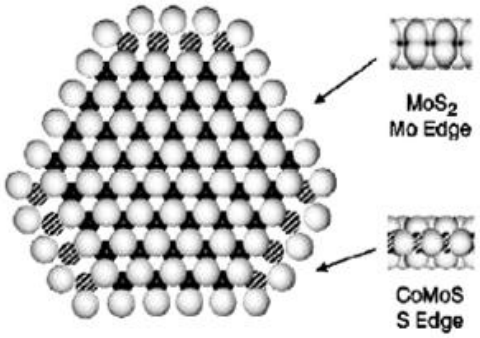


Figura 2.3 Esquema de cristalito contendo fase CoMoS

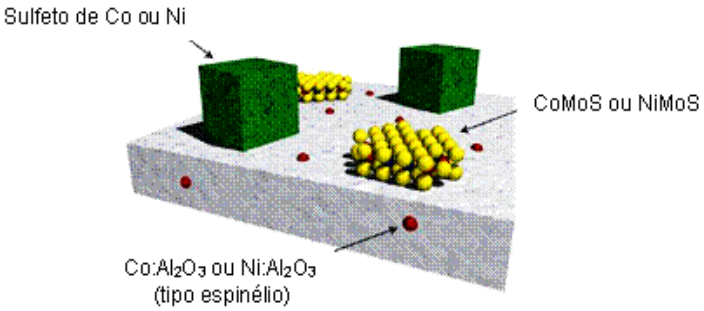


Figura 2.4 Possíveis espécies presentes em catalisadores NiMoS ou CoMoS (adaptado de LAURITSEN et al., 2007)

2.3.2 Sítios ativos e mecanismos em HDS

Antigamente, a atividade dos catalisadores de HDT foi fundamentada na existência de vacâncias aniônicas de enxofre situadas predominantemente nas bordas dos cristalitos da fase ativa. Em decorrência da existência destas vacâncias, os íons metálicos coordenativamente insaturados se expõem à superfície possibilitando que moléculas ricas em elétrons se adsorvam para sofrer a reação.

Em um cristalito de MoS_2 há um excesso de carga negativa. Por exemplo, se há um cristalito que possui 48 íons Mo^{4+} e 122 íons S^{2-}, existirá um excesso de carga negativa de 52 unidades. A eletroneutralidade do cristalito pode ser obtida via remoção de S^{2-}, criando vacâncias aniônicas ou através da adição de íons H^+,

criando grupamentos SH^-. Na realidade, a presença de H_2S proporcionará um equilíbrio entre os grupamentos SH^- e as vacâncias aniônicas (□) representado por:

$$2\ SH^- \rightleftharpoons H_2S + S^{2-} + \square$$

É interessante ressaltar que sítios ativos de diferentes naturezas atuam nestes catalisadores. Alguns deles são responsáveis pela ruptura das ligações C-S ou C-N (hidrogenólise) e outros pela hidrogenação das ligações duplas e estruturas aromáticas presentes nas moléculas. De acordo com KASZTELAN e col. (1990), a distribuição destes sítios estaria relacionada com o grau de vacâncias em torno do átomo de molibdênio sendo, portanto, afetada pelo equilíbrio descrito acima.

Os sítios de hidrogenação, por exemplo, parecem ser pouco afetados pela presença de H_2S no meio reacional. Por outro lado, os sítios de hidrogenólise podem se comportar de duas maneiras distintas: aqueles responsáveis pelo rompimento das ligações C-S são altamente inibidos pela presença de H_2S, enquanto os das ligações C-N são promovidos por esta substância (FARO, 1994).

Um estudo recente da HDS de tiofeno utilizando catalisadores de NiMo e CoMo/γ-Al_2O_3, realizado por BESENBACHER e col. (2008), mostrou através de técnicas de *Scanning Tunnelling Microscopy* (STM) e *Density Functional Theory* (DFT) a presença das fases ativas MoS_2, Co-Mo-S e Ni-Mo-S na estrutura do catalisador. Nas condições de STM verificou-se que as partículas de MoS_2 são capazes de hidrogenar o tiofeno a 2,5-dihidrotiofeno. Também foi relatado que nestes mesmos locais pode ocorrer a quebra da ligação C-S formando o *cis*-2-butenotiolato, indicando que estas bordas atuam tanto na hidrogenação quanto na cisão da ligação C-S.

A Figura 2.5 mostra um esquema geral da HDS de tiofeno apresentando na parte superior o equilíbrio reacional ocorrido nas bordas de S, na parte inferior a estrutura das bordas Mo e as possíveis reações ocorridas.

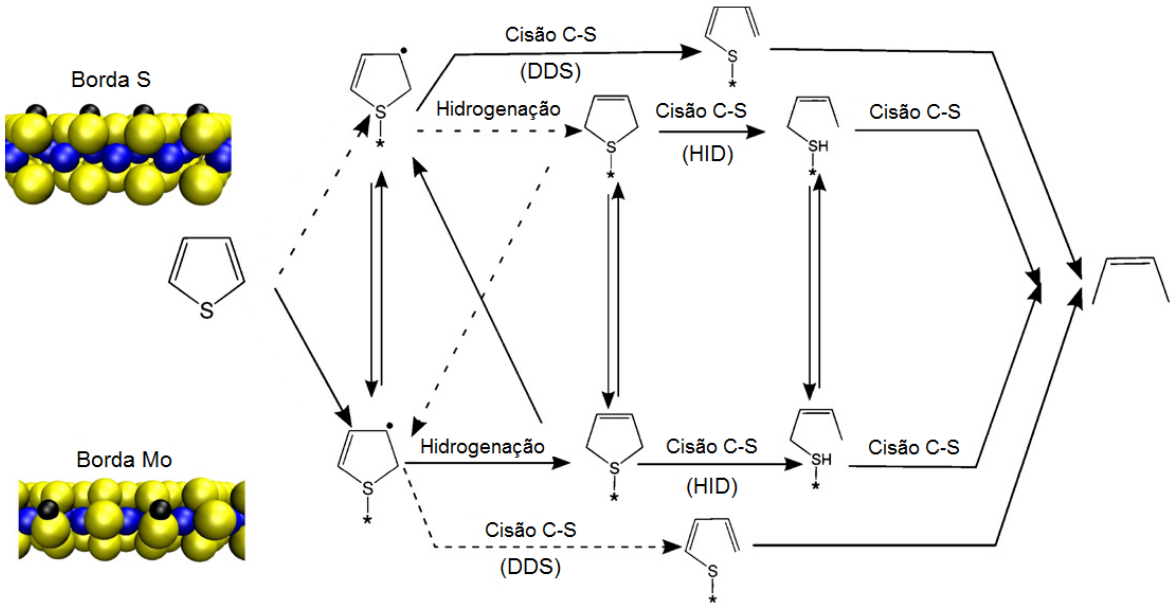


Figura 2.5 Esquema geral da HDS de tiofeno (adaptado de BESENBACHER et al., 2008).

2.3.3 Catalisadores de NiMo e CoMo suportados em alumina na HDS de compostos sulfurados

Em geral, considera-se que catalisadores à base de CoMoS são mais apropriados para reações de HDS, tendo este sido, até o momento, o principal catalisador para especificação de enxofre em combustíveis. A necessidade de remoção profunda de compostos sulfurados, em particular no óleo diesel, tem requerido o uso de outros catalisadores, dada a dificuldade de conversão de compostos de DBT di-substituídos. Como se verá adiante, a conversão destes compostos possui como etapa limitante a saturação de um dos anéis aromáticos da molécula, de forma que o catalisador ideal deve possuir, simultaneamente, atividades pronunciadas de hidrogenação e de hidrodessulfurização.

O catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3 em comparação com o CoMo/γ-Al_2O_3 possui propriedades mais hidrogenantes. As conversões de 4,6-DMDBT empregando catalisadores NiMo/γ-Al_2O_3 e CoMo/γAl_2O_3 foram iguais a 68 % e 49%, respectivamente, conforme trabalho de BEJ et al. (2004). Quanto à distribuição dos

produtos formados, notou-se que o grau de facilidade de hidrogenação de um dos anéis aromáticos do produto MCHT foi bastante considerável em presença de NiMo e desprezível quando se utilizou o CoMo. Verificou-se também a formação de pequenas quantidades de DMBF para ambos catalisadores. No entanto, a quantidade produzida de DMBF foi menor para o catalisador NiMo .

A relação entre o desempenho dos catalisadores e o teor de aromáticos da carga é outro dado bastante interessante. A atividade do catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3 foi fortemente retardada quando se utilizou naftaleno, ao invés de decano. Isto pode ser explicado com base na competição pelos sítios de hidrogenação do catalisador entre o naftaleno e o 4,6-DMDBT. Desta forma, para cargas com elevados níveis de aromáticos, o catalisador de CoMo/γ-Al_2O_3, que sofre menos interferência com a presença de naftaleno, apresentou um melhor desempenho para a HDS de 4,6-DMDBT (BEJ et al., 2004).

A atividade de hidrogenação estimada a partir das taxas de hidrogenação de naftaleno, mostrou-se 2,5 vezes maior para o catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3 em relação ao CoMo/γAl_2O_3 (LECRENAY et al., 1997). Esta maior capacidade de hidrogenação do catalisador de NiMo/γAl_2O_3 apresentou uma maior taxa de reação de HDS encontrando-se para a constante de taxa de reação de primeira ordem um valor de 0,02 min^{-1} g^{-1} enquanto que para o catalisador de CoMo/Al_2O_3 o valor encontrado foi de 0,006 min^{-1} g^{-1}, confirmando que o NiMo/γ-Al_2O_3 possuiu uma capacidade de hidrogenação superior.

Assim, com o advento de especificações mais rigorosas para o teor de enxofre no óleo diesel, é necessário a utilização de catalisadores mais hidrogenantes e NiMo/alumina tem ocupado um lugar de destaque neste cenário. Alguns fabricantes de catalisadores propõem o uso de leitos compostos de catalisadores CoMo no topo do reator, capazes de converter os compostos de enxofre mais reativos (como o DBT) com menor consumo de hidrogênio, e de NiMo na saída do reator, mais hidrogenantes e adequados para a conversão das espécies de enxofre menos reativas (como o 4,6-DMDBT).

2.3.4 Efeitos dos promotores nos catalisadores

Apesar da taxa de remoção do 4,6-DMDBT ser baixa devido ao impedimento estérico dos grupamentos metila e consequente baixa atividade de hidrogenação do anel aromático (KABE et al., 1993) vários esforços têm sido feitos para aumentar a atividade dos catalisadores de CoMo. Para isso, a associação de materiais com maiores capacidades de hidrogenação como o fósforo e o flúor têm mostrado resultados satisfatórios no aumento da dispersão da fase ativa e da acidez do suporte.

Diversos promotores têm sido investigados na tentativa de melhorar o desempenho de catalisadores suportados em alumina. Supõe-se que o promotor é responsável por diminuir a força de ligação entre o molibdênio do catalisador e o átomo de enxofre resultante da decomposição da molécula orgânica. Acredita-se que o promotor diminui a interação da ligação metal-S ocorrido na etapa de sulfetação do próprio catalisador elevando a densidade eletrônica ao redor do átomo de enxofre (BATAILLE et al., 2000).

Um dos efeitos do fósforo pode estar relacionado a dois fatores: a obtenção de soluções de impregnação mais estáveis que permitam uma deposição mais uniforme dos componentes ativos e o aumento da acidez Brønsted. O aumento da acidez Brønsted permite a migração dos grupamentos metila, na molécula de 4,6-DMDBT, reduzindo o efeito estérico na adsorção da molécula na superfície do catalisador (FARO, 1994; MIZUTANI et al., 2005).

A adição de fósforo ao catalisador de CoMo foi acompanhada por um aumento na conversão de 4,6-DMDBT até um limite máximo de 0,5 % p/p de P_2O_5, ocorrendo a diminuição desta conversão para concentrações mais elevadas. A adição de fósforo melhoraria a dispersão de molibdênio produzindo um aumento da conversão (BEJ et al., 2004).

2.4 MECANISMOS E ESQUEMAS REACIONAIS DE HDS DO DBT E 4,6-DMDBT

As reações de hidrodessulfurização de moléculas modelos DBT e 4,6-DMDBT ocorrem por duas possíveis rotas: a rota de dessulfurização direta (DDS) que envolve o rompimento direto da ligação C-S e a rota de dessulfurização com hidrogenação prévia (HID) onde ocorre a hidrogenação do anel aromático, seguida do rompimento da ligação C-S (BATAILLE et al., 2000; KIM et al., 2005; LIU E NG, 2009).

Além disso, alguns autores reivindicam também a isomerização das substituições alquílicas próximas ao átomo de enxofre, de forma que a molécula possa ser transformada pela rota DDS. Com exceção desta, todas as demais apresentam uma etapa intermediária de redução do impedimento estérico causado pelos grupamentos alquila, ainda que o façam de forma diferenciada a fim de aumentar a reatividade da molécula sulfurada. A Figura 2.6 ilustra o esquema reacional para a reação de HDS do DBT.

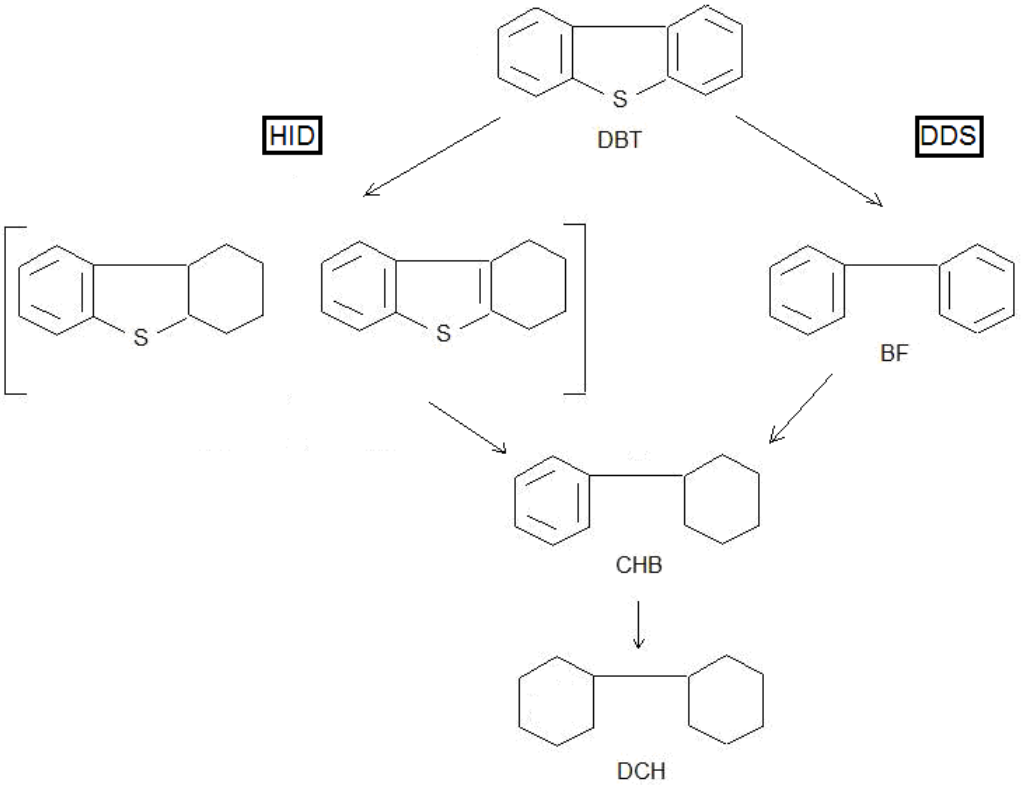


Figura 2.6 Esquema reacional representativo da HDS da molécula de DBT

Na HDS do DBT, a reação química ocorre preferencialmente via DDS formando como produto majoritário o bifenil (BF). Pela rota HID são formados, em menor quantidade, o ciclohexilbenzeno (CHB) e o diciclohexil (DCH), conforme a Figura 2.5 (BATAILLE et al., 2000; KIM et al., 2005, RICHARD et al., 2007; LI et al., 2007).

A rota de dessulfurização direta (DDS) de DBT ocorre a partir da adsorção-σ do átomo de S, perpendicularmente à superfície do catalisador. A molécula é parcialmente hidrogenada e sofre uma eliminação (E_2) formando um grupamento –SH que, ao ser submetido a continuada hidrogenação, é eliminado levando à hidrogenólise da ligação C-S e à formação de BF e H_2S (LI et al., 2007; EGOROVA E PRINS, 2004; LIU E NG, 2009), conforme Figura 2.7.

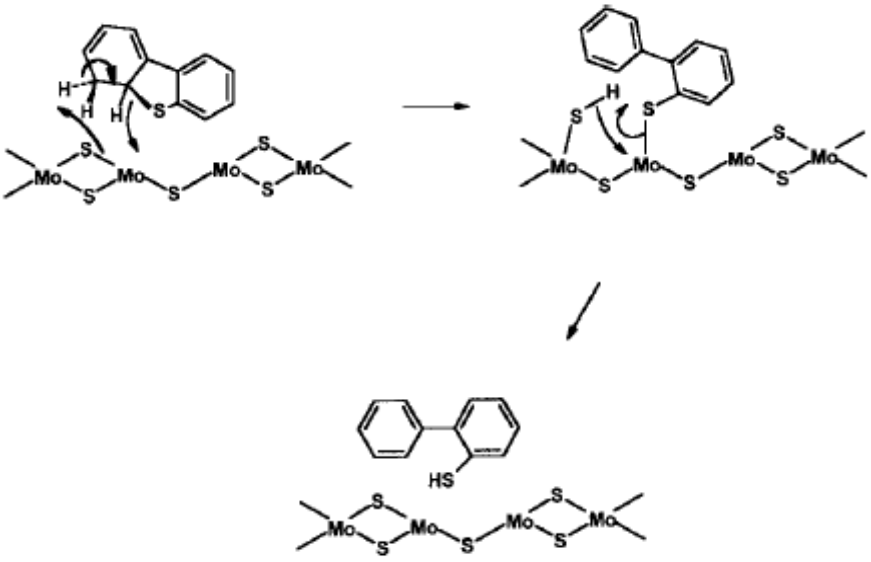


Figura 2.7 Clivagem da ligação C-S do intermediário hidrogenado do DBT, em MoS_2, através da DDS (BATAILLE et al., 2000).

A formação de CHB dificilmente ocorre via dessulfurização direta, pois esta reação é extremamente lenta (KIM et al., 2005). No entanto, alguns autores relatam que ao se utilizar catalisadores de NiMo e Mo/γ-Al_2O_3 ocorre uma pequena formação de ciclohexilbenzeno através da rota DDS (SINGHAL, 1981a; NAGAI, 1986). Em se tratando do catalisador de CoMo/γ-Al_2O_3, este comportamento não foi verificado (EGOROVA E PRINS, 2004). O esquema reacional da HDS de DBT proposto por SINGHAL (1981a, 1981b) é dado como exemplo, onde A* é um intermediário obtido

no estado estacionário e, a partir dele origina-se tanto a rota DDS quanto a HID (Figura 2.8). Destaca-se, portanto, que a HDS do DBT se processa, dependendo do catalisador e das condições operacionais, através de um esquema reacional envolvendo etapas em série e em paralelo, notadamente para a formação de CHB, que pode ser obtido pela rota HID a partir do intermediário A^* ou pela hidrogenação do BF formado pela rota DDS.

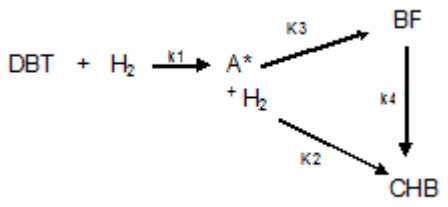


Figura 2.8 Esquema reacional de DBT proposto por SINGHAL e col (1981b).

Um estudo realizado por WANG E PRINS (2009), com catalisador Ni-MoS_2/γ-Al_2O_3 a 300ºC e 3MPa de pressão de H_2, relatou que a rota DDS representou 95% da HDS total de DBT enquanto para o 4,6-DMDBT esta rota contribui apenas com 27% da conversão total.

Antagonicamente ao DBT, a rota preferencial da reação de hidrodessulfurização da molécula de 4,6-DMDBT é realizada via HID. Nesta rota ocorre primeiramente a hidrogenação parcial da molécula gerando dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMTHDBT) e o dimetilhexahidrodibenzotiofeno (DMHHDBT) como produtos intermediários e, finalmente, o metilciclohexiltolueno (MCHT) e o 3,3-dimetildiciclohexano (DMDCH). Através da DDS forma-se, em menor quantidade, o 3,3-dimetilbifenil (3,3-DMBF) como produto final da reação mostrado na Figura 2.9 (BATAILLE et al., 2000; KIM et al., 2005). A identificação dos produtos sulfurados parcialmente hidrogenados relacionados acima entre os produtos de reação dependerá, entre outros fatores, da temperatura, pressão, tipo de reator e nível de conversão total da molécula de 4,6-DMDBT. Em geral, condições operacionais brandas e o uso de reatores de batelada tendem a favorecer o aparecimento destes produtos.

No caso do 4,6-DMDBT, os grupos metilas são adjacentes ao átomo de enxofre impedindo que a interação desta molécula seja através da adsorção tipo σ na superfície do catalisador (LIU et al., 2009).

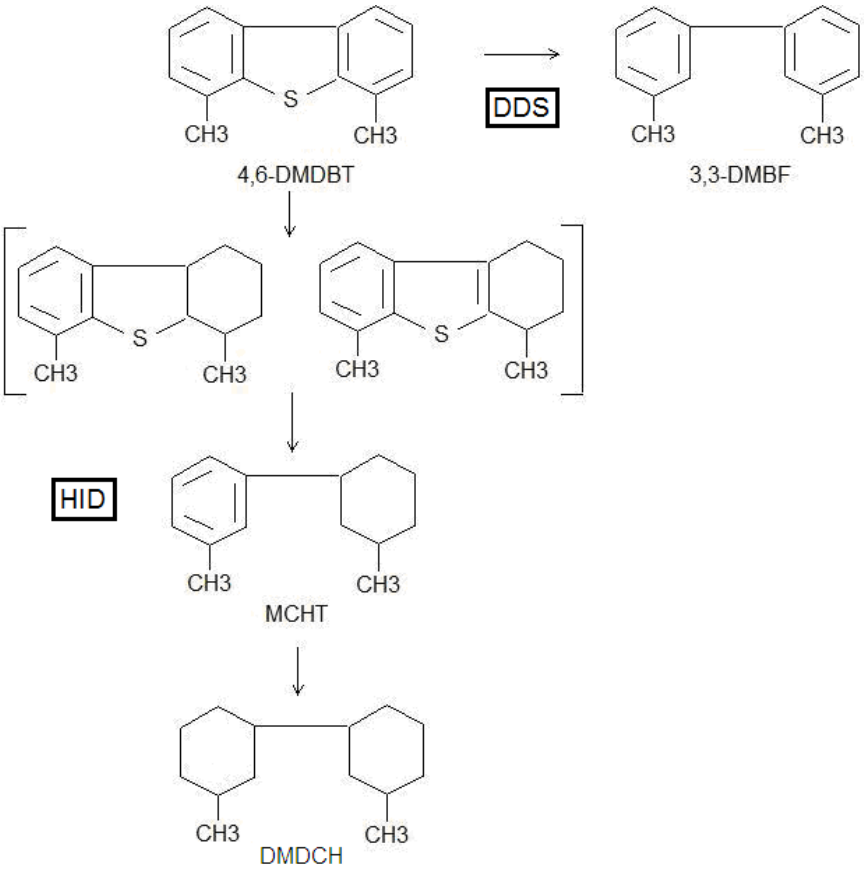


Figura 2.9 Esquema reacional representativo da HDS da molécula de 4,6-DMDBT.

A rota de dessulfurização com hidrogenação prévia (HID) reduz o impedimento estérico alterando a conformação espacial de um grupamento metila a partir da hidrogenação de um dos anéis aromáticos para a posterior remoção de enxofre. Desta maneira, a rota HID ocorre com a adsorção do composto sulfurado na superfície do catalisador via orbitais-π do anel aromático através da transformação da molécula de 4,6-DMDBT em seus intermediários hidrogenados.

A partir dessa hidrogenação a clivagem da ligação C-S é muito facilitada, pois o anel ganha mobilidade e é possível afastar os grupamentos metila do átomo de enxofre. Além disso, a hidrogenação do anel diminui a força da ligação C-S auxiliando na dessulfurização da molécula e gerando como produto principal o

MCHT (PRINS et al., 2006). Dessa forma, os intermediários sulfurados parcialmente hidrogenados são considerados muito reativos e, por conseguinte são facilmente dessulfurizados.

LI e col. (2007) estudaram a HDS de 4,6-DMDBT empregando catalisadores de NiMo e Mo sulfetados. Eles verificaram que atividade foi maior para o catalisador NiMo. A conversão atingiu 51% (T = 300ºC e W/F = 5,2 gmin/mol) e, de forma geral o MCHT foi o produto majoritário, chegando a ser em determinados casos até 12 vezes maior que para o catalisador de Mo.

Um ponto interessante relatado por STEINER E BLEKKAN (2002) é que a clivagem da ligação C-S é uma reação irreversível enquanto a hidrogenação dos anéis é reversível em determinadas condições. Segundo os autores, em temperaturas mais altas, a rota de hidrogenação pode ser levemente retardada pela desidrogenação de algumas moléculas intermediárias hidrogenadas.

Como comentado anteriormente, além das rotas DDS e HID, outras abordagens podem ser consideradas para diminuir o impedimento estérico do 4,6-DMDBT e melhorar a reatividade desta molécula. Um esquema representativo de todas as possíveis rotas envolvidas de um modo geral no processo de hidrodessulfurização é apresentado na Figura 2.10.

Além das rotas DDS e HID, existem outras possíveis vias como a rota de isomerização que visa reduzir o impedimento estérico dos grupamentos metila na posição 4 e 6 da molécula, levando-os às posições 3 e 7 ou 2 e 8 (LECRENAY et al., 1997). Outra possibilidade de haver a reação de HDS é através da desmetilação, realizada pela remoção de um ou ambos grupamentos metila e pela cisão C-C (craqueamento/hidrocraqueamento) em que é feito o rompimento da conexão entre os anéis benzênicos da molécula (LANDAU et al., 1996). Considerando-se o uso de catalisadores NiMo e CoMo suportados em alumina, as rotas DDS e HID são ainda as de maior relevância na aplicação industrial destes catalisadores.

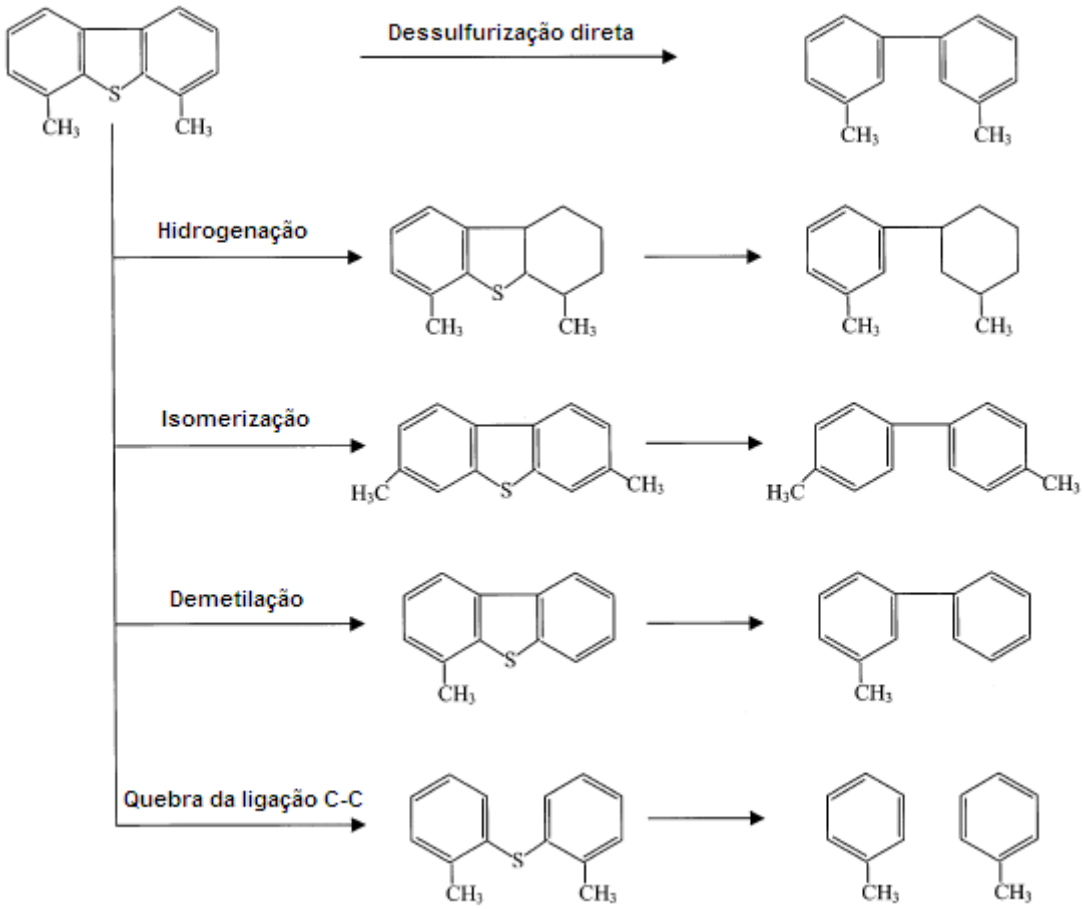


Figura 2.10 Rotas reacionais conhecidas para hidrodessulfurização de 4,6-DMDBT (BEJ et al., 2004).

2.5 EFEITOS DE INIBIÇÃO POR H_2S

A presença de H_2S e seu efeito inibitório na reação de hidrodessulfurização do DBT e do 4,6-DMDBT têm sido bastante explorados ao longo dos anos (BATAILLE et al., 2000; SHAFI E HUTCHINGS, 2000; EGOROVA E PRINS, 2006).

Nos átomos de Mo dos sítios do catalisador onde há vacâncias de enxofre, aparece uma carga positiva (como visto na Figura 2.11) que normalmente atrairia o átomo de S de compostos sulfurados como o DBT, ocorrendo a dessulfurização. A inibição pela forte adsorção do H_2S compete com a adsorção dos compostos organo-sulfurados (PRINS et al., 2006).

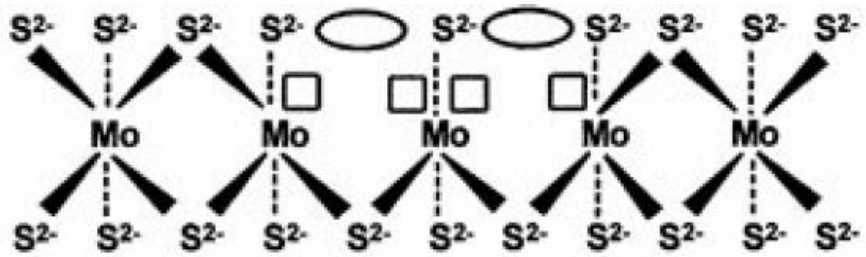


Figura 2.11 Representação da formação de sítios ativos na ausência de S

Uma das possíveis explicações para o comportamento inibitório do H_2S é que a adsorção de compostos sulfurados ocorrida através dos elétrons-π não necessita desses sítios onde há ausência de S. É possível, inclusive, que a hidrogenação possa ocorrer mesmo em superfícies catalíticas cobertas por esses átomos de S. Isso indica que o H_2S inibe mais a rota de dessulfurização direta do que a de hidrogenação prévia.

Outra suposição para a inibição mais acentuada da DDS seria que os sítios responsáveis por esta rota propiciam a quebra da ligação C-S e estariam localizados na superfície dos cristais do catalisador enquanto os sítios da HID se localizariam nos vértices. Estes são menos sensíveis ao H_2S e são espacialmente propícios para

a adsorção-π dos anéis aromáticos dos compostos sulfurados (EGOROVA E PRINS, 2004).

Como citado anteriormente, a inibição do H_2S é mais pronunciada na rota DDS e isso explica a maior inibição dessa substância na HDS do DBT em comparação ao 4,6-DMDBT (EGOROVA E PRINS, 2004; BATAILLE et al., 2000; ALVAREZ et al., 2007).

Verificou-se que a remoção de enxofre utilizando catalisadores de NiMo, CoMo e Mo/γ-Al_2O_3, tanto pela via DDS quanto na etapa final da HID (remoção do átomo de S da molécula) foram inibidas com igual intensidade pelo H_2S. Isso sugere que o mecanismo de dessulfurização da espécie hidrogenada na HID (DMTHDBT) ocorre de forma similar a DDS e nos mesmos sítios ativos (EGOROVA E PRINS, 2004).

Um estudo comprovou que o aumento da concentração de H_2S aumentou a fração final de compostos hidrogenados não dessulfurizados. Neste caso, o H_2S não inibiu a hidrogenação do anel e sim a eliminação do S, reafirmando a idéia que o mecanismo reacional da etapa final da HID (quebra da ligação C-S) do 4,6-DMDBT assemelha-se ao da DDS (PRINS et al., 2006).

Admite-se que o H_2S é capaz de inibir de forma mais significativa a conversão de DBT do que a de 4,6-DMDBT. A atividade da HDS em presença de 0,1 MPa de H_2S empregando um catalisador comercial de NiMo/γ-Al_2O_3 foi diminuída em 14 vezes para o DBT enquanto para o 4,6-DMDBT essa redução foi de apenas 3 vezes (BATAILLE et al., 2000).

Em um estudo cinético realizado por SINGHAL e col. (1981b) utilizando DBT como molécula modelo sobre catalisador de CoMo/γ-Al_2O_3 variaram-se a temperatura, a pressão parcial de H_2, a velocidade espacial (LHSV) e a concentração de DBT na alimentação. Os resultados mostraram a formação de BF, CHB e H_2S, como esperado. Os autores concluíram que a conversão não dependia da concentração de DBT na alimentação, mas do tempo de contato do reagente na superfície do catalisador. Embora a conversão seja função da velocidade espacial, a

seletividade, por sua vez, foi função apenas da pressão parcial de hidrogênio. A adição de H_2S na alimentação limitou a rota DDS, mas não afetou a seletividade dos produtos (Tabela 2.1). Este efeito provavelmente ocorreu, pois a variação na conversão de DBT foi moderada, na faixa estudada, bem como a formação de CHB é muito baixa, independente do nível de conversão.

Tabela 2.1 Efeitos da presença de H_2S na alimentação para a HDS de DBT (SINGHAL, 1981b).

Mol H_2S em H_2 (%)	Conversão de DBT (%)	[CHB]/[BF]
0	61	0,07
0,05	53	0,06
0,97	49	0,08

Outra razão pela qual a HDS venha a ser inibida pela presença de H_2S pode ser explicada pelo fato de que a adsorção do H_2S no catalisador gera grupos sulfidrilas $–SH^-$ que atraem possíveis compostos nitrogenados presentes no meio. A presença das aminas, por exemplo, faz com que a reação de adsorção do DBT e do 4,6-DMDBT seja ainda mais dificultada, impedindo a hidrogenação do próprio anel aromático (PRINS et al., 2006), como se verá a seguir.

2.6 EFEITOS DE INIBIÇÃO POR COMPOSTOS NITROGENADOS

Nas mesmas condições da reação de HDS, os compostos nitrogenados competem pelos mesmos sítios ativos responsáveis pela dessulfurização dos organo-sulfurados, proporcionando a inibição desta reação. Neste processo, em geral, os compostos nitrogenados são convertidos através da reação de hidrodesnitrogenação (HDN).

Compostos nitrogenados ocorrem naturalmente em cargas destinadas à produção de diesel. Eles são comumente responsáveis pela alteração de cor e formação de goma. Além disso, uma grande preocupação em relação aos nitrogenados é devida ao seu significativo efeito de inibição na reação de HDS observado através de um comportamento não-linear, mesmo em baixas concentrações (LAREDO et al., 2004).

No passado, esses compostos não eram tão relevantes durante o processo de hidrodessulfurização devido ao seu baixo teor em relação aos compostos sulfurados presentes nas frações de petróleo. Além disso, para se atingir teores de enxofre altos a médios (> 500 mg/kg) no produto hidrotratado, usualmente basta remover os compostos mais reativos, para os quais a competição com compostos nitrogenados não é crítica. Por outro lado, para se atingirem baixos níveis de enxofre (< 50mg/kg), a competição dos compostos nitrogenados com os organo-sulfurados pelos mesmos sítios ativos dos catalisadores se tornou um dos fatores importantes no processo de HDS (KOLTAI et al., 2002; LIU et al., 2009).

O efeito inibitório dos compostos nitrogenados básicos é relatado como sendo mais pronunciado nas reações de HDS em comparação com os não-básicos, diminuindo a atividade de remoção de enxofre em até 80%. (LAREDO et al., 2004; RABARIHOLEA-RAKOTOVAO E DIEHL, 2009).

Essa maior inibição pode estar relacionada com a força que estes compostos são adsorvidos nos sítios ativos da superfície do catalisador através da doação dos

seus únicos pares de elétrons para os sítios de Lewis ou pela interação com os prótons dos sítios ácidos de Brønsted (LIU et al., 2009).

A Figura 2.12 mostra algumas estruturas dos compostos nitrogenados.

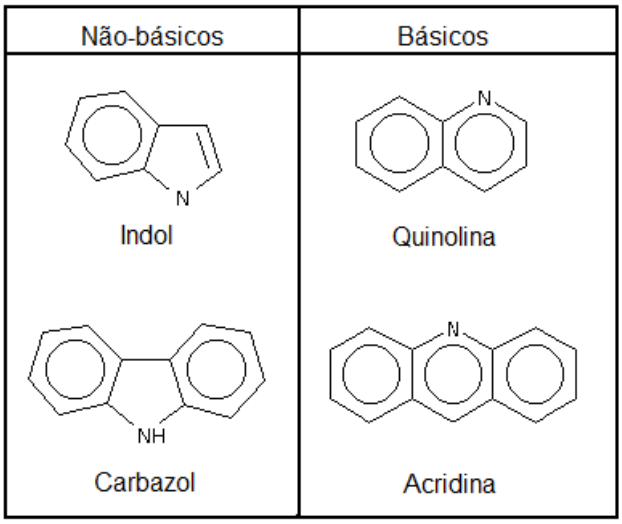


Figura 2.12 Estruturas de alguns dos compostos nitrogenados básicos e não-básicos.

A basicidade desses compostos está relacionada ao par de elétrons livres do nitrogênio que possibilita a interação com ácidos de Lewis. Uma vez que compostos não-básicos como o carbazol não possuem esse par de elétrons, que aumenta sua reatividade, sua adsorção é similar à do 4,6-DMDBT (através dos elétrons-π dos anéis aromáticos em posição paralela à superfície do catalisador).

Os compostos nitrogenados adsorvem preferencialmente nos sítios ativos responsáveis pela rota de hidrogenação (HID), inibindo compostos sulfurados que seguem preferencialmente essa rota, como no caso do 4,6-DMDBT. Devido a isso, os compostos têm pequena influência negativa sobre a HDS de DBT, uma vez que o dibenzotiofeno é dessulfurizado preferencialmente pela rota DDS (NAGAI et al., 1986; HO, 2003; SANO et al., 2004; LAREDO et al., 2004).

Os aromáticos adsorvem da mesma maneira que os nitrogenados não-básicos causando efeitos inibitórios semelhantes. Na Figura 2.13 está representado o esquema reacional da hidrodesnitrogenação do carbazol (NAGAI et al., 2000).

A literatura relata que as reações de HDN envolvem em grande parte as seguintes etapas: (1) hidrogenação do anel contendo o nitrogênio, (2) cisão da ligação C-N formando uma amina intermediária e (3) remoção da amina formando amônia e hidrocarboneto (FUJIKAWA, 2006).

Dentre os produtos formados a partir da reação HDN de carbazol estão principalmente os compostos contendo nitrogênio, o ciclohexilciclohexeno, o ciclohexilbenzeno e o biciclohexil (SZYMANSKA et al., 2003).

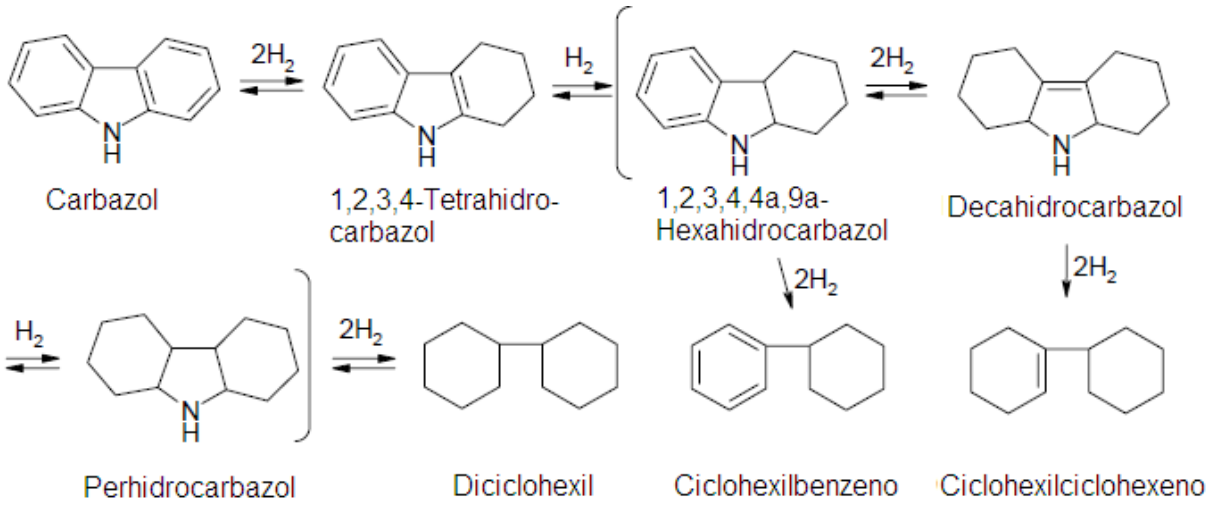


Figura 2.13 Reação de HDN de carbazol (LAREDO et al., 2004).

Os efeitos dos nitrogenados não-básicos, não são explorados da mesma maneira do que os básicos, apesar de estes constituírem cerca de 70% dos compostos nitrogenados presentes na alimentação. Contudo, o estudo dos não-básicos se torna tão importante quanto, pois podem ser convertidos em compostos básicos após serem parcialmente hidrogenados, elevando os efeitos inibitórios na HDS (XIANG, 2008).

Os compostos organonitrogenados básicos e não-básicos apresentam distintas estruturas eletrônicas e propriedades, que determinam suas reatividades sobre a superfície do catalisador. O efeito inibidor pode ser relacionado com as cargas de Mulliken localizadas em cima do átomo de nitrogênio da molécula, como mencionado anteriormente.

Entretanto, admite-se que o verdadeiro inibidor da reação seja a presença de um dos produtos hidrogenados relativos a esses compostos. É citado na literatura, por exemplo, o caso da acridina que não atua diretamente como inibidor da reação de HDS, mas um de seus produtos hidrogenados, formado ao longo da reação. O composto conhecido como octahidroacridina (OHA1), apresentado na Figura 2.14, mostrou ser o real responsável pela inibição da reação de remoção dos compostos sulfurados (RABARIHOLEA-RAKOTOVAO E DIEHL, 2009).

Acredita-se que o motivo dessa forte inibição esteja relacionado à sua forte adsorção na superfície do catalisador ou pela sua maior afinidade protônica. Essa teoria também pode ser usada para explicar os mesmos efeitos de inibição da quinolina e da tetrahidroquinolina na HDS de DBT e 4,6-DMDBT (RABARIHOLEA-RAKOTOVAO E DIEHL, 2009).

A Figura 2.14 apresenta o esquema reacional da molécula de acridina e seus produtos formados. O ciclohexenilciclohexilmetano (CHCHM) formado da desnitrogenação da perhidroacridina (PHA); benzilcliclohexano (BCH) proveniente da desnitrogenação do ortociclohexilmetilanilina (OCHMAn) e, finalmente o diciclohexilmetano (DCHM), formado em maior quantidade e proveniente tanto da hidrogenação do CHCHM quanto do BCH (RABARIHOELA-RAKOTOVAO et al., 2004).

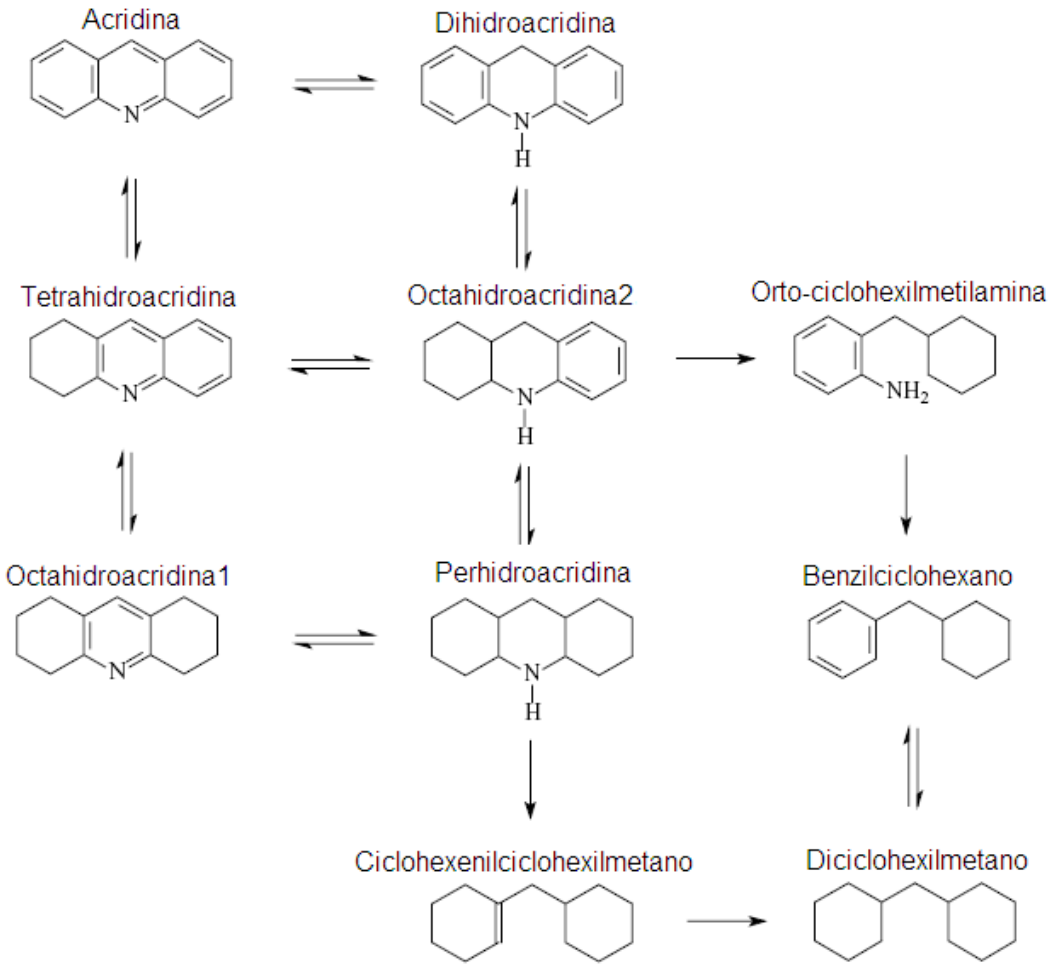


Figura 2.14 Esquema reacional de HDN de acridina (RABARIHOELA-RAKOTOVAO, 2004).

Uma descoberta interessante mostrou que ao aumentar-se a concentração de composto básico seu efeito não é o mesmo para as duas rotas da HDS de 4,6-DMDBT. Foi observado que a presença de acridina, mesmo em baixas concentrações (cerca de 20 mg/kg), afeta as duas rotas de HDS do 4,6-DMDBT. Após alcançar um valor mínimo, a atividade através da rota DDS aumentou com o aumento da concentração de acridina e com o aumento da pressão total. No entanto, a atividade permaneceu constante através da rota HID até para os níveis mais baixos de nitrogenado (RABARIHOELA-RAKOTOVAO et al., 2004).

Com este estudo pode-se observar a existência de uma forte inibição da atividade da HDS através da rota HID e de uma leve promoção (ou regeneração) da atividade através da rota DDS. O efeito inibidor de compostos nitrogenados é mais evidente na rota HID do que na DDS no processo de remoção do enxofre (NAGAI, 1986).

Várias hipóteses podem ser propostas para a discriminação do efeito do N nas rotas da HDS. Uma delas é que a HID e a DDS ocorrem em diferentes sítios e que o composto nitrogenado ou o seu produto hidrogenado se adsorveriam preferencialmente nos sítios envolvidos na rota HID.

Outra explicação é que o efeito de inibição na HID depende da forma na qual a substância inibidora é adsorvida em determinado sítio catalítico uma vez que esses compostos sofrem essencialmente hidrogenação. É possível assumir que eles são adsorvidos de forma planar e que isso inibiria principalmente a rota HID, pois o 4,6-DMDBT também precisa ser adsorvido desta mesma maneira. Entretanto, nenhuma dessas hipóteses explica o efeito promotor na rota DDS (RABARIHOELA-RAKOTOVAO E DIEHL, 2009).

Alguns autores propuseram que a HDS de compostos tipo DBT através das rotas HID e DDS ocorre através de um intermediário comum parcialmente hidrogenado (SINGHAL et al., 1981b; NAGAI et al., 1986). Também é sugerido que a quebra das ligações C-S é feita por um processo de eliminação envolvendo um sítio básico (presume-se, um ânion de enxofre) e um sítio ácido de Lewis (um íon de molibdênio insaturado). Atualmente admite-se que a cisão da ligação C-S é a primeira etapa subsequente à formação desse intermediário parcialmente hidrogenado na rota DDS.

A força de inibição também parece ser influenciada pela conversão do composto nitrogenado original, pela formação ou desaparecimento de compostos básicos e pelo grau de remoção do nitrogênio orgânico. Por exemplo, o efeito de inibição do indol (não-básico) é maior do que o da tetrahidroquinolina (básico),

apesar da tetrahidroquinolina apresentar uma constante de adsorção maior do que a do indol.

Esta aparente disparidade pode ser explicada levando em conta que, provavelmente, o indol é rapidamente convertido em indolina e *o*-etilanilina, que são compostos mais básicos e possuem constantes de adsorção maiores do que a da tetrahidroquinolina (BELTRAMONE et al., 2008).

A quinolina é amplamente utilizada como molécula modelo de compostos básicos e, a reação de HDN dessa molécula está representada na Figura 2.15.

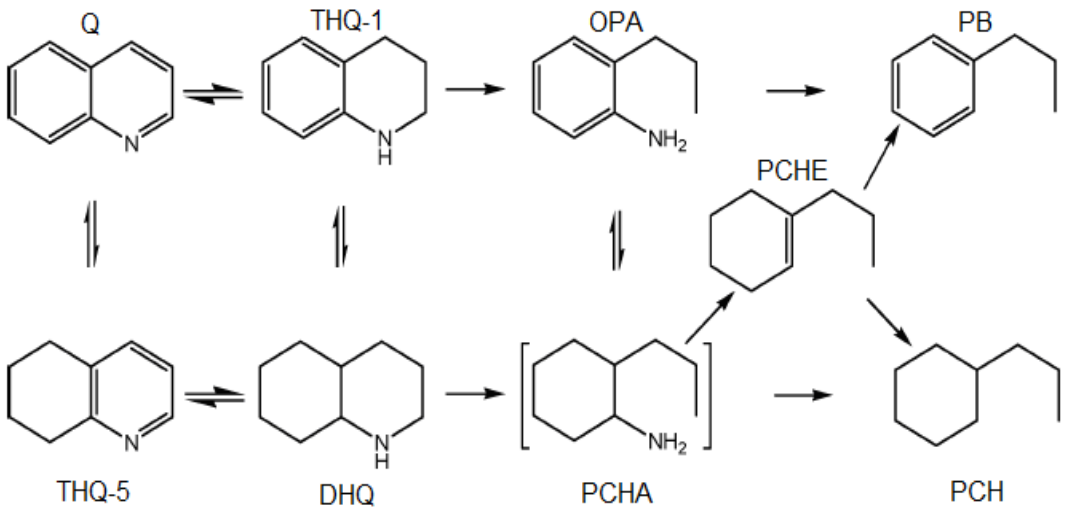


Figura 2.15 Esquema reacional de HDN de quinolina (LEE, 2006).

Na HDN a ligação entre C-N é muito forte e bastante difícil de ser rompida. Todavia, a hidrogenação dos anéis heterocíclicos proporciona o enfraquecimento desta ligação permitindo que a remoção do nitrogênio ocorra mais facilmente.

Uma das rotas ocorre via *o*-propilanilina (OPA), enquanto a outra segue via DHQ. A hidrogenação de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (THQ-1) e 5,6,7,8-tetrahidroquinolina (THQ-5) ocorrem previamente à etapa de desnitrogenação (Figura 2.15). Por este motivo a HDN de quinolina depende da capacidade de hidrogenação do catalisador (LEE et al., 2006).

A hidrogenação de quinolina em THQ-1 ocorre mais rapidamente do que a hidrogenação à THQ-5. Similarmente, a hidrogenação da THQ-5 à decahidroquinolina (DHQ) é mais rápida do que a hidrogenação de THQ-1 por consequência de o anel piridínico ser mais facilmente hidrogenado do que o anel benzênico.

Alguns pesquisadores compararam os efeitos de reação com catalisadores de CoMoP/γ-Al_2O_3 e CoMo/zeólita-Al_2O_3 e verificaram que a reação HDS do DBT e 4,6-DMDBT na ausência de quinolina, utilizando o catalisador com zeólita, vários compostos de hidrocraqueamento foram formados, resultantes da reação de hidrodessulfurização de 4,6-DMDBT sobre vários catalisadores. No entanto, a presença deste nitrogenado inibiu fortemente a atividade de hidrocraqueamento impedindo a formação destes compostos em todos os catalisadores testados (MIZUTANI et al., 2005).

Um estudo anterior constatou que a conversão de 4,6-DMDBT foi praticamente zero antes de grande parte de quinolina ser convertida a THQ-1 e THQ-5 sobre catalisador de NiMo. Após a quinolina ter sido transformada principalmente no seu produto de hidrogenação THQ-1, a taxa de reação de 4,6-DMDBT apresentou-se ainda muito baixa. Isso se deve ao fato que o THQ-1 é também um composto nitrogenado básico com efeito inibidor bastante alto da reação de HDS. Aparentemente a HDS de 4,6-DMDBT na presença de quinolina prossegue lentamente pela rota HID por causa do forte efeito inibidor dessa molécula (MIZUTANI et al., 2005).

A inibição de compostos de nitrogenados pôde ser explicada através de modelagem molecular, onde cálculos semi-empíricos foram usados para estimar a ordem de ligação e a carga eletrônica livre presente nos heteroátomos de compostos orgânicos contendo enxofre e nitrogênio, tipicamente encontrados no diesel (TURAGA et al., 2003). A Figura 2.16 mostra o resultado da modelagem molecular dos compostos sulfurados e nitrogenados estudados, onde os números em negrito indicados pelo símbolo verde representam o maior valor da ordem de

ligação das moléculas e os sublinhados reproduzem a carga eletrônica livre presente nos compostos.

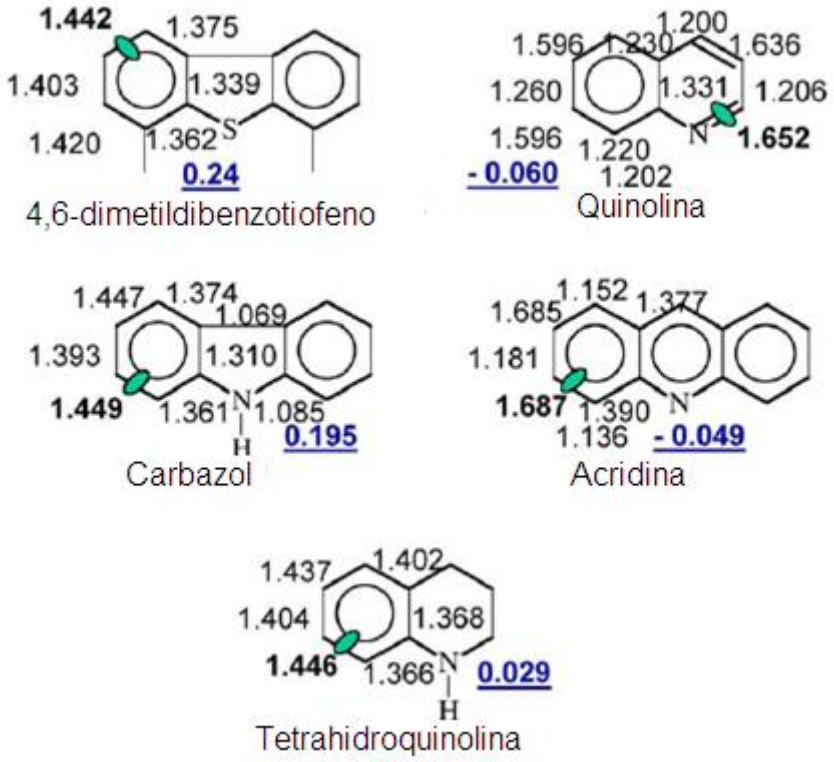


Figura 2.16 Resultados dos cálculos de modelagem molecular (TURAGA, 2003).

A distância de ligação e a carga eletrônica do heteroátomo têm sido correlacionadas com a atividade de hidrogenação e hidrogenólise, respectivamente. Do conjunto de moléculas estudadas, espera-se que, a que possuir maior valor de ordem de ligação apresente a maior atividade de hidrogenação.

A classificação decrescente dos valores de ordem de ligação está representada da seguinte maneira: acridina > quinolina > carbazol ~ 4,6-DMDBT. Entende-se que esse maior valor de ordem de ligação da quinolina em comparação com o 4,6-DMDBT possibilitaria a maior afinidade deste composto pelos sítios catalíticos, inibindo de forma mais severa a HDS do 4,6-DMDBT.

Outro dado bastante interessante é que embora a quinolina apresente um efeito inibidor bastante severo na HDS de 4,6-DMDBT, o catalisador de CoMo/γ-Al_2O_3

recuperou sua atividade após um período de 22 h depois da remoção dos compostos nitrogenados da alimentação. Embora essa atividade recuperada seja muito menor do que a de um catalisador fresco, a atividade do catalisador em função do tempo apresentou uma inclinação positiva, sugerindo a possibilidade de uma regeneração quase completa da atividade catalítica após várias horas de uso (TURAGA, 2003).

Sabe-se que, além da competição entre os compostos sulfurados e nitrogenados pelos mesmos sítios ativos do catalisador, outro grande problema enfrentado no desenvolvimento e uso desses catalisadores é a sua perda de atividade. Um dos processos causadores dessa desativação é o envenenamento do catalisador por compostos nitrogenados básicos.

Como mencionado anteriormente, admite-se que a adsorção destes compostos nitrogenados está relacionada à sua basicidade e pode ocorrer por dois mecanismos distintos: através do par de elétrons do nitrogênio ou via sistema π, pelo anel aromático e, pela interação do composto nitrogenado com prótons do sítio de Brönsted com a formação de partículas positivamente carregadas. Essa adsorção pode ser considerada reversível, parcialmente irreversível ou irreversível, dependendo das condições de reação (FURIMSKY E MASSOTH, 1999). A Figura 2.17 mostra o perfil da atividade em função do tempo para situações de envenenamentos reversíveis (a), parcialmente irreversíveis (b) e irreversíveis (c).

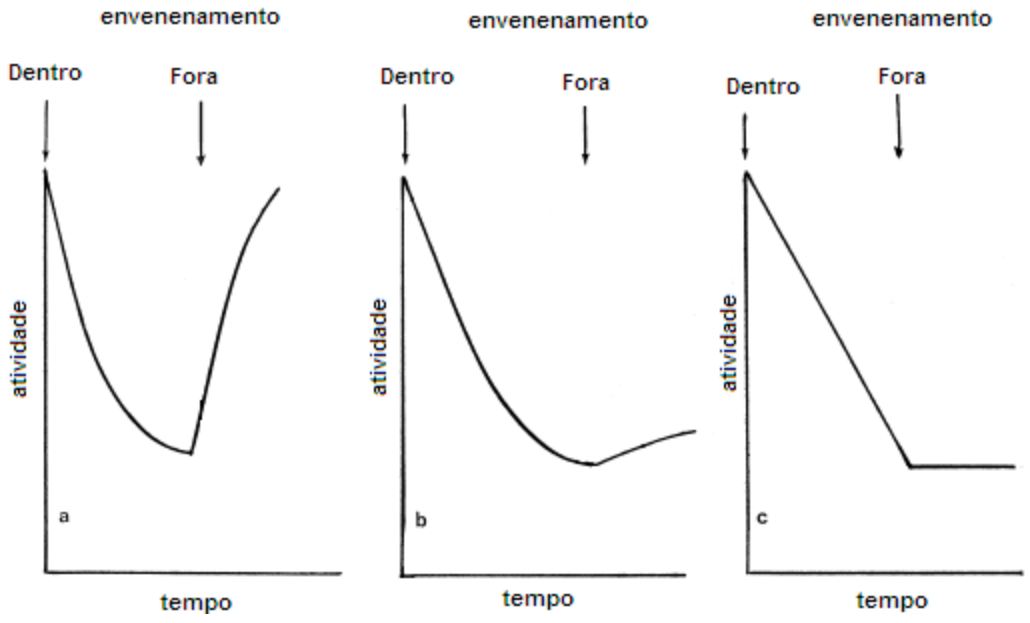


Figura 2.17 Perfis da atividade x tempo de envenenamentos reversíveis (a), parcialmente irreversível (b) e irreversíveis (c) (FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

A principal causa de desativação do catalisador envolve a perda de atividade de sítios ativos. Essa perda dos sítios pode ocorrer por uma série de fatores como: o envenenamento dos sítios causado por espécies fortemente adsorvidas; a cobertura desses sítios pelo depósito de coque ou metais; através do bloqueio da entrada do poro e da sinterização da fase ativa (FURIMSKY; MASSOTH, 1999).

Para elucidar os mecanismos de ação dos compostos nitrogenados no envenenamento da HDS de tiofeno, KOGAN e col. (2003) realizaram um estudo utilizando o catalisador de CoMo/γ-Al_2O_3 sulfetado empregando diferentes compostos nitrogenados (anilina, piridina e quinolina), visando identificar os efeitos destes compostos na funcionalidade e na disponibilidade dos sítios ativos. Foi observado que a ordem decrescente de conversão de S na carga foi: S+anilina > S+piridina > S+quinolina. A partir destes resultados foi difícil explicar os efeitos do envenenamento somente através da basicidade do composto nitrogenado, já que a anilina é a base mais forte entre os compostos estudados.

O efeito de envenenamento cresceu com o aumento da quantidade de aromáticos na estrutura molecular do composto nitrogenado e isso deve estar relacionado com a força de adsorção dessas substâncias.

Foi constatado que em temperaturas altas (a partir de 350 ºC) a inibição da HDS pelos compostos nitrogenados não é muito pronunciada. Isso pode ser explicado pelo aumento da taxa de dessorção dos compostos nitrogenados em relação à adsorção o que diminuiria o envenenamento dos sítios ativos (ALVAREZ, 2007).

2.7 MODELOS CINÉTICOS

A cinética de reação é um dos principais elementos na modelagem e simulação de um reator. No entanto, o desenvolvimento desses modelos para o hidrotratamento de correntes de petróleo se torna uma tarefa bastante difícil devido à grande complexidade de compostos presentes na alimentação, aos produtos e ao trabalho experimental envolvido (BARBOSA, 2006).

Existe na literatura uma grande variedade de modelos cinéticos (Da COSTA et al., 2002; HO, 2004) relacionados com a conversão de compostos modelos ou de misturas complexas contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio, aromáticos, entre outros. Eles têm sido usados para representar o comportamento do processo de hidrotratamento (BARBOSA, 2006).

As cinéticas de remoção de enxofre de moléculas modelo como tiofeno, benzotiofeno, DBT e 4,6-DMDBT geralmente são representadas com um modelo simplificado de pseudo-primeira ordem ou lei de potências, como representado a seguir (HOUALLA, 1980; SHAFI, 2000; STEINER E BLEKKAN, 2002; CHEN et al., 2004; VARGA, 2007):

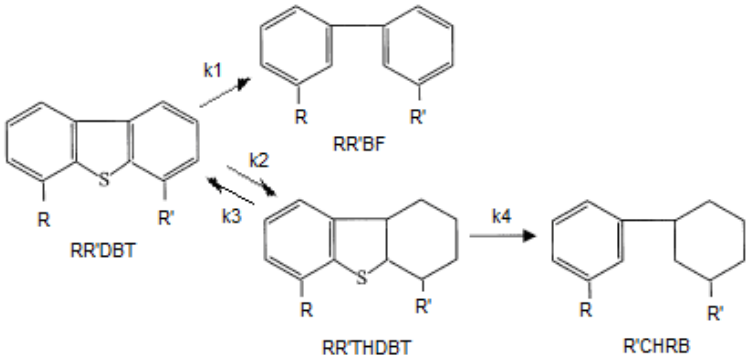


Figura 2.18 Esquema geral representativo da HDS de dibenzotiofenos (CHEN et al., 2004).

$$r_{DDS} = k_1 C_{RR'DBT} \qquad \text{Eq. 2.1}$$

$$r_{HID} = k_2 C_{RR'DBT} - k_3 C_{RR'THDBT} - k_4 C_{RR'THDBT} \qquad \text{Eq. 2.2}$$

A cinética desses compostos tem sido amplamente estudada ao longo dos anos (SINGHAL, 1981b; HO E SOBEL, 1991), assim como, a busca da equação da velocidade de reação a fim de compreender o comportamento de cada uma dessas espécies envolvidas na reação de hidrodessulfurização.

Da mesma maneira, pesquisas relacionadas ao estudo cinético do efeito inibidor de compostos nitrogenados e aromáticos na reação de HDS de alquilsubstituídos auxiliam no entendimento desses mecanismos reacionais. Alguns trabalhos, por exemplo, apresentam resultados comparativos referentes às mudanças da reatividade destes compostos sulfurados em presença desses inibidores (LAREDO, 2001; KOLTAI, 2002; HO, 2004).

Muitos autores definem suas expressões de taxa de reação considerando os esquemas reacionais da hidrodessulfurização de DBT (Figura 2.2) e de 4,6-DMDBT (Figura 2.3) baseados no modelo de Langmuir-Hilshelwood (L-H). A formação e a seletividade dos produtos de reação dependem das condições empregadas e do tipo de catalisador utilizado, bem como da presença e da quantidade de substâncias inibidoras da HDS como H_2S, nitrogenados, aromáticos e oxigenados no meio reacional (BATAILLE, 2000; LAREDO, 2001; KOLTAI, 2002).

Destacando como exemplo a HDS de DBT e fazendo uma análise do esquema reacional, além das diversas equações de velocidade via dados de conversão diferencial; a cinética das duas reações primárias (DDS e HID) é representada pelas seguintes expressões de velocidade:

$$r_{DDS} = \frac{k_{DDS} K_{DBT,DDS} K_{H_2,DDS} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2,DDS} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2})} \qquad \text{Eq. 2.3}$$

$$r_{HID} = \frac{k_{HID} K_{DBT,HID} K_{H_2,HID} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,HID} C_{DBT})} \qquad \text{Eq. 2.4}$$

Através das equações 2.3 e 2.4, pode-se perceber que a presença de H_2S tem relevância apenas na taxa de reação da rota DDS. Isso mostra que o aumento da quantidade de H_2S no meio reacional provoca uma diminuição na velocidade de reação (BARBOSA, 2006).

A cinética de reação de desaparecimento de DBT foi modelada por SINGHAL e col. (1981b) e ajustada utilizando o modelo L-H. Foram admitidos os seguintes modelos: o primeiro (Eq. 2.4) relaciona sítios duplos com adsorção competitiva onde,

$$\frac{-d(DBT)}{dt} = \frac{kK_{H_2}K_{DBT}P_{DBT}P_{H_2}}{(1+K_{H_2}P_{H_2}+K_{prod}P_{prod}+K_{DBT}P_{DBT})^2} \qquad \text{Eq. 2.4}$$

O segundo (Eq. 2.5) relaciona dois sítios com adsorção competitiva de DBT e de seus produtos formados em um dos sítios e a adsorção de H_2 em outro:

$$\frac{-d(DBT)}{dt} = \frac{k.K_{H_2}K_{DBT}P_{H_2}P_{DBT}}{(1+K_{prod}P_{prod}+K_{DBT}P_{DBT})(1+K_{H_2}P_{H_2})} \qquad \text{Eq. 2.5}$$

A equação 2.5 permitiu um melhor ajuste dos dados ao admitir que os reagentes e os produtos se adsorvam fortemente e considerando K_{prod} P_{prod} + K_{DBT} P_{DBT} >1. Este modelo produz a seguinte expressão, integrada, de taxa para um reator tubular (Eq. 2.6):

$$\frac{1}{x}\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{k.K_{H_2}P_{H_2}}{(1+K_{H_2}P_{H_2})}\frac{K_{DBT}}{K_{prod}}\frac{W}{F_{DBT}}\frac{1}{x} + \left(1-\frac{K_{DBT}}{K_{prod}}\right) \qquad \text{Eq. 2.6}$$

onde x é a conversão molar de dibenzotiofeno; k é a constante da taxa de reação intrínseca (mol fluido/h.grama de catalisador); K_i constante de equilíbrio de adsorção das espécies; P_{H2} é a pressão parcial de hidrogênio; W é a massa de catalisador (g) e F_{DBT} é a vazão molar de DBT (mol fluido/h).

O valor da energia de ativação (E_a) para a reação de desaparecimento de DBT foi de 39 kcal/gmol. Este resultado está de acordo com o obtido por Rollman (1977).

Assim como SINGHAL (1981b) outros pesquisadores também utilizam o modelo de Langmuir-Hinshelwood para representar a reação de HDS do DBT e do 4,6-DMDBT (LAREDO, 2001; KABE, 2001; BELTRAMONE, 2008).

Na Tabela 2.2 são apresentados valores de energia de ativação aparente encontrados na HDS de DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, empregando catalisadores de NiMo e CoMo com diferentes alimentações (STEINER E BLEKKAN, 2002).

Tabela 2.2 Energia de ativação (kJ/mol) aparente para dibenzotiofenos a 40 bar, H_2/carga = 200Nm^3/m^3 (STEINER E BLEKKAN, 2002).

Reagentes	NiMo/γAl_2O_3[a]	NiMo/γAl_2O_3[b]	CoMo/γAl_2O_3 (H-LGO)	CoMo/γAl_2O_3 (SR-LGO)
DBT	120	100	92	113
4-MDBT	151	130	113	117
4,6-DMDBT	222	167	130	113

(H-LGO): Hydrotreated light gas oil; (SR-LGO): Straight-run light gas oil; (a) STEINER E BLEKKAN, 2002; (b) KABE et al., 1993

WANG E PRINS (2009) realizaram experimentos com catalisador NiMo/γ-Al_2O_3, a 300ºC e 3,0 MPa. Os autores admitiram modelos de primeira ordem em relação aos compostos sulfurados e calcularam as taxas iniciais de reação para o DBT e o 4,6-DMDBT. A partir das seletividades, foram também calculadas as constantes de reação para cada uma das rotas reacionais (k_{HID} e k_{DDS}). Neste caso, o 4,6-DMDBT reagiu 2,4 vezes menos do que o DBT. A rota DDS foi fortemente desfavorecida, sendo o k_{DDS} 13 vezes menor do que o k_{HID} para a hidrodessulfurização do 4,6-DMDBT. A seletividade dos produtos da rota HID cresceu com o aumento da velocidade espacial em base mássica (WHSV).

Os valores das constantes das taxas de reação do DBT encontrado por WANG E PRINS (2009) estão apresentados na Figura 2.19.

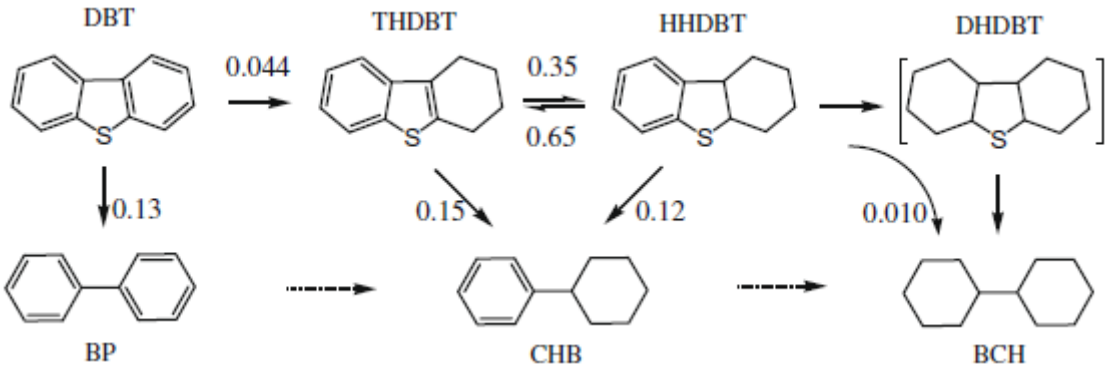


Figura 2.19 Constantes da taxas de reação em kPa mol/g min na HDS de DBT sobre Ni-MoS_2/γ-Al_2O_3, a 300ºC e 5,0 MPa (WANG E PRINS, 2009).

A Figura 2.20 apresenta os valores das constantes das taxas de reação para a HDS de 4,6-DMDBT.

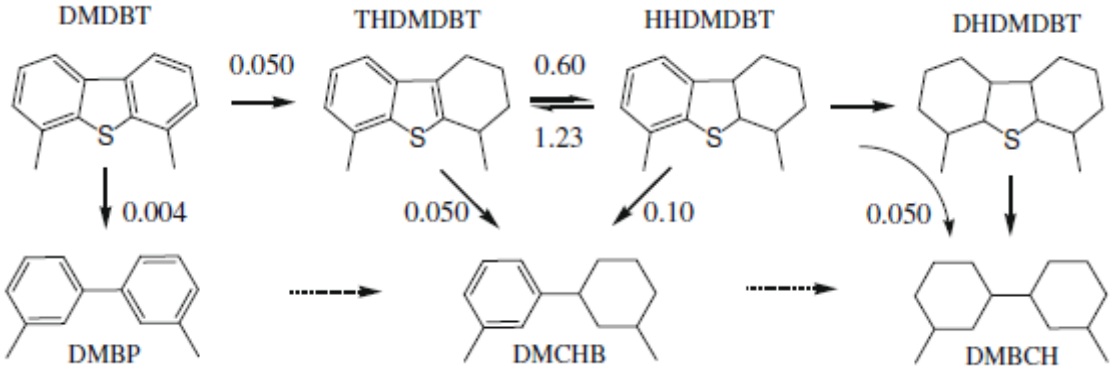


Figura 2.20 Constantes da taxas de reação em kPa mol/g min na HDS de 4,6-DMDBT sobre Ni-MoS_2/γ-Al_2O_3 a 300ºC e 5,0 MPa (WANG E PRINS, 2009).

A hidrogenação dos anéis fenil do DBT foi a etapa determinante da taxa de reação da rota HID, porque a hidrogenação dos intermediários sulfurados ocorreu mais lentamente. A constante de reação da DDS, no caso do DBT, foi 3,2 vezes maior do que a HID explicando o predomínio da rota DDS na HDS do DBT. As constantes das taxas de dessulfurização do DBT e de seus intermediários hidrogenados foram praticamente iguais, indicando que nestas condições o nível de saturação dos anéis não foi tão importante quanto a quebra da ligação C-S. A constante da rota HID da reação de 4,6-DMDBT foi 13 vezes menor em comparação

ao $k_{DDS,}$ mostrando que a rota de hidrogenação para esse composto tem maior importância do que DDS (WANG E PRINS, 2009).

Uma comparação entre os valores das constantes das taxas de reação da HDS de DBT empregando catalisadores NiMo/γ-Al_2O_3 e Mo/γ-Al_2O_3, indicou que o Ni promove um aumento na velocidade de todas as etapas da reação. Ou seja, o melhor desempenho dos catalisadores NiMo/γ-Al_2O_3 não está relacionado apenas ao aumento da velocidade da reação de DDS, mas também à dessulfurização mais eficiente dos intermediários hidrogenados formados na rota HID (WANG E PRINS, 2009).

LAREDO e col. (2004) estudaram a cinética dos efeitos de inibição dos compostos nitrogenados na reação HDS das moléculas modelo de DBT e 4,6-DMDBT. A partir de um modelo simplificado para os nitrogenados (Eq. 2.7), considerando que a adsorção dos demais compostos presentes no meio como os aromáticos e oxigenados, por exemplo, sejam desprezíveis, estes pesquisadores adotaram a seguinte equação:

$$r_{DBT} = \frac{k_{DBT}.C_{DBT}}{1 + K_N^n C_N^n} \qquad \text{Eq. 2.7}$$

onde, k_{DBT} é a constante da taxa intrínseca, K_N - constante de equilíbrio de adsorção aparente do composto nitrogenado (L/mmol) e representa o comportamento de todos os compostos nitrogenados que contribuem para inibição; C_{DBT} é a concentração de DBT, C_N – concentração inicial do composto nitrogenado (mmol/L); n – ordem parcial de reação em função do composto nitrogenado.

Dentre os compostos nitrogenados estudados, os autores concluíram que a quinolina apresentou valor de K_N (0,6612L/mmol) maior que do carbazol (0,0864L/mmol) indicando que a quinolina apresenta maior efeito de inibição da reação de HDS em comparação ao segundo composto nitrogenado (LAREDO et al., 2004).

Com base na literatura, o objetivo do trabalho foi estudar a cinética de HDS de DBT e 4,6-DMDBT utilizando um modelo de lei de potências e considerando, nos cálculos de modelagem cinética, a concentração de hidrogênio presente em fase líquida a fim de obter os valores das taxas de reação das rotas DDS e HID de ambos os reagentes sulfurados. Além disso, buscou-se analisar o efeito de inibição dos compostos nitrogenados calculando os valores do fator de inibição e da constante de equilíbrio de adsorção (K_N) obtidos nas reações de HDS de DBT e 4,6-DMDBT.

CAPÍTULO 3
OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral foi estudar a cinética da reação de hidrodessulfurização profunda de compostos sulfurados típicos de destilados médios em reator de leito gotejante e os efeitos de inibição de compostos nitrogenados, utilizando como moléculas modelo o dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno; empregando-se um catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3 em um sistema contínuo a elevadas pressões de hidrogênio.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os efeitos difusionais extrapartícula.

- Avaliar os efeitos difusionais intrapartícula.

- Estudar a influência dos seguintes parâmetros, individualmente, para o dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno:

  - Temperatura,
  - Pressão,
  - Velocidade espacial mássica (WHSV)

- Comparar, através de um planejamento experimental, o comportamento cinético e obter como variável de resposta:

  - Energia de ativação aparente (E_{ap}),
  - Fator de frequência (k_o),
  - Ordem de reação (β).

- Analisar a distribuição dos produtos formados e as rotas reacionais preferenciais para cada molécula.

- Avaliar e comparar a influência da quinolina, variando sua concentração a 20, 150, 80 e 300 mg/kg de nitrogênio na carga de reação, na reação de hidrodessulfurização de ambas moléculas sulfuradas, em uma dada condição.

- Avaliar a atividade catalítica na HDS após a introdução de compostos nitrogenados na alimentação.

CAPÍTULO 4
MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Gases

- Hidrogênio U.P. (Linde Gás),
- Nitrogênio U.P. (Linde Gás).

4.1.2 Reagentes

- Dibenzotiofeno 98% (Sigma-Aldrich);
- 4,6-Dimetildibenzotiofeno 95% (Acros Organics);
- Bifenil 99,5% (Sigma-Aldrich);
- Ciclohexilbenzeno 97% (Sigma-Aldrich);
- Diciclohexil 99% (Sigma-Aldrich);
- 3,3-Dimetilbifenil 99% (Sigma-Aldrich);
- Quinolina 96% (Acros Organics);
- 1,2,3,4-Tetrahidroquinolina 98% (Sigma-Aldrich);
- 2-Propilanilina 97% (Sigma-Aldrich);
- Decahidroquinolina 97% (Sigma-Aldrich);
- Propilciclohexano 99% (Sigma-Aldrich);
- Propilbenzeno > 99% (Sigma-Aldrich);
- Dissulfeto de Carbono P.A. (Vetec);
- Solvente da carga reacional (carga real): mistura $C13^+$ (CENPES);
- Solvente da carga de sulfetação: n-Hexano 97% (Vetec);
- n-Hexadecano 99% (Acros organics).

4.1.3 Catalisador

Em todos os experimentos foi empregado um catalisador comercial de NiMo/γ-Al_2O_3, fornecido pelo CENPES na forma de pellets. O catalisador foi cuidadosamente macerado e peneirado em mesh de 45, 60, 80, 100 e 200. Para a realização dos experimentos, foram utilizadas faixas de granulometrias de +80 -100 mesh Tyler. O catalisador continha aproximadamente 3,8 % de NiO e 20 % MoO_3 e apresentou uma área superficial de 152 m^2/g.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 A unidade de hidrodessulfurização

A unidade de testes catalíticos está esquematizada na Figura 4.1, a seguir.

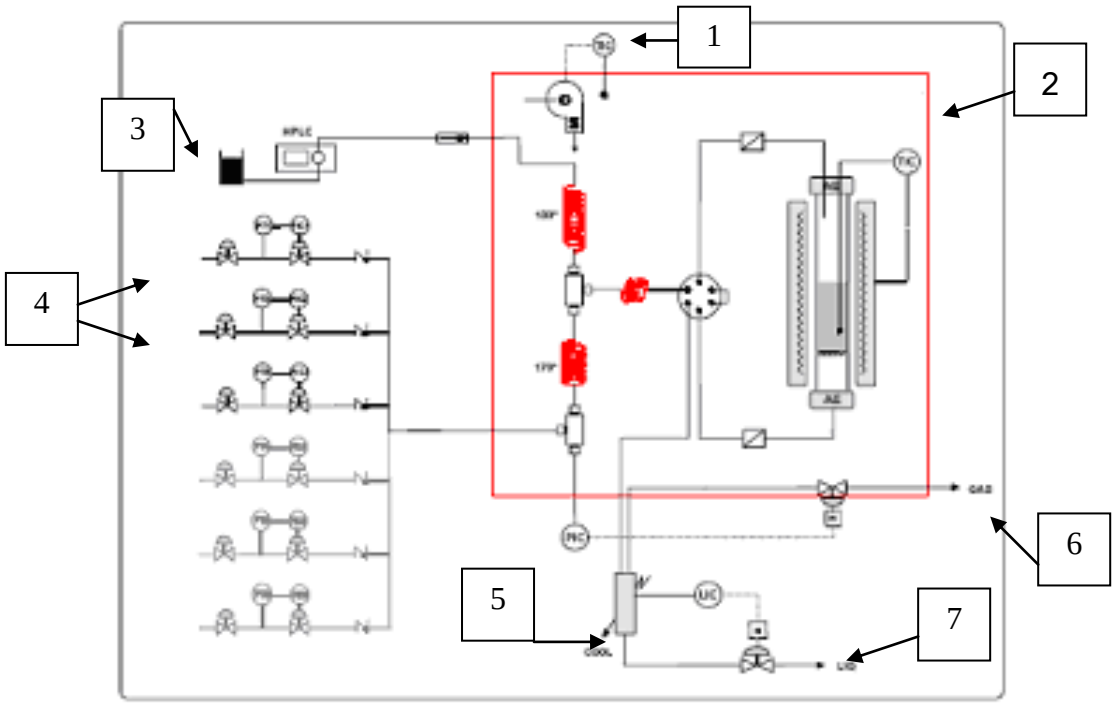


Figura 4.1 Esquema da unidade de testes catalíticos.

Notas: 1-alimentação da unidade, 2-caixa de aquecimento, 3-bomba de introdução dos líquidos no sistema, 4-válvulas controladoras de vazão dos gases, 5-condensador de gases, 6-saída de gases, 7-saída de líquidos.

A unidade de testes catalíticos (PIDENGTECH) consiste de um reator tubular de leito gotejante (Autoclave Engineers), com alimentação de reagentes no sentido *downflow*. As soluções de carga de sulfetação e carga reacional foram armazenadas em vasos de aço inox com capacidade de 1,5 L que são introduzidas na unidade através de uma bomba tipo GILSON modelo 307HPLC, que permite o controle da vazão de líquido de 0,01 a 5,0 mL/min.

As temperaturas do reator e da caixa de aquecimento (*hot box*) são controladas através de programadores de temperatura. A unidade possui três medidores de vazão mássica (BRONKHORTS, modelo EL-FLOW) que permitem o ajuste das vazões dos gases (H_2 puro, N_2 puro e mistura H_2S/H_2).

O efluente do reator é dirigido para um separador gás-líquido em alta pressão. Um controlador de nível acoplado ao sistema permite a retirada de líquido a partir de um volume máximo especificado. O controle de pressão é realizado através de um sensor que se encontra diretamente conectado a uma válvula micrométrica reguladora na linha de saída de gás com precisão de 0,2 bar. O efluente gasoso é analisado em cromatógrafo a gás (HP6890N) provido de válvula de injeção automática. O sistema é provido de alarme sonoro e intertravamento o qual é acionado quando pressão ou temperatura ultrapassem valores de segurança previamente especificados para o experimento.

O controle das vazões de gases empregadas, a abertura e fechamento da porta da *hot* box, a ativação do bypass, o nível do líquido no condensador e a identificação dos alarmes podem ser acionados através da interface do sistema supervisório (*touch screen*).

A Figura 4.2 ilustra a unidade de testes catalíticos acoplada à bomba GILSON, conectados ao painel de controle dos gases posicionados na parede.

Figura 4.2 Foto da unidade de testes catalíticos.

4.2.2 Metodologia de carregamento do reator de leito gotejante

Para se determinar a metodologia de carregamento do reator fez-se uma série de experimentos preliminares onde foi necessário avaliar qual o material inerte mais apropriado para o preenchimento do reator: o carbeto de silício (SiC) ou esferas de vidro (EV). Foi verificado que o SiC seria mais conveniente por ser um material melhor condutor de calor. Porém, ao se empregar o SiC a colocação do termopar através do leito de SIC era inviável face a sua baixa granulometria. Foi necessário introduzir um poço selado na extremidade inferior ao sistema para permitir a colocação do termopar no interior do reator.

O preparo do leito catalítico foi realizado da seguinte maneira:

I) Foram tratados termicamente aproximadamente 1,5g de catalisador NiMo/γ-Al_2O_3 virgem. A amostra foi submetida a temperatura de 300°C (taxa de aquecimento de 2ºC/min) em mufla e mantida nesta condição durante 1 hora.

II) Pesou-se aproximadamente 1,0g de NiMo/γ-Al_2O_3 calcinado (descrito a seguir) de granulometria +80 -100 mesh Tyler (177 a 149 µm);

III) Essa massa foi diluída com SiC (de mesma granulometria) até completar 2,5g de leito catalítico e foi adicionada ao reator vazio;

IV) Cobriu-se o leito com uma pequena camada de lã de quartzo a fim de permitir que o mesmo se mantivesse fixo durante todo o experimento.

V) O reator foi preenchido com 10,0 g de SiC, a fim de manter temperatura uniforme ao longo de todo o comprimento do reator e também minimizar o espaço vazio dentro do sistema.

VI) Finalmente adiciona-se ao sistema uma nova camada de lã de quartzo, para evitar possíveis entupimentos de válvulas e conexões.

A Figura 4.3 ilustra a metodologia adotada na padronização do preenchimento do reator.

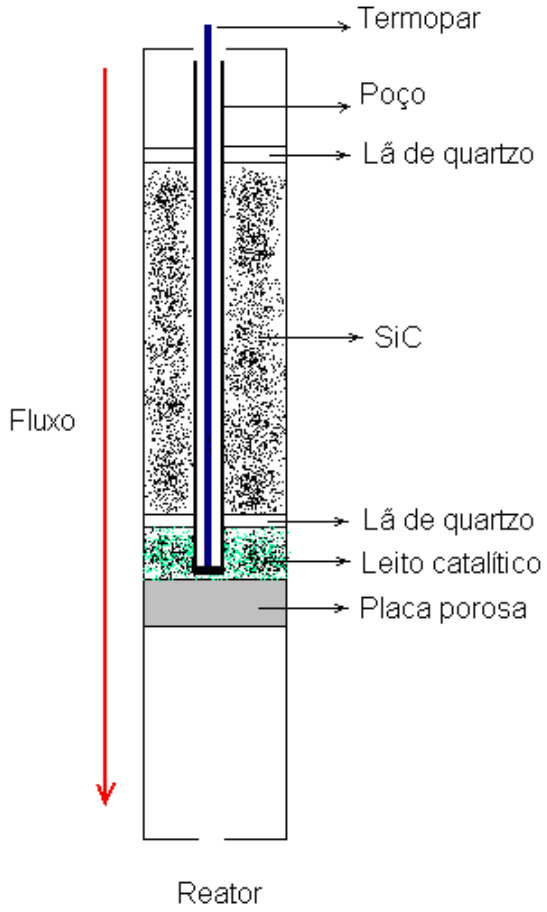


Figura 4.3 Esquema representativo do preenchimento do reator de leito gotejante.

4.2.3 Teste de pressão

Esta etapa somente é realizada após o reator estar devidamente preenchido e conectado à unidade de testes catalíticos. Submete-se a unidade a um teste realizado com valor de pressão 20% acima da pressão de trabalho. O teste é considerado eficaz quando se obtém uma diminuição de pressão de hidrogênio de no máximo 1,0 bar durante 3 horas de teste após o total fechamento do sistema e pela ausência de vazamento de hidrogênio detectado através de um sensor de gases inflamáveis (Mirico) que indica vazamentos através de sinais sonoros.

4.2.4 Etapas de secagem e sulfetação

Aprovado o teste de pressão, segue-se para a etapa de secagem na qual é feita a retirada de umidade residual dentro do sistema. A secagem é realizada a uma pressão de 6,0 bar, com vazão de hidrogênio (V_{H2}) igual a 30mL/min. As temperaturas da estufa aquecida e do reator foram elevadas até 150 ºC com uma taxa de aproximadamente 5ºC/min. O sistema é mantido nestas condições durante 30 minutos. A sulfetação é a etapa mais importante que precede os testes catalíticos, pois é onde ocorre a ativação do catalisador.

Esta etapa é realizada à pressão de 30,0 bar e com V_{H2} de 40mL/min. Abre-se a alimentação da carga de sulfetação constituída de 4 % p/p de CS_2 em n-hexano, à uma vazão de 0,10 mL/min. Espera-se o tempo necessário para garantir que o sistema esteja totalmente saturado com a carga, determinado através da presença de líquido no separador gás-líquido na saída da unidade, e, a partir deste momento, inicia-se o aumento da temperatura do reator até 350ºC com uma taxa de aquecimento de 2 ºC/min.

A partir do momento em que o sistema alcança a temperatura desejada, é mantido nestas condições por 2h. Ao final deste tempo, o sistema é finalmente resfriado e quando chega próximo à temperatura de 180ºC, fecha-se primeiramente a alimentação da carga de sulfetação e, em seguida, a alimentação de gás. As etapas de secagem e sulfetação foram realizadas no decorrer do mesmo dia.

4.2.5 Reação de hidrodessulfurização

Nesta etapa primeiramente a pressão é elevada à de trabalho e em seguida procede-se a alimentação da carga reacional composta de 1000 mg/kg de S do reagente sulfurado (DBT ou 4,6-DMDBT) diluídos em uma mistura ($C13^+$) de hidrocarbonetos na faixa entre C13 e C18.

Espera-se que a unidade seja totalmente preenchida pela fase líquida, adotando como critério a visualização do gotejamento constante na saída do separador gás-liquido. A partir deste momento a temperatura do reator é elevada para a temperatura desejada de reação (230-260ºC) na taxa de aquecimento de 5ºC/min. Somente quando o sistema atinge a temperatura desejada, inicia-se a contagem do tempo zero de reação.

A razão H_2/carga utilizada foi igual a 400NL/L e admite-se que o regime permanente foi alcançado quando a variação da conversão de S é inferior a 0,2%. Em média foi necessário de 5 a 6 horas de reação para se atingir o estado estacionário. As alíquotas foram coletadas a cada 30 minutos e analisadas através de cromatografia gasosa.

Realizou-se um ensaio em branco (sem catalisador), utilizando apenas SiC para ser usado como parâmetro nas análises seguintes. Verificou-se que não houve conversão dos reagentes sulfurados presentes na alimentação ou qualquer alteração das características iniciais da carga, sem a presença de catalisador no sistema. Os experimentos preliminares para a verificação da ausência de efeitos difusionais foram realizados à temperatura de 300ºC, 30 bar de pressão de hidrogênio, WHSV de 23 h^{-1} e razão H_2/carga igual a 600NL/L (anexo 1).

Foram realizados testes catalíticos variando temperatura, pressão, WHSV e razão H_2/carga a fim de estudar o comportamento de cada parâmetro individualmente. Para verificar a confiabilidade do sistema, foram realizados testes de reprodutibilidade para cada composto sulfurado.

Adotou-se um planejamento experimental estatístico do tipo 2^3 com mais quatro réplicas no ponto central, comparando o comportamento de ambas as moléculas (DBT e 4,6-DMDBT); os principais produtos obtidos destas reações e a influência da presença quinolina representando os compostos nitrogenados presentes no meio. Os experimentos foram realizados consecutivamente, utilizando-se o mesmo sistema catalítico. Determinaram-se também as energias de ativação aparente e o comportamento cinético da reação para ambos os reagentes sulfurados.

A Tabela 4.1 mostra as condições empregadas nos planejamentos experimentais para o DBT e o 4,6-DMDBT, respectivamente. Além das condições apresentadas na tabela abaixo, também foram realizados experimentos extras para ambos os reagentes a fim de ampliar os limites de conversão de cada um dos compostos estudados. No caso do DBT, por exemplo, foram realizados experimentos em condições de temperatura mais brandas (200ºC), enquanto que para o 4,6-DMDBT estes experimentos passaram-se em condições mais drásticas de temperatura (275ºC).

Tabela 4.1 Condições operacionais aplicadas ao planejamento experimental.

T (ºC)	P (bar)	WHSV (h^{-1})
260	70	4
245	50	6
230	70	4
230	30	8
260	70	8
245	50	6
230	30	4
260	30	4
230	70	8
245	50	6
245	50	6
260	30	8

4.2.6 Efeitos da quinolina

Para a análise dos efeitos de compostos nitrogenados na hidrodessulfurização de DBT e 4,6-DMDBT, a quinolina foi a substância escolhida para representar a influência desses nitrogenados, adotando-se uma determinada condição experimental (230ºC, 30 bar e $8h^{-1}$).

Primeiramente variou-se a concentração de nitrogênio presente na alimentação da HDS de DBT, adicionando 20, 150 e 300mg/kg. Já na HDS de 4,6-DMDBT, foram utilizadas as concentrações de 20, 80 e 150mg/kg de nitrogênio. Nas alimentações contendo 150mg/kg de N também foram realizados experimentos adicionais à 70bar de pressão.

4.2.7 Análises cromatográficas

Foi utilizado um cromatógrafo a gás HP 6890N, dotado de coluna capilar DB-1 (60 m de comprimento por 320 μm de diâmetro) na análise do enxofre residual e dos produtos de reação obtidos nas fases líquida e gasosa.

A temperatura da coluna foi mantida inicialmente a 120°C durante 3 minutos e aquecida até 150°C (taxa de 20°C/min), mantida por 5 minutos. Novamente a temperatura foi elevada até 250ºC, a uma taxa de 20°C/min, e mantida nesta condição por mais 5 minutos.

Acoplado ao cromatógrafo encontra-se um injetor automático de amostras líquidas (modelo 7683B). O volume de amostra injetada é de 1 μL e o injetor foi operado à 280°C; na pressão de 69,29 kPa; em uma vazão total de 53,7 mL/min e empregando uma razão de split de 30:1.

Utilizou-se como gás de arraste o H_2, com vazão constante de 1,5 mL/min e a temperatura do detector (FID) foi mantida a 300°C. A foto do cromatógrafo com o injetor automático está exibida na Figura 4.4.

As reações de HDS dos reagentes sulfurados, principalmente no que diz respeito ao 4,6-DMDBT, podem gerar um grande número de produtos, cuja identificação não é trivial, pois nem todos os produtos são comerciais.

Com a finalidade de identificar cada um dos reagentes e seus principais produtos originados da reação de DBT e 4,6-DMDBT; os padrões comerciais de bifenil, ciclohexilbenzeno, diciclohexil, 3,3-dimetilbifenil, quinolina e seus respectivos produtos gerados na reação de HDN (1,2,3,4-tetrahidroquinolina; 2-propilanilina; propilbenzeno; propilciclohexano; e cis,trans-decahidroquinolina) foram diluídos em tolueno e injetados a fim de identificar seus tempos de retenção. Posteriormente foram feitas calibrações de cada um destes padrões na própria carga $C13^{+}$ para que pudessem ser devidamente quantificados (Anexos).

Como não foi possível obter padrões comerciais dos produtos resultantes da HDS de 4,6-DMDBT (MCHT e DMDCH) por não estarem disponíveis no mercado, para identificar a presença destes compostos realizou-se uma reação utilizando n-hexadecano como solvente, nas mesmas condições já realizadas com a carga $C13^{+}$. A partir dos cromatogramas obtidos, as áreas dos picos formados em ambos os solventes foram comparadas e, assim, pôde-se identificar os produtos em questão.

Figura 4.4 Foto do cromatógrafo gasoso modelo HP6890N com injetor automático.

4.2.8 Cálculo de conversões, rendimentos e seletividades

Ao longo deste trabalho, foram empregadas as seguintes relações para cálculo de conversão, rendimentos e seletividade:

Conversão (X_S) do reagente organo-sulfurado: $X_S = 1 - \frac{C_{S,p}}{C_{S,c}}$ Eq. 4.1

Rendimento (R_i) de cada produto de reação: $R_i = \frac{C_i}{\sum C_j + C_{S,p}}$ Eq. 4.2

Seletividade (S_i) de cada produto de reação: $S_i = \frac{C_i}{\sum C_j}$ Eq. 4.3

onde $C_{S,c}$ e $C_{S,p}$ são respectivamente as concentração do reagente sulfurado na carga e no efluente do reator; C_i é a concentração de um determinado produto de reação.

4.3 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Os resultados experimentais foram tratados de forma a se determinar os parâmetros cinéticos da reação de HDS do DBT e 4,6-DMDBT sobre este catalisador.

Foram adotadas duas abordagens, conforme descrito a seguir.

4.3.1 Modelo para a conversão do composto sulfurado

Considerou-se nesta abordagem uma modelagem cinética simplificada para reações de HDS dos compostos sulfurados, a fim de avaliar os efeitos das principais variáveis na conversão de HDS. Para isso, as seguintes premissas foram adotadas: reator tubular ideal operando de modo isotérmico, pressão de hidrogênio equivalente à pressão total e constante ao longo do reator, e compostos orgânicos no estado líquido.

Para a expressão da taxa de reação, foi adotado um modelo de primeira ordem em relação aos compostos sulfurados e de ordem variável em relação à pressão parcial de hidrogênio, conforme apresentado na Equação 4.4. Expressões cinéticas do tipo lei de potências são frequentemente utilizadas na modelagem da HDS de cargas reais, onde a presença de compostos com reatividades diferentes e reações ocorrendo em diversas etapas leva a maior complexidade das equações de taxa de reação.

$$(-r_A) = k_o \exp\left(\frac{-E_{ap}}{RT}\right) C_A (P_{H_2})^{\beta} \qquad \text{Eq. 4.4}$$

onde, $(-r_A)$ – taxa de reação global ($mol.g^{-1}.h^{-1}$); k_o – fator de frequência ($L.g^{-1}.h^{-1}.bar^{-\beta}$); E_{ap} – energia de ativação aparente ($J.mol^{-1}$.); R–constante dos gases ($J.\ mol^{-1}.K^{-1}$); T–temperatura absoluta (K); C_A– concentração de reagente sulfurado ($mol.L^{-1}$); P_{H2} – pressão total de H_2 (bar); β – ordem de reação em relação ao hidrogênio. Aplicou-se a expressão cinética referente à equação de balanço molar do reagente para um reator de fluxo empistonado (Eq. 4.5):

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \qquad \text{Eq. 4.5}$$

onde V é o volume do meio reacional (L), F_{Ao} é a vazão molar de alimentação (mol/h), X_A é a conversão do reagente e ($-r_A$) é a taxa de desaparecimento do reagente.

Considerando $C_A = \frac{F_{Ao}}{v}(-X_A)$ [onde v é a vazão volumétrica total (L/h) e C_A é a concentração final de reagente (mol/L)]; $C_A = C_{Ao}.(1-X_A)$ [onde, C_{Ao} é a concentração inicial reagente (mol/L)]; $\frac{v}{V} = LHSV$ [onde LHSV é a velocidade espacial líquida (h^{-1})]. Substituindo esses termos e integrando a equação 4.5, chega-se a expressão:

$$\frac{k_o.\exp^{\left(-E_{ap}/RT\right)}.(P_{H_2})^{\beta}}{LHSV} = -\ln(1-X_A) \qquad \text{Eq.4.6}$$

Operando em estado estacionário, obteve-se a seguinte expressão para a conversão de DBT e de 4,6-DMDBT (X_A):

$$X_A(\%) = 100\left[1-\exp\left(\frac{-K_o \exp\left(\frac{-E_{ap}}{RT}\right)(P_{H_2})^{\beta}}{WHSV}\right)\right] \qquad \text{Eq. 4.7}$$

onde, $K_o = k_o * \rho_C/\rho_L$; ρ_C–densidade da carga líquida (g/mL); ρ_L–densidade do leito catalítico (g/mL); WHSV – razão entre a vazão mássica de carga líquida (w) e a massa de catalisador (W) em h^{-1}.

Os parâmetros cinéticos foram estimados através da equação 4.7 empregando o software Statistica®, utilizando-se o método de mínimos quadrados aplicados a sistemas não lineares.

4.3.2 Estimativa de parâmetros cinéticos das etapas de DDS e HID para a conversão do DBT e 4,6-DMDBT

Foram obtidos os parâmetros cinéticos para cada etapa da conversão dos compostos sulfurados. Com base na distribuição de produtos obtida experimentalmente, foram analisados diferentes esquemas reacionais de reações em série e paralelo para o DBT e 4,6-DMDBT, foram derivadas as equações diferenciais representativas de cada etapa reacional.

Em função do planejamento realizado, considerou-se que as taxas de reações de dessulfurização são de primeira ordem em relação ao hidrocarboneto e independente da concentração de hidrogênio. Para as etapas de hidrogenação, as taxas de reação são de primeira ordem em relação a ambos os reagentes. Assim, genericamente, as expressões de taxa de reação podem ser representadas por:

$$r_{HDS} = k_{HDS} . C_S \qquad \text{Eq. 4.8}$$

$$r_{HID} = k_{HID} . C_S . C_{H2} \qquad \text{Eq. 4.9}$$

Os esquemas reacionais considerados serão discutidos no Capítulo 5 bem como o conjunto de reações diferenciais derivadas para a conversão de cada molécula.

O problema de estimativa de parâmetros, neste caso, consistiu na resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias ao longo do reator, utilizando-se uma rotina de mínimos quadrados para obtenção dos valores mais prováveis dos parâmetros. Foi utilizado o software Athena Vista® no módulo estimativa de parâmetros para sistemas de equações diferenciais.

Para a estimativa da concentração de hidrogênio na fase líquida, foi determinado o equilíbrio líquido-vapor para cada condição experimental do planejamento de experimentos, utilizando-se o software PETROX® tomando-se por base a composição da carga de alimentação. Considerando-se que os reagentes estão em baixa concentração no solvente, que há um largo excesso de hidrogênio no meio reacional e que não se observou variação significativa de peso molecular durante a reação (ausência de craqueamento), o valor obtido nestas condições é uma aproximação adequada para a concentração de hidrogênio ao longo de todo o leito catalítico. Os resultados indicaram que a maior parte dos hidrocarbonetos permanece em fase líquida e que aqueles presentes na fase vapor são constituídos essencialmente por parafinas mais leves presentes no solvente utilizado na carga líquida de reação.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES CATALÍTICOS PRELIMINARES

Primeiramente, foram realizados ensaios para se determinar as condições operacionais nas quais os efeitos difusionais fossem minimizados. Para se avaliar os efeitos de difusão extrapartícula foram utilizados dois sistemas, variando a massa do catalisador (W) (0,10g e 0,91g) e a vazão mássica de líquido (w) em aproximadamente nove vezes, a fim de manter constante a velocidade espacial mássica (WHSV) em ambos os experimentos. As demais condições experimentais como temperatura, razão H_2/carga e pressão não foram alteradas.

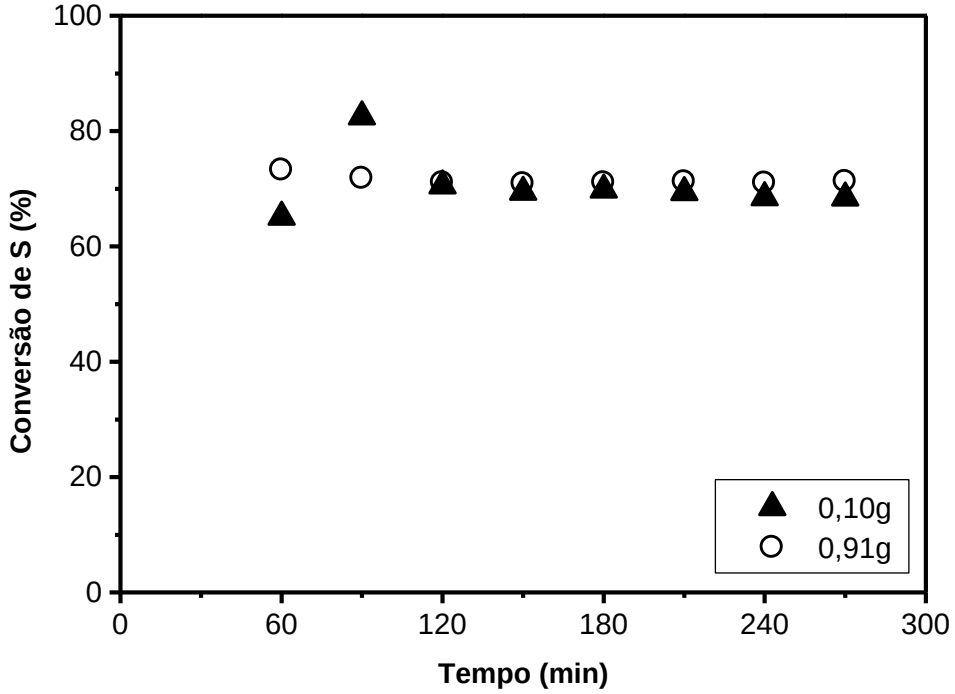


Figura 5.1 Efeitos difusionais extrapartícula (300 ºC, 31bar e 23 h^{-1})

Os resultados mostrados na Figura 5.1 indicam que no estado estacionário a conversão de S foi praticamente a mesma nos dois experimentos, sugerindo que os efeitos difusionais extrapartícula não foram limitantes nas condições empregadas.

Para se avaliar a existência de limitações difusionais intrapartícula, realizaram-se experimentos empregando-se distintas granulometrias de catalisador (48-60 mesh e 80-100 mesh Tyler), mantendo-se as mesmas condições experimentais para temperatura, razão H_2/carga, pressão e WHSV.

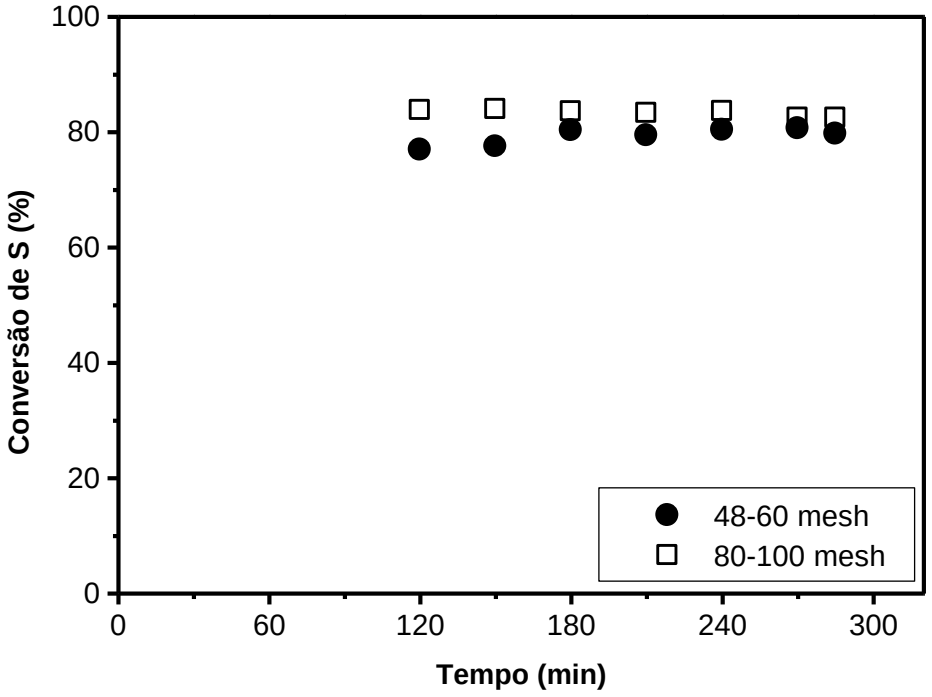


Figura 5.2 Efeitos difusionais intrapartícula (300 ºC, 31bar e 23 h^{-1})

Na Figura 5.2 verifica-se que as conversões de S foram bem similares para os dois tamanhos de partículas empregados. Admitiu-se, portanto, que o fator de efetividade para os dois experimentos foi próximo de 1,0 podendo-se considerar que as limitações difusionais intrapartícula foram desprezíveis.

Cabe ressaltar que os testes de reprodutibilidade realizados tanto para a HDS de DBT quanto para de 4,6-DMDBT apresentaram resultados bastante satisfatórios de conversão dos reagentes e das seletividades dos produtos formados, indicando uma maior confiabilidade nos resultados obtidos.

5.2 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um planejamento fatorial tipo 2^3 usando como variáveis a temperatura, pressão e velocidade espacial mássica (WHSV - *weight hourly space velocity*), com quatro réplicas do ponto central (CALADO E MONTGOMERY, 2003). As condições empregadas nas reações da HDS foram as seguintes: temperatura (230, 245 e 260 ºC), pressão de hidrogênio (30, 50 e 70 bar) e WHSV (4, 6 e 8h^{-1}), a relação H_2/carga de 400 NL/L. A variável resposta foi o rendimento dos produtos da HDS de DBT e 4,6-DMDBT.

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 estão resumidas as condições experimentais de temperatura, pressão de hidrogênio e WHSV, a conversão de reagente e os rendimentos dos seus respectivos produtos formados via rotas DDS e HID obtidos nas reações de hidrodessulfurização de DBT e de 4,6-DMDBT, respectivamente. Foram adicionados alguns pontos experimentais adicionais ao planejamento básico descrito no Capítulo 4 com a finalidade de ampliar a faixa de conversões para ambas as moléculas. Dessa forma, foram acrescentados testes a temperaturas mais baixas para o DBT e mais elevadas para o 4,6-DMDBT, em relação ao planejamento original.

Os resultados apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 foram obtidos após atingir o estado estacionário, em média, alcançado após 5 horas de reação. Foi verificada uma pequena desativação do catalisador, conforme indicam os valores de conversão e rendimento de produtos nos 4 testes realizados no ponto central (245ºC, 50 bar e 6h^{-1}) para ambas as moléculas sulfuradas. Esta pequena desativação pode ser conseqüência do próprio processo ou devido ao fato de que, para cada teste, foi necessário resfriar o reator, bloquear a unidade sob pressão e retomar os ensaios no dia seguinte. Testes com diferentes carregamentos do reator, na mesma condição operacional, apresentaram variações inferiores às observadas nos ensaios no ponto central. Os resultados do balanço de carbono foram superiores a 94% para todas as reações realizadas.

Tabela 5.1 Conversão e rendimento dos produtos da DDS e HID na HDS do DBT.

Teste	Temperatura	Pressão	WHSV	Conversão	Rendimento (%)	
	(ºC)	(bar)	(h^{-1})	DBT (%)	BF	CHB
12	200	31	8	7,0	4,5	2,1
13	200	71	4	16,6	7,9	9,0
5	215	31	8	31,8	23,1	8,3
4	230	31	8	58,3	43,7	14,6
8	230	31	4	79,5	55,5	24,0
10	230	71	8	54,7	31,1	23,4
3	230	71	4	85,2	43,0	42,3
2	245	51	6	94,3	53,7	40,3
7	245	51	6	93,5	55,0	38,4
11	245	51	6	91,9	54,6	37,3
14	245	51	6	88,9	52,9	35,9
17	260	31	12	91,1	69,0	21,9
16	260	31	10	94,8	68,6	26,2
15	260	31	8	97,0	68,2	28,9
9	260	31	4	99,7	55,2	44,5
18	260	51	8	97,7	54,3	43,1
6	260	71	8	99,2	41,7	57,6
1	260	71	4	99,7	17,9	81,9

Nota-se que na maioria das condições empregadas na reação de hidrodessulfurização do DBT (Tabela 5.1) o principal produto formado é o BF, indicando que a rota DDS é a principal, o que corrobora os dados da literatura (BATAILLE, 2000; KIM, 2005, RICHARD, 2007; LI et al., 2007). Entretanto, nas reações onde a pressão de hidrogênio foi de 70bar, a formação do CHB foi superior a do BF. Isso sugere que a maior concentração de H_2 no meio favorece a formação de CHB, já que este produto pode ser formado principalmente através da rota HID. Além disso, o aumento da pressão de hidrogênio pode estar favorecendo também a formação de CHB via reação em série a partir da hidrogenação do BF. Este comportamento pode ser observado ao compararmos a distribuição dos produtos (Figura 5.5) nas condições de 260ºC, $4h^{-1}$: quando se utiliza uma pressão de 30bar, ocorre a formação de 55,2% de BF e 44,5% de CHB. No entanto, ao aumentarmos a pressão para 70bar, ocorre uma diminuição do rendimento de BF (17,9%) e um consequente aumento na formação de CHB (81,9%). Para alguns pontos onde a conversão de DBT foi muito elevada há uma oscilação muito acentuada na

distribuição de produtos, provavelmente porque nestas condições a hidrogenação do BF contribua significativamente para a formação de CHB.

De acordo com EGOROVA E PRINS (2004), uma das razões pelo comportamento de reação em série, em especial nas reações realizadas com catalisadores de NiMo/γ-Al_2O_3, é devido estes catalisadores possuírem atividade de hidrogenação mais pronunciada que catalisadores CoMo/γ-Al_2O_3, de forma que o produto formado pela rota DDS pode ainda sofrer hidrogenação posterior.

Os resultados de conversão de 4,6-DMDBT, os rendimentos do 3,3-DMBF, MCHT e DMDCH obtidos através do planejamento experimental são apresentados na Tabela 5.2.

Observa-se que o rendimento do 3,3-DMBF foi baixo em todas as condições empregadas, enquanto os produtos da rota HID foram majoritários. Este resultado indica que o caminho preferencial da reação de hidrodessulfurização do 4,6-DMDBT ocorre através da rota de hidrogenação. Estes resultados confirmam a dificuldade de conversão desta molécula pela rota DDS, devido ao impedimento estérico dos grupamentos metilas posicionados nos carbonos 4 e 6 da molécula sulfurada, tornando difícil o acesso do átomo de enxofre ao sítio catalítico, através da adsorção-σ. Portanto, a molécula de 4,6-DMDBT passa a ser previamente hidrogenada para, posteriormente, sofrer a quebra da ligação C-S (BATAILLE et al., 2000; PRINS et al., 2006; RICHARD et al., 2007).

É importante salientar que, para a mesma condição operacional, a conversão da molécula de 4,6-DMDBT é sensivelmente menor que a de DBT, apesar da maior atividade hidrogenante do catalisador NiMo/γ-Al_2O_3. Este comportamento ficará mais claro na análise que se segue da influência dos parâmetros operacionais sobre a conversão destas moléculas.

Tabela 3.2 Conversão e rendimento dos produtos da DDS e da HID na HDS de 4,6-DMDBT.

Teste	Temperatura	Pressão	WHSV	Conversão	Rendimentos (%)		
	(ºC)	(bar)	(h^{-1})	DMBT (%)	DMBF	MCHT	DMDCH
5	200	71	4	5,2	0	2,8	2,3
4	230	31	8	8,2	1,0	7,2	0,0
8	230	31	4	18,5	0,9	10,6	6,9
10	230	71	8	19,0	0,5	11,0	7,1
3	230	71	4	30,3	1,0	17,7	11,5
2	245	51	6	35,8	1,4	20,8	13,7
7	245	51	6	32,5	1,4	18,9	12,3
11	245	51	6	30,1	1,4	17,4	11,3
14	245	51	6	27,9	1,4	16,0	10,4
17	260	31	12	22,9	3,0	16,5	3,4
16	260	31	10	32,2	3,7	21,7	6,8
15	260	31	8	32,5	2,8	18,1	11,6
9	260	31	4	58,7	4,7	32,7	21,3
18	260	51	8	41,4	2,7	28,0	10,7
6	260	71	8	54,3	2,0	31,9	20,6
1	260	71	4	78,2	2,2	47,8	31,2
12	275	71	4	94,0	2,8	54,9	35,9
13	275	31	4	79,7	8,6	43,0	28,0

5.3 EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA CONVERSÃO DO DBT E 4,6-DMDBT.

5.3.1 Efeitos da velocidade espacial mássica (WHSV)

A Figura 5.3 apresenta o comportamento da conversão dos reagentes em função da WHSV. As curvas indicadas neste gráfico, bem como nos demais do tópico 5.3, tem a simples função de indicar as tendências dos dados e auxiliar a interpretação dos mesmos.

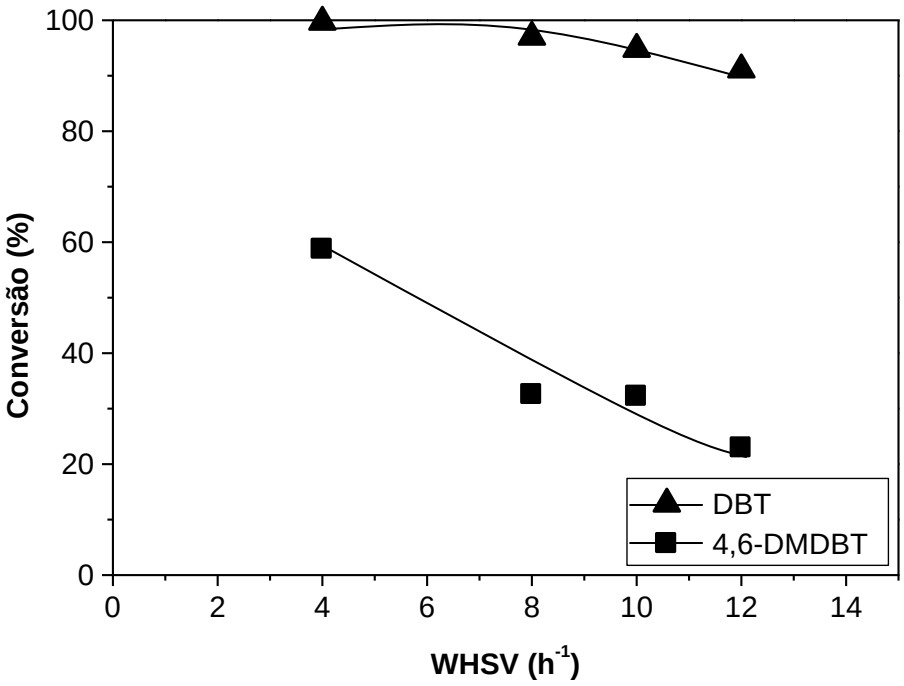


Figura 5.3 Efeitos da WHSV (h^{-1}) na conversão de DBT e 4,6-DMDBT (260ºC, 31 bar)

Como era esperado, observou-se que o aumento do WHSV resultou em uma diminuição da conversão dos reagentes. Para o 4,6-DMDBT, a conversão apresentada no teste com WHSV de 8 h^{-1} é claramente menor que a esperada pela tendência dos resultados e pode estar afetado de algum erro experimental ou desativação do catalisador.

Para estes dados, verificou-se que o modelo cinético de 1ª ordem em relação aos compostos sulfurados ajustou bem os dados experimentais, para uma condição fixa de pressão e temperatura, conforme está ilustrado na Figura 5.4.

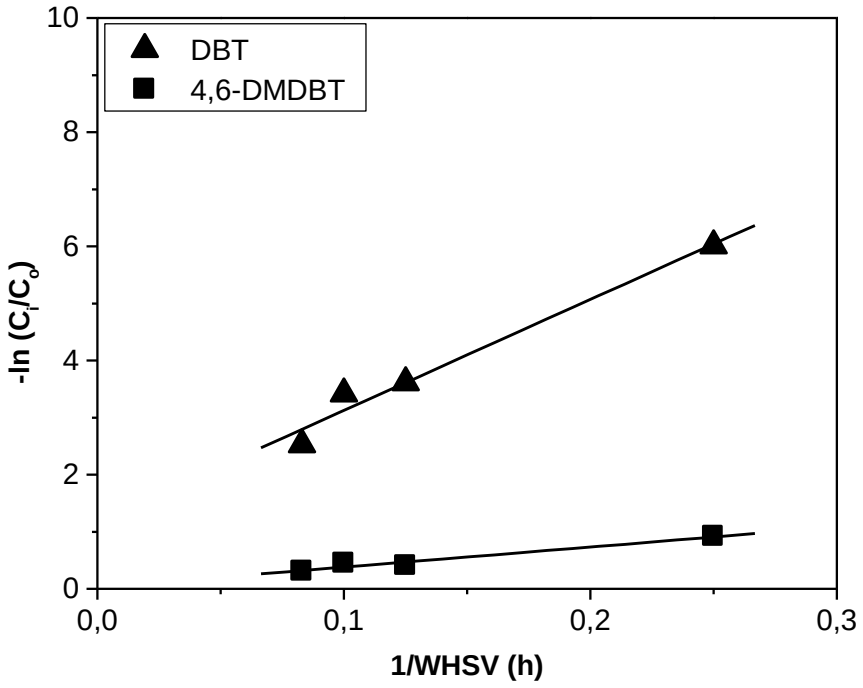


Figura 5.4 -ln (C_i/C_o) x 1/WHSV (260ºC, 31bar)

O gráfico de - ln(C_i/C_o) versus 1/WHSV (SHAH, 1979), onde C_i é a concentração de composto sulfurado no produto; C_o é a concentração do composto sulfurado na alimentação e WHSV a velocidade espacial mássica (h^{-1}) variada entre 4 e 12 h^{-1} apresentou uma boa linearidade entre os pontos obtidos experimentalmente, obtendo-se coeficientes de correlação maior do que 0,987 para os dois reagentes.

5.3.2 Efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT

A Figura 5.5 mostra os efeitos da temperatura na conversão das moléculas sulfuradas.

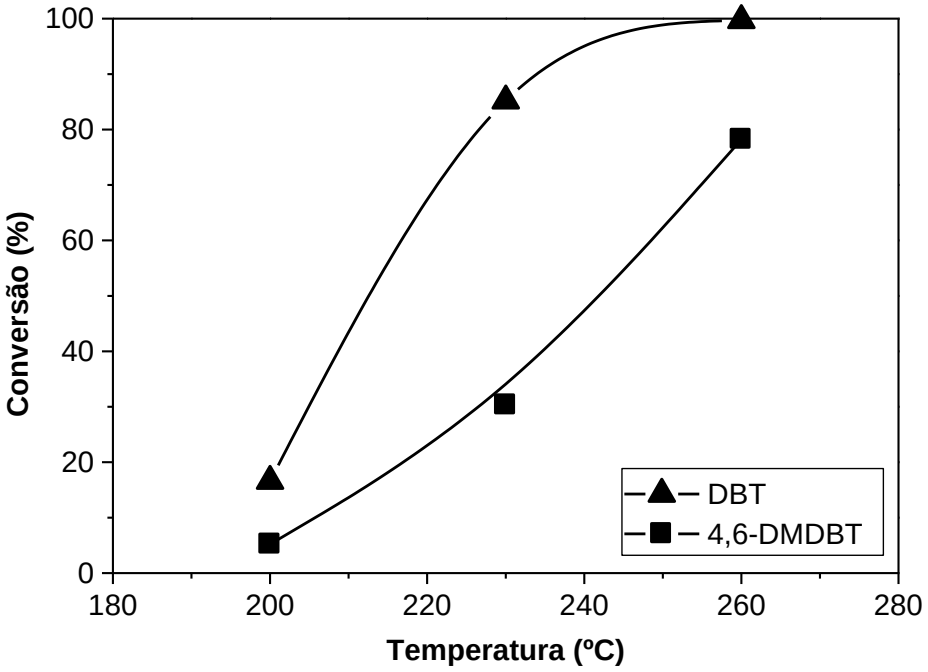


Figura 5.5 Efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT (71 bar, $4h^{-1}$)

A Figura 5.5 mostra que a reação de hidrodessulfurização da molécula de DBT foi mais influenciada pelas variações de temperatura do que o 4,6-DMDBT. Nota-se que o aumento da conversão de DBT foi mais acentuado, principalmente, de 200-230ºC, alcançando uma conversão acima de 80% nesta faixa de temperatura. Por outro lado, o 4,6-DMDBT não apresentou a mesma sensibilidade que o DBT nas condições iniciais, porém nas temperaturas acima de 230ºC obteve um progresso significativo na conversão, indicando que a reatividade deste composto tende a ser mais efetiva em temperaturas mais elevadas. Esse resultado comprova que o 4,6-DMDBT é o composto mais refratário a HDS nas condições empregadas.

5.3.3 Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT e 4,6-DMDBT

A Figura 5.6 mostra o comportamento da conversão de ambas as moléculas sulfuradas em função da pressão de hidrogênio.

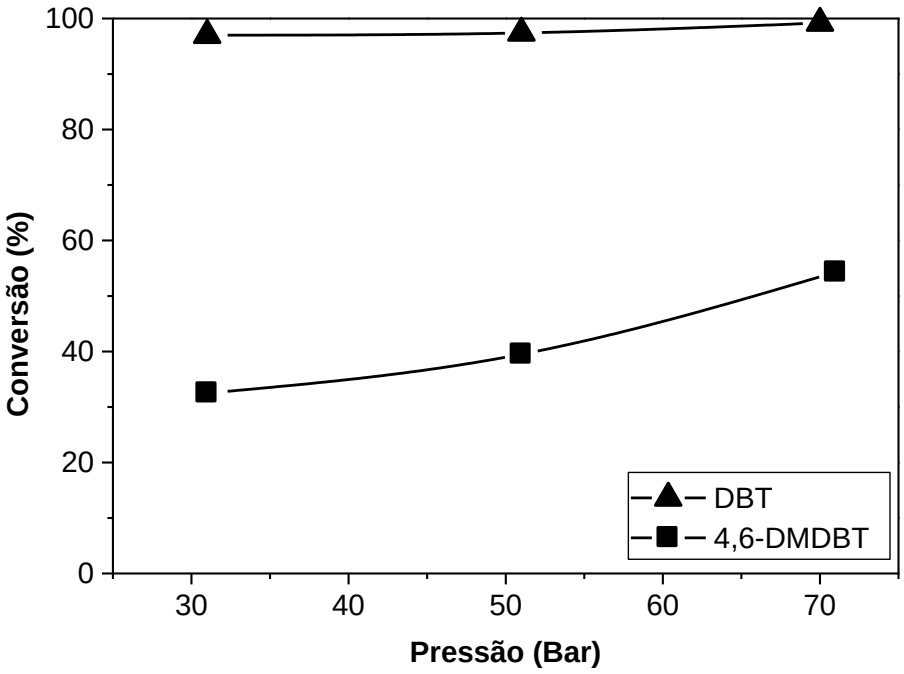


Figura 5.6 Efeitos da pressão de H_2 na conversão de DBT e 4,6-DMDBT (260ºC, $8h^{-1}$)

Como esperado, a pressão de hidrogênio se mostrou mais importante na reação de HDS do 4,6-DMDBT em comparação com o DBT. Observa-se que, no caso do DBT, a conversão foi praticamente constante na faixa de pressão de hidrogênio empregada, indicando a pequena influência da pressão de hidrogênio nesta reação. Para o 4,6-DMDBT houve um aumento significativo da conversão ao elevar-se a pressão de hidrogênio de 30 para 70bar. Este resultado sugere que, pelo fato da rota HID ser preferencial na HDS de 4,6-DMDBT, esta reação depende fortemente da concentração de hidrogênio presente no meio. Isso explica o porquê da HDS de DBT não ter sido muito influenciada pela pressão de hidrogênio, já que esta reação ocorre preferencialmente via a rota DDS.

5.4 DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

A Figura 5.7 apresenta a distribuição dos produtos em função da conversão de DBT.

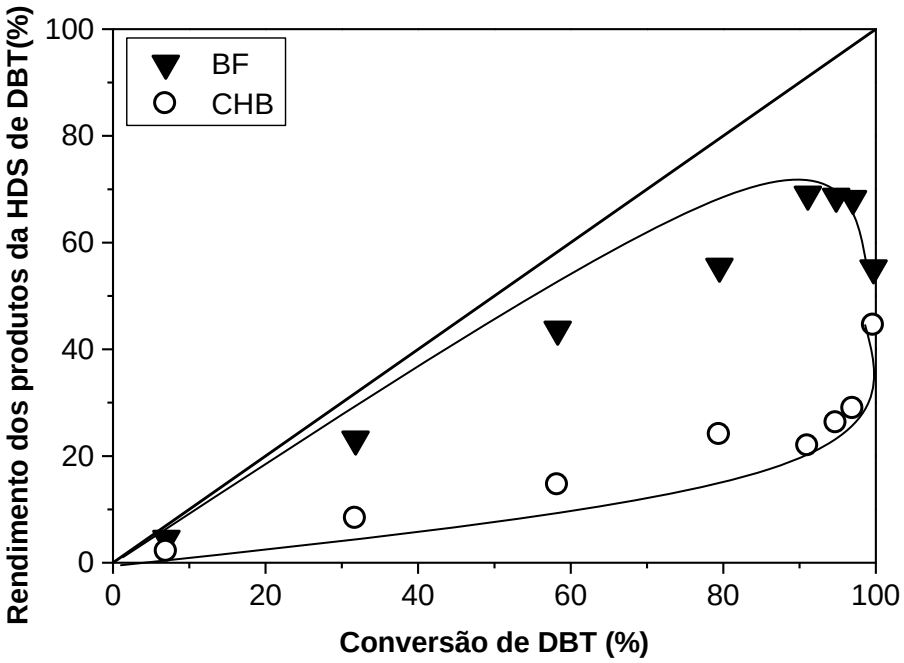


Figura 5.7 Distribuição dos produtos formados na HDS de DBT (P = 31 bar)

A distribuição de produtos de reação para o DBT indica que tanto o BF como o CHB, foram os produtos primários de reação. O rendimento de BF foi superior ao CHB, indicando que a rota DDS prevaleceu na HDS de DBT. Para conversões bastante elevadas (acima de 90%) o rendimento de BF diminuiu gradativamente, aumentando proporcionalmente o rendimento de CHB. Esse comportamento foi explicado por alguns autores (SINGHAL et al., 1981b; NAGAI et al., 1986) através da hidrogenação de BF formando CHB via reação em série.

A Figura 5.8 apresenta a distribuição dos produtos formados na HDS de 4,6-DMDBT em função da conversão.

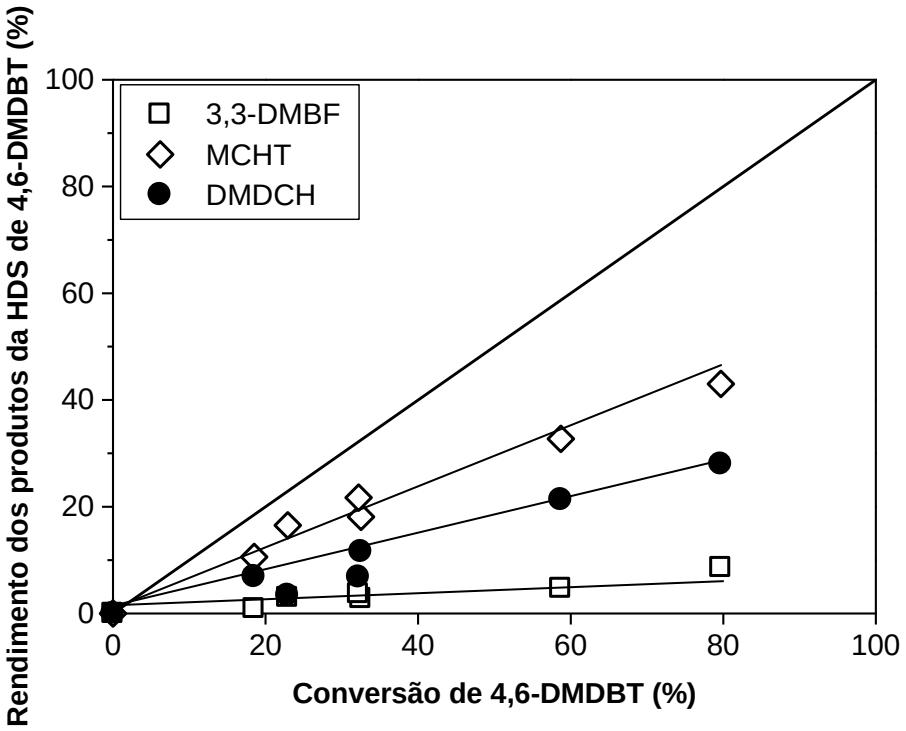


Figura 5.8 Distribuição dos produtos formados na HDS de 4,6-DMDBT (P = 31 bar)

O produto principal obtido foi o MCHT corroborando com a literatura (RABARIHOELA-RAKOTOVAO et al., 2006, GRANADOS-AGUILAR et al., 2008; KIM et al., 2005; KAGAMI et al., 2005), seguido do DMDCH. A formação de 3,3-DMBF foi menos importante que os demais produtos, indicando que a DDS não é a via principal nesta reação (BATAILLE et al., 2000; PRINS et al., 2006).

Enquanto o DBT apresentou evidências de transformação do BF em CHB para conversões elevadas, a análise da distribuição dos produtos da HDS de 4,6-DMDBT não sugere tal comportamento (Fig. 5.8), ao menos até conversões da ordem de 80%.

A Figura 5.9 ilustra os rendimentos dos produtos da rota DDS, em função da conversão de cada reagente sulfurado.

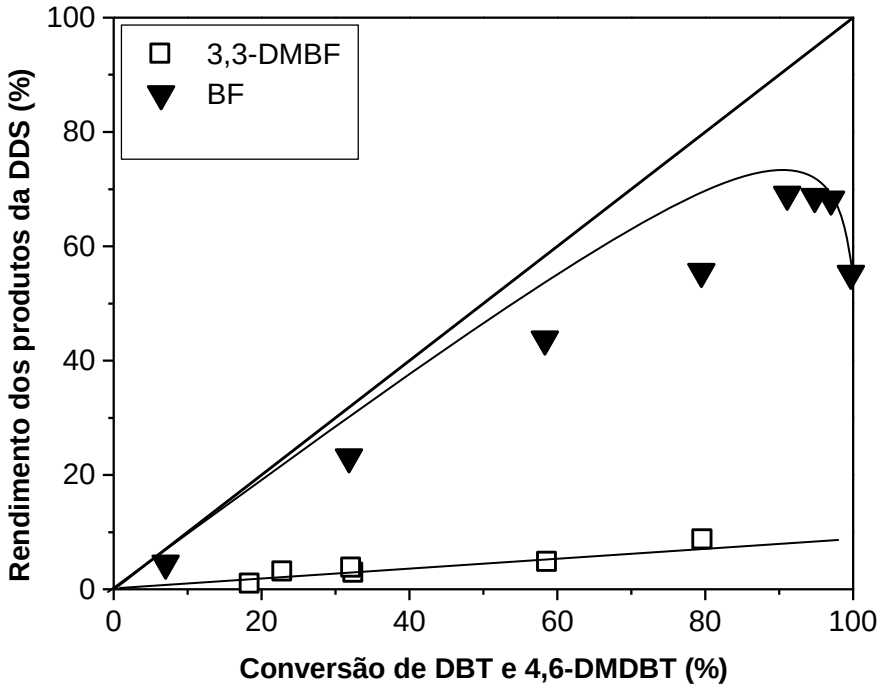


Figura 5.9 Rendimentos dos produtos formados na rota DDS de DBT e 4,6-DMDBT (P=31bar)

Na figura acima é possível perceber os distintos comportamentos reacionais dos produtos da DDS, onde o BF é produto majoritário da HDS de DBT. Observa-se com maior nitidez o efeito da reação em série através da diminuição do rendimento de BF em conversões mais elevadas.

Como visto anteriormente, o produto da DDS da reação de hidrodessulfurização do 4,6-DMDBT é formado em baixas quantidades, mostrando que essa rota não é a preferencial. Mesmo em pequenas proporções, a formação do 3,3-DMDBT cresceu continuamente ao longo de toda a faixa de conversão indicando um comportamento reacional em paralelo.

5.5 MODELAGEM CINÉTICA

5.5.1 Modelos para a conversão total de DBT e 4,6-DMDBT

Nesta etapa buscou-se desenvolver um modelo cinético simples capaz de representar adequadamente os resultados experimentais obtidos e permitir avaliar o efeito das principais variáveis operacionais na conversão global do composto sulfurado. Assim, foi utilizado um modelo tipo lei de potência com primeira ordem para o composto sulfurado e ordem variável para a pressão parcial de hidrogênio. A escolha de primeira ordem em relação à concentração de DBT e de 4,6-DMDBT é respaldada no comportamento mostrado na Figura 5.2. Para a ordem de reação em relação ao hidrogênio, foi necessário introduzir uma ordem fracionária para se conseguir um ajuste adequado dos dados experimentais. Assim, foi utilizada a forma integrada do balanço material para um reator de fluxo empistonado, descrita pela equação 4.6, reproduzida abaixo.

$$X_A(\%) = 100\left[1 - \exp\left(\frac{-K_o \exp\left(\frac{-E_{ap}}{RT}\right)(P_{H_2})^{\beta}}{WHSV}\right)\right] \qquad \text{Eq. 4.6}$$

Na Tabela 5.3 são apresentados os parâmetros cinéticos estimados para a HDS do DBT e do 4,6-DMDBT, com os respectivos erros, empregando-se o programa Statistica 7.0.

Tabela 5.3 - Parâmetros cinéticos para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT

Parâmetros cinéticos	DBT		4,6-DMDBT	
	Valores	Erro	Valores	Erro
$\ln K_o$ ($L.g^{-1}.h^{-1}.bar^{-\beta}$)	32	1	23,0	0,9
E_{ap} (kJ/mol)	125	5	107	4
β	0,0	0,1	0,7	0,1

O coeficiente de correlação para ambos os ajustes foi acima de 0,995. Os valores de $\ln K_o$ e de E_{ap} são da mesma ordem de grandeza para os dois reagentes e estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura. (STEINER E BLEKKAN, 2002; KIM et al., 2005; SONG et al., 2006; VARGA et al., 2007). A energia de ativação aparente para a HDS do 4,6-DMDBT foi ligeiramente menor do que o obtido para o DBT. KIM et at. (2005) reporta valores de energia de ativação para o DBT (110kJ/mol), maiores que o 4,6-DMDBT (73kJ/mol). Da mesma maneira, KALLINIKOS e col. (2009) apresentaram valores de E_{ap} iguais a 129kJ/mol e 89kJ/mol, para DBT e 4,6-DMDBT, respectivamente.

O valor de β obtido para o DBT não apresenta relevância estatística, pois o erro foi maior que o valor. Este resultado sugere que a pressão de hidrogênio não influencia de forma significativa a reação de HDS do DBT. Diferentemente do quadro do DBT, o valor obtido de β para a 4,6-DMDBT indica que a pressão de hidrogênio influencia de maneira significativa a conversão deste composto, corroborando com a literatura (BATAILLE et al., 2000; KIM et al., 2005; PRINS et al., 2006), que afirma a rota HID como sendo mais sensível à pressão de H_2 do que a rota de DDS na HDS de 4,6-DMDBT. Isso explica o porquê da HDS do DBT ser menos influenciada pela pressão de H_2 uma vez que, neste caso, a rota principal é a DDS.

Estes resultados indicam claramente que, para a produção de óleo diesel com teores muito baixos de enxofre, o uso de pressões mais elevadas e catalisadores com maior função de hidrogenação são necessários tendo em vista a maior dificuldade de conversão dos compostos tipo DBT di-substituídos.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam o ajuste do modelo reacional utilizado no estudo cinético da conversão total de DBT e 4,6-DMDBT, respectivamente.

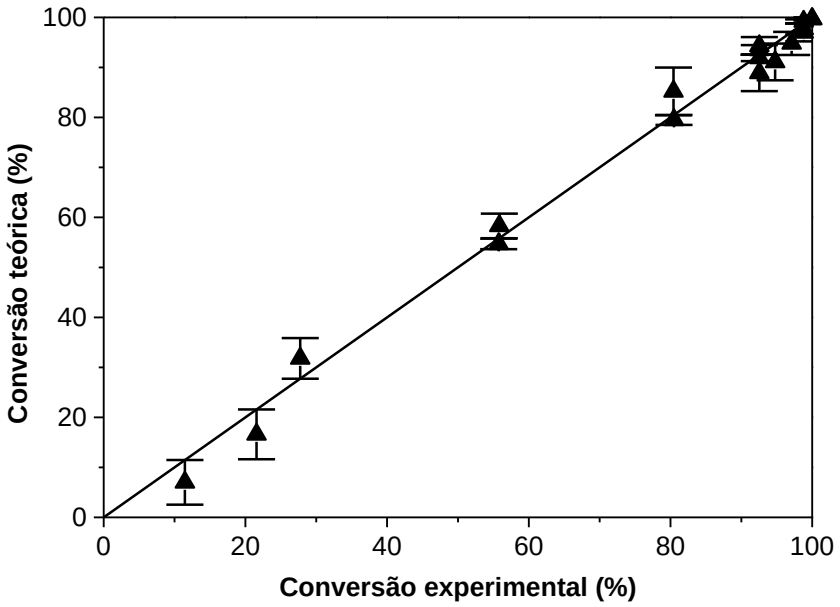


Figura 5.10 Ajuste do modelo cinético da conversão total de DBT

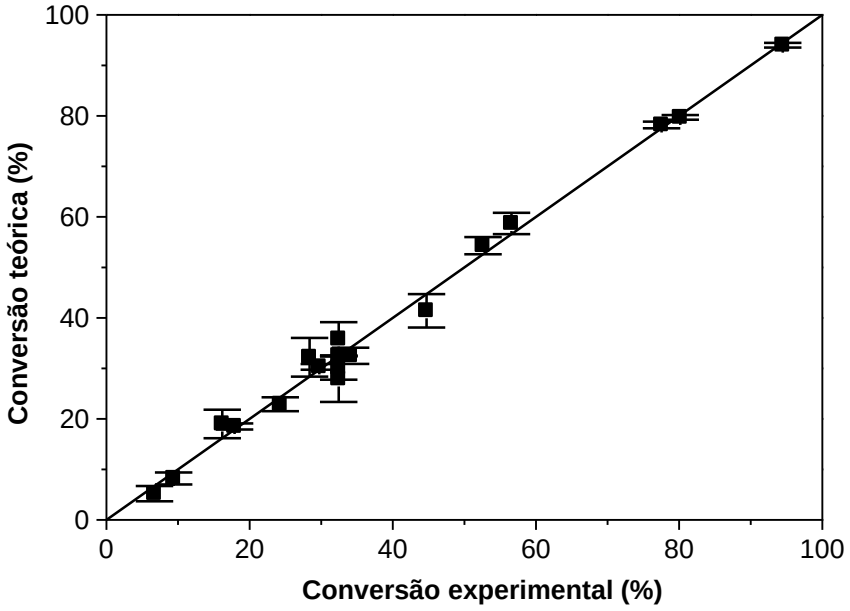


Figura 5.11 Ajuste do modelo cinético da conversão total de 4,6-DMDBT

5.5.2 Modelos para taxa das reações DDS e HID da HDS de DBT e 4,6-DMDBT

Para determinar os modelos das taxas reacionais das rotas DDS e HID na HDS de DBT, para os valores das constantes de reação e das energias de ativação aparentes, considerou-se a ocorrência de reação série-paralela, conforme esquematizada na Figura 5.12. Este esquema foi escolhido em função daqueles já apresentados na literatura e discutidos no Capítulo 2. Além disso, como se verá adiante, os ensaios de inibição por compostos nitrogenados sugerem que nas condições utilizadas neste trabalho o BF pode ser hidrogenado a CHB. Finalmente, comparado outras alternativas, como por exemplo, um esquema somente de duas reações em paralelo, o esquema proposto na Figura 5.12 proporcionou melhor ajuste dos dados experimentais.

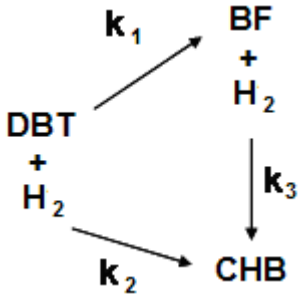


Figura 5.12 Esquema reacional série-paralelo para HDS de DBT (adaptado de SINGHAL et al., 1981a)

A partir das considerações anteriores obtêm-se as equações de taxa de reação apresentadas abaixo para cada um dos compostos:

$$(-r_{DBT}) = k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}$$

$$r_{BF} = k_1 C_{DBT} - k_3 C_{BF} C_{H_2}$$

$$r_{CHB} = k_2 C_{DBT} C_{H_2} + k_3 C_{BF} C_{H_2}$$

onde C_{DBT} é a concentração de DBT em mol/L, C_{BF} é a concentração de BF em mol/L, C_{H2} é a concentração de hidrogênio na fase líquida em mol/L, k_i – constante de reação dos compostos.

O comportamento cinético da HDS de DBT foi simulado com base nas equações diferenciais de balanço. Os resultados de concentração dos reagentes e produtos para cada condição empregada na HDS do DBT estão apresentados na Tabela 5.4. As concentrações foram usadas para obtenção das constantes de reação de cada reação apresentada anteriormente. As reações foram consideradas de primeira ordem em relação às concentrações dos reagentes, produtos e do hidrogênio, presentes em fase líquida. Cabe salientar neste ponto que, ao se utilizar a concentração de hidrogênio dissolvido no líquido no modelo cinético, dois efeitos estão sendo considerados: a) o aumento da pressão parcial de hidrogênio na fase vapor aumenta, como esperado, a concentração de hidrogênio dissolvido; b) para uma mesma pressão parcial, o aumento da temperatura aumenta a concentração de hidrogênio dissolvido no hidrocarboneto, uma vez que este gás apresenta um comportamento anômalo em relação a outros gases, como pode ser constatado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Dados experimentais utilizados na modelagem cinética de DBT.

Teste	T	P	1/WHSV	Ci_{H2}	C_{DBT} [(a)]	C_{BF}	C_{CHB}
	(ºC)	(bar)	(h)	(mol/L)	(mol/L)	(mol/L)	(mol/L)
1	260	71	0,250	0,447	0,0001	0,004	0,020
2	245	51	0,167	0,305	0,0014	0,013	0,010
3	230	71	0,250	0,400	0,0036	0,011	0,010
4	245	31	0,125	0,176	0,0103	0,011	0,004
5	215	31	0,125	0,167	0,0170	0,006	0,002
6	260	71	0,125	0,447	0,0002	0,010	0,014
7	230	51	0,167	0,305	0,0016	0,014	0,010
8	245	31	0,250	0,176	0,0050	0,014	0,006
9	260	31	0,250	0,194	0,0001	0,014	0,011
10	245	71	0,125	0,400	0,0113	0,008	0,006
11	230	51	0,167	0,305	0,0020	0,013	0,009
12	200	31	0,125	0,159	0,0231	0,001	0,001
13	200	71	0,250	0,358	0,0206	0,002	0,002
14	230	51	0,167	0,305	0,0027	0,013	0,009
15	260	31	0,125	0,194	0,0008	0,017	0,007
16	260	31	0,100	0,194	0,0012	0,017	0,006
17	260	31	0,083	0,194	0,0025	0,019	0,006
18	260	51	0,125	0,305	0,0007	0,013	0,011

a – concentração inicial de DBT = 0,0247 mol/L

No comportamento cinético da HDS de 4,6-DMDBT, considerou-se a formação dos produtos em paralelo, representado pela Figura 5.13.

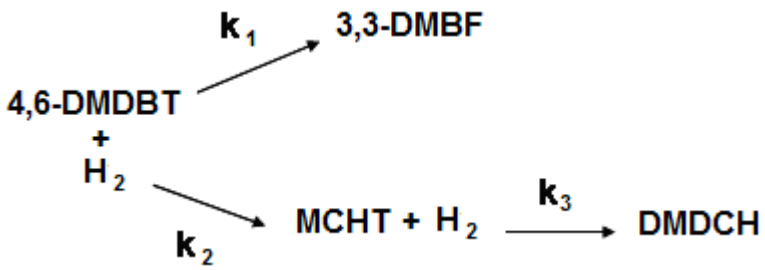


Figura 5.13 Esquema reacional em paralelo para HDS de 4,6-DMDBT

As equações das taxas de reação a seguir descrevem os modelos cinéticos adotados:

$$(-r_{4,6-DMDBT}) = k_1 C_{4,6-DMDBT} + k_2 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}$$

$$r_{3,3-DMBF} = k_1 C_{4,6-DMDBT}$$

$$r_{MCHT} = k_2 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} - k_3 C_{MCHT} C_{H_2}$$

$$r_{DMDCH} = k_3 C_{MCHT} C_{H_2}$$

O modelo que considera a hidrogenação do 3,3-DMBF foi também testado, de forma similar ao observado na modelagem dos dados de HDS do DBT. Entretanto, a qualidade do ajuste foi inferior levando a valores pouco significativos das constantes desta etapa. Isto se deve, provavelmente, à baixa concentração deste produto ao longo de toda a faixa de conversões de 4,6-DMDBT.

Para os cálculos das taxas de reação de cada etapa ocorrida na HDS de DBT e 4,6-DMDBT, foram consideradas as mesmas equações para o balanço molar apresentadas no capítulo 4. Os parâmetros a serem estimados são, portanto, os fatores de freqüência (k_o) e a energia aparente de ativação (E_{ap}) para cada etapa de reação.

Os dados experimentais de concentração dos reagentes e produtos para cada condição empregada na HDS do 4,6-DMDBT estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Dados experimentais utilizados na modelagem cinética de 4,6-DMDBT.

Teste	T	P	1/WHSV	C_{iH2}	C_{DMDBT}[(a)]	C_{DMBF}	C_{MCHT}	C_{DMDCH}
	(ºC)	(bar)	(h)	(mol/L)	(mol/L)	(mol/L)	(mol/L)	(mol/L)
1	260	71	0,250	0,447	0,004	0,00047	0,0105	0,0069
2	245	51	0,167	0,305	0,014	0,00031	0,0046	0,0030
3	230	71	0,250	0,400	0,015	0,00021	0,0039	0,0025
4	230	31	0,125	0,176	0,020	0,00021	0,0016	0,0000
5	200	71	0,250	0,358	0,021	0,00000	0,0006	0,0005
6	260	71	0,125	0,447	0,010	0,00043	0,0070	0,0045
7	245	51	0,167	0,305	0,015	0,00031	0,0042	0,0027
8	230	31	0,250	0,176	0,018	0,00020	0,0023	0,0015
9	260	31	0,250	0,194	0,009	0,00104	0,0072	0,0047
10	230	71	0,125	0,400	0,018	0,00010	0,0024	0,0016
11	245	51	0,167	0,305	0,015	0,00031	0,0038	0,0025
12	275	71	0,250	0,476	0,001	0,00062	0,0121	0,0079
13	275	31	0,250	0,205	0,004	0,00189	0,0095	0,0062
14	245	51	0,167	0,305	0,016	0,00031	0,0035	0,0023
15	260	31	0,125	0,194	0,015	0,00061	0,0040	0,0025
16	260	31	0,100	0,194	0,014	0,00074	0,0045	0,0014
17	260	31	0,083	0,194	0,016	0,00063	0,0034	0,0007
18	260	51	0,125	0,305	0,012	0,00055	0,0057	0,0022

a – Concentração inicial de 4,6-DMDBT = 0,022 mol/L

A Tabela 5.6 apresenta os valores do fator de freqüência das constantes cinéticas referentes às rotas relativas à DDS e HID da reação de hidrodessulfurização de DBT e 4,6-DMDBT. Durante o processo de estimativa de parâmetros, constatou-se que alguns pontos experimentais apresentavam alguma inconsistência em relação ao modelo e foram removidos para um melhor ajuste do modelo. Assim, para a conversão do DBT, foram removidos os pontos experimentais 1, 9 e 17. Para o 4,6-DMDBT, foram removidos os pontos experimentais 1 e 12.

Tabela 5.6 Valores dos fatores de frequência (k_o) obtidos na HDS de DBT e 4,6-DMDBT [(a)].

DBT			4,6-DMDBT		
	Valor	Erro		Valor	Erro
ln $k_{1,o}$	34	3	ln $k_{1,o}$	22	16
ln $k_{2,o}$	28	7	ln $k_{2,o}$	27	2
ln $k_{3,o}$	14	6	ln $k_{3,o}$	8	n.d.

Unidades de $k_{1,o}$: L/g.h; Unidades de $k_{2,o}$ e $k_{3,o}$: (L^2/mol.g.h).

Excetuando-se a estimativa para $k_{1,o}$ para o 4,6-DMDBT, os erros encontrados são bastante aceitáveis para os fatores de freqüência das constantes cinéticas. O maior valor de erro obtido no ln $k_{1,o}$ pode ser atribuído pelo fato do 3,3-DMBF ter sido formado em quantidades muito baixas, dificultando alcançar resultados mais precisos. A comparação direta destes valores para a HDS dos dois reagentes não é conveniente devido à presença de correlação estatística entre as estimativas de k_o e E_{ap}. Assim, se fará posteriormente a comparação das constantes cinéticas a diferentes temperaturas para estas etapas. Na Tabela 5.7 são apresentados os valores de energias de ativação aparentes.

Tabela 5.7 Valores das energias de ativação aparente (**E_{ap}**) obtidas na HDS de DBT e 4,6-DMDBT.

DBT			4,6-DMDBT		
	Valor	Erro		Valor	Erro
E_{ap1} (kJ/mol)	135	7	E_{ap1} (kJ/mol)	103	38
E_{ap2} (kJ/mol)	111	16	E_{ap2} (kJ/mol)	108	4
E_{ap3} (kJ/mol)	51	15	E_{ap3} (kJ/mol)	26,0	0,5

Comparando-se os valores de E_{ap} apresentados acima, vê-se que as etapas iniciais de conversão de ambos os reagentes (etapas 1 e 2), de acordo com as Figuras 5.12 e 5.13) apresentam valores da mesma ordem de grandeza e bastante próximos aos calculados anteriormente (item 5.5.1). Os valores de E_{ap1} e E_{ap2}

encontrados na Tabela 5.7 corroboram com os dados obtidos por CHEN e col. (2004) que encontraram valores de na faixa de 99 a 144kJ/mol para E_{ap1} e de 83 a 120kJ/mol para E_{ap2}, para diversos alquil-substitudos de dibenzotiofeno.

As Figuras 5.14 e 5.15 ilustram o ajuste obtido para as concentrações de reagente e produtos, em função dos valores obtidos experimentalmente. Verifica-se que, de uma maneira geral, que os ajustes foram bons tanto para o HDS do DBT como do 4,6-DMDBT, permitindo uma boa estimativa do comportamento destas reações em função das variáveis operacionais.

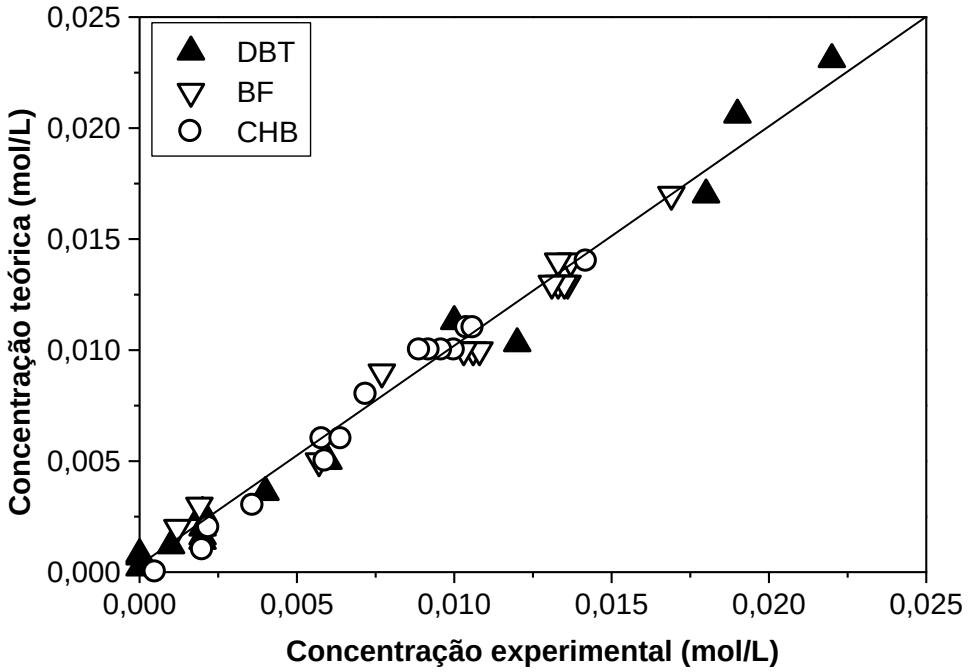


Figura 5.14 Concentração experimental x teórica da HDS DBT

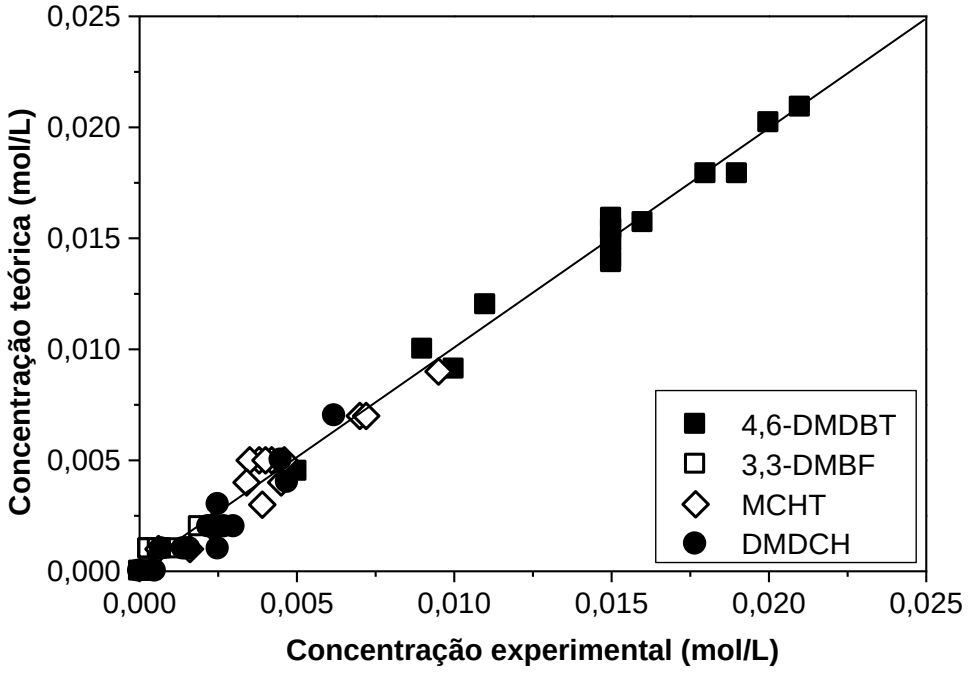


Figura 5.15 Concentração experimental x teórica da HDS 4,6-DMDBT

Na Tabela 5.8 comparam-se os valores das constantes cinéticas a 260ºC calculados com base nos valores de fator de freqüência e energia de ativação apresentados anteriormente. Analisando-se inicialmente a conversão do DBT, constata-se que os valores de k para as rotas DDS e HID, respectivamente, formação de BF e CHB diretamente da molécula sulfurada, são da mesma magnitude, embora a constante para a rota DDS seja cerca de 30% mais elevada. Isto explica porque, com catalisador NiMo/γ-Al_2O_3 , apesar de prevalecer a formação de BF, importantes quantidades de CHB são formados diretamente por hidrogenação prévia de um ciclo aromático do DBT. A constante cinética para hidrogenação de BF a CHB (k_2) é cerca de metade do valor encontrado para a rota HID, o que pode estar associado ao fato de que a hidrogenação de um ciclo aromático isolado, como no BF, seria mais difícil do que a saturação de um ciclo aromático conjugado, como encontrado na molécula de DBT.

Para a conversão do 4,6-DMDBT, a constante cinética da rota DDS é significativamente menor que a da rota HID, como observado por outros autores (KIM et al., 2005; PRINS et al., 2006), traduzindo claramente a dificuldade de se proceder à dessulfurização direta desta molécula devido ao impedimento estérico das metilas próximas ao átomo de enxofre. O valor da constante k_3 correspondente à saturação do ciclo aromático do MCHT foi ligeiramente superior ao encontrado para a constante k_2 de hidrogenação do ciclo aromático do 4,6-DMDBT, um comportamento oposto ao observado para a molécula de DBT.

Tabela 5.8 Valores das constantes cinéticas a 260ºC para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT

Constante Cinética	DBT		4,6-DMDBT	
k_1	DDS	32	DDS	0,35
k_2	HID	22	HID	14
k_3		13		17

Unidades de $k_{1,o}$: L/g.h; Unidades de $k_{2,o}$ e $k_{3,o}$: (L^2/mol.g.h).

A comparação do comportamento dos dois compostos sulfurados mostra claramente que, em ambas as rotas, a atividade do catalisador NiMo/γ-Al_2O_3 é inferior para a HDS do 4,6-DMDBT, sendo esta diferença, no entanto, muito mais pronunciada para a rota DDS.

5.6 EFEITOS DE INIBIÇÃO POR NITROGENADO

5.6.1 Efeitos de inibição na conversão dos reagentes e distribuição dos produtos formados na HDS de DBT e 4,6-DMDBT

A Tabela 5.9 apresenta as condições usadas em cada experimento, a conversão e os rendimentos dos produtos para a reação de HDS de DBT.

Tabela 5.9 Efeitos da quinolina na HDS de DBT.

Conc. N (mg/kg)	Temp. (ºC)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	Conv. DBT (%)	Rend. Bifenil (%)	Rend. CHB(%)
0 $_{inicial}$	260	31	8	97,0	68,2	28,9
20				98,3	84,7	13,5
150				89,9	89,7	0,4
150		71		84,3	83,1	1,2
300		31		87,2	86,9	0,0
0 $_{final}$				95,5	83,5	12,1

Os resultados indicam que a presença de quinolina não modificou significativamente a conversão de DBT, mas alterou muito a distribuição de produtos de reação. A adição de 20 mg/kg de N como quinolina não afeta a conversão de DBT, mas diminui a formação de CHB e aumenta o rendimento de BF. Considerando-se que as condições experimentais são mantidas constantes, este resultado é uma clara evidência de que o composto nitrogenado se adsorve seletivamente sobre os sítios de hidrogenação, afetando tanto a rota HID como diminuindo a taxa de hidrogenação do BF formado pela rota DDS. Esta parece ser a principal razão para o aumento do rendimento de BF neste caso. Como a rota DDS é pouco afetada pela inibição do composto nitrogenado, neste caso, torna-se necessária a presença de teores mais elevados de quinolina no meio reacional para que a HDS de DBT sofra um maior efeito de inibição. O aumento da pressão de reação afeta muito pouco o comportamento do catalisador. A remoção completa do composto nitrogenado da carga leva a uma recuperação da atividade global de HDS

do DBT sem, entretanto, restabelecer a seletividade aos níveis iniciais, ou seja, os sítios de hidrogenação ainda retém fortemente adsorvida a quinolina, ao menos durante a duração dos testes (cerca de 8 h).

A Tabela 5.10 apresenta os resultados obtidos dos efeitos da quinolina na reação de HDS de 4,6-DMDBT e seus respectivos produtos formados.

Tabela 5.10 Efeitos da quinolina na HDS de 4,6-DMDBT.

Conc. N (mg/kg)	Temp. (ºC)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	Conv. (%) 4,6-DMDBT	Rend. (%) 3,3-DMBF	Rend. (%) MCHT	Rend. (%) DMDCH
0 inicial	260	31	8	32,5	2,8	18,1	11,6
20				22,3	2,1	11,6	7,6
150		71		2,1	0,5	0,7	0,9
		31		2,5	0,5	1,2	0,8
	275	31	4	7,9	2,7	3,1	2,1
		71		7,8	2,1	3,0	2,4
80	260	31	8	2,3	0,4	1,2	0,8
0 final				12,5	1,6	6,6	4,3

Em função dos resultados de inibição obtidos com o DBT e do esquema reacional do 4,6-DMDBT para o qual a rota HID é a mais importante, os resultados da Tabela 5.10 são, de certa forma, esperados, ou seja, a presença de quinolina, mesmo em baixas concentrações causa um decréscimo sensível na atividade global de dessulfurização do 4,6-DMDBT por inibir fortemente a atividade de hidrogenação do catalisador. A rota DDS quase não sofreu alterações ao serem empregadas baixas concentrações (20 mg/kg) de nitrogênio. No entanto, em concentrações um pouco mais elevadas (80mg/kg de N), houve também uma redução na formação do 3,3-DMBF. Em presença de 150 mg/kg de N, a elevação da temperatura de reação em 15ºC não recuperou sensivelmente a atividade

É conhecido que o aumento da pressão favorece a conversão de compostos nitrogenados como a quinolina, uma vez que as etapas iniciais envolvem a hidrogenação de estruturas aromáticas desta molécula. Dessa forma, esperava-se que o aumento da pressão favorecesse a conversão desta molécula e diminuísse

seu efeito de inibição sobre a conversão dos compostos sulfurados. No entanto, este efeito não foi observado. É possível que, em função da temperatura relativamente baixa utilizada nos ensaios de HDS do DBT e 4,6-DMDBT, a quinolina ou seus intermediários ainda contendo nitrogênio em sua estrutura permaneçam fortemente adsorvidos no catalisador, não liberando os sítios de hidrogenação. Como observado para o DBT, a retirada da quinolina da carga de reação do 4,6-DMDBT leva a uma recuperação da atividade, porém pequena (cerca de um terço) em relação à atividade inicial.

Em relação à reação de HDN de quinolina, verificou-se que a quinolina foi totalmente converdida formando, em grande parte, intermediários hidrogenados contendo nitrogênio. O produto majoritário obtido na reação de HDN foi o THQ-1, seguido da DHQ. Apenas uma pequena parcela de compostos livres de nitrogênio, como o propilbenzeno e o propilciclohexano, foram observados nas faixas de condições empregadas.

5.6.2 Cálculo do fator de inibição (ϕ)

Com base no modelo de L-H, adotado por LAREDO e col., (2001) , onde a taxa global da reação de HDS é representada por:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}.K_{DBT}.C_{DBT}}{1 + K_{DBT}.C_{DBT} + K_{H_2S}.C_{H_2S}} . \frac{K_H.C_H}{1 + K_H.C_H} \qquad \text{Eq. 5.1}$$

Considerando as premissas: (1) a HDS de DBT e 4,6-DMDBT apresentam comportamento de primeira ordem em relação aos compostos sulfurados, (2) a concentração de H_2S (produto resultante da própria reação de HDS) está presente em quantidades desprezíveis, (3) que K_HC_H>>1 e (4) $K_{DBT}C_{DBT}$ é próximo de zero, pode-se adotar as expressões da taxa de reação global:

$$r_{HDS} = k_A.C_A \qquad \text{Eq. 5.2}$$

$$r_{HDS} = k'_A.C_A \qquad \text{Eq. 5.3}$$

onde, k_A - constante da taxa de reação de pseudo-primeira ordem da HDS de DBT ou 4,6-DMDBT, sem influência da quinolina; k'_A - constante da taxa de reação de pseudo-primeira ordem da HDS de DBT ou 4,6-DMDBT, inibida pela presença de quinolina no meio e C_A – é a concentração de DBT e 4,6-DMDBT.

O fator de inibição representado por ϕ (LAREDO et al., 2001; LAREDO et al., 2004) foi calculado para representar o grau de inibição de quinolina na HDS de DBT e 4,6-DMDBT (Tabela 5.11):

$$\phi = \frac{(k_{DBT} - k'_{DBT})}{k_{DBT}} \qquad \text{Eq.5.4}$$

A Tabela 5.11 apresenta os valores de conversão de DBT, das constantes da taxa de reação e do fator de inibição obtidos nas reações de HDS, com e sem influência do composto nitrogenado.

Tabela 5.11Determinação das constantes de reação e fator de inibição na HDS de DBT.

Conc. N (mg/kg)	Conversão X_{DBT}	k_{DBT} (h^{-1})	Quinolina (mmol/L)	Fator inibição (ϕ)
0	0,97	28	0	0
20	0,98	33	1	0
150	0,89	18	8	0,4
300	0,87	16	16	0,4
Condições experimentais: 260ºC, 31 bar, $8h^{-1}$.				

As constantes de reação e o fator de inibição da presença de quinolina na reação de HDS, também foram determinados para a molécula de 4,6-DMDBT e estão apresentadas na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 Determinação das constantes de reação e fator de inibição na HDS de 4,6-DMDBT.

Conc. N (mg/kg)	Conversão $X_{4,6\text{-DMDBT}}$	$k_{4,6\text{-DMDBT}}$ (h^{-1})	Quinolina (mmol/L)	Fator inibição (Φ)
0	0,33	3	0	0
20	0,22	2	1	0,4
80	0,02	0,2	4,3	0,9
150	0,03	0,2	8	0,9
Condições experimentais: 260ºC, 31 bar, $8h^{-1}$.				

O comportamento do fator de inibição da quinolina (mmol/L) na reação de hidrodessulfurização de DBT e de 4,6-DMDBT está representado na Figura 5.14.

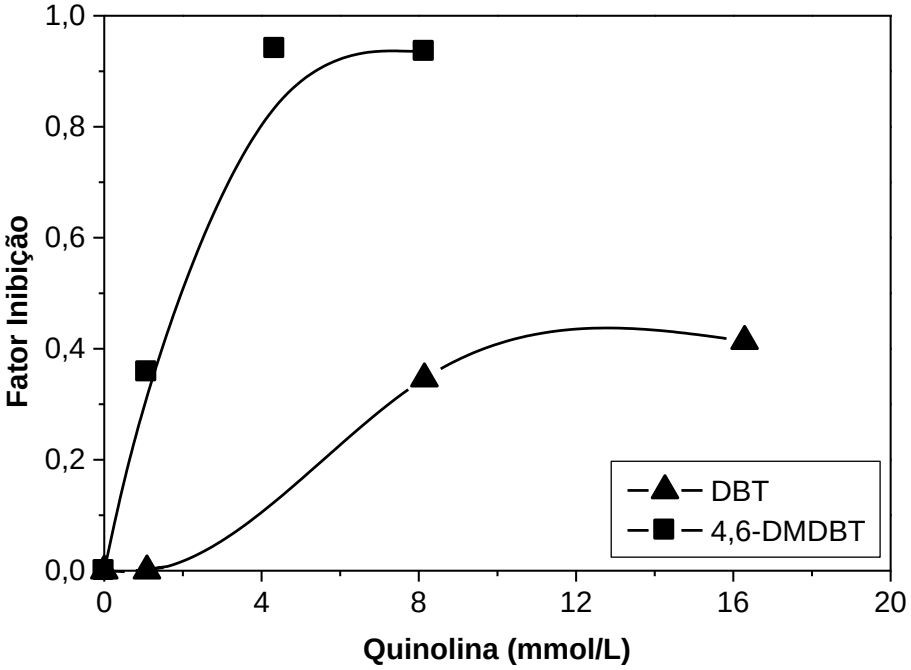


Figura 5.16 Fator de inibição da HDS de DBT e 4,6-DMDBT vs. concentração de quinolina

O gráfico mostra que a praticamente não há inibição quando a concentração de quinolina foi baixa (1,1 mmol/L). No entanto, a inibição aumenta rapidamente com o aumento da concentração de quinolina até 8,0 mmol/L. Para concentrações mais elevadas, o efeito de inibição passa a ser menos importante, tendendo a alcançar valores máximos de inibição, independente da concentração de quinolina empregada (LAREDO et al., 2004).

Para o 4,6-DMDBT, o fator de inibição aumenta significativamente mesmo para pequenas concentrações de quinolina (LAREDO et al., 2004). Além disso, o fator de inibição atingiu um patamar a partir de concentrações mais baixas (4,3 mmol/L). Os resultados mostram que os efeitos de inibição da quinolina são mais importantes para a HDS do 4,6-DMDBT.

5.6.3 Cálculo da constante de equilíbrio de adsorção (K_N)

Os efeitos de inibição de quinolina também foram estudados por LAREDO e col. (2001) através do cálculo de K_N. Os autores adotaram a seguinte equação para representar a cinética de HDS do DBT em presença de composto nitrogenado:

$$r_A = \frac{k_A . C_A}{1 + K_N^n C_N^n} \qquad \text{Eq.5.5}$$

onde, k_A é a constante da taxa intrínseca (h^{-1}); K_N - constante de equilíbrio de adsorção aparente do composto nitrogenado (L/mmol) e representa o comportamento de todos os compostos nitrogenados que contribuem para inibição; C_A é a concentração do composto sulfurado; C_N – concentração inicial do composto nitrogenado (mmol/L) e n – ordem parcial de reação em função do composto nitrogenado.

$$r_A = k'_A . C_A$$

Substituindo a expressão na eq. 5.5, a constante da taxa de pseudo-primeira ordem, em presença de nitrogenados (k'_A) pode ser expressa pela Equação 5.6:

$$k'_A = \frac{k_A}{1 + K_N^n C_N^n} \qquad \text{Eq. 5.6}$$

Linearizando a equação acima, a Figura 5.15 ilustra o gráfico de k/k' versus concentração de quinolina, na qual foi possível calcular os valores das constantes de adsorção para cada um dos reagentes sulfurados.

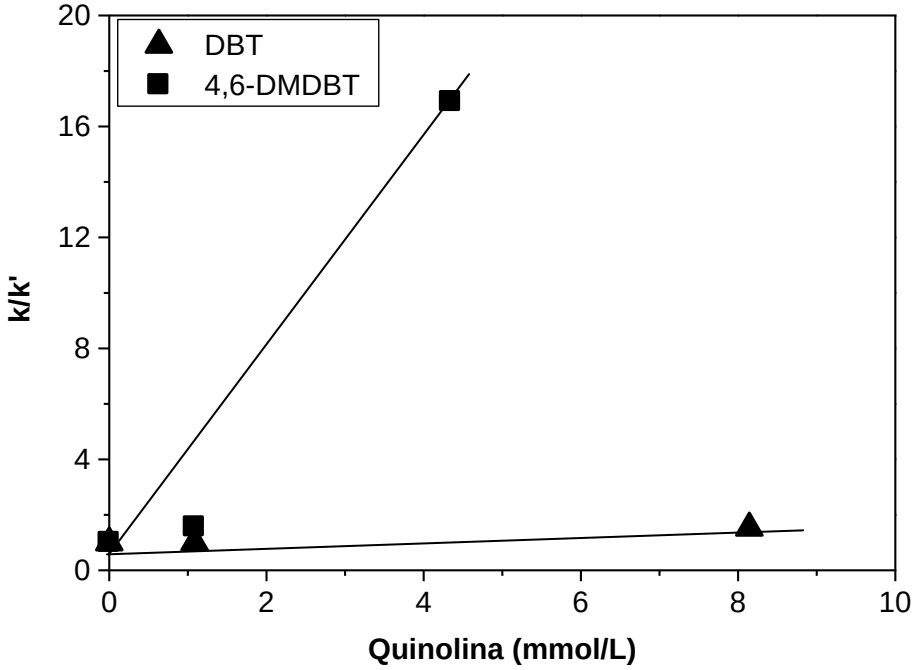


Figura 5.17 Razão k/k' em função da concentração de quinolina.
(LA VOPA E SATTERFIELD, 1988)

Para o DBT, a constante de adsorção (K_N) encontrada foi 0,069L/mmol (69L/mol), apresentando um coeficiente de correlação de 0,992. Para o 4,6-DMDBT, o valor de K_N apresentou um valor muito superior igual a 3,901L/mmol (3901L/mol) e um coeficiente de correlação de 0,978. Estes resultados indicam que os efeitos de inibição da quinolina foram mais significativos na HDS de 4,6-DMDBT do que na HDS do DBT (HO, 2003; SANO et al., 2004; LAREDO et al., 2004).

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente trabalho foi estudada a cinética de hidrodessulfurização profunda de compostos de enxofre típicos de destilados médios em reator de leito gotejante empregando-se um catalisador de NiMo/γ-Al_2O_3 sulfetado. Foram empregadas como moléculas modelo o dibenzotiofeno e o 4,6-dimetildibenzotiofeno. Foram avaliados também os efeitos de inibição da quinolina na cinética de hidrodessulfurização.

Com base nos resultados experimentais foi possível concluir que:

- O modelo cinético de 1ª ordem em relação ao reagente sulfurado em função de WHSV (h^{-1}) ajustou bem os dados experimentais para ambos os compostos sulfurados.
- Os efeitos da pressão de hidrogênio foram mais significativos para a reação de HDS do 4,6-DMDBT.
- Através do planejamento experimental foi possível determinar um modelo cinético que representasse a taxa global de desaparecimento dos compostos sulfurados. Para ambos os reagentes, os modelos contemplando duas rotas reacionais paralelas, denominadas DDS e HID, apresentaram melhor ajuste.
- As conversões de DBT foram maiores do que as do 4,6-DMDBT indicando que o 4,6-DMDBT é o reagente mais refratário à HDS.
- A distribuição de produtos de reação para o DBT indica que tanto o BF como o CHB são produtos primários de reação. O rendimento de BF foi superior ao CHB, indicando que a rota DDS prevaleceu na HDS de DBT. Para conversões bastante elevadas (acima de 90%) o rendimento de BF diminuiu gradativamente, aumentando proporcionalmente o rendimento de CHB. Esse comportamento foi explicado por através da hidrogenação de BF formando CHB via reação em série.
- Os produtos formados na HDS do 4,6-DMDBT foram 3,3-DMBF, do MCHT e o DMDCH. A formação majoritária do MCHT indicou que a rota HID é a principal na HDS deste composto

- Ao contrário do DBT, a formação dos produtos da HDS do 4,6-DMDBT, apresentou comportamento de reação em paralelo por toda a faixa de conversão.
- A energia de ativação aparente global para a HDS do 4,6-DMDBT (107 kJ/mol) foi ligeiramente menor do que o obtido para o DBT (125 kJ/mol).
- A ordem em relação à pressão de hidrogênio foi igual a 0,7 e 0 para o 4,6-DMDBT e DBT, respectivamente, quando se considera um modelo tipo lei de potência aplicado à conversão dos compostos sulfurados. A ordem obtida para o 4,6-DMDBT indica que a pressão de hidrogênio influencia de maneira significativa a conversão deste composto, pois a rota HID é mais sensível à pressão de H_2 do que a rota de DDS.
- Os esquemas reacionais propostos para a modelagem cinética da HDS do DBT e 4,6-DMDBT apresentaram um bom ajuste. Os valores de energia de ativação aparente para as reações de DDS e HID de ambos os reagentes sulfurados estão de acordo com a literatura.
- Para a conversão do DBT, constata-se que os valores de k para as rotas DDS e HID, respectivamente, formação de BF e CHB diretamente da molécula sulfurada, são da mesma magnitude, embora a constante para a rota DDS seja cerca de 30% mais elevada a 260ºC. A constante cinética para hidrogenação de BF a CHB (k_2) é cerca de metade do valor encontrado para a rota HID, o que pode estar associado ao fato de que a hidrogenação de um ciclo aromático isolado, como no BF, seria mais difícil do que a saturação de um ciclo aromático conjugado, como encontrado na molécula de DBT.
- Para a conversão do 4,6-DMDBT, a constante cinética da rota DDS é significativamente menor que a da rota HID a 260ºC indicando claramente a dificuldade de se proceder à dessulfurização direta por esta molécula é devido o impedimento estérico das metilas próximas ao átomo de enxofre.
- A presença de quinolina no meio reacional inibiu mais a conversão do 4,6-DMDBT do que a do DBT, indicando que a quinolina compete pelos mesmos sítios de hidrogenação nos quais o 4,6-DMDBT é adsorvido na superfície do catalisador.

Para trabalhos futuros sugere-se empregar várias concentrações do DBT, 4,6-DMDBT e de compostos nitrogenados presentes na alimentação, a fim de possibilitar um estudo mais aprofundado da cinética reacional, considerando modelos como o de Langmuir-Hinshelwood. Outra sugestão seria estudar os efeitos da presença de H_2S na reação de HDS de ambas as moléculas sulfuradas, abrangendo as faixas das condições operacionais exploradas neste trabalho.

CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 15, 17.07.2006 – DOU 19.07.2006. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acesso em: 20 jul. 2008.

ALVAREZ, A., ESCOBAR, J., TOLEDO, J.A., PÉREZ, V., CORTÉS, M.A., PÉREZ, M. E RIVERA, E. HDS of straight-run gás oil at various nitrogens contents. Comparison between different reaction system. **Fuel**, v. 86, p. 1240, 2007.

BALDANZA, M. A. S. Estudo da regenerabilidade de um catalisador Co-Mo/Al2O3 comercial desativado em uma planta de HDS de gás natural. 1991, 144. Dissertação (Mestrado em Ciências com Especialidade em Engenharia Química) – COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 1991.

BARBOSA, E. A. Estúdio Experimental y modelamiento cinético de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno em fase líquida. 2006, 111. Dissertação (Mestrado em Ciências com Especialidade em Engenharia Química) – Escola Superior de Engenharia Química e Indústrias Extrativas, Instituto Politécnico Nacional, México, D. C., 2006.

BATAILLE, F.; LEMBERTON, J-L.; MICHAUD, P.; PÉROT, G.; VRINAT, M.; LEMAIRE, M.; SCHULZ, E.; BREYSSE, M.; KASZTELAN, S. Alkyldibenzothiophene Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. **J. Catal.**, vol. 191, p. 409-422, 2000.

BEJ, S. K., MAITY, S. K., TURAGA, U. T. Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies. **Energ. Fuels**, vol. 18, p. 1227-1237, 2004.

BELTRAMONE, A. R.; CROSSLEY, S.; RESASCO, D. E.; ALVAREZ, W. E.; CHOUDHARY, T. V. Inhibition of the hydrogenation and hydrodesulfurization Reactions by Nitrogen Compounds over NiMo/Al_2O_3. **Catal. Lett.,** vol. 123, p. 181-185, 2008.

BESENBACHER, F.; BRORSON, M.; CLAUSEN, B. F.; HELVEG, S.; HINNEMANN, B.; KIBSGAARD, J.; LAURITSEN, J. V.; MOSES, P. G.; NØRSKOV, J. K.; TOPSØE, H. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based

hydrotreating catalysts : Insight into mechanistic, structural and particle size effects. Catal. Today, vol. 130, p. 86-96, 2008.

BREYSSE, M. ; AFANASIEV, P.; GEANTET, C.; VRINAT, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. **Catal. Today**, v. 86, p. 5-16, 2003.

CALADO, V., MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos usando o Statistica*,* E-papers Serviços Editoriais Ltda.; Rio de Janeiro, 2003; 1-260.

CETESB. Combustíveis - Emissão veicular**,** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo.
Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/combustiveis.asp>. Acesso em 27 ago 2009.

CHEN, J.; YANG, H.; RING, Z. HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO. **Catal. Today**, vol. 98, p. 227-233, 2004.

DA COSTA, P.; POTVIN, C.; MANOLI, J.-M.; LEMBERTON, J.-L.; PÉROT, G.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel Kinetics of 4,6-dimethildibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide. **J. Molec. Catal. A.**, vol. 184, p. 323-333, 2002.

DHAR, G. M.; SRINIVAS, B. N.; RANA, M. S.; KUMAR, M; MAITY, S. K. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts – a review. **Catal. Today**, vol. 86, p. 45-60, 2003.

EGOROVA, M.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al_2O_3, CoMo/γ-Al_2O_3, and Mo/γ-Al_2O_3 catalysts. **J. Catal.**, vol. 225, p. 417-427, maio 2004.

EGOROVA, M.; PRINS, R. The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/ γ-Al_2O_3. **J. Catal.**, vol. 241, p. 162-172, 2006.

FARO Jr., A. C. Os sulfetos e os hidrotratamentos, 1994. Curso de Catálise-Catalisadores e processos químicos apresentado no Instituto Brasileiro de Petróleo, São Paulo, 1994.
Curso realizado no IBP em 29 ago. 1994.

FUJIKAWA, T.; KIMURA, H.; KIRIYAMA, K.; HAGIWARA, K. Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels. **Catal. Today**, vol. 111, p. 188-193, 2006.

FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. **Catal. Today**, vol. 52, p. 381-495, 1999.

GATES, B. C.; TOPSOE, H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Polyhedron**, vol. 16, nº 18 p. 3213-3217, 1997.

GRANADOS-AGUILAR, A. S.; VÍVEROS-GRACÍA, T.; PÉREZ-CISNEROS, E. S. Thermodynamic analysis of a reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Effect of the solvent and operating conditions. **Chem. Eng. J.,** vol. 143, p. 210-219, 2008.

HO, T. C.; SOBEL, J. E. Kinetics of Dibenzotjiophene hydrodesulfurization. **J. Catal.**, vol. 128, p. 581-584, 1991.

HO, T. C. Inhibition effects in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. **J. Catal.**, v. 219, p. 442-451, 2003.

HO, T. C. Deep HDS of diesel fuel: Chemistry and Catalysis. **Catal. Today**, vol., 98, p. 3-18, 2004.

HOUALLA, M.; BRODERICK, D. H.; SAPRE, A. V.; NAG, N. K.; DE BEER, V. H. J.; GATES, B. C.; KWART, H. Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfided Co-Mo/γ-Al_2O_3. **J. Catal.**, vol. 61, p. 523-527, 1980.

JONES, D. S. J.; PUJADÓ, P. R. Handbook of Petroleum Processing. Springer Science, 2ª Ed., The Netherlands, 2008.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; ZHANG, Q. Deep Desulfurization of light oil: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Appl. Catal. A**, v. 97, p. L1-L9, 1993.

KABE, T.; AOYAMA, Y.; WANG, D.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; HOSOYA, M.; ZHANG, Q. Effects of H_2S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts. **Appl. Catal. A**, vol. 209, p. 237-247, 2001.

KAGAMI, M.; VOGELAAR, B. M.; DICK VAN LANGEVELD, A.; MOULIGIN, J. A. Reaction pathways on NiMo/Al2O3 catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel. **Appl. Catal. A.**, vol. 293, p. 11-23, 2005.

KALLINIKOS, L. E.; JESS, A.; PAPAYANAKKOS, N. G. Kinetic study and H_2S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil. **J. Catal**., vol. xxx, p. xxx-xxx, 2009.

KASZTELAN, S.; WAMBEKE, A; JALOWIECKI, L; GRIMBLOT, J.; BONNELLE, J.P. Site structure sensitivity of diene hydrogenation and isomerization reactions on $MOS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts. **J. Catal.**, vol. 124, p. 12-21, 1990.

KIM, J. H.; MA, X.; SONG, C. Kinetics of two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts. **Energ. Fuels**, vol. 19, p. 353-364, 2005.

KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSOE, H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. **Appl. Catal. A**, vol.189, p. 205-215, 1999.

KOGAN, V. M.; GAZIEV, R. G.; LEE, S. W.; ROHZDESTVENSKAYA, N. N. Radioisotopic Study of (Co)Mo/Al2O3 sulfide catalysts for HDS Part III. Poisoning by N-containing compounds. **Appl. Catal. A.**, vol.251, p.187-198, 2003.

KOLTAI, T.; MACAUDA, M.; GUEVARA, A.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; BACAUD, R.; VRINAT, M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkykdibenzothiophenes. **Appl. Catal. A**, vol. 231, p. 253-261, 2002.

KWAK, C.; LEE, J. J.; BAE, J. S.; CHOI, K.; MOON, S. H. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated $CoMoS/Al_2O_3$ catalysts. **Appl. Catal. A**, vol. 200, p.233-242, 2000.

LA VOPA, V.; SATTERFIELD, C. N. Poisoning of Thiophene Hydrodesulfurization by Nitrogen Compounds. **J. Catal**., vol. 110, p. 375-387, 1988.

LANDAU, M.V.; BERGER, D.; HERSKOWITZ, M. Hydrodesulfurization of Methy-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization. **J. Catal.**, vol. 159, p. 236-245, 1996.

LANDAU, M. V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. **Catal. Today**, vol. 36, p. 393-429, 1997.

LAREDO, S. G. C.; DE LOS REYES, H. J. A.; CANO, D. J. L.; CASTILLO, M. J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Appl. Catal. A**, vol. 207, p. 103-112, 2001.

LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A.; DE LOS REYES, J. A. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. **Appl. Catal. A**, vol. 265, p. 171-183, 2004.

LAURITSEN, J. V.; KIBSGAARD, J.; OLESEN G. H.; MOSES P. G.; HINNEMANN B.; HELVEG S.; NØRSKOV S. J.; CLAUSEN B. S.; TOPSØE H.; LÆGSGAARD E.; BESENBACHER F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS2-based hydrotreating catalysts. **J. Catal.**, vol. 249, p. 220-233, 2007.

LECRENAY, E., SAKANISHI, K., MOCHIDA, I. E SUZUKA, T. Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on acidic binary oxides. **Appl. Catal. A**, v. 175, p. 237, 1998.

LECRENAY, E., SAKANISHI, K. E MOCHIDA, I. Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme. **Catal. Today**, vol. 39, p. 13-20, 1997.

LEE, R. Z.; Zhang, M.; NG, F. T. T. Hydrodenitrogenation of quinoline over a dispersed molybdenium catalyst using *in situ* hydrogen. **Topics Catal.**, vol. 37, p. 121-127, 2006.

LI, X.; WANG, A.; EGOROVA, M.; PRINS, R. Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ-Al_2O_3. **J. Catal.**, vol. 250, p. 283-293, 2007.

LYRA, D. G. P. Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador. 2008, 255. Tese (Doutorado com Especialidade em

Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2008.

LIU, K.; NG, F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using *in situ* hydrogen and a dispersed Mo catalyst. **Catal. Today**, vol.xxx, p. xxx-xxx, 2009.

MACAUD, M.; MILENKOVIC, A.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; VRINAT, M. Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes: Evidence of Highly unreactive Aromatic Sulfur Compounds. **J. Catal.**, vol. 193, p. 255-263, 2000.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Índices de Dióxido de enxofre estão caindo. Disponível em: <http://www.conpet.gov.br/poluicao/index.php?segmento=corporativo#inicio> Acesso em: 28 ago. 2009.

MIZUTANI, H.; GODO, H.; OHSAKI, T.; KATO, Y.; FUJIKAWA, T.; SAIH, Y.; FUNAMOTO, T.; SEGAWA, K. Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al2O3 catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethildibenzothiophene. **Appl. Catal. A**., vol.295, p. 193-200, 2005.

NAGAI, M.; SATO, T.; AIBA, A. Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMo/Al2O3 catalysts and relation to gas-phase basicity. **J. Catal**., vol. 97, p. 52-58, 1986.

NAGAI, M.; GOTO, Y.; IRISAWA, A.; OMI, S. Catalytic Activity and Surface Properties of Nitrided Molybdena-Alumina for Carbazole Hydrodenitrogenation. **J. Catal.**, vol. 191, p. 128-137, 2000.

NOSSA SÃO PAULO. Audiência pública vai debater o nível de enxofre no diesel. Disponível em: < http://www.nossasaopaulo.org.br/portal/node/109> Publicado em: 23/01/2008. Acesso em: 14 dez. 2009.

PACHECO, M. E. Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto. 2008, 349. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

PETROBRAS. Palestra Paulo Maurício Campos Gerente – relacionamento com investidores. Setembro de 2006.

Disponível em: <https://www.petrobras.com.br>
Acesso em: 27 out. 2008.

PORTELA, L.; GRANGE, P.; DELMON, B. The adsorption of Nitric oxide on Supported Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: A Review. **Catal. Rev. – Sci. Eng.**, vol. 37 (4), p. 699-731, 1995.

PRINS, R.; EGOROVA, M.; ROTHLISBERGER, A.; ZHAO, Y; SIVASANKAR, N.; KUKULA, P. Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. **Catal. Today**, vol. 111, p. 84, 2006.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BRUNET, S.; BERHAULT, G.; PEROT, G.; DIEHL, F. Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalysed by sulfided NiMoP/Al_2O_3. **Appl. Catal. A**, vol. 267, p. 17-25, 2004.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BRUNET, S.; PERÓT, G.; DIEHL, F. Effect of H_2S partial pressure on the HDS of dibenxothiophene and 4,6-dimethildibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al_2O_3 and CoMoP/Al_2O_3 catalysts. **Appl. Catal. A.**, vol. 306, p. 34-44, 2006.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; DIEHL, F. Deep HDS of Diesel Fuel: Inhibiting Effect of Nitrogen Compounds on the Transformation of the Refractory 4,6-Dimethyldibenzothiophene Over a NiMoP/ Al_2O_3 Catalyst. **Catal. Lett.**, vol. 129, p. 50-60, 2009.

RICHARD, F.; BOITA, T.; PÉROT, G. Reaction mechanism of 4.6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al2O3-zeolite catalysts. **Appl. Catal. A**, vol. 320, p.69-79, 2007.

RICHARDSON, J. T. Magnetic Study of Cobalt Molybdenium Oxide Catalysts. **Ind. Chem. Eng. Fund.**, vol. 32 (2), p. 154-158, 1964.

ROLLMAN, L. D. Catalytic Hydrogenation of Model Nitrogen, Sulfur, and Oxygen Compounds. **J. Catal**., vol. 46, p. 243-252, 1977.

SANO, Y.; CHOI, K.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on the deep HDS of gas oil. **Appl. Catal. B**, vol. 53, p. 169-174, 2004.

SCHUIT, G. C. A.; GATES, B. C. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. **AIChE J.**, vol. 19, nº 3, p. 417-438, 1973.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophene: an overview. **Catal. Today**, vol. 59, p. 423-442, 2000.

SHAH, Y.T. In Gas-Liquid-Solid Reactors Design. MacGraw-Hill Inc, Ed.; 1979, 1-373.

SILVA, V. L. S. T. Estudo das Condições de Sulfetação e Regeneração de um Catalisador de HDS. 1992, 223. Dissertação (Mestrado em Ciências com Especialidade em Engenharia Química) – COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.

SINGHAL, G. H.; ESPINO, R. L.; SOBEL, J. E.; HUFF JR, G. A. Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic Compounds – Kinetics of Dibenzothiophene. **J. Catal.**, vol. 67, p. 457-468, 1981a.

SINGHAL, G. H.; ESPINO, R. L.; SOBEL, J. E.; HUFF JR, G. A. Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic Compounds – Mechanism Reaction. **J. Catal.**, vol. 67, p. 446-456, 1981b.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel, and jet fuel. **Catal. Today**, vol. 86, p. 211-263, 2003.

SONG, T.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; RING, Z.; YANG, H.; ZHENG, Y. Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethildibenzpthiophene over NiMo/Al_2O_3 catalyst. **Energ. Fuels**, vol. 20, p. 2344-2349, 2006.

STEINER, P.; BLEKKAN, E. A. Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over NiMo catalyst: kinetics of selected sulfur components. **Fuel Proc. Technol.**, vol. 79, p. 1-12, 2002.

SZYMANSKA, A.; LEWANDOWSKI, M.; SAYAG, C.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. Kinetic study of the hydrodenitrogenation of carbazole over bulk molybdenum carbide. **J. Catal.**, vol. 218, p. 24-31, 2003.

TAKATSUKA, T.; INOUE, S.; WADA, Y. Deep hydrodesulfurization process for diesel oil. **Catal. Today**, vol. 39, p. 69-75, 1997.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. Hydrotreating Catalysis. In: *Science and Technology*, vol. 11, Anderson, J. R., Boudart, M. Ed. Springer-Verlag-Berlin-Heildelberg, New York, 1996.

TOPSØE, H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. **Appl. Catal. A**, vol. 322, p. 3-5, 2007.

TURAGA, U. T.; MA, X.; SONG, C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3- and MCM-41-supported Co-Mo sulfided catalysts. **Catal. Today**, vol. 86, p. 265-275, 2003.

VAN LOOIJA, F., VAN DER LAANA, P., STORKA, W.H.J., DICAMILLO, D.J. E SWAIN, J. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel. **Appl. Catal. A**, vol. 170, p. 1, 1998.

VARGA, Z.; HANCSÓK, J.; NAGY, G.; PÖLCZMANN, G.; KALLÓ, D. Upgrading of gás oil: the HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gás oil. **Top. Catal.**, vol. 45, p. 203-206, 2007.

WANG, H.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethildibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS_2/γ-Al_2O_3. **J. Catal**., vol. 264, p. 31-43, 2009.

XIANG, C.; CHAI, Y.; LIU, Y.; LIU, C. Mutal influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/γ-Al_2O_3 catalyst. **J. Fuel Chem. Technol.**, vol. 36(6), p. 684-690, 2008.

ANEXO

ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A.1 Cromatograma típico do DBT e seus produtos após a HDS

Na Figura A.1 estão apresentados os picos do DBT, BF e CHB, de uma análise cromatográfica típica da reação de HDS do DBT na carga $C13^{+}$.

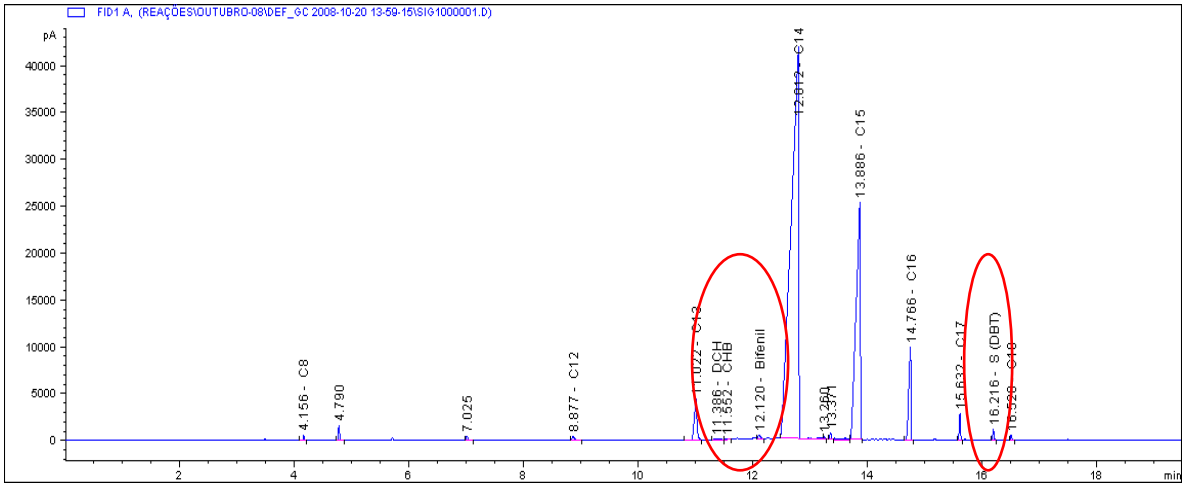


Figura A.1 Cromatograma típico da reação de DBT

A.2 Cromatograma típico do 4,6-DMDBT e 3,3-DMBF após a HDS

A Figura A.2 apresenta os picos do 4,6-DMDBT, 3,3-DMBF, MCHT e DMDCH de uma análise cromatográfica típica da reação HDS do 4,6-DMDBT na carga $C13^{+}$.

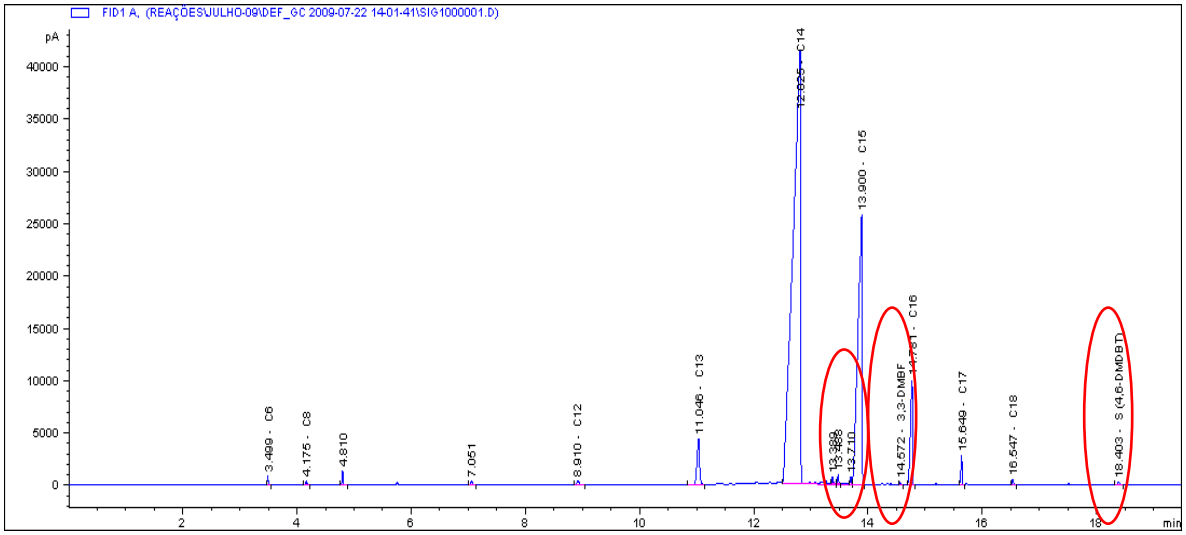


Figura A.2 Cromatograma típico da reação do 4,6-DMDBT

A.3 Cromatograma típico da carga com quinolina e 4,6 DMDBT

A Figura A.3 apresenta um cromatograma típico de uma amostra contendo quinolina na solução de 4,6-DMDBT em carga de $C13^{+}$, antes da reação.

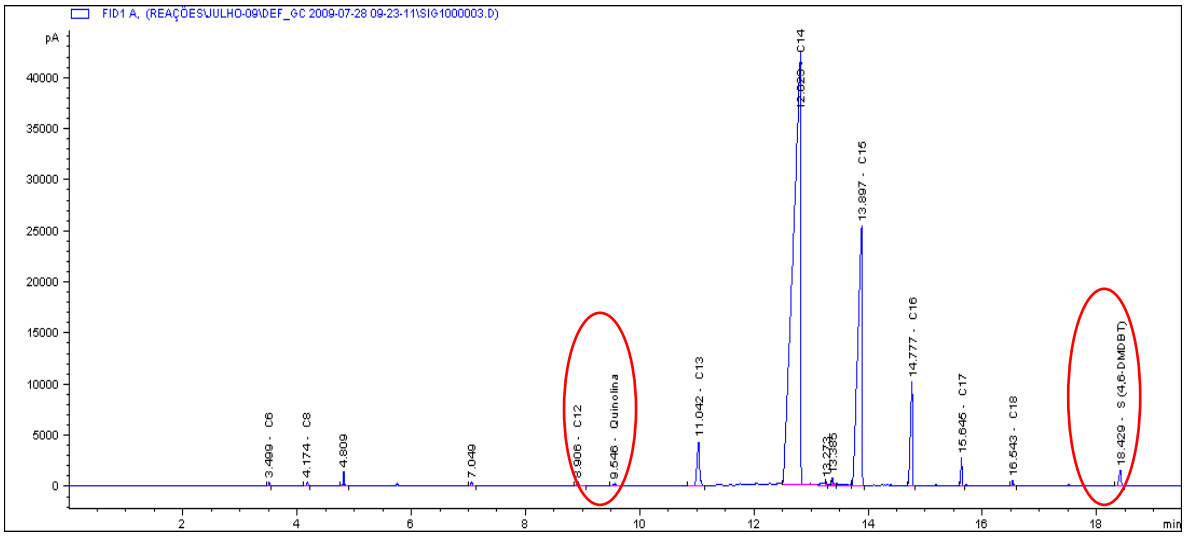


Figura A.3 Cromatograma típico da solução de quinolina e 4,6-DMDBT

A.4 Cromatograma típico da quinolina e seus produtos após a HDS

No cromatograma da Figura A.4 estão destacados os produtos formados após a HDN de quinolina, durante a reação de hidrodessulfurização.

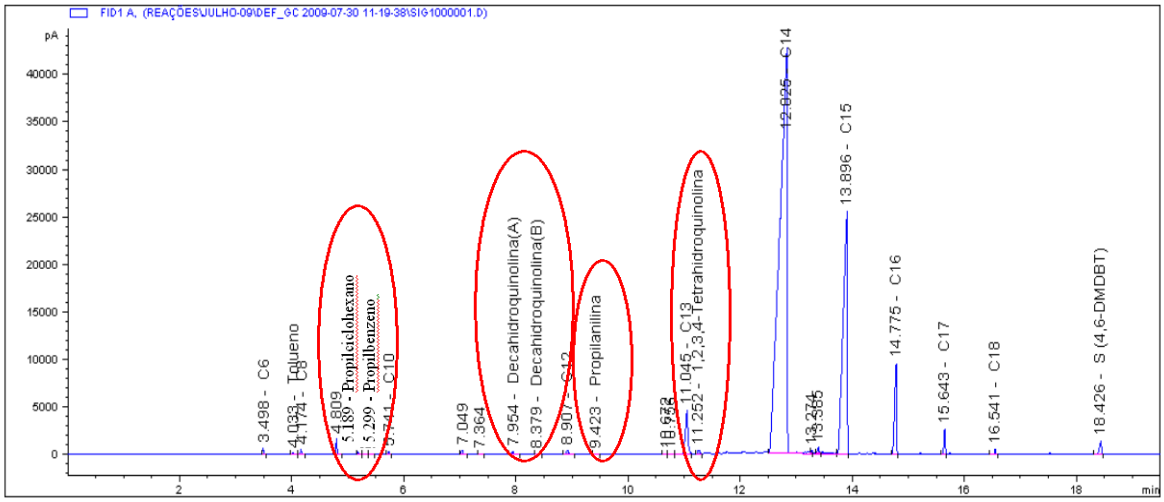


Figura A.4 Cromatograma típico dos produtos formados na HDN de quinolina.

A.5 Curva de calibração para o DBT

A Figura A.5 mostra a curva de calibração obtida do DBT.

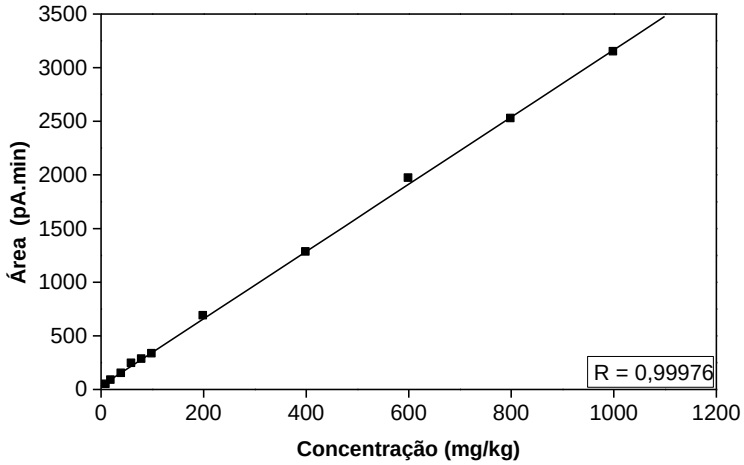


Figura A.5 Curva de calibração do DBT

Equação da reta: [Área] = 31,8126 * 3,13463 * [Concentração]

A.6 Curva de calibração para o BF

A Figura A.6 apresenta a curva de calibração do BF.

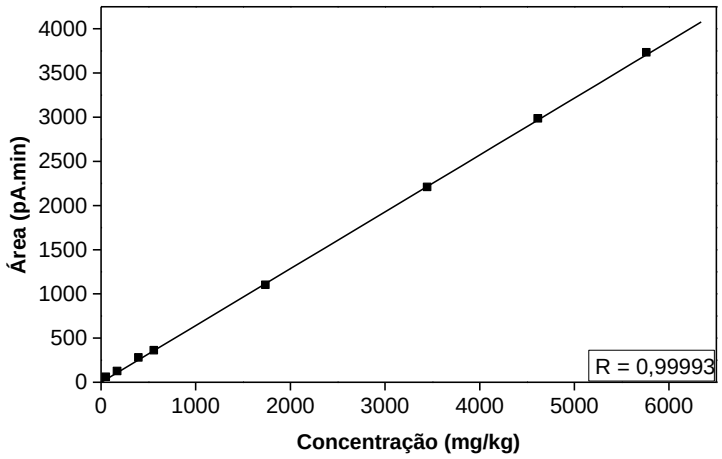


Figura A.6 Curva de calibração do BF

Equação da reta: [Área] = -1,7244 * 9,04748 * [Concentração]

A.7 Curva de calibração para o CHB

A Figura A.7 mostra a curva de calibração obtida para o CHB.

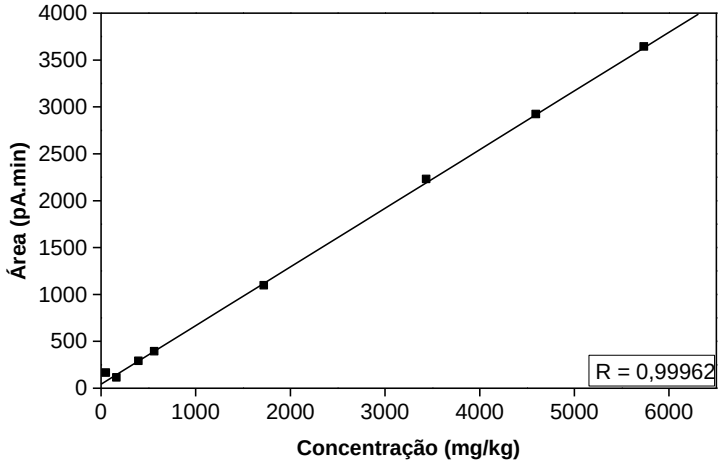


Figura A.7 Curva de calibração do CHB

Equação da reta: [Área] = 42,46221 * 0,46255 * [Concentração]

A.8 Curva de calibração para o DCH

A Figura A.8 mostra a reta obtida na calibração do DCH.

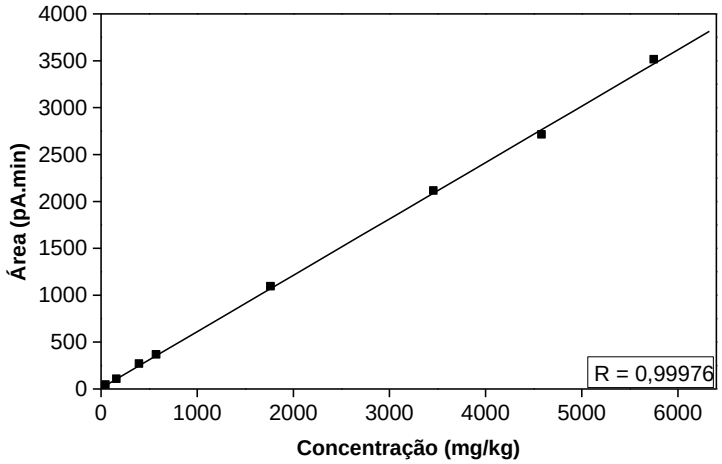


Figura A.8 Curva de calibração do DCH

Equação da reta: [Área] = 9,84583 * 0,6255 * [Concentração]

A.9 Curva de calibração para o 4,6-DMDBT

A Figura A.9 mostra a curva de calibração do 4,6-DMDBT.

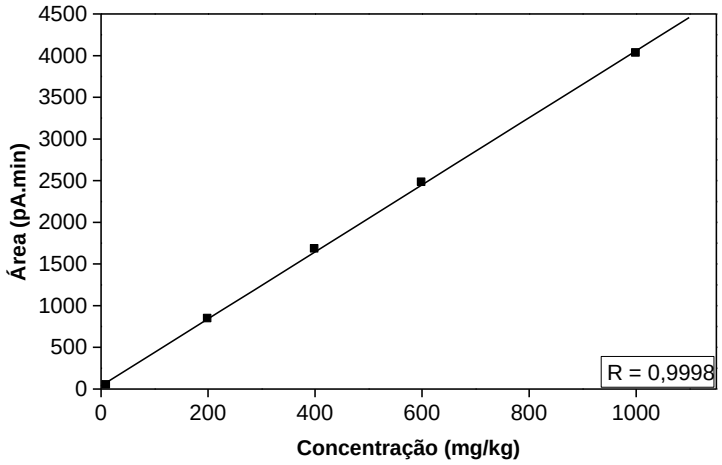


Figura A.9 Curva de calibração do 4,6-DMDBT

Equação da reta: [Área] = 36,88 * 4,02167 * [Concentração]

A.10 Curva de calibração para o 3,3-DMBF

A Figura A.10 mostra a curva de calibração do 3,3-DMBF.

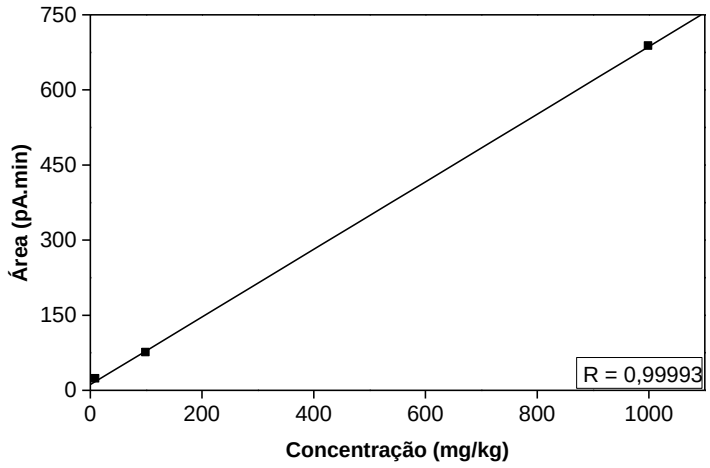


Figura A.10 Curva de calibração do 3,3-DMBF

Equação da reta: [Área] = 11,4535 * 0,67518 * [Concentração]

A.11 Curva de calibração para a quinolina

Figura A.11 ilustra a curva de calibração da quinolina.

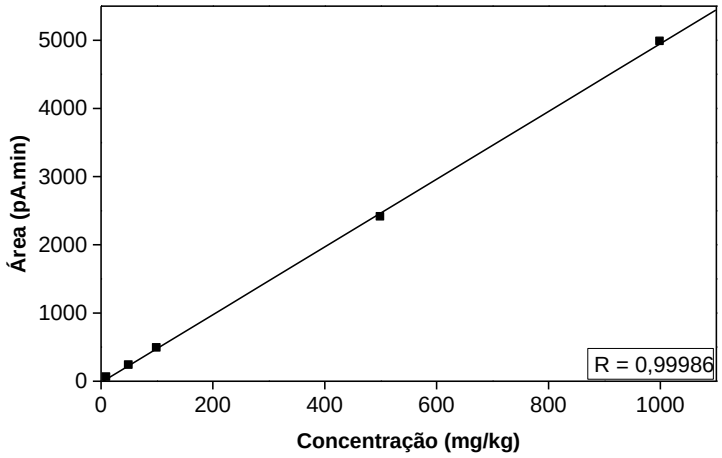


Figura A.11 Curva de calibração da quinolina

Equação da reta: [Área] = -18,74155 * 4,9677 * [Concentração]

A.12 Curva de calibração para o propilciclohexano

Figura A.12 ilustra a curva de calibração do propilciclohexano.

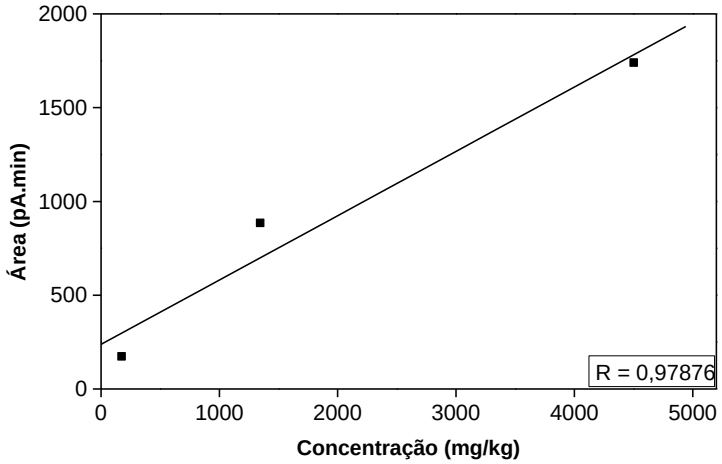


Figura A.12 Curva de calibração do PCH

Equação a reta: [Área] = 238,0713 * 0,34293 * [Concentração]

A.13 Curva de calibração para o propilbenzeno

A Figura A.13 apresenta a curva obtida na calibração do propilbenzeno.

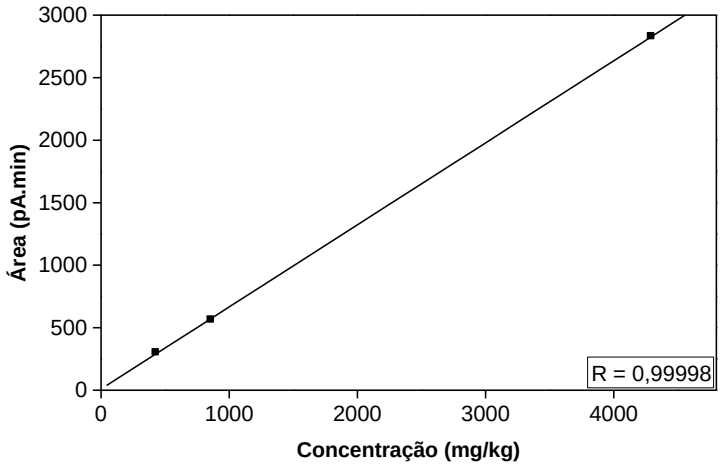


Figura A.13 Curva de calibração do PB

Equação da reta: [Área] = 9,85648 * 0,65639 * [Concentração]

A.14 Curva de calibração para a decahidroquinolina-A

A Figura A.14 apresenta a curva obtida na calibração da DHQ-A.

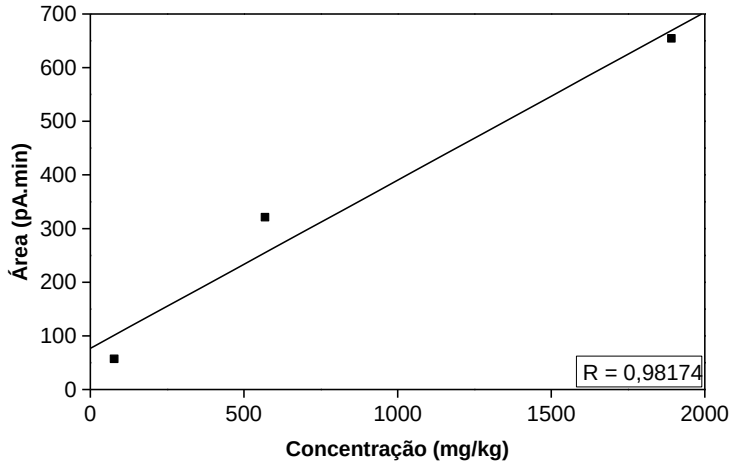


Figura A.14 Curva de calibração da DHQ-A

Equação da reta: [Área] = 76,83085 * 0,31328 * [Concentração]

A.15 Curva de calibração para a decahidroquinolina-B

Na Figura A.15 está apresentada a curva de calibração da DHQ-B.

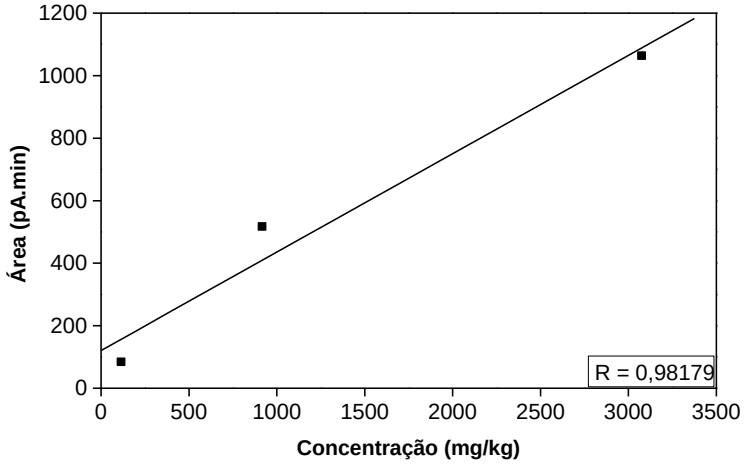


Figura A.15 Curva de calibração da DHQ-B

Equação da reta: [Área] = 120,70877 * 0,31468 * [Concentração]

A.16 Curva de calibração para a *o*-propilanilina

A Figura A.16 mostra a curva obtida da calibração da *o*-propilanilina.

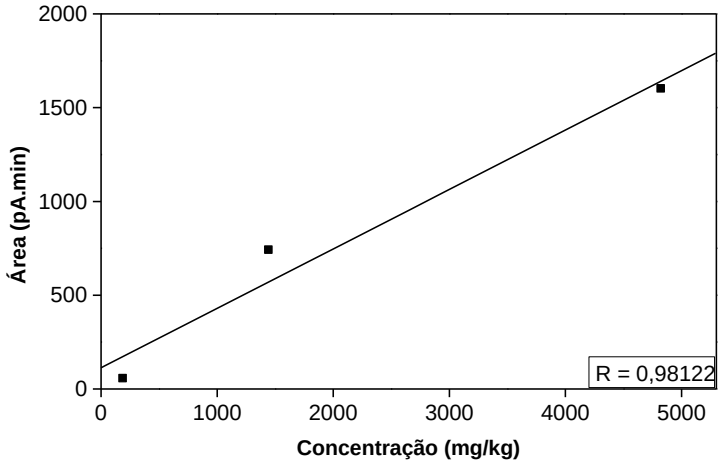


Figura A.16 Curva de calibração da *o*-propilanilina

Equação da reta: [Área] = 113,108 * 0,31689 * [Concentração]

A.17 Curva de calibração para a 1,2,3,4-tetrahidroquinolina

A Figura A.17 apresenta a curva obtida na calibração da THQ-1.

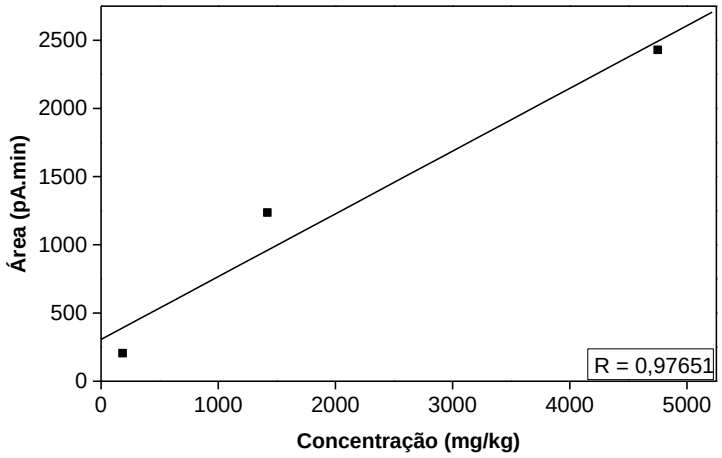


Figura A.17 Curva de calibração da THQ-1

Equação da reta: [Área] = 306,5154 * 0,46022 * [Concentração]