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

Joyce Almawi Villeth

HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO EM PRESENÇA DE QUINOLINA: AVALIAÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO EM CATALISADORES NiMoP/Al_2O_3

Dissertação de Mestrado

Rio de Janeiro
2014

Joyce Almawi Villeth

HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO EM PRESENÇA DE QUINOLINA: AVALIAÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO EM CATALISADORES NiMoP/Al_2O_3

Dissertação de Mestrado apresentada ao 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 título de Mestre em Ciências.

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

Rio de Janeiro
Setembro de 2014

Villeth, Joyce Almawi.

Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/Al_2O_3 / Joyce Almawi Villeth. Rio de Janeiro, 2014.

xvii, 134 p.; 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, 2014.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva
José Luiz Zotin

1. Hidrodessulfurização. 2. Dibenzotiofeno. 3. NiMoP/ Al_2O_3. 4. Quinolina
I. Silva, Mônica Antunes Pereira e Zotin, José Luiz (orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química III. Título.

HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO EM PRESENÇA DE QUINOLINA: AVALIAÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO EM CATALISADORES NiMoP/Al_2O_3

Joyce Almawi Villeth

Dissertação de Mestrado submetida ao 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 título de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 09 de setembro de 2014.

Aprovado por:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc. (orientadora)

José Luiz Zotin, D.Sc. (orientador)

Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, D.Sc. (INT)

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc. (EQ – UFRJ)

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc. (PEQ/COPPE – UFRJ)

Dedico este trabalho a Deus e à minha família e amigos por todo apoio e incentivo ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por estar sempre presente em minha vida, permitindo que eu complete mais um degrau desta caminhada.

Aos meus pais, Leila e Alberto, e ao meu irmão Gustavo pela paciência e apoio incondicionais.

Aos meus orientadores, Mônica Antunes Pereira da Silva e José Luiz Zotin, pela grande dedicação, orientação e apoio durante a execução deste trabalho.

A Sidônio Alexandre, Roberta Costa, Bruno Magalhães, Anna Danielli Ferreira, Jéssica Lira e, em especial, a Matheus Dornelles e Flávia Braggio pela ajuda na superação de todas as adversidades encontradas.

A Jorge D'Olhaberriague, representante da unidade PID Eng&Tech, e a Gabriel Loureiro, SINC, pelo suporte e empenho nos diversos consertos da unidade PID *Eng & Tech*.

Ao professor Nielson Ribeiro do Laboratório de tecnologia de Hidrogênio (LABTECH/EQ/UFRJ), pelas análises de difração de raios X, e a professora Mariana de Mattos, que permitiu a realização da mesma.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT/ PEQ / COPPE / UFRJ) pelas análises de fluorescência de raios X, redução a temperatura programada, espectroscopia de refletância difusa e dessorção de amônia a temperatura programada, e ao professor Victor da Silva, que permitiu a realização das mesmas.

A Julianne do GreenTec/EQ/UFRJ pelas análises texturais.

A Rosana, do LabTer/EQ/UFRJ, pela realização das análises térmicas e à Professora Verônica Calado, que permitiu a realização das mesmas.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica por raios X no CENANO – Centro de Caracterização de Nanomateriais (realizadas por Marlucy Silva e Fabiana Magalhães) e de espectroscopia de Laser RAMAN, na DCAP – Divisão de Catálises e Processos Químicos (realizada por Fabiana Magalhães).

Ao CENPES - PETROBRAS pelo fornecimento de gama alumina extrudada e de carga reacional de n-parafinas, a Denise Costa e Denise

Filgueiras pelas análises de acidez e de quimissorção de NO, a Sonia Cabral Menezes, pela análise de ressonância magnética nuclear.

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

“That's the time you must keep on trying.
Smile - What's the use of crying?
You'll find that life is still worthwhile,
If you just smile.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Villeth, Joyce Almawi. **Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/Al_2O_3**. Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, EQ/UFRJ e José Luiz Zotin, CENPES/PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A crescente preocupação sobre os efeitos da poluição tem levado ao contínuo estabelecimento de especificações rigorosas para os combustíveis fósseis, principalmente a diminuição do teor de enxofre no óleo diesel. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do teor de fósforo em catalisadores NiMo/γ-Al_2O_3 na hidrodessulfurização (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) na presença de quinolina. Foram preparados catalisadores com teores fixos de Mo e Ni e teor de P variando entre 0-4% pelo método de impregnação ao ponto úmido. Os resultados de caracterização revelaram que a adição de P promoveu a redução da área específica e do volume de poros, o aumento de espécies Mo octaédricas, a formação de polifosfatos, além do aumento da redutibilidade para os catalisadores até 2%(m/m) P, contribuindo para maior formação de fase ativa. As análises de acidez indicaram o aumento da acidez total e a diminuição da de Lewis com o aumento do teor de P. O catalisador com 1%(m/m) P apresentou a maior densidade de sítios ativos e a maior acidez de Brönsted. A composição química superficial sugeriu que o fósforo contribuiu para a formação de uma monocamada sobre o catalisador a partir da linearidade das razões atômicas Mo/Al e P/Al até o 2%(m/m) P. A HDS de DBT ocorreu preferencialmente via rota de dessulfurização direta, sendo o modelo de potências de primeira ordem representativo da conversão total de DBT. A presença de quinolina inibiu a atividade na HDS dos catalisadores, sendo maior esse efeito para o catalisador com 1%(m/m) P. A atividade de HDS de DBT e hidrodesnitrogenação de quinolina foi relacionada à densidade de sítios ativos, via quimissorção de NO, e à acidez de Brönsted. O efeito promotor do fósforo foi observado até 2%(m/m) P, sendo o catalisador com 1%(m/m) P o mais ativo.

ABSTRACT

Villeth, Joyce Almawi. **Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/Al_2O_3**. Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, EQ/UFRJ e José Luiz Zotin, CENPES/PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

The growing concern about the effects of pollution has led to the establishment of strict specifications for fossil fuels, especially about the reduction of sulfur content in diesel fuel. The aim of this work was to evaluate the effect of phosphorus content in catalysts NiMo/γ-Al_2O_3 in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) in the presence of quinoline. Catalysts with fixed amounts of Mo and Ni and with amounts of P ranging between 0-4% were prepared by the incipient wetness impregnation method. Characterization results showed that the addition of P caused a decrease in specific area and pore volume, besides increasing the number of octahedral species, formation of polyphosphates, as well as the increase of reducibility of the catalyst up to 2 wt.% P. Acidity analysis indicated increased total acidity and decreased Lewis acid sites, with an increase in phosphorus content. Brönsted acid sites concentration and amount in active sites found a maximum for 1 wt.%P catalyst. The surface chemistry analysis suggested the P addiction promotes the formation of a monolayer on catalyst, due to the linear fit for Mo/Al and P/Al (atomic). The catalytic tests indicated that DBT reacts preferentially through direct desulfurization route. A power-law model fitted well the experimental data for DBT conversion. The presence of quinoline inhibited the HDS activity, and the higher inhibition effect was for 1 wt.%P catalyst. HDS activity of DBT and hydrodenitrogenation of quinoline were related to Brönsted acidity and total active sites density, through NO chemisorption. Phosphorus' promotion effect was observed until 2 wt.%P, being the 1 wt.%P catalyst more active.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1. Estrutura do consumo no setor de transportes (Balanço Energético Nacional, 2014)..... 1
Figura II-1. Molécula de DBT. 7
Figura II-2. Rotas de HDS para DBT (adaptado de CÁRDENAS-GUERRA *et al*., 2010; MARTÍNEZ-JUÁREZ *et al*., 2011)..... 7
Figura II-3. Principais famílias de compostos nitrogenados presentes no petróleo. 9
Figura II-4. Esquema reacional da HDN de quinolina (PRINS *et al*., 1997). 10
Figura II-5. Esquema ilustrativo de possíveis espécies sulfetadas (adaptado de LAURITSEN *et al.*, 2007)..... 13
Figura II-6. Tipos de fase para catalisadores sulfetados: (a) Co-Mo-S, (b) Ni-Mo-S tipo A, (c) Ni-Mo-S tipo B (adaptado de LAURITSEN *et al.*, 2007)..... 14
Figura II-7. Esquema reacional série-paralelo das rotas DDS e HID (POLCK, 2010).. 19
Figura III-1. Unidade de testes catalíticos PID Eng & Tech (BASTOS, 2011). 32
Figura III-2. Reator da unidade de hidrodessulfurização (BASTOS, 2011)..... 32
Figura III-3. Diagrama da unidade (BASTOS, 2011). 33
Figura III-4. Carregamento do Reator (BASTOS, 2011)..... 36
Figura IV-1. Difratogramas do suporte e dos catalisadores NiMoxP calcinados..... 46
Figura IV-2. Perfis de perda de massa dos catalisadores não calcinados: (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P. 49
Figura IV-3. Perfis de perda de massa dos catalisadores calcinados: (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P. 50
Figura IV-4. Perfis de redução dos catalisadores: (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P..... 51
Figura IV-5. Análise de DRS para os catalisadores calcinados..... 54
Figura IV-6. Espécies superficiais de molibdênio previstas empregando-se a função transformada de Kubelka-Munk (adaptada de WEBER, 1995). 56
Figura IV-7. Análise de DRS para os catalisadores em função da energia de banda. 56
Figura IV-8. Perfil de dessorção de amônia dos catalisadores: (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P..... 57
Figura IV-9. Espectros de FTIR na região de adsorção de piridina para os catalisadores calcinados..... 60
Figura IV-10. Espectros de FTIR na região de hidroxilas para os catalisadores..... 62
Figura IV-11. Tipos de hidroxilas superficiais da alumina (adaptado de KNÖZINGER e RATNASAMY, 1978). 63
Figura IV-12. Avaliação da acidez em função do teor de P..... 63

Figura IV-13. Espectros de laser RAMAN para os catalisadores calcinados 64
Figura IV-14. Espectros de RMN de ^{27}Al para os catalisadores calcinados: (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P. 66
Figura IV-15. Espectros de RMN de ^{31}P para os catalisadores calcinados: (a) NiMo1P, (b) NiMo2P e (c) NiMo4P. 67
Figura IV-16. Razões atômicas superficiais em função do teor de fósforo: (a) Mo/Al e (b) P/Al 71
Figura IV-17. Espectros da análise XPS dos catalisadores calcinados: (a) NiMo0P; (b) NiMo1P; (c) NiMo2P e (d) NiMo4P. 72
Figura IV-18. Conversões de DBT para diferentes condições: 77
Figura IV-19. Conversão de DBT em função da acidez de Brönsted para diferentes condições: (1) 245 °C, 31 bar, 4 h^{-1}; (2) 230 °C, 51 bar, 8 h^{-1}; (3) 230 °C, 31 bar, 4 h^{-1} e (4) 210 °C, 31 bar, 4 h^{-1}. 78
Figura IV-20. -ln (C_{DBT}/C_{DBT0}) vs 1/WHSV (245 ºC, 31bar). 79
Figura IV-21. Efeito da temperatura na conversão de DBT (31 bar, 4 h^{-1}). 80
Figura IV-22. ln (k) vs 1/T (31bar, 4 h^{-1}). 81
Figura IV-23. Efeitos da pressão de H_2 na conversão de DBT (200 °C, 8 h^{-1}). 81
Figura IV-24. Razão entre as seletividades de produtos em função da pressão de H_2 (200 °C, 8 h^{-1}). 82
Figura IV-25. Distribuição de produtos vs conversão de DBT a 31 bar: (a) NiMo0P; (b) NiMo1P; (c) NiMo2P e (d) NiMo4P. 83
Figura IV-26. Ajuste do modelo de lei de potências global de primeira ordem aos dados experimentais. 87
Figura IV-27. Ajuste do modelo de lei de potências série-paralelo aos dados experimentais (NiMo0P). 90
Figura IV-28. Ajuste do modelo de lei de potências reações em paralelo aos dados experimentais para os catalisadores: 91
Figura IV-29. Ajuste do modelo de lei de potências completo com H_2 em todas as reações aos dados experimentais para os catalisadores: 93
Figura IV-30. Resultados de HDS em presença de quinolina (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}): (a) Conversão de HDS e (b) Rendimento em produtos. 96
Figura IV-31. Conversão de HDS em função da concentração inicial de quinolina (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}). 96
Figura IV-32. Rendimentos dos produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada. 97
Figura IV-33. Rendimento de produtos em função da concentração de quinolina alimentada (NiMo1P, 275 °C, 16 h^{-1}) 99

Figura IV-34. Conversão de HDN vs concentração de quinolina alimentada 100
Figura IV-35. Rendimentos de produtos da HDN em função da concentração de quinolina alimentada (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}). 100
Figura IV-36. Fator de inibição da HDS de DBT em função da concentração de quinolina (a) e da acidez de Brönsted (b) (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1})..... 103
Figura IV-37. Fator de inibição da HDS de DBT vs. concentração de quinolina (a) e acidez de Brönsted (b) (285 °C, 31 bar, 16 h^{-1}). 103
Figura IV-38. Fator de inibição da HDS de DBT vs. concentração de quinolina para o NiMo1P (275 °C, 16 h^{-1})..... 104
Figura IV-39. K_N em função do teor de P e da acidez de Brönsted. 106
Figura IV-40. Conversão de HDS e HDN em função da acidez de Brönsted (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}). 108
Figura IV-41. Conversão de HDS e HDN em função do teor de P e da densidade de sítios ativos (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}). 108
Figura IV-42. Conversão de HDS e HDN em função do teor de P e da acidez de Brönsted (285 °C, 31 bar, 16 h^{-1}). 109
Figura VIII-1. Isoterma de adsorção de nitrogênio do suporte e catalisadores: (a) Al_2O_3, (b) NiMo0P, (c) NiMo1P, (d) NiMo2P e (e) NiMo4P. 126
Figura VIII-2. Perfis de dessorção de propeno formado dos catalisadores calcinados. 127
Figura VIII-3. Cromatograma referente ao DBT, BF e CHB em mistura de parafinas C13-C18. 127
Figura VIII-4. Cromatograma referente a uma reação de HDS de DBT com HDN de quinolina em C13-C18. 128
Figura VIII-5. Distribuição de produtos vs conversão de DBT a 31 bar (POLCK, 2010). 128

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II-1. Mecanismo de reação da HDS proposto por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996). 22
Tabela III-1. Condições de reação de HDS. 40
Tabela III-2. Condições de reação de HDS e HDN. 41
Tabela IV-1. Composição química para catalisadores NiMoxP calcinados. 45
Tabela IV-2. Propriedades texturais dos catalisadores e suporte. 47
Tabela IV-3. Resultado da análise termogravimétrica para os catalisadores não calcinados. 48
Tabela IV-4. Resultado da análise termogravimétrica para os catalisadores calcinados. 49
Tabela IV-5. Consumo de hidrogênio, grau de redução e temperatura dos picos. 52
Tabela IV-6. Propriedades ácidas dos catalisadores. 58
Tabela IV-7. Densidade de sítios ácidos de Brönsted para os catalisadores calcinados. 59
Tabela IV-8. Atribuição dos modos vibracionais da piridina adsorvida em sítios ácidos de Brönsted e de Lewis (YURDAKOÇ *et al*., 1999). 59
Tabela IV-9. Densidade de sítios ácidos de Brönsted e Lewis para os catalisadores. 61
Tabela IV-10. Distribuição de coordenação dos alumínios para os catalisadores (%). 65
Tabela IV-11. Picos observados nos espectros de RMN de ^{31}P dos catalisadores calcinados. 67
Tabela IV-12. Densidade de sítios ativos para os catalisadores NiMoxP sulfetados. 68
Tabela IV-13. Energias de ligação obtidas através do espectro. 69
Tabela IV-14. Percentual atômico das espécies de Mo através da análise XPS. 70
Tabela IV-15. Razão atômica global e superficial dos catalisadores calcinados. 70
Tabela IV-16. Conversão e rendimentos para o NiMo0P. 74
Tabela IV-17. Conversão e rendimentos para o NiMo1P. 75
Tabela IV-18. Conversão e rendimentos para o NiMo2P. 76
Tabela IV-19. Conversão e rendimentos para o NiMo4P. 76
Tabela IV-20. Velocidades específicas aparentes para modelo de lei de potências global (245 °C, 31 bar). 80
Tabela IV-21. Energias de ativação para o modelo lei de potências global (31bar, 4 h^{-1}). 81
Tabela IV-22. Resultados do modelo de lei de potências global. 85
Tabela IV-23. Resultados do modelo de lei de potências global (nova parametrização). 85

Tabela IV-24. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências global de primeira ordem. 86
Tabela IV-25. Energias de ativação aparente. 86
Tabela IV-26. Velocidades específicas da HDS global a 220 °C. 87
Tabela IV-27. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências. 88
Tabela IV-28. Energias de ativação aparente para o modelo de lei de potências. 89
Tabela IV-29. Velocidades específicas calculadas a 350 °C. 89
Tabela IV-30. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências reações em paralelo. 90
Tabela IV-31. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências série-paralelo de 2ª ordem. 92
Tabela IV-32. Melhores ajustes obtidos. 94
Tabela IV-33. Efeitos da quinolina na HDS de DBT (16 h^{-1}). 95
Tabela IV-34. Resultados de HDN (16 h^{-1}). 98
Tabela IV-35. Constantes de reação e fator de inibição (16 h^{-1}). 102
Tabela IV-36. Valores de K_N obtidos para os diferentes ajustes avaliados (16 h^{-1}). 105
Tabela IV-37. Melhores ajustes obtidos experimentalmente (16 h^{-1}). 106
Tabela VIII-1. Cálculo dos erros dos parâmetros de *Arrhenius*. 129
Tabela VIII-2. Modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados. 130
Tabela VIII-3. Resultados dos modelos 1 e 2. 131
Tabela VIII-4. Resultados dos modelos 3 e 4. 132
Tabela VIII-5. Resultados do modelo 5. 133
Tabela VIII-6. Resultados do modelo série-paralelo (não significativos). 134

NOMENCLATURA

4,6-DMDBT → 4,6-dimetildibenzotiofeno

BF → bifenil

CHB → cicloexilbenzeno

CONAMA → Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBT → dibenzotiofeno

DCH → dicicloexil

DDS → rota de dessulfurização direta

DHQ → decahidroquinolina

DTG → termogravimetria derivada

FTIR → espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

HC → hidrocarbonetos

HDA → hidrodesaromatização

HDN → hidrodesnitrogenação

HDO → hidrodesoxigenação

HDS → hidrodessulfurização

HDT → hidrotratamento

HHDBT → 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno

HID → rota de dessulfurização com hidrogenação prévia

MP → material particulado

NOx → óxidos de nitrogênio

OPA → ortopropilanilina

P → pressão

PB → propilbenzeno

PCH → propilcicloexano

PCHA → propilcicloexilamina

PCHE → propilcicloexeno

PROCONVE → Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

Q → quinolina

SO_x→ óxidos de enxofre

T → temperatura

THQ-1 → 1,2,3,4-tetra-hidroquinolina

THQ-5 → 5,6,7,8-tetra-hidroquinolina

X_i → conversão de i

WHSV → velocidade espacial mássica (weight hourly space velocity)

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO 1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
II.1 Hidrotratamento 5
II.2 Reações de HDS 6
II.3 Reações de HDN 8
II.4 Catalisadores de HDS 11
II.4.1 Fase Ativa e Estrutura dos Catalisadores 12
II.4.2 Efeitos da adição de fósforo 15
II.5 Efeitos de Inibição 16
II.5.1 Inibição por Compostos Nitrogenados 17
II.6 Modelagem Cinética 18
III. MATERIAIS E MÉTODOS 23
III.1 Preparo dos Catalisadores 23
III.2 Caracterização 24
III.2.1 Composição Química 24
III.2.2 Análise Estrutural 24
III.2.3 Análise Textural 25
III.2.4 Análise Térmica 25
III.2.5 Análise de Propriedades Redutoras 26
III.2.6 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) 26
III.2.7 Análise de Acidez 27
III.2.8 Espectroscopia de Laser Raman 29
III.2.9 Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{31}P (RMN) 30
III.2.10 Quimissorção de NO 30
III.2.11 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) 31
III.3 Avaliação Catalítica 32
III.3.1 Unidade de Testes Catalíticos 32
III.3.2 Análise Cromatográfica 34
III.3.3 Peneiramento do Suporte e do SiC 34
III.3.4 Carregamento do Reator 35
III.3.5 Teste de Pressão 36
III.3.6 Secagem e Sulfetação 36

III.3.7 Reação 37
III.3.8 Modelagem Cinética 41
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO 45
IV.1 Caracterização 45
IV.1.1 Composição Química 45
IV.1.2 Estrutura Cristalina 45
IV.1.3 Propriedades Texturais 47
IV.1.4 Propriedades Térmicas 48
IV.1.5 Propriedades Redutoras 50
IV.1.6 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) 53
IV.1.7 Análise de Acidez 56
IV.1.8 Espetroscopia de Laser Raman 64
IV.1.9 Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al e ^{31}P 65
IV.1.10 Quimissorção de NO 68
IV.1.11 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) 69
IV.1.12 Resumo dos Resultados de Caracterização 73
IV.2 Avaliação Catalítica 74
IV.2.1 Reações de HDS 74
IV.2.2 Estimação de Parâmetros Cinéticos 84
IV.2.3 Efeitos de Inibição por Nitrogenados 94
IV.2.4 Resumo dos Resultados de Atividade Catalítica 110
V. CONCLUSÕES 111
VI. SUGESTÕES 112
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113
VIII. APÊNDICES 126

I. INTRODUÇÃO

Principal combustível utilizado em veículos de grande porte, como transporte de carga e de passageiros, caminhões e ônibus, por exemplo, o óleo diesel desempenha papel essencial no setor energético nacional, sendo elemento fundamental da economia.

O óleo diesel possui o maior índice de consumo final, representando 18,7% de todo o consumo energético do país e 46,2 % da energia destinada aos transportes, abastecendo 48,2 % da frota do setor rodoviário, índice largamente significativo ao se analisar a matriz de transporte brasileira (Balanço Energético Nacional, 2014). O histograma do consumo de combustíveis no setor de transporte está representado na Figura I-1.

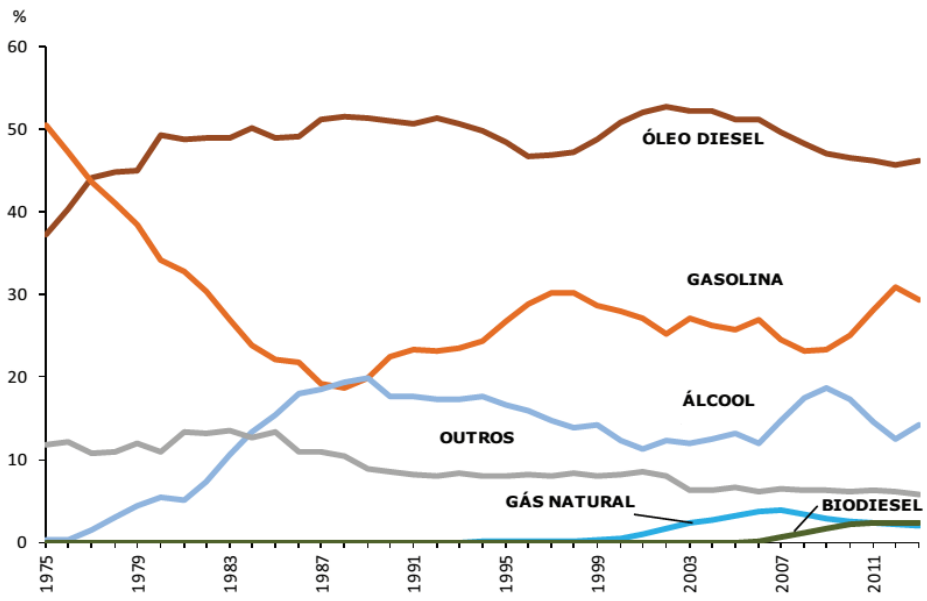

Figura I-1. Estrutura do consumo no setor de transportes (Balanço Energético Nacional, 2014).

Constituído por uma mistura de hidrocarbonetos (HC), compostos nitrogenados e sulfurados, o óleo diesel tem faixa típica de destilação de 250 a 400 °C. Sua combustão leva à emissão de poluentes, como os óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x) e material particulado (MP), representando o principal problema de sua utilização.

Dentre os poluentes gerados, a emissão de SO_x pode ser destacada por ser indesejável tanto ao meio ambiente quanto à operação de sistemas de

abatimento de poluentes e particulados, empregados em motores a diesel mais recentes. A elevada concentração de compostos sulfurados está intimamente associada a uma maior emissão de particulados, além de propiciar a formação de óxidos irritantes e tóxicos para a população. A única vantagem de sua presença é a lubricidade do combustível, fator importante no auxílio da diminuição do atrito entre as partes móveis do sistema de injeção de óleo diesel no motor.

No Brasil, o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) é a norma instituída pelos órgãos de controle ambiental. Criado em 06 de junho de 1986 a partir da Resolução nº 18 do CONAMA, visa a redução da emissão de poluentes por veículos, promove o desenvolvimento de tecnologias nacionais e a conscientização da população em relação à poluição, além de criar programas de inspeção e manutenção de automotores. Anteriormente à existência de regulamentação, teores de até 13.000 $mg.kg^{-1}$ de enxofre poderiam ser encontrados no óleo diesel no Brasil.

Em países desenvolvidos, valores bem baixos para o teor de enxofre já são aplicados. No Japão, por exemplo, o teor máximo é de 10 $mg.kg^{-1}$ de enxofre, já nos Estados Unidos e no México a concentração está na ordem de 15 $mg.kg^{-1}$. Em países da União Europeia, desde 2005, todo o diesel comercializado passou a ter concentração máxima de enxofre de 50 $mg.kg^{-1}$.

No Brasil a norma foi dividida em várias etapas, com reduções graduais de concentração de enxofre no combustível. A partir do ano de 1994, houve a divisão dos tipos de óleo diesel automotivo comercializado de acordo com a região de consumo em metropolitano e interior. O primeiro deveria ser fornecido com menor teor de sulfurados em regiões com grande número de pessoas e veículos, e maiores problemas de poluição atmosférica. Já o segundo, utilizado no interior do país, poderia possuir maior concentração.

A partir de 2013, o óleo diesel S50 – 50$mg.kg^{-1}$ de S passou a ser substituído integralmente pelo S10 – 10$mg.kg^{-1}$ de S e a partir de janeiro de 2014 o S1800 – 1800$mg.kg^{-1}$ de S deixou de ser produzido, sendo o S500 – 500$mg.kg^{-1}$ de S o produto utilizado para uso rodoviário.

A remoção de enxofre através dos processos de hidrotratamento (HDT) é denominada de hidrodessulfurização (HDS). Unidades de pré-tratamento de carga para reforma catalítica e de nafta craqueada (oriunda do craqueamento

catalítico) para obtenção de gasolina com baixo teor de enxofre são exemplos da utilização da hidrodessulfurização em condições de baixa severidade (pressão e temperaturas mais baixas e alta velocidade espacial). Já a remoção dos compostos sulfurados presentes no diesel, por outro lado, requer condições mais severas uma vez que envolve a conversão de compostos sulfurados mais refratários ao processo, como alquildibenzotiofenos.

A presença de outros contaminantes, tais como aromáticos e nitrogenados, pode influenciar a HDS devido à competição pelos sítios catalíticos. Entre estes possíveis contaminantes, destaca-se a forte inibição ocasionada por compostos nitrogenados básicos. Desse modo, outros processos de HDT de extrema importância para a adequação do óleo diesel com teores muito baixos de enxofre são a hidrodesaromatização (HDA) e a hidrodesnitrogenação (HDN).

A necessidade de melhoria na qualidade dos combustíveis e adequação às normas reguladoras são incentivos significativos para a pesquisa em hidrotratamento. Neste contexto, a HDS profunda de destilados médios do petróleo tem atraído atenção da indústria e academia. Contudo, a adoção de teores mais baixos de enxofre pode acarretar altos custos de produção, devido à necessidade de instalação e ampliação de unidades de remoção de compostos sulfurados, além dos altos preços do petróleo e demais impurezas, como compostos nitrogenados, no petróleo nacional.

Com a necessidade de adequação de condições reacionais, os catalisadores utilizados também são reformulados de modo a se obter melhores resultados na eliminação de enxofre. Os catalisadores de hidrotratamento são usualmente compostos por sulfetos de molibdênio e níquel ou cobalto (NiMo ou CoMo) suportados em alumina, contendo aditivos como fósforo, silício ou boro.

A adição de fósforo (como fosfato) a catalisadores de HDS proporciona alterações de suas propriedades, tais como o aumento da dispersão de componentes ativos, modificação da acidez do suporte e maior resistência à deposição de coque, além de melhorar a solubilidade e estabilidade das soluções de impregnação dos catalisadores.

Os efeitos do teor de fósforo em catalisadores NiMo/Al_2O_3, apesar de uma relativamente ampla literatura neste assunto, ainda é motivo de debate,

em particular seu efeito na promoção das reações de HDS e sua influência na inibição desta reação por compostos nitrogenados.

A obtenção de um modelo cinético para compostos refratários ao processo de HDS, como o dibenzotiofeno, bem como a determinação dos efeitos de inibição de compostos nitrogenados são importantes para a compreensão dos mecanismos reacionais e da influência de parâmetros operacionais na HDS profunda de gasóleos reais.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi contribuir para o entendimento da influência do fósforo em catalisadores NiMo/Al_2O_3 na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno (DBT) na presença e ausência de quinolina. Desse modo, foram preparados quatro catalisadores com teores de fósforo variando entre 0-4 % (m/m) de P, que foram caracterizados quanto às propriedades texturais, térmicas e estruturais, à acidez, à redutibilidade e à composição de superfície, e avaliados na hidrodessulfurização do DBT.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Hidrotratamento

O processo de hidrotratamento é uma importante etapa do refino de petróleo responsável pela remoção de compostos indesejáveis constituintes do petróleo na presença de catalisadores adequados. Trata-se de um processo catalítico de hidrogenação realizado em condições severas de operação (temperatura e pressão elevadas), consumindo altos volumes de gás hidrogênio.

O hidrotratamento visa reduzir os níveis de enxofre e de compostos organometálicos presentes nos combustíveis, sendo também utilizado para preparar cargas para outras unidades, tendo em vista que as impurezas podem representar um veneno para o catalisador empregado (GIRGIS e GATES, 1991).

O aumento da presença de frações mais pesadas no óleo e, consequentemente, de impurezas diminui a eficiência do processo, tornando necessário o aprimoramento do mesmo.

As reações de hidrotratamento podem ser divididas em: hidrodessulfurização (HDS), hidrodesoxigenação (HDO), hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodesaromatização (HDA), para retirada de enxofre, oxigênio, nitrogênio e aromáticos, respectivamente.

Leis que visam limitar as emissões de poluentes e a utilização de petróleo cada vez mais pesado tornaram a remoção de enxofre e nitrogênio um dos problemas primordiais na indústria de refino (OYAMA *et al.*, 2009).

O processo de HDN é largamente conhecido por ser de mais difícil realização do que o de HDS, requerendo condições mais severas de pressão e temperatura. A remoção de compostos nitrogenados é um problema fundamental na HDS, principalmente para baixos níveis de enxofre ($50 mg.kg^{-1}$ ou menos), devido à competição por sítios ativos (OYAMA, 2003).

II.2 Reações de HDS

A hidrodessulfurização é um processo bem estabelecido e antigo que converte compostos organosulfurados em H_2S e hidrocarbonetos (BABICH e MOULIJN, 2003). O enxofre pode ser encontrado nas frações do petróleo sob a forma de moléculas diferentes, como por exemplo, tiofenos, sulfetos, mercaptanas, benzotiofenos e dibenzotiofenos.

A causa da maior restrição ao teor de enxofre está relacionada à maior produção de poluentes nocivos à saúde humana, como SO_x, e de material particulado, como fuligem, diretamente responsável pelo envenenamento dos catalisadores que controlam a emissão das máquinas a diesel (STANISLAU *et al.*, 2010).

O interesse no desenvolvimento de processos que reduzam os níveis de enxofre para menos de 15 $mg.kg^{-1}$, denominados hidrodessulfurização profunda (SONG, 2003), tem sido constantemente renovado, ressaltando a necessidade de utilizar condições mais severas e catalisadores mais ativos (SEGAWA *et al.*, 2000).

Para a obtenção de baixos níveis de contaminante, torna-se necessário remover o enxofre de compostos sulfurados mais refratários (menos reativos), como dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados, principalmente os com substituições alquil nas posições 4 e 6 dos anéis fenólicos, o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 - DMDBT) (KNUDSEN *et al.*,1999; GAO *et al.*, 2011). A reatividade do 4,6 - DMDBT em catalisador promovido por Co ou Ni é de 5 a 10 vezes menor que a do DBT, sendo justificada pelo impedimento estérico exercido pelos grupamentos metila nas posições adjacentes ao átomo de enxofre, dificultando a interação do enxofre com o sítio ativo (EGOROVA e PRINS, 2004[a]).

O DBT (Figura II-1) e seus derivados são, desse modo, frequentemente utilizados como moléculas modelo nos estudos de HDS (FARAG, 2010; EGOROVA e PRINS, 2004[a]; MA *et al.*, 1996).

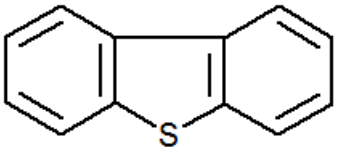

Figura II-1. Molécula de DBT.

Duas rotas para reações HDS são amplamente aceitas: dessulfurização direta (DDS) ou hidrogenólise, por quebra das ligações C-S produzindo bifenis, e hidrogenação de um dos anéis benzênicos (HID), por formação de intermediários hidrodibenzotiofênicos seguida de dessulfurização para cicloexilbenzenos e bicicloexilbenzenos (RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; EGOROVA e PRINS, 2004[a]; SINGHAL, *et al.*, 1981[a] e 1981[b]). Estas reações estão ilustradas na Figura II-2 para o DBT.

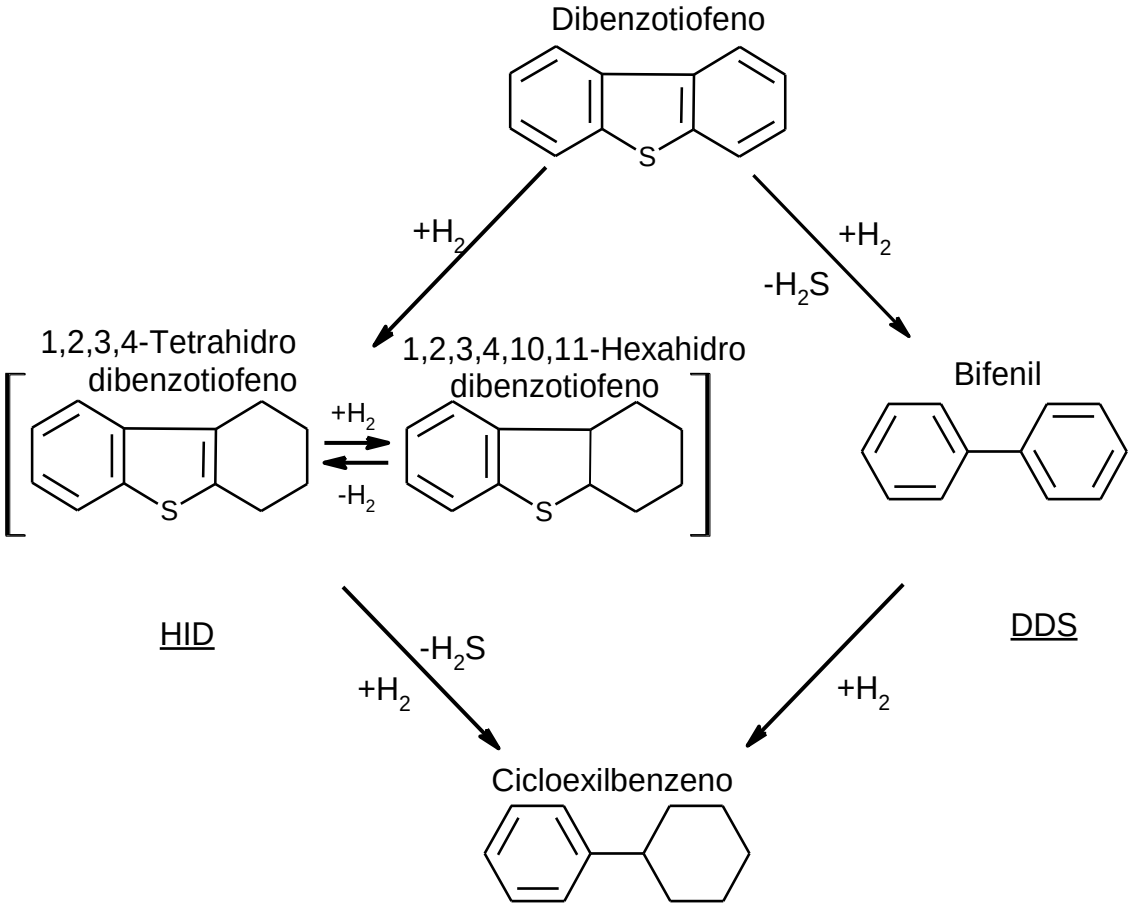

Figura II-2. Rotas de HDS para DBT (adaptado de CÁRDENAS-GUERRA *et al.*, 2010; MARTÍNEZ-JUÁREZ *et al.*, 2011).

A rota DDS resulta primeiramente em bifenil (BF), o qual reage posteriormente com H_2, gerando cicloexilbenzeno (CHB). A rota HID, por outro lado, produz uma mistura em equilíbrio de 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) e 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) que reage rapidamente com H_2, produzindo CHB (MARTÍNEZ-JUÁREZ *et al*., 2011; CÁRDENAS-GUERRA *et al*., 2010; EGOROVA e PRINS, 2004[a]). A formação de dicicloexil (DCH) a partir da hidrogenação de CHB é citada por alguns autores (WANG e PRINS, 2008; MARTÍNEZ-JUÁREZ *et al*., 2011), sendo considerada uma etapa lenta e não observada para catalisadores do tipo NiMo/γAl_2O_3.

Há um consenso na literatura que a rota DDS é a principal para HDS de DBT (WANG e PRINS, 2008; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; EGOROVA e PRINS, 2004[a]; SHAFI e HUTCHINGS, 2000).

Quanto à termodinâmica, as reações de HDS são essencialmente exotérmicas (VRINAT, 1983) e irreversíveis nas condições empregadas industrialmente (340 – 425 °C, 55 – 170 atm) (GIRGIS e GATES, 1991).

II.3 Reações de HDN

Os compostos nitrogenados presentes em destilados médios podem causar sérios problemas em sua utilização. Com a função de realizar sua remoção, a hidrodesnitrogenação, parte do processo de hidrotratamento, tem sido largamente desenvolvida. Os motivos para sua realização são diversos, dentre eles: o envenenamento de catalisadores de outros processos de refino; efeito prejudicial na qualidade dos produtos por conferir instabilidade, devido à possível sedimentação e formação de goma, ou por odor e alteração na cor; aspectos ambientais, como a formação de NO_x na queima; além do fato de compostos nitrogenados aromáticos, em especial os policíclicos, serem altamente cancerígenos (SHAW, 1988; WANDAS e CHRAPEK, 2004).

Os compostos nitrogenados presentes no petróleo podem ser divididos em dois grandes grupos: básicos e não básicos. Ambos são compostos heterocíclicos, os primeiros contendo seis átomos no anel, como piridina, quinolinas e acridinas, enquanto os últimos com cinco átomos na estrutura, como pirróis, indóis e carbazóis (Figura II-3). Usualmente há a presença

também de compostos não heterocíclicos, como nitrilas ou aminas, ocorrendo em pequenas quantidades e reagirem muito rapidamente (FURIMSKY e MASSOTH, 1999; GIRGIS e GATES, 1991). Adicionalmente, ADAM *et al*. (2009) observaram que a origem da carga, a faixa de destilação e o processo influenciam fortemente a natureza dos compostos nitrogenados presentes.

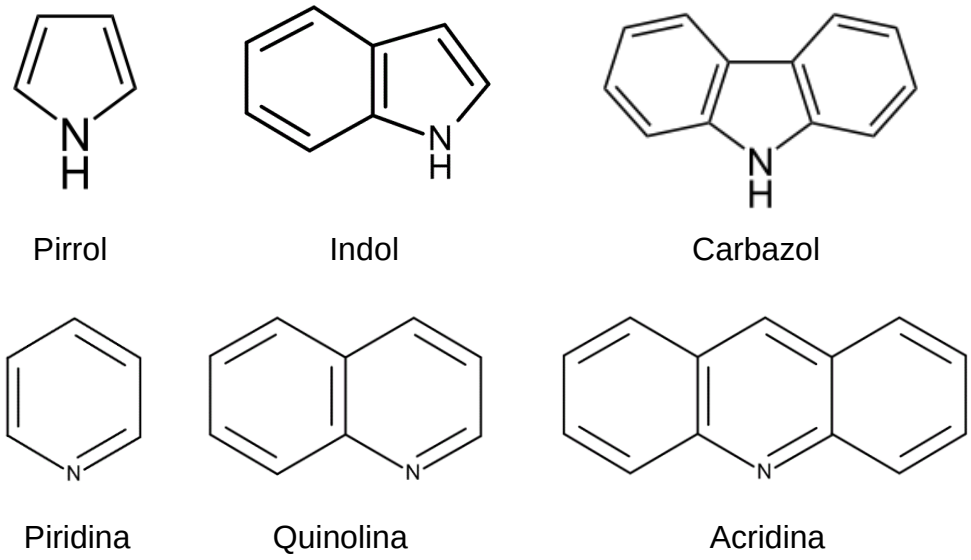

Figura II-3. Principais famílias de compostos nitrogenados presentes no petróleo.

Apesar de o carbazol ser o composto mais refratário ao processo, a quinolina, assim como compostos da família, também são amplamente empregados como compostos modelos para HDN por representarem a maior parte dos compostos nitrogenados, sendo estudados por diversos autores (PRINS *et al*., 1997; JIAN e PRINS, 1998[a] e 1998[b]; LEE *et al*., 2006). O esquema reacional da quinolina está apresentado na Figura II-4.

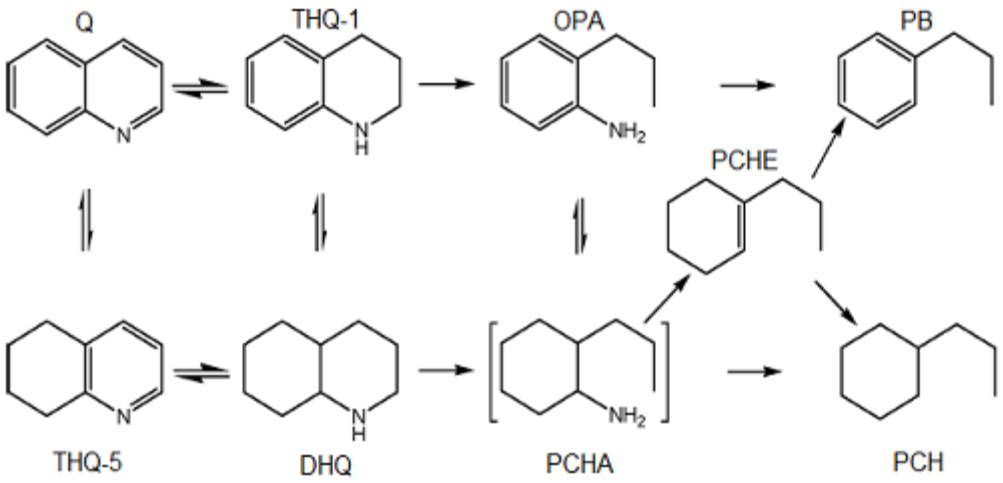

Figura II-4. Esquema reacional da HDN de quinolina (PRINS *et al*., 1997).

Durante a HDN, ocorrem dois tipos de reações: hidrogenação e hidrogenólise. Os compostos intermediários do processo são produtos apenas de hidrogenação, enquanto os de interesse são oriundos tanto da hidrogenação quanto da hidrogenólise. Sabe-se que a conversão de compostos nitrogenados é mais difícil que a dos sulfurados, uma vez que ligações C-N são mais fortes do que ligações C-S e que a remoção do N requer inicialmente a hidrogenação de anel aromático (TRAWCZYNSKI, 2000; FERDOUS *et al*., 2004; WANDAS e CHRAPEK, 2004). LEE *et al*. (2006) relataram que a hidrogenação do anel heterocíclico enfraquece a ligação com N e, desse modo, promove a remoção do nitrogênio.

LEWANDOSKY e SARBAK (2000) e FERDOUS *et al*. (2004) verificaram que uma maior atividade de HDN estaria associada ao aumento do número de sítios ácidos fracos e intermediários, de Brönsted ou Lewis. Já MARQUES *et al*. (2011) além de associar aumento da atividade de HDN à acidez, relacionam especificamente aos sítios ácidos fortes de Brönsted. Segundo KWART *et al*. (1982) os sítios de Brönsted seriam os responsáveis pelas reações de hidrogenação, enquanto os de Lewis pelas de hidrogenólise. Desse modo, não há consenso sobre o papel da acidez na atividade catalítica.

II.4 Catalisadores de HDS

Um catalisador de hidrotratamento para apresentar bom desempenho deve possuir alta área específica, diâmetro de poros e porosidade adequados, de forma a facilitar o acesso dos reagentes no interior do sólido; alta dispersão dos componentes ativos para maximizar a atividade catalítica; forma e resistência mecânica adequadas, de modo a proporcionar integridade física durante o seu uso assim como estabilidade química e térmica para assegurar um tempo de campanha viável economicamente (FERRAZ, 2007).

Os catalisadores de hidroprocessamento comerciais consistem de sulfetos de metais de transição do grupo VI-B (Mo, W) promovidos com sulfetos de metais do grupo VIII (Ni, Co) suportados, devido à necessidade de apenas uma pequena fração de Co ou Ni em relação ao Mo (EIJSBOUTS *et al.*, 2007).

O suporte desempenha um papel importante na determinação da natureza e do número de sítios ativos e, por conseguinte, da atividade dos catalisadores (WHITEHURST *et al.*, 1998). Normalmente são utilizados óxidos como alumina e associações desta com sílica ou zeólitas, sendo a γ-Al_2O_3 comumente utilizada para reações de hidrotratamento em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas e texturais (BREYSSE *et al.*, 2003).

Nos catalisadores de HDS, os óxidos de Mo, Ni e Co apresentam uma típica composição de 10-25% m/m de MoO_3 e 2-6% m/m de NiO de acordo com diversos autores (VOGELAAR *et al.*, 2009; FERRAZ, 2007, RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; DOMÍNGUEZ-CRESPO *et al.*, 2006 e MA *et al.*, 1996). Apesar de estudos quanto a formulação serem realizados, respeitam-se os níveis máximos de atividade catalítica, oriundos do efeito sinérgico da combinação dos pares de metais de transição, encontrados para relações Co(Ni)/[Co(Ni) + Mo(W)] de aproximadamente 0,3 (GRANGE e VANHAEREN, 1997).

De acordo com TOPSØE *et al.* (1996), catalisadores CoMo são tradicionalmente utilizados para a hidrodessulfurização de cargas provenientes de destilação atmosférica. No entanto, quando a carga é oriunda de processos de craqueamento catalítico ou térmico, com elevados teores de compostos

insaturados ou de compostos nitrogenados, os catalisadores de melhor desempenho são os NiMo.

II.4.1 Fase Ativa e Estrutura dos Catalisadores

É conhecido que a fase ativa dos catalisadores de HDS é sua forma sulfetada. A sulfetação ocorre de tal modo que o catalisador seja exposto a uma mistura de um composto sulfurado e gás hidrogênio. Tal procedimento ocorre a elevadas temperaturas, em torno de 350°C, havendo a formação dos sulfetos dos metais presentes em sua forma oxidada. De acordo com as condições e estrutura da amostra, a reação pode ocorrer em sua totalidade, onde todos os óxidos seriam sulfetados, ou parcialmente, significando a não utilização de toda superfície metálica na reação de hidrodessulfurização.

Inicialmente, os catalisadores de hidrotratamento comerciais consistiam em partículas de MoS_2 ou WS_2 distribuídas sobre um suporte, sendo bem estabelecido que os cristalitos típicos de alta atividade estivessem na forma de monocamadas S-Mo-S com tamanho médio de 2-3 nm (TOPSØE *et al*., 1996).

A adição de Co ou Ni ao MoS_2 promove um aumento da atividade global de hidrotratamento em mais de uma ordem de grandeza, além da alteração da seletividade durante o processo (EIJSBOUTS *et al.*, 2007).

TOPSØE *et al.* (1996) propuseram um modelo baseado na formação de uma fase Co (Ni)-Mo-S largamente aceito nos meios acadêmico e industrial. Por meio de dados espectroscópicos, foram propostos dois tipos estruturais distintos de sulfetos mistos (tipos I e II), formados de acordo com o preparo e condições de ativação de catalisadores, aditivos, tipo de suporte, entre outros.

A fase tipo I consiste de uma única camada com forte interação com o suporte, conduzindo a uma alta dispersão de nanopartículas de MoS_2 e menor atividade catalítica. Já a fase tipo II consiste de múltiplas camadas com fraca interação com o suporte, resultando em uma menor dispersão das nanopartículas de MoS_2 e maior atividade catalítica.

Este modelo tem como premissa que os átomos de Co ou Ni estejam localizados nas arestas das nanoestruturas de MoS_2, formando estruturas do tipo Co-Mo-S ou Ni-Mo-S, que seriam as responsáveis pelo aumento da

atividade (LAURITSEN *et al.,* 2007; TOPSØE *et al.*, 1981; WIVEL *et al*., 1981 e TOPSØE e TOPSØE, 1983).

Apesar da existência de poucos trabalhos sobre a estrutura da fase Ni-Mo-S na literatura, LAURITSEN *et al.* (2007) constataram a formação de dois tipos distintos de estrutura de sítios ativos, denominados A e B. O tipo A possui estrutura similar à da fase Co-Mo-S, tendo formato triangular truncado e o tipo B com estrutura mais complexa na forma dodecagonal.

Contudo, vale ressaltar que, segundo os referidos autores, as diferenças intrínsecas observadas entre os tipos A e B de estruturas não estão relacionadas à interação com o suporte ou ao efeito de empilhamento de camadas de MoS_2. Eles argumentam também que como o Ni pode estar localizado em diferentes tipos de sítios nas duas estruturas, poderá apresentar propriedades catalíticas diferenciadas.

As Figuras II-5 e II-6 ilustram os tipos de espécies e estruturas presentes nos catalisadores sulfetados.

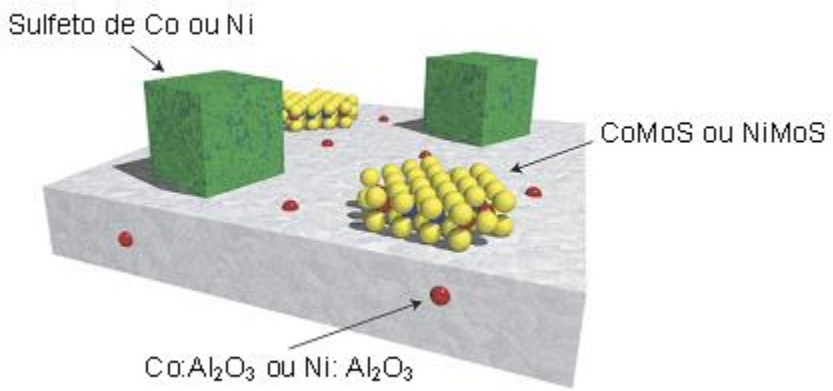

Figura II-5. Esquema ilustrativo de possíveis espécies sulfetadas (adaptado de LAURITSEN *et al.*, 2007).

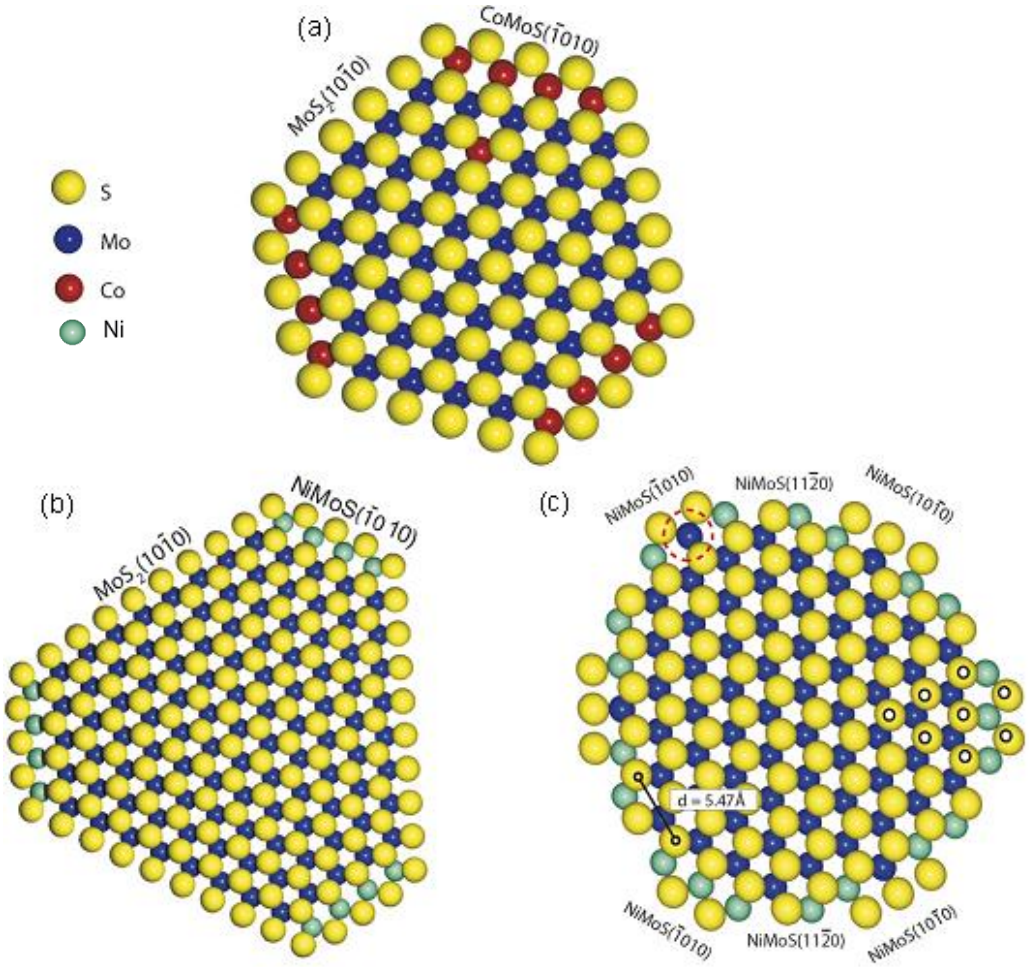

Figura II-6. Tipos de fase para catalisadores sulfetados:
(a) Co-Mo-S, (b) Ni-Mo-S tipo A, (c) Ni-Mo-S tipo B
(adaptado de LAURITSEN *et al.*, 2007).

TOPSØE *et al*. (1996) observaram que ao minimizar as interações entre as estruturas Co-Mo-S e Ni-Mo-S e o suporte, haveria aumento significativo da atividade, sendo essas novas estruturas denominadas tipo II. Existem relatos de que o aumento da temperatura de sulfetação ocasiona aumento da formação de tipo II em detrimento das de tipo I, ocasionado pela quebra das ligações entre promotores e a alumina. Contudo, como tratamento a altas temperaturas poderia promover a sinterização dos sítios, outros procedimentos visando à otimização da produção de sítios tipo II também são estudados, como métodos alternativos de preparo e a utilização de aditivos e agentes quelantes, entre eles fósforo, boro e ácido cítrico (EIJSBOUTS *et al*., 1991; FUJIKAWA *et al.,* 2005; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; TOPSØE, 2007; MAITY *et al*., 2011).

II.4.2 Efeitos da adição de fósforo

CORDERO *et al.* (1989) constataram que a adição de fósforo ocasionou não só a redução da área específica da alumina como também diminuiu a quantidade de sítios básicos e modificou a superfície do catalisador. Com a diminuição das regiões básicas, com as quais o molibdato reagiria mais fortemente, haveria a formação de poliânions que seriam, desse modo, sulfetados com maior facilidade, resultando em catalisadores mais ativos. O aumento da capacidade de sulfetação com a adição de fósforo também foi observada por FERDOUS *et al.* (2005).

MEDICI E PRINS (1996) e SUN *et al.* (2003) ressaltaram a necessidade de controle do pH a ser empregado no preparo dos catalisadores. Baixos valores de pH (inferiores a 2) tendem a provocar a precipitação de MoO_3, enquanto para pHs entre 3 e 5 haveria formação de polimolibdatos.

LIU *et al.* (2004) argumentam que o fósforo favorece a formação de sítios ácidos moderados e fortes, bem como a dispersão de Mo e a formação das fases ativas. Ao realizarem a caracterização da estrutura da fase ativa de seus catalisadores por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, ZHOU *et al*. (2009) constataram que a adição de fósforo modificou a dispersão da fase ativa na superfície, aumentou o número de camadas de nano partículas de MoS_2 e enfraqueceu a interação dos metais ativos com o suporte, melhorando, desse modo, o teor relativo de fases Co(Ni)-Mo-S tipo II.

KIM e WOO (1992) observaram o aumento de espécies Mo octaedricamente coordenado em detrimento do tetraédrico com a adição de fósforo em catalisador Mo/Al_2O_3, também observado por DECANIO *et al.* (1991). Com a maior presença de polimolibdato, há o decréscimo de interação com o suporte, o que facilita a sulfetação, além de promover maior empilhamento das estruturas MoS_2 formadas.

ATANASOVA e HALACHEV (1989) verificaram também alteração no número de coordenação das espécies de Ni de tetraédricas para octaédricas, em catalisadores $NiMo/Al_2O_3$. Segundo SUN *et al*. (2003), quando espécies fosfatadas estão presentes, menos íons Ni^{2+} interagem com o suporte, estando portanto mais disponíveis para promover as partículas MoS_2 e formar a fase mais ativa de Ni-Mo-S.

Não há na literatura um consenso quanto aos efeitos do fósforo na HDS de tiofenos, havendo tanto relatos de aumento (FERDOUS *et al.*, 2005) quanto de diminuição (EIJSBOUTS *et al.,*1991) da atividade do catalisador. Admite-se que a adição de fósforo promova mais a rota HID do que a DDS (KWAK *et al.*, 1999).

Contudo, constata-se que elevados teores de fósforo resultam na redução da atividade devido à diminuição da área superficial e menor dispersão da fase ativa. ZHOU *et al*. (2009) justificam esse comportamento argumentando que teores elevados de fósforo aumentam significativamente o número de camadas de MoS_2 formadas, aumentando o tamanho das nano partículas cristalinas de MoS_2 e consequentemente diminuindo a dispersão de Mo.

Já em relação às reações de HDN, a adição de fósforo em catalisadores NiMo suportados em alumina promove o aumento de conversão de acordo com diversos autores (FERDOUS *et al*.,2004; LIU *et al*., 2004; SUN *et al.,* 2003; JIAN e PRINS, 1998[a]; EIJSBOUTS *et al.,*1991).

SUNDARAMURTHY *et al.* (2008) verificaram que a dopagem com fósforo promove, além de maior dispersão de componentes ativos já anteriormente relatado, o aumento da quantidade de sítios ácidos fortes bem como da força ácida dos sítios ácidos moderados, que resulta no aumento da quebra da ligação C-N e, desse modo, em maior atividade do catalisador nas reações de HDN de gasóleo pesado, resultado também obtido por LIU *et al.* (2004) em seu trabalho utilizando quinolina.

II.5 Efeitos de Inibição

A inibição de sítios ativos dos catalisadores de HDS pode ser ocasionada por compostos presentes na carga, como nitrogenados ou aromáticos, ou por subproduto da própria reação, sendo o caso do H_2S.

Sabe-se que o efeito inibidor por H_2S é mais acentuado para catalisadores do tipo NiMo em relação ao CoMo. Além disso, descreve-se que o H_2S inibe tanto a HDS de DBT quanto a de 4,6-DMDBT, sendo a rota DDS (hidrogenólise) mais inibida do que a de hidrogenação para ambos (SHAFI e

HUTCHINGS, 2000; EGOROVA e PRINS, 2004; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; STANISLAUS *et al.,* 2010).

II.5.1 Inibição por Compostos Nitrogenados

Compostos organo-nitrogenados presentes em cargas sintéticas e frações pesadas de petróleo são largamente aceitos como fortes inibidores das reações de HDT. A razão seria a adsorção competitiva entre os compostos nitrogenados e os sulfurados, mesmo em baixas concentrações (LA VOPA e SATTERFIELD, 1988; FURIMSKY e MASSOTH *et al*., 1999; LAREDO *et al*., 2001; EGOROVA e PRINS, 2004[b]; STANISLAUS *et al*., 2010).

A magnitude da inibição depende do tipo de composto nitrogenado presente no meio reacional. O efeito inibidor dos compostos nitrogenados básicos é usualmente relatado como sendo mais pronunciado nas reações de HDS em relação aos não-básicos (STANISLAUS *et al*., 2010). Compostos básicos possuem maior atividade em HDN em relação aos não-básicos, sendo os últimos, portanto, mais refratários ao processo (TANG *et al*., 2013).

As duas rotas de HDS são inibidas por nitrogenados, contudo, a rota HID é mais inibida do que a DDS para o DBT (RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; POLCK, 2010; FARAG *et al*., 2014; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012). Desse modo, admite-se que a HDS possa ocorrer em dois tipos distintos de sítios (STANISLAUS *et al.,* 2010).

Estudos avaliando os efeitos da presença de nitrogenados na HDS, utilizando catalisadores Ni(Co)Mo/Al_2O_3, relacionaram a suscetibilidade à inibição à acidez dos catalisadores (NAGAI *et al*., 1986; MURTI *et al*., 2003).

Acredita-se ainda que a inibição aconteça logo nos momentos iniciais a reação, sugerindo-se que a cobertura dos sítios ativos pelo nitrogenado seja imediatamente estabelecida (LAREDO *et al*., 2004; FARAG *et al*., 2014). Além disso, MOCHIDA e CHOI (2004) relataram que a HDN de compostos da família do carbazol aconteceria antes do final do processo de HDS, enquanto os compostos básicos ocupariam preferencialmente os sítios antes da HDS em reação competitiva. De acordo com LEE *et al*. (2006), os compostos nitrogenados são os principais inibidores da HDS profunda devido à adsorção competitiva.

II.6 Modelagem Cinética

Para um melhor entendimento do comportamento do sistema reacional, tornam-se necessários estudos sobre a cinética das reações envolvidas no processo.

Os modelos cinéticos são, desse modo, propostos para a avaliar as contribuições dos diferentes compostos presentes nas reações de HDS. A escolha de um mecanismo de reação adequado torna-se essencial, visto que o modelo cinético considera os tipos de sítios catalíticos, a adsorção competitiva, etc.

Modelos e Taxas de Reação para HDS de DBT

A HDS de DBT pode ser descrita por meio de uma rede de reações, envolvendo reações em série e em paralelo. Conforme já descrito anteriormente, essas reações são conhecidas como dessulfurização direta (DDS) (quebra da ligação C-S, formando BF) e a de hidrogenação (HID) (molécula inicialmente hidrogenada, com formação de intermediários e posterior remoção do enxofre em reações em sequência) (FARAG, 2010).

Modelos cinéticos visam descrever as contribuições de intermediários nas reações de HDS, assim como inibições decorrentes do próprio processo (WANG e PRINS, 2008).

O esquema reacional amplamente aceito para a HDS de DBT admite que o bifenil seja o produto representativo da rota DDS enquanto o CHB o produto majoritário da rota HID (ELAZARIFI *et al*., 2004). No presente trabalho foi utilizado o esquema reacional mostrado na Figura II-7 para a determinação dos parâmetros dos modelos das taxas reacionais das rotas DDS e HID de DBT. Esse esquema é uma adaptação do proposto por SINGHAL *et al*. (1981, 1981[b]). Ressalta-se a ampla aceitação de esquema na literatura (AUBERT *et al*., 1986; HO e SOBEL, 1991; LEGLISE *et al*., 1998; ELAZARIFI *et al*., 2004; POLCK, 2010).

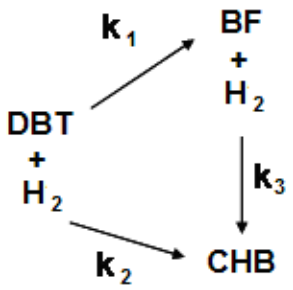

Figura II-7. Esquema reacional série-paralelo das rotas DDS e HID (POLCK, 2010).

Quando avaliadas cargas industriais, é usualmente adotado um modelo do tipo lei de potências para a reação global para o ajuste dos dados experimentais e obtenção de parâmetros cinéticos (Equação II-1) (STANISLAUS *et al*., 2010).

$$r_{HDS} = kC_S^n \qquad \text{(II-1)}$$

onde:

C_S → concentração molar do reagente sulfurado;

k → velocidade específica da reação global;

n → ordem da reação para o composto sulfurado.

A HDS de DBT é largamente considerada como de primeira ordem em relação ao sulfurado (ANDARI *et al*., 1996; STEINER e BLEKKAN, 2002; CHEN *et al*., 2010; FARAG, 2010; FARAG *et al*., 2014).

Modelos de Langmuir-Hinshelwood também são utilizados para avaliação da HDS. Esses modelos são mais sofisticados pois se baseiam no mecanismo das reações considerando etapas adsorção, reação superficial e dessorção, podendo incluir as diferentes formas de adsorção competitiva e não competitiva.

As Equações II-2 e II-3 apresentam as taxas do Langmuir-Hinshelwood para a HDS de DBT propostas por BRODERICK e GATES (1981), empregando catalisadores CoMo/γ-Al_2O_3:

$$r_{DDS} = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_{H_2S}C_{H_2S}\right)^2\left(1+K_{H_2}C_{H_2}\right)} \quad \text{(II-2)}$$

$$r_{HID} = \frac{k'K'_{DBT}K'_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{1+K'_{DBT}C_{DBT}} \quad \text{(II-3)}$$

onde:

k → constante cinética;

K_{DBT}, K_{H2} e K_{H2S} → constantes de equilíbrio de adsorção de DBT, H_2 e H_2S, respectivamente.

C_{DBT}, C_{H2} e C_{H2S} → concentrações do catalisador por DBT, H_2 e H_2S, respectivamente.

Todos os termos apresentados como índice (') representam os parâmetros da rota HID.

Os autores consideram a existência de dois tipos de sítios de adsorção: uma para reações de hidrogenólise e outro para as de hidrogenação. Em um sítio os compostos sulfurados se adsorveriam, enquanto o H_2 se adsorveria não-dissociativamente no outro. A inibição por H_2S ocorreria somente para a rota DDS devido ao maior efeito dessa via, conforme já relatado anteriormente, sendo o H_2S o único inibidor considerado no processo Além disso, as etapas limitantes da reação são as reações superficiais. As Equações II-2 e II-3 representam as taxas de formação de BF e CHB, respectivamente.

FROMENT *et al.* (1994), baseados em BRODERICK e GATES (1981), adotaram os seguintes modelos de representação das taxas:

$$r_{DBT\rightarrow BF} = \frac{k_1K_{DBT,\sigma}K_{H_2,\sigma}C_{DBT}C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT,\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2,\sigma}C_{H_2}}+K_{H_2S,\sigma}\frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}}\right)^3} \quad \text{(II-4)}$$

$$r_{DBT\rightarrow CHB} = \frac{k_2K_{DBT,\tau}C_{DBT}C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT,\tau}C_{DBT}\right)^3} \quad \text{(II-5)}$$

A distinção entre sítios de hidrogenólise e hidrogenação são os índices σ e τ, respectivamente. A inibição de H_2S passaria a depender da razão entre a

cobertura de sítios do próprio composto e a do H_2, sendo presente somente na DDS. Além disso, considerou-se a adsorção dissociativa do H_2.

Por meio da avaliação de diferentes modelos cinéticos, VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), admitindo a ausência de limitações difusionais, obtiveram um melhor ajuste para o modelo descrito na Tabela II-1 para o catalisador $CoMo/Al_2O_3$ em condições de operação industriais. Com isso, as seguintes equações de taxas foram obtidas (II-6 a II-9):

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^3} \quad \text{(II-6)}$$

$$r_{DBT,\tau} = \frac{k_{DBT,\tau} K_{DBT,\tau} K_{H,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF}\right)^3} \quad \text{(II-7)}$$

$$r_{BF,\tau} = \frac{k_{BF,\tau} K_{BF,\tau} K_{H,\tau} C_{BF} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF}\right)^3} \quad \text{(II-8)}$$

$$r_{CHB,\tau} = \frac{k_{CHB,\tau} K_{CHB,\tau} K_{H,\tau} C_{CHB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF}\right)^3} \quad \text{(II-9)}$$

O modelo proposto foi também utilizado por FROMENT (2004) no estudo do desenvolvimento de modelos cinéticos que descrevam processos em reatores industriais.

Não há consenso sobre um modelo ideal para descrever a cinética com modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood. PAZ-ZAVALA *et al*. (2013), por exemplo, propuseram um modelo em que haveria adsorção de H_2 nos sítios de hidrogenação e de hidrogenólise, sendo esta não competitiva.

Para cargas reais, ANDARI *et al*. (1996) relataram a impossibilidade de empregar modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood devido as grandes diferenças entre as estruturas dos compostos sulfurados.

Tabela II-1. Mecanismo de reação da HDS proposto por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996).

a. Dessulfurização de DBT em BF e H_2S nos sítios σ: $DBT + \sigma \rightleftharpoons DBT.\sigma$ $H_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2H.\sigma$ $DBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow BF.\sigma + S.\sigma + \sigma$ (*) $S.\sigma + 2H.\sigma \rightleftharpoons H_2S.\sigma + 2\sigma$ $BF.\sigma \rightleftharpoons BF + \sigma$ $H_2S.\sigma \rightleftharpoons H_2S + \sigma$	**b.** Hidrogenação de DBT em THDBT e HHDBT nos sítios τ, seguida da hidrogenólise em CHB e H_2S nos sítios σ: $DBT + \tau \rightleftharpoons DBT.\tau$ $H_2 + 2\tau \rightleftharpoons 2H.\tau$ $DBT.\tau + 2H.\tau \rightleftharpoons DHDBT.\tau + 2\tau$ (*) $DHDBT.\tau + 2H.\tau \rightleftharpoons THDBT.\tau + 2\tau$ $THDBT.\tau \rightleftharpoons THDBT + \tau$ $THDBT.\tau + 2H.\tau \rightleftharpoons HHDBT.\tau + 2\tau$ $HHDBT.\tau \rightleftharpoons HHDBT + \tau$ $THDBT + \sigma \rightleftharpoons THDBT.\sigma$ $HHDBT + \sigma \rightleftharpoons HHDBT.\sigma$ $H_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2H.\sigma$ $THDBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow PHCH.\sigma + S.\sigma + \sigma$ $PHCH.\sigma + 2H.\sigma \rightleftharpoons CHB.\sigma + 2\sigma$ $HHDBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow CHB.\sigma + S.\sigma + \sigma$ $S.\sigma + 2H.\sigma \rightleftharpoons H_2S.\sigma + 2\sigma$ $CHB.\sigma \rightleftharpoons CHB + \sigma$ $H_2S.\sigma \rightleftharpoons H_2S + \sigma$
c. Hidrogenação de BF em CHB nos sítios τ: $BF + \tau \rightleftharpoons BF.\tau$ $H_2 + 2\tau \rightleftharpoons 2H.\tau$ $BF.\tau + 2H.\tau \rightarrow PHCHD.\tau + 2\tau$ (*) $PHCHD.\tau + 2H.\tau \rightleftharpoons PHCH.\tau + 2\tau$ $PHCH.\tau + 2H.\tau \rightleftharpoons CHB.\tau + 2\tau$ $CHB.\tau \rightleftharpoons CHB + \tau$	
d. Hidrogenação de CHB em DCH nos sítios τ: $CHB + \tau \rightleftharpoons CHB.\tau$ $H_2 + 2\tau \rightleftharpoons 2H.\tau$ $CHB.\tau + 2H.\tau \rightarrow CHCHD.\tau + 2\tau$ (*) $CHCHD.\tau + 2H.\tau \rightleftharpoons CHCH.\tau + 2\tau$ $CHCH.\tau + 2H.\tau \rightleftharpoons DCH.\tau + 2\tau$ $DCH.\tau \rightleftharpoons DCH + \tau$	

(*) Etapa limitante.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Preparo dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados através da técnica de impregnação a ponto úmido utilizando como suporte alumina Pural SB (Sasol), previamente calcinada a 550 °C. A formulação foi baseada em MORGADO JR. *et al.*, 2009: composição de 15% m/m de MoO_3 e 3% m/m de NiO, de modo a obter razão atômica entre níquel e molibdênio de 3/7, já estabelecida na literatura por apresentar maior atividade catalítica (GAO *et al*., 2011). Foram utilizados como precursores heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, P.A. Merck), ácido fosfórico (H_3PO_4, 85% P.A. Isofar) e nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, P.A. Acros). O teor de fósforo foi variado entre 0 e 4% m/m, sendo preparados 4 catalisadores.

Primeiramente, adicionou-se ácido fosfórico à água deionizada. Em seguida, solubilizou-se lentamente heptamolibdato de amônio com vigorosa agitação e adicionou-se nitrato de níquel. O pH da solução foi ajustado em 3, através da adição de ácido nítrico ou hidróxido de amônio. Esta solução foi adicionada lentamente à alumina com constante homogeneização, de modo a evitar formação de grânulos. A alumina foi previamente seca em estufa a 120 °C por 90 minutos.

Para o catalisador sem fósforo foram realizadas duas etapas sucessivas de impregnação ao ponto úmido devido à não solubilização mediante à saturação da solução durante o ajuste de pH, quando feita somente uma única etapa de impregnação. Já os demais catalisadores foram preparados em uma única etapa.

Após a impregnação, foi realizada a secagem dos catalisadores a 120°C por 12 horas e posterior calcinação em mufla a 450°C por 1 hora (FERRAZ, 2007).

A padronização da identificação dos catalisadores foi realizada da seguinte maneira: NiMoXP, sendo X o percentual mássico de fósforo presente.

III.2 Caracterização

III.2.1 Composição Química

Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica é baseada na indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos através da utilização de radiações eletromagnéticas (raios X). Essas transições ocorrem de modo que se a radiação emitida tiver energia suficiente, elétrons são ejetados de camadas mais internas, surgindo vacâncias, instabilizando o átomo. À medida que a condição estável é restabelecida, elétrons de camada mais externa migram para as internas, emitindo uma radiação característica cuja energia é a diferença entre as energias de ligação das camadas afetadas. A energia da radiação de fluorescência identifica o elemento presente e sua intensidade dimensiona a concentração na amostra, sendo necessária calibração prévia (BROWN, 1959).

A determinação da composição química foi realizada através de um espectrômetro de raios X Rigaku modelo RIX 3100 com tubo de ródio (4 kW). Foram feitas pastilhas auto-suportadas dos catalisadores com aproximadamente 500 mg.

III.2.2 Análise Estrutural

Difração de Raios X (DRX)

Trata-se de uma técnica utilizada para a identificação da estrutura e composição de materiais cristalinos. A análise é realizada através da difração de radiação eletromagnética causada pelo espalhamento inelástico de elétrons decorrente da incidência de um feixe de raios X. De acordo com o ângulo de incidência do feixe, máximos de intensidade podem ser observados devido à rede cristalina, sendo característico de cada substância o difratograma gerado.

Os catalisadores calcinados foram analisados em um difratômetro Rigaku Miniflex, operando a 30 kV e 15 mA, utilizando radiação CuKα (λ =

1,5417 Å). A varredura do ângulo 2θ utilizada foi de 2-80°, sendo o passo de 0,05 °.s^{-1}.

III.2.3 Análise Textural

Adsorção de Nitrogênio

A avaliação das propriedades texturais se baseia em isotermas de adsorção física de gases em geral N_2 reproduzindo o fenômeno da adsorção de um gás sobre uma superfície sólida. A isoterma de adsorção relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão do gás, possibilitando o cálculo do volume de gás adsorvido na monocamada.

As análises foram realizadas a -196 °C em equipamento TriStar 3000 (Micromeritics), sendo as amostras pré-tratadas sob vácuo a 300 °C por 18 h. A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) (BRUNAUER *et al*., 1938). Já a área e o volume de mesoporos foram determinados pelo método BJH, enquanto a área e o volume de microporos pelo método *t-plot* (BARRETT *et al.,* 1951).

III.2.4 Análise Térmica

Termogravimetria

A termogravimetria foi a técnica empregada para a medição da variação de massa de uma determinada amostra em função do aumento de temperatura. A análise tem como finalidade fornecer informações sobre possíveis compostos intermediários formados durante o aquecimento, assim como avaliar a estabilidade térmica da amostra.

As análises foram realizadas nas amostras calcinadas e não calcinadas, sendo utilizado o Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer modelo Pyris 1 TGA. Cerca de 10 mg de amostra foi aquecida até 700 °C a uma taxa de 10 °C.min^{-1}, empregando uma vazão de N_2 de 20 mL.min^{-1}.

III.2.5 Análise de Propriedades Redutoras

Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os catalisadores foram analisados pela técnica de redução à temperatura programada em uma unidade de multipropósito equipada com detector de condutividade térmica. A análise de TPR é realizada através do aquecimento linear de determinada amostra em presença de fluxo contínuo de uma mistura redutora. O perfil de redução, obtido através do monitoramento do sinal do detector e da temperatura, revela informações a respeito das fases presentes na amostra e da interação com o suporte, através da determinação do grau de redução e temperatura dos máximos obtidos.

As amostras, previamente secas em estufa a 120 °C por 12 horas, foram pesadas e introduzidas em um reator de quartzo. Foi realizado um pré-tratamento que consistiu na secagem *in situ* a 150 °C durante 30 minutos sob fluxo de argônio. Em seguida, os catalisadores foram esfriados a temperatura ambiente e, então, reduzidos por uma mistura de 10% v/v de hidrogênio em argônio com vazão de 30 $mL.min^{-1}$. O conjunto foi aquecido até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 $°C.min^{-1}$, permanecendo por 30 min, sendo a amperagem do detector mantida em 140 mA.

III.2.6 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

A técnica de DRS na região do UV-VIS foi utilizada de modo a caracterizar o estado eletrônico dos metais (Ni e Mo) presentes nos catalisadores. A análise se baseia na reflexão da radiação UV-VIS pelo material, sendo a intensidade espalhada em determinado comprimento de onda comparada com a obtida a partir de uma substância de referência (não absorvente). O espectro de DRS é obtido através da razão entre as intensidades luminosas espalhadas pelas amostras e referência em função do comprimento de onda utilizado.

O equipamento utilizado para a análise foi um espectrofotômetro Cary 5000 com o acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. As amostras foram analisadas na faixa de 200 – 850 nm, sendo a

alumina utilizada como material de referência. Para obtenção dos espectros, foi utilizada a função $F(R_\infty)$ da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), onde R_∞ é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência). As amostras não sofreram nenhum tratamento adicional.

III.2.7 Análise de Acidez

Para a caracterização de acidez foram realizadas três técnicas: dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH_3), dessorção de n-propilamina à temperatura programada (TPD-npropilamina) e espectroscopia na região do infravermelho utilizando piridina como molécula sonda (FTIR).

Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH_3)

A técnica de TPD-NH_3 foi utilizada para avaliar propriedades ácidas das amostras, tais como densidade e força dos sítios ácidos. Contudo, deve ser ressaltado o fato de a análise não ser capaz de diferenciar os tipos de sítios existentes (Brönsted e Lewis).

Primeiramente, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* a 300 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}, por 1 hora utilizando hélio na vazão de 30 mL.min^{-1}.

A adsorção foi realizada passando uma mistura 20 % NH_3/He, na vazão de 60 mL.min^{-1}, por 30 min pela amostra na temperatura de 100 °C. A etapa de dessorção de amônia, por sua vez, ocorreu entre 100 °C e 550 °C (10°C.min^{-1}), numa vazão de He de 60 mL.min^{-1}, sendo analisado o fragmento m/e=15 por um espectrômetro de massas.

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas PFEIFFER, modelo DCCU, sendo utilizado aproximadamente 0,1 g de catalisador.

Dessorção de n-Propilamina à Temperatura Programada (TPD-npropilamina)

A técnica de TPD de n-propilamina foi utilizada para a quantificação da densidade de sítios ácidos de Brönsted, sendo baseada na reação de aminas em sólidos ácidos. Devido à protonação de aminas, por reação semelhante à eliminação de Hoffman numa faixa estreita de temperatura, observa-se a formação de íons alquilamônios, caracterizando o sítio como de Brönsted (GORTE, 1999).

No decorrer da análise, as moléculas de n-propilamina fisissorvidas são dessorvidas sem reagir a temperaturas inferiores a 230°C. O complexo adsorvido se decompõe com o aumento de temperatura, formando amônia e propeno em quantidades equimolares entre 380 e 450 °C (PEREIRA e GORTE, 1992; KRESNAWAHJUESA *et al.*, 2002).

A quantificação da densidade de sítios de Brönsted se mostra mais adequada através do propeno, uma vez que a amônia sofre vários ciclos de adsorção/dessorção nos sítios do catalisados com o aumento da temperatura (GORTE, 1999).

As análises foram realizadas no equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics com um espectrômetro de massas Omnistar^{TM} 422 (PFEIFFER) acoplado, sendo utilizado 0,2 g de amostra.

Primeiramente, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}, por 1 hora utilizando hélio na vazão de 20 mL.min^{-1}. Após resfriamento até temperatura ambiente, submeteu-se a amostra a pulsos de n-propilamina em hélio até a saturação, sendo mantida sob fluxo de hélio por 30 min após essa etapa. A temperatura foi então elevada até 200 °C (5 °C.min^{-1}) para remoção da n-propilamina fisissorvida. Em seguida a amostra foi aquecida até 500 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min^{-1}, mantendo-se no patamar final por 2 horas.

Os fragmentos (m/e) acompanhados durante a análise foram 15 (amônia, 41 (propeno) e 59 (n-propilamina), sendo somente o de propeno utilizado para quantificação dos sítios ácidos de Brönsted. No final, injetaram-se pulsos de propeno para calibrar o sinal do espectrômetro e quantificar os sítios ácidos.

Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR, com piridina como molécula sonda, foi utilizada de modo a obter informações sobre a acidez dos catalisadores, assim como a distinção dos tipos de sítios ácidos presentes (Brönsted e Lewis). A análise monitora a interação entre uma molécula sonda adsorvida e o catalisador por meio da espectroscopia na região do infravermelho.

Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Nicolet, modelo Magna-IR 760, estando os catalisadores na forma de pastilhas auto-suportadas de mínima espessura possível (aproximadamente 10 $mg.cm^{-2}$).

Primeiramente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento em célula de vidro sob fluxo de O_2 a 450 °C por uma hora para retirar impurezas adsorvidas. Em seguida, as pastilhas foram submetidas a vácuo de $5{,}0 \times 10^{-5}$ bar por 5 horas, sendo a etapa seguinte a de resfriamento até temperatura ambiente (25°C), com posterior obtenção do espectro de referência.

A etapa de adsorção de piridina foi realizada a 0,6 bar de reagente por 10 min. Já a etapa de dessorção foi realizada à 150 °C por 2 horas, sendo coletado ao final um novo espectro. O resultado da análise é obtido através da subtração da referência do espectro de referência do de dessorção.

III.2.8 Espectroscopia de Laser Raman

Para a técnica de espectroscopia de laser Raman utiliza-se um feixe de radiação laser de baixa potência que, após incidir na amostra, espalha feixes de luz com energia similar ou diferente do original. A diferença entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia de vibração dos átomos da área estudada, permitindo a identificação de espécies químicas, assim como as ligações que as compõe.

Não houve a realização de pré-tratamento das amostras, sendo o equipamento utilizado para análise o HORIBA HR8000, com excitação de laser de 632 nm. Os espectros foram obtidos para uma potência de 20 mW.

III.2.9 Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{31}P (RMN)

A técnica de ressonância magnética nuclear foi utilizada para identificar as estruturas de P e Al presentes nos catalisadores. A análise baseia-se na interação entre o momento magnético do núcleo atômico com o campo magnético aplicado, sendo gerados deslocamentos químicos, os quais caracterizam as estruturas (BATHISTA, 2005).

As análises de RMN de sólidos ^{27}Al e ^{31}P foram realizadas no equipamento Varian IINFINITY-PLUS-400 provido com sondas VT CP/MAS específicas para amostras sólidas de 4,0 mm e 2,5 mm, respectivamente. Para as análises de ^{27}Al, a frequência de ressonância utilizada foi de 103,9 MHz com pulsos de 1 µs (180°) e 5000 scans no intervalo de 0,5 s. No caso da análise de ^{31}P, a frequência foi de 161,4 MHz com pulsos de 4 µs (90°) e 2048 scans no intervalo de 5 s. As mudanças químicas foram referenciadas ao $AlCl_3.6H_2O$ (0 ppm) para ^{27}Al e ao ácido fosfórico 85% (0 ppm) para ^{31}P.

III.2.10 Quimissorção de NO

A técnica tem como finalidade determinar a densidade de sítios ativos totais por meio da quantificação de NO adsorvido nos catalisadores após sulfetação. O equipamento usado para análise foi um AutoChem 2920 da Micromeritics, utilizando aproximadamente 0,1 g de catalisador.

Primeiramente, as amostras foram tratadas termicamente *in situ*: aquecimento até 140 °C (15 °C.min^{-1}), utilizando ar sintético na vazão de 60 mL.min^{-1} e permanecendo neste patamar por 20 min. Após realização de purga com He (50 mL.min^{-1}) por 30 min, iniciou-se a etapa de sulfetação: aquecimento até 230 °C (5 °C.min^{-1}) com uma mistura 1 % H_2S/H_2 (100 cm^3.min^{-1}), mantendo-se neste patamar por 30 min. Um novo aquecimento foi realizado até 400 °C (1°C.min^{-1}), mantendo-se na condição final por 1 hora. Ao final desta etapa, foi feita uma purga com He (50 mL.min^{-1}) durante 15 min, para remoção de H_2S fisissorvido, sendo, então, o sistema resfriado com He até 25 °C.

A quimissorção de NO foi feita através de pulsos (0,63 mL) de uma mistura 10% NO/He, sendo realizados 40 pulsos de modo a garantir saturação da superfície. Para calibração da área dos pulsos de NO foi considerado o último pulso como o volume de NO no *loop*. A determinação da quantidade de NO adsorvida foi feita a partir da diferença entre o volume injetado por pulso e o não adsorvido, detectado pelo TCD, sendo o somatório dos volumes adsorvidos em cada pulso a quantidade total de NO adsorvida na amostra.

III.2.11 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS) é uma técnica para a análise de superfície de poucas camadas atômicas. Nesta técnica, o fóton de raios X é absorvido pelo átomo, levando à ionização e à emissão dos elétrons do cerne (fotoelétrons), produzindo um espectro que traduz a contagem do sinal detectado em função de sua energia cinética (ou de ligação).

Com base na análise detalhada do espectro é possível avaliar as interações eletrônicas ocorridas no ambiente químico da superfície, os elementos químicos presentes, assim como identificar e quantificar (técnica semiquantitativa) seus estados de oxidação.

Os catalisadores foram avaliados na forma oxidada. A análise foi realizada utilizando uma estação de análise de superfícies que opera em UHV (ultra alto vácuo), utilizando um espectrômetro eletrônico equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS 150 - SPECS e com canhão de Raios X (XR-50) com fonte de Kα Al (fonte de raios X suave de 1486,6 eV, não monocromática). A pressão de base na câmara de análise foi mantida na faixa de $5x10^{-10}$ a $1x10^{-9}$ mbar. O anodo foi operado a 10 W (10 kV, 10 mA) e o analisador a uma energia de passagem constante de 50 eV para espectros de ampla varredura e 20 eV para as regiões selecionadas. A energia de ligação do C1s de 284,6 eV foi utilizada como referência para a calibração devido aos efeitos de carregamento.

O software utilizado no tratamento dos dados foi o Casa XPS versão 2.3.15 e a identificação das espécies foi realizada com base em banco de dados NIST (National Institute of Standards and Technology) e artigos publicados em periódicos internacionais.

III.3 Avaliação Catalítica

III.3.1 Unidade de Testes Catalíticos

A unidade de testes catalíticos (PID *Eng & Tech*) (Figura III-1) consiste de um reator tubular (Autoclave Engineers), cujo leito catalítico se encontra acima de uma placa porosa (Figura III-2). A alimentação de reagentes ocorre no sentido *downflow*, ou seja, os reagentes são alimentados pela parte superior do reator e os produtos obtidos pela inferior.

Figura III-1. Unidade de testes catalíticos PID Eng & Tech (BASTOS, 2011).

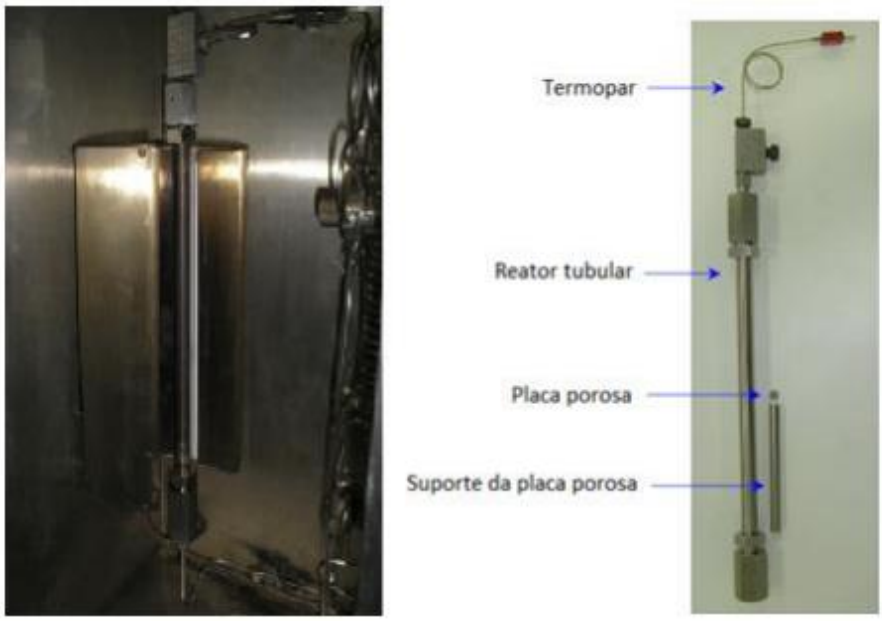

Figura III-2. Reator da unidade de hidrodessulfurização (BASTOS, 2011).

O armazenamento das soluções utilizadas nos testes catalíticos é realizado em dois tanques de aço inox com capacidade de 1,5 L localizados ao lado da unidade. Entre os dois compartimentos existe uma válvula de três vias que permite a escolha da solução a ser bombeada. O bombeamento é realizado pela bomba de deslocamento positivo alternativo HPLC da Gilson, Inc., modelo 307 HPLC, cuja vazão pode variar entre 0,05 $mL.min^{-1}$ e 5,0 $mL.min^{-1}$. A unidade se encontra esquematizada na Figura III-3.

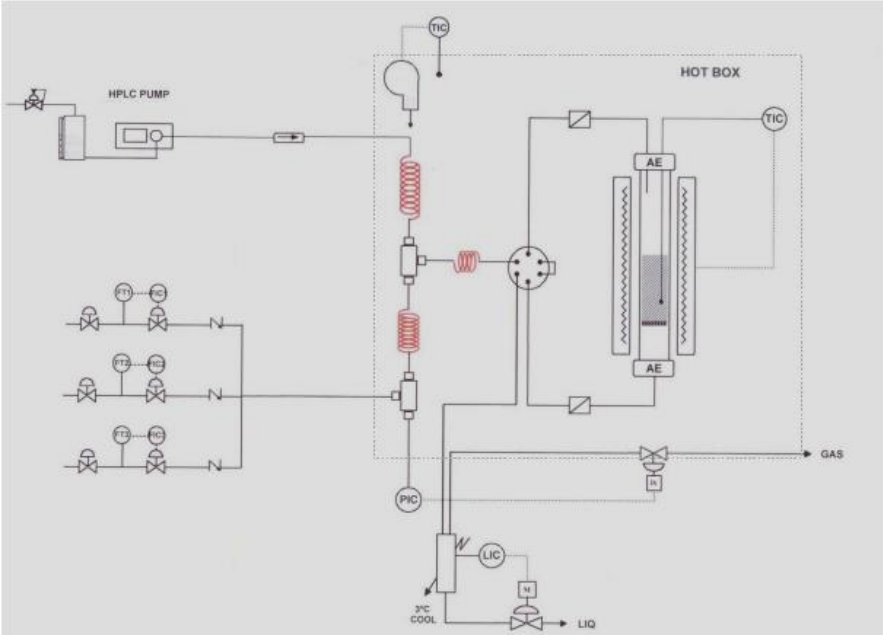

Figura III-3. Diagrama da unidade (BASTOS, 2011).

Tanto a temperatura do reator quanto a da caixa de aquecimento (*hot box*) são controlados através de programadores de temperatura. A unidade possui medidores de vazão mássica da Bronkhorst® HIGH-TECH (modelo EL-FLOW) que permitem o ajuste das vazões dos gases utilizados.

O efluente do reator dirige-se a um separador gás-líquido e o controlador de nível acoplado ao sistema permite a retirada de líquido a partir de um volume máximo especificado. Um sensor diretamente conectado à válvula micrométrica reguladora da linha de saída de gás (precisão de 0,2 bar) realiza o controle de pressão do sistema. A análise da fase gasosa é realizada em cromatógrafo a gás provido de válvula de injeção automática.

A unidade é equipada com alarme sonoro e intertravamento, sendo acionados sempre que a 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*) (POLCK, 2010).

III.3.2 Análise Cromatográfica

A quantificação de reagentes e produtos das reações de HDS foram realizadas por meio de cromatografia gasosa (CG) utilizando o cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (modelo 6890N), dotado de detector de ionização por chama (300 °C) e coluna capilar DB-1 (60 m x 320 μm x 0,5 μm).

As curvas analíticas dos compostos com padrão comercial (DBT, BF, CHB, Q, THQ-1, OPA, DHQ, PB e PCH) foram obtidas por meio de preparo de soluções, obtendo-se um fator de resposta para cada composto possivelmente presente na HDS de DBT (98% - Sigma Aldrich) e HDN de quinolina (96% - Acros Organics).

Devido a não existência de padrões comerciais de produtos da HDN de quinolina, como THQ-5, PCHA, PCHE, foi utilizada a análise de cromatografia gasosa com espectrômetro de massas (CG-MS). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massas com detector quadrupolo da Agilent Technologies (modelo 5975 MS/ 7820A CG), e coluna capilar DB-1 (60 m x 250 μm x 0,25 μm) para a identificação dos compostos.

Desse modo, os produtos identificados via CG-MS foram quantificados por CG considerando seus fatores de respostas iguais aos dos compostos similares calibrados.

III.3.3 Peneiramento do Suporte e do SiC

Como o suporte (γ-Al_2O_3) foi fornecido em forma extrudada, torna-se necessária adequação de sua granulometria para a impregnação dos

precursores, sendo escolhida a faixa de +60 -100 *mesh* Tyler. Como o leito catalítico também é formado por carbeto de silício (SiC), este deve estar na mesma granulometria, de modo a evitar caminhos preferenciais no interior do reator.

III.3.4 Carregamento do Reator

Inicialmente, os catalisadores e carbeto de silício foram peneirados separadamente na faixa granulométrica adotada (+60 -100 *mesh*). O SiC foi o material inerte escolhido para o preenchimento do reator devido a sua maior condutividade térmica, quando comparado a esferas de vidro (POLCK, 2010).

Em seguida, cerca de 1,5 g de catalisador foi calcinado a 300 °C (com taxa de aquecimento de 2 $°C.min^{-1}$) em mufla por 1 h para remoção de umidade. Após resfriamento em dessecador, foram pesados aproximadamente 1,0 g de catalisador e 1,5 g de SiC. Os materiais foram misturados e o catalisador, agora diluído em SiC, inserido no reator no espaço em torno do poço que contém o termopar. Para garantir que não houvesse passagem de sólidos para a placa porosa, presente no reator, antes da adição da mistura sólida coloca-se uma fina camada de lã de quartzo, de modo a facilitar a posterior limpeza e assegurar que não restasse catalisador aderido na placa após o uso.

O leito catalítico também foi coberto com uma camada de lã de quartzo para que ele se mantivesse fixo ao longo das reações. Sobre esta camada foram adicionados aproximadamente 10 g de SiC, previamente pesados, para minimizar o espaço vazio dentro do sistema e manter a temperatura uniforme ao longo do comprimento do reator. Antes do fechamento do reator foi adicionada sobre o sistema uma terceira camada de lã para evitar entupimentos e proteger válvulas e conexões (BASTOS, 2011).

A Figura III-4 mostra o carregamento do reator com suas respectivas camadas.

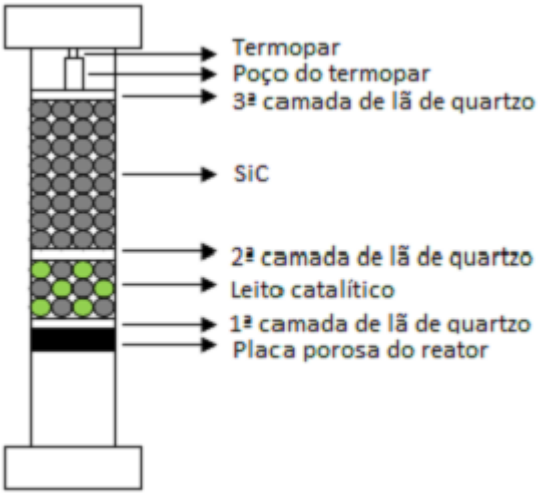

Figura III-4. Carregamento do Reator (BASTOS, 2011).

III.3.5 Teste de Pressão

O teste de pressão é uma etapa necessária para assegurar que não haja vazamentos após a conexão do reator à unidade. Como procedimento de segurança, realiza-se o teste, no mínimo, a uma pressão 20% maior que a máxima utilizada em futuras reações. Desse modo, o presente teste foi conduzido a 60 bar.

Inicialmente, utiliza-se gás nitrogênio (99,999% - Air Products) para a detecção de vazamentos mais grosseiros e, em seguida, utiliza-se gás hidrogênio (99,999% - Air Products). Para a identificação de vazamentos foram utilizados o Snoop (Tecflux Ltda.) e um sensor de gases inflamáveis (Mirico). A unidade pode ser considerada apta no teste ao apresentar vazamento de no máximo 1 bar em 3 horas.

III.3.6 Secagem e Sulfetação

Após o teste de pressão, a secagem do sistema foi realizada empregando 30 $mL.min^{-1}$ de H_2 a 150 °C (4,5 $°C.min^{-1}$) e 7 bar. A permanência nas condições mencionadas por 30 minutos garante a remoção da umidade do sistema.

Com o objetivo de formar a fase ativa do catalisador, a etapa de sulfetação é realizada em sequência. Esta etapa foi feita com uma solução 4%

(m/m) de dissulfeto de carbono (CS_2, 99,5% – Vetec) em n-hexano (97% – grau HPLC Vetec). Elevou-se a pressão até 31 bar para, posteriormente, ser iniciada a alimentação da carga de sulfetação, sendo a vazão de H_2 ajustada para 40 mL.min^{-1}. 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. Inicia-se, então, o aumento da temperatura do reator até 350 °C (2 °C.min^{-1}), ajustando-se a vazão de carga para 0,10 mL.min^{-1}. O sistema deve permanecer nessas condições por 2 horas, garantindo a exposição do catalisador a uma quantidade duas vezes superior à estequiométrica. O molhamento completo do catalisador pelo CS_2 se faz necessário para evitar possível redução de Ni e de Mo pelo H_2, o que acarretaria na diminuição de sítios ativos.

III.3.7 Reação

Para as reações de HDS, foram preparadas soluções com 1000 mg.kg^{-1} de enxofre em uma mistura de n-parafinas (C13 - C18)[1]. Quando se avaliou o efeito de inibição da quinolina, foram utilizadas as concentrações de 20, 120 e 300 mg.kg^{-1} de nitrogênio, mantendo-se a mesma concentração de enxofre.

Ensaio em branco (sem catalisador), utilizando apenas SiC, foi realizado em trabalho anterior (POLCK, 2010) não sendo observados conversão de DBT ou qualquer alteração das características iniciais da carga. No mesmo trabalho foi realizada a avaliação de limitações difusionais extra ou intrapartícula, a qual garantiu a cinética como etapa controladora.

Primeiramente, a pressão é elevada à de trabalho. Após sua estabilização, inicia-se a alimentação da carga e ajustam-se a vazão de hidrogênio para a de trabalho e as temperaturas da *hotbox* e do reator para 150°C. Aguarda-se o preenchimento total por fase líquida da unidade, instante esse visualizado através do gotejamento constante na saída de líquido, e eleva-se a temperatura do reator para a de trabalho, com taxa de aquecimento de 5 °C.min^{-1}. No momento em que o sistema atinge a temperatura desejada, a contagem do tempo zero de reação se inicia. A partir deste momento, amostras

[1] Mistura de hidrocarbonetos C13 - C18 fornecida pelo CENPES-PETROBRAS.

foram coletadas a cada 30 min até o regime permanente ser atingido, sendo necessário em média um intervalo de 5 horas de reação. O término do procedimento se dava ao ser obtida uma variação da conversão de DBT inferior a 0,2%, iniciando-se, então, o resfriamento do sistema para posterior despressurização da unidade. As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa.

A conversão do DBT (X_{DBT}) foi calculada segundo a Equação III-1:

$$X_{DBT}(\%) = \left(\frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}}\right) * 100 \qquad \text{(III-1)}$$

onde:

C_{DBT0} e C_{DBT} → concentração inicial e final de DBT (mmol.L^{-1}).

Os rendimentos (R_i) e as seletividades (S_i) dos produtos de HDS foram calculados com base na concentração inicial de DBT:

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{DBT_0}}\right) * 100 \qquad \text{(III-2)}$$

$$S_i(\%) = \left(\frac{C_i}{\sum C_i}\right) * 100 \qquad \text{(III-3)}$$

onde:

C_i → concentração do produto de HDS (BF ou CHB) (mmol.L^{-1}).

É conhecido que a saturação do primeiro ciclo aromático da molécula é muito rápida e se estabelece um equilíbrio entre a quinolina e THQ-1 e entre quinolina e THQ-5. Assim, em geral, expressa-se a conversão do composto nitrogenado (X_Q) considerando-se também as concentrações de THQ-1 e THQ-5 presentes no efluente do reator:

$$X_Q(\%) = \left(\frac{C_{Q_0} - C_Q - C_{THQ-1}}{C_{Q_0}}\right) * 100 \qquad \text{(III-4)}$$

onde:

C_{Q0} e C_Q → concentração inicial e final de quinolina (mmol.L^{-1}), respectivamente;

C_{THQ-1} → concentração de THQ-1 (mmol.L^{-1}).

Já a conversão de quinolina em produtos de HDN (X_{HDN}) foi calculada segundo a Equação III-5:

$$X_{HDN}(\%) = \left(\frac{C_{Q_0} - C_Q - C_{INT}}{C_{Q_0}}\right) * 100 \qquad \text{(III-5)}$$

onde:

C_{INT} → concentração de intermediários nitrogenados (mmol.L^{-1}) (THQ-1, DHQ, OPA e PCHA).

Os rendimentos dos produtos (R_i) na HDN foram calculados com base na concentração inicial de quinolina, de acordo com a Equação III-6:

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{Q_0}}\right) * 100 \qquad \text{(III-6)}$$

onde:

C_i → concentração do produto na HDN (mmol.L^{-1}).

A Tabela III-1 mostra as condições de reação para a avaliação da HDS de DBT.

Tabela III-1. Condições de reação de HDS.

Temperatura (˚C)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})
185	41	6
185	41	10
200	31	8
200	41	8
200	51	8
210	31	4
210	31	8
220	41	8
220	51	6
220	51	8
220	51	10
230	31	4
230	51	6
230	51	8
245	31	4
245	31	8
245	31	10
245	41	6
245	51	4
245	51	8
260	41	10
260	51	8
270	41	4
275	31	16
275	51	16
285	31	16

Deve-se ressaltar que nem todas as condições foram realizadas para todos os catalisadores e que para alguns foram feitas mais de uma montagem. As réplicas dos experimentos foram realizadas a 230 °C, 31 bar e $4h^{-1}$ para avaliar o erro experimental obtido para os catalisadores NiMo0P, NiMo1P e NiMo2P e a 210 °C, 31 bar e $4h^{-1}$ para o NiMo4P.

A avaliação da HDS de DBT simultaneamente com a HDN de quinolina foi realizada nas seguintes condições:

Tabela III-2. Condições de reação de HDS e HDN.

Catalisador	Temperatura (˚C)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})
NiMo0P	275	51	16
NiMo1P	275	31	16
	275	51	16
NiMo2P	275	51	16
	285	31	16
NiMo4P	285	31	16

III.3.8 Modelagem Cinética

Para a realização da modelagem cinética, o balanço molar de DBT para reator de fluxo empistonado operando em regime permanente de modo isotérmico foi adotado para o cálculo da taxa global de reação.

$$r_{HDS} = -\frac{dC_{DBT}}{d\tau} \qquad \text{(III-7)}$$

onde:

r_{HDS} → taxa global de reação;

τ → tempo espacial.

As reações estão de acordo com o esquema de reação série-paralelo da Figura II-7. A rota 1 envolve a formação de BF a partir de DBT (DDS), a 2 a de CHB a partir de DBT (HID) e a 3 a de BF a partir de CHB (hidrogenação).

Desse modo, para a obtenção das velocidades específicas de cada rota da reação, foram feitos os balanços molares para o reagente e para cada produto:

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = r_1 + r_2 \qquad \text{(III-8)}$$

$$-\frac{dC_{BF}}{d\tau} = r_1 - r_3 \qquad \text{(III-9)}$$

$$-\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = r_2 + r_3 \quad \text{(III-10)}$$

onde:

r_i → taxa da reação i.

As equações de balanço foram resolvidas considerando os dois tipos de modelo para a reação global e somente o modelo tipo lei de potências quando consideradas as reações individuais. As hipóteses adotadas foram escoamento empistonado em condições isotérmicas e que a pressão do sistema era equivalente a de hidrogênio, sendo constante ao longo do reator.

Devido à necessidade de obtenção de parâmetros com menor correlação entre si (SCHWAAB *et al*., 2008), as equações de Arrhenius e Van't Hoff são expressas em suas formas re-parametrizadas (Equações III-11 e III-12), estando os parâmetros ajustáveis relacionados aos cinéticos pelas Equações III-13 a III-16.

$$k_i = \exp\left(-a_i + b_i\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \quad \text{(III-11)}$$

$$K_j = \exp\left(-a_j + b_j\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \quad \text{(III-12)}$$

$$E_i = RT_R b_i \quad \text{(III-13)}$$

$$Q_j = RT_R b_j \quad \text{(III-14)}$$

$$k_i^0 = \exp(b_i - a_i) \quad \text{(III-15)}$$

$$K_j^0 = \exp(b_j - a_j) \quad \text{(III-16)}$$

onde:

a_i, a_j, b_i e b_j → parâmetros ajustáveis;

k_i e k_i^0 → velocidade específica e fator pré-exponencial da reação i, respectivamente;

K_j e K_j^0 → constante de equilíbrio de adsorção e fator pré-exponencial do composto j, respectivamente;

T e T_R→ temperatura da reação e temperatura de referência, respectivamente (Kelvin);

R → constante universal dos gases;

E_i → energia de ativação da reação i;

Q_i → calor de adsorção do composto j.

Dois tipos de modelos foram avaliados para os dados experimentais obtidos: lei de potências e Langmuir-Hinshelwood. A estimação de parâmetros foi realizada a partir do procedimento numérico híbrido enxame de partículas: uma combinação de um método determinístico de Gauss-Newton com um heurístico de otimização. O ideal seria que a distribuição de probabilidade dos erros experimentais fosse determinada, porém seria inviável a realização do número de réplicas necessárias para todas as condições experimentais no tempo disponível. Por isso, foi adotada a hipótese de que os erros seguem a distribuição normal como proposto por SCHWAAB (2005). Assim, foi empregada a função objetivo de mínimos quadrados ponderados (Equação III-17) (SCHWAAB *et al*., 2008):

$$F_{obj} = \frac{\sum_i^N \sum_j^E (y_{ij}{}^{exp} - y_{ij}{}^{modelo})^2}{\sigma_{ij}^2} \qquad \text{(III-17)}$$

onde:

y → concentração cada reagente e produto analisado;

N → número total de compostos presentes;

E → número de experimentos realizados;

σ → variância da medida de concentração.

As seguintes hipóteses foram adotadas para a função objetivo (SCHWAAB, 2005):

1. Os erros experimentais seguem a distribuição normal;
2. O modelo é perfeito, ou seja, é capaz de descrever perfeitamente o sistema, sendo o erro atribuído ao experimental;

3. Os experimentos representam bem os dados e são independentes;
4. Os desvios das variáveis independentes e dependentes não estão correlacionados;
5. Variáveis independentes conhecidas com grande precisão;
6. Desvios das variáveis dependentes não correlacionados entre si.

As concentrações molares dos compostos orgânicos foram obtidas por cromatografia gasosa, enquanto as de hidrogênio foram estimadas com o auxílio do software HYSYS®, através de um cálculo de *flash* simples (equilíbrio líquido-vapor), fazendo uso da equação de estado SRK (SOAVE, 1972). A estimação da concentração do gás na fase líquida tornou-se possível a partir dos dados de pressão, temperatura, quantidades relativas de hidrogênio e de carga líquida (solução de 1000 $mg.kg^{-1}$ de S (DBT) em carga de parafina C13-C18), assim como sua composição. A concentração de H_2 foi considerada constante por ser muito superior a inicial de DBT.

Além disso, para permitir a análise estatística dos dados, foram calculados os erros experimentais com base nas réplicas realizadas. Primeiramente, foram calculadas as médias e variâncias das réplicas, sendo determinada a razão entre a variância e a média (variância relativa). Com isso, as variâncias relativas foram extrapoladas para as demais condições, multiplicando-se a mesma pelos valores obtidos experimentalmente.

O procedimento de estimação foi repetido para diferentes faixas de busca dos parâmetros, a fim de aumentar a probabilidade de encontrar o mínimo global da função objetivo. Os intervalos de confiança dos parâmetros estimados foram obtidos para um nível de confiança de 95% por meio da distribuição *t-student*. A rotina utilizada foi a Dassel, fazendo-se uso de 1000 interações e 100 partículas. Os parâmetros que ponderam a contribuição individual e de grupo na velocidade de cada partícula, c_1 e c_2, respectivamente, foram iguais a 1,5 e o fator de inércia (w) foi constante e igual a 0,75.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Caracterização

Os resultados da caracterização do suporte e dos catalisadores estão apresentados a seguir.

IV.1.1 Composição Química

A análise elementar dos catalisadores foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X. Na Tabela IV-1 estão apresentados os teores nominais e os reais, determinados pela técnica. Os resultados se mostraram condizentes com a composição nominal.

Tabela IV-1. Composição química para catalisadores NiMoxP calcinados.

Catalisador	Nominal (%m/m)				Medido (%m/m)			
	Mo	Ni	P	Al	Mo	Ni	P	Al
NiMo0P	10	2,6	0	43,2	9,8	2,9	0,0	43,1
NiMo1P	10	2,6	1	42,0	9,1	2,8	1,3	42,3
NiMo2P	10	2,6	2	40,8	8,6	2,6	2,3	41,5
NiMo4P	10	2,6	4	38,4	9,1	2,7	4,1	38,9

IV.1.2 Estrutura Cristalina

A Figura IV-1 apresenta os difratogramas dos catalisadores calcinados e da alumina.

Observa-se que para todos os difratogramas os picos característicos à alumina estão presentes: $2\theta \cong 37{,}3°$, $45{,}8°$ e $66{,}6°$ (JCPDS-47-1049). Comparando os resultados para os catalisadores calcinados em relação ao suporte, observa-se que a adição de níquel, molibdênio e fósforo alterou o perfil de difração, principalmente entre 15 – 45°.

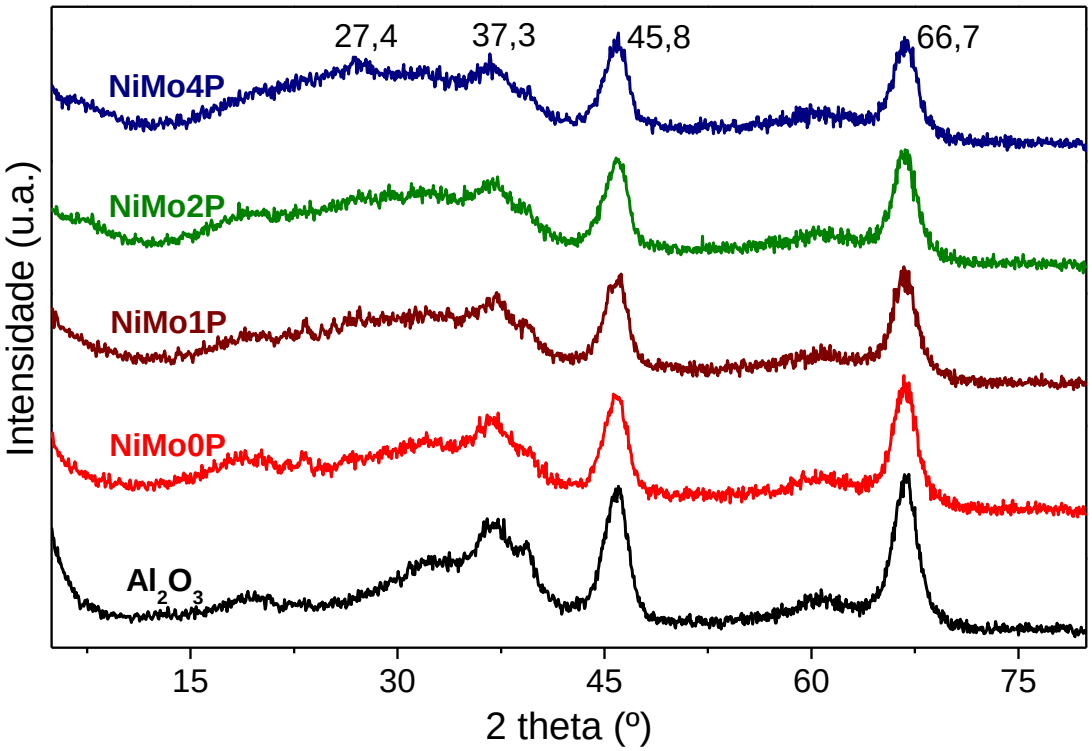

Figura IV-1. Difratogramas do suporte e dos catalisadores NiMoxP calcinados.

Segundo ZHOU *et al. (*2009), o aumento do teor de fósforo ocasiona a formação de picos mais intensos em 2θ = 27,4° (JCPDS 35-609), atribuídos ao plano (021) do cristal de MoO_3. A dispersão de molibdênio sobre o suporte diminuiu ligeiramente, originando a formação de cristais de MoO_3. Esse efeito pode ser observado para o catalisador NiMo4P, devido à alteração em 27,4°.

Não foi constatada na análise a presença de NiO cristalino, cujos picos (2θ = 37,3°, 43,3°, 62,9° e 75,4°) são próximos aos da alumina, resultado similar ao de ZHOU *et al*. (2009). Empregando catalisadores com teores mais elevados de níquel (5 e 15 %m/m), RYNKOWSKI *et al.* (1993) observaram a formação de NiO cristalino.

A formação de $NiMoO_4$ foi relatada por ZÃVOIANU *et al.* (2001), para catalisadores $NiMoO_4/TiO_2$, para ângulos 2θ = 10,8, 20,6, 21,4, 26,9, 29,5 e 33°. Para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P há uma alteração mais importante no difratograma nesta região, o que sugere a presença da espécie de $NiMoO_4$.

IV.1.3 Propriedades Texturais

As propriedades texturais da alumina e dos catalisadores são apresentadas na Tabela IV-2.

Tabela IV-2. Propriedades texturais dos catalisadores e suporte.

Amostra	Al_2O_3	NiMo0P	NiMo1P	NiMo2P	NiMo4P
Área específica [(a)] (m^2/g)	191	164	149	145	130
Área corrigida [(b)] (m^2/g)	191	201	188	189	180
VP [(c)] (cm^3/g)	0,50	0,39	0,36	0,33	0,29
VP corrigido [(d)] (cm^3/g)	0,50	0,48	0,46	0,43	0,40
DP por dessorção[(e)] (Å)	80,1	78,8	78,3	77,8	75,6

[a] Área específica pelo método BET
[b] Área específica normalizada pela massa de suporte na amostra
[c] Volume de poros determinado pela curva de dessorção por BJH
[d] Volume de poros normalizado pela massa de suporte na amostra
[e] Diâmetro médio de poros da curva de dessorção por BJH (4V/A)

A partir da Tabela IV-2 observa-se a diminuição da área específica e do volume de poros para o catalisador com 4 % (m/m) P, considerando os valores normalizados pela área do suporte, comportamento observado por outros autores (JIAN e PRINS, 1998[a]; FERDOUS *et al.*, 2004[b]).

FERDOUS *et al.* (2004[b]) justificam a redução como consequência do bloqueio dos poros da alumina pelo material impregnado e da solubilidade parcial da alumina em meio ácido, no preparo do catalisador.

Em relação ao diâmetro médio de poros, não houve variação significativa. EIJBOUTS *et al*. (1991) constataram comportamento similar para baixos teores (até 2 % (m/m) P). No entanto, para catalisadores a partir de 4 % (m/m) foi observado aumento do diâmetro médio de poros, atribuído à interação da alumina mesoporosa com o fosfato formado, não observado neste trabalho.

Ressalta-se que os resultados estão muito próximos considerando que o erro de análise é de 5%.

As isotermas de adsorção de nitrogênio para o suporte e catalisadores são do tipo IV, típicas de sólidos mesoporosos, apresentando um patamar bem

definido a pressões elevadas por condensação capilar do nitrogênio, indicando o preenchimento total de poros (Apêndice A).

IV.1.4 Propriedades Térmicas

Os perfis das perdas de massa dos catalisadores não-calcinados estão ilustrados na Figura IV-2. A Tabela IV-3 apresenta as perdas de massa para cada faixa de temperatura empregada.

Tabela IV-3. Resultado da análise termogravimétrica para os catalisadores não calcinados.

Catalisador	Perda de Massa (%)		
	20 - 200 °C	200 - 450 °C	450 - 700 °C
NiMo0P	5,1	7,0	0,7
NiMo1P	6,2	6,8	0,5
NiMo2P	7,1	7,4	0,3
NiMo4P	5,3	8,0	0,8

Em todos os catalisadores, foi observada uma perda de massa significativa na faixa de temperatura mais baixa (20 – 200 °C) e na faixa intermediária (200 – 450°C). A perda de massa até 200 °C pode ser atribuída à dessorção de água adsorvida. Já para a faixa de 200 – 450 °C, a perda pode ser atribuída à decomposição dos sais precursores utilizados no preparo (MORGADO JR *et al*., 2009).

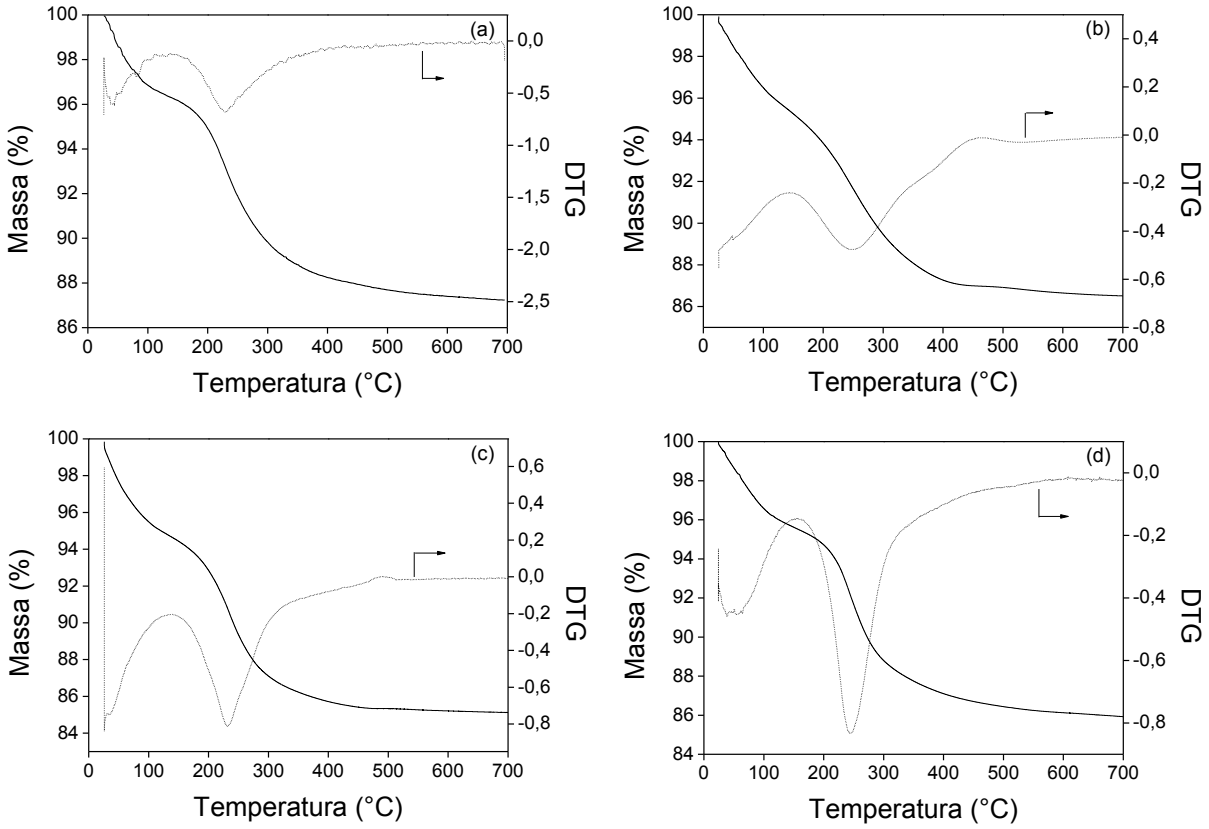

Figura IV-2. Perfis de perda de massa dos catalisadores não calcinados: (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

Os perfis das perdas de massa dos catalisadores calcinados estão ilustrados na Figura IV-3. A Tabela IV-4 apresenta as perdas de massa para cada faixa de temperatura empregada.

Tabela IV-4. Resultado da análise termogravimétrica para os catalisadores calcinados.

Catalisador	Perda de Massa (%)		
	20 - 200 °C	200 - 450 °C	450 - 700 °C
NiMo0P	6,5	0,9	0,5
NiMo1P	5,2	1,0	0,4
NiMo2P	7,3	1,1	0,4
NiMo4P	4,3	0,5	0,4

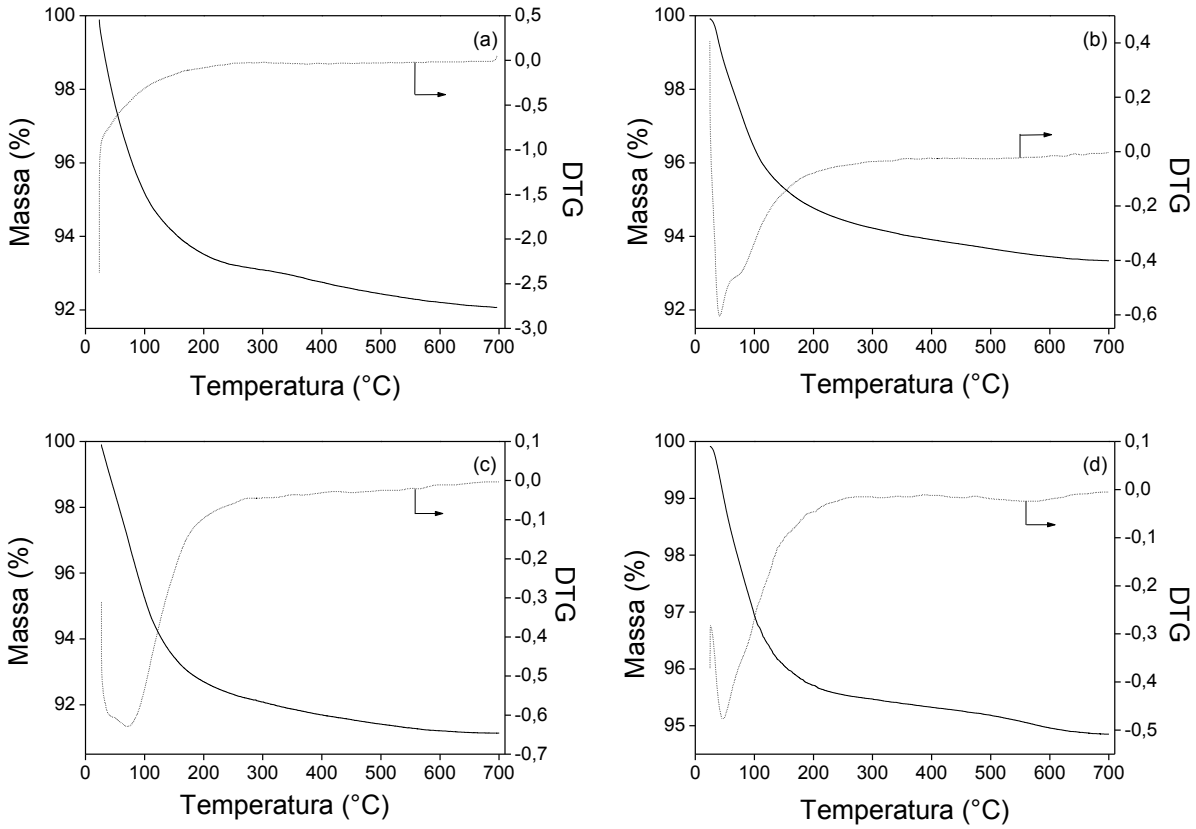

Figura IV-3. Perfis de perda de massa dos catalisadores calcinados: (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

Em todos os catalisadores, observa-se perda de massa mais significativa entre 20 e 200 °C, atribuída à dessorção de água adsorvida (MORGADO Jr *et al*., 2009).

Para temperaturas superiores a 450 °C, observa-se que a perda de massa dos catalisadores calcinados foi menor do que à dos catalisadores não calcinados, indicando a alta estabilidade térmica na faixa analisada. Desse modo, sugere-se que a temperatura de calcinação (450 °C) foi adequada para a decomposição dos sais precursores (MORGADO JR *et al.*, 2009).

IV.1.5 Propriedades Redutoras

A Figura IV-4 mostra os perfis de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores calcinados. Limitou-se em 800 °C a temperatura durante a TPR para evitar a formação e volatilização de óxidos de Mo, que se depositam na parede do reator ou do equipamento.

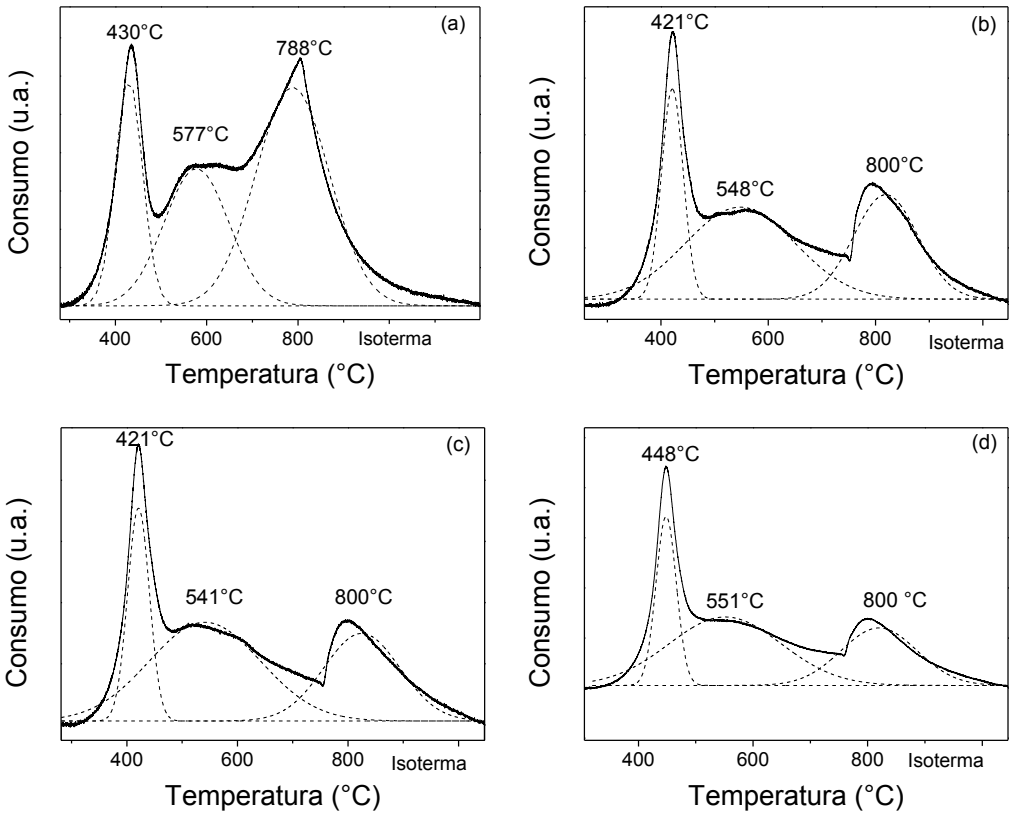

Figura IV-4. Perfis de redução dos catalisadores:
(a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

Os perfis de TPR apresentam três regiões de redução, sendo uma a baixa temperatura (421 – 448 °C), uma intermediária (541 – 577 °C) e uma alta temperatura (788 – 800 °C). Os perfis de redução foram ajustados por três curvas gaussianas de forma a quantificar o consumo de hidrogênio em cada região.

A primeira região, entre 421 e 448 °C, pode ser atribuída tanto à redução de espécies de NiO dispersas na superfície como a uma redução parcial de molibdênio amorfo ou de espécies octaédricas de Mo, mais facilmente reduzidas que as espécies diretamente ligadas ao suporte (Mo^{6+} para Mo^{4+}) (BRITO e LAINE, 1993; CORDERO e AGUDO, 2000; QU *et al.*, 2003; SOLÍS *et al.,* 2006).

A segunda região, entre 534 e 577 °C, pode estar relacionada à redução de espécies de Ni^{2+} octaedricamente coordenadas sobre a superfície da alumina, à redução de NiO fortemente ligado ao suporte e/ou à presença de espécies de MoO_3 com maior interação com o suporte (SOLÍS *et al.*,2006;

KOBAYASHI *et al.*,2011). ZHOU *et al*. (2010) e BRITO e LAINE (1993) atribuíram essa região à redução de espécie Ni-Mo-O, oriundas de reação entre Ni e Mo, provavelmente $NiMoO_4$.

Já a terceira região, entre 788 e 800 °C, foi atribuída a continuidade da redução das espécies parcialmente reduzidas de Mo na primeira região em conjunto com a redução de espécies de molibdênio tetraédricas com maior interação com alumina (Mo^{4+} para Mo^0) (CORDERO e AGUDO, 2000; MORGADO JR *et al.*, 2009; ZHOU *et al.,* 2010).

De forma geral, a adição de teores crescentes de fósforo leva a uma gradativa diminuição na intensidade dos picos da segunda e terceira regiões e aumento da primeira, sugerindo que a presença de fósforo no catalisador favoreça a formação de espécies em menor interação com o suporte (Ni e Mo) e espécies menos condensadas (MoO_3).

Na Tabela IV-5 são apresentadas as temperaturas dos picos de redução obtidos por decomposição, o consumo de H_2 durante o TPR e os graus de redução total (800 °C) e até 700°C. Estes últimos foram determinados a partir razão entre os consumos de hidrogênio, experimental e teórico, das reações de redução dos referidos óxidos de Ni e Mo, de acordo com a estequiometria das reações mostradas a seguir. O consumo de hidrogênio foi determinado pela integração das áreas sob os picos dos perfis de redução, sendo relacionado às massas de óxidos metálicos presentes nos catalisadores.

$$MoO_3 + 3\ H_2 \rightarrow Mo + 3\ H_2O$$

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$

Tabela IV-5. Consumo de hidrogênio, grau de redução e temperatura dos picos.

Catalisador	Consumo H_2 total ($\mu mols.g^{-1}$)	Temperatura (°C)			Grau de Redução Total (%)	Grau de Redução até 700°C (%)
		1° pico	2° pico	3° pico		
NiMo0P	1831	430	577	788	51,5	27,2
NiMo1P	1683	421	548	800	50,7	33,8
NiMo2P	1526	421	541	800	48,6	33,3
NiMo4P	1857	448	551	800	56,1	38,3

Para os catalisadores NiMo1P e NiMo2P, percebe-se um pequeno deslocamento da primeira região de redução para temperaturas menores, quando comparados com o NiMo0P, sugerindo que a adição de fósforo diminuiria a interação dos óxidos metálicos com o suporte.

Já para o NiMo4P, observa-se o deslocamento do primeiro pico para temperaturas maiores, indicando que elevados teores de fósforo aumentariam a interação dos óxidos metálicos com a alumina. FERDOUS *et al*. (2004[b]) relataram que esse comportamento poderia ser associado à forte interação de Ni com a alumina e à formação de $AlPO_4$ na superfície do catalisador.

Avaliando a segunda região de redução, observa-se que a adição de até 2% (m/m) de fósforo promove um pequeno deslocamento para temperaturas inferiores, quando comparado ao NiMo0P, sugerindo a diminuição da interação das espécies de Ni octaédrico ou de MoO_3 com o suporte. Na terceira região de redução, foi observado um deslocamento para temperaturas maiores para todos os catalisadores com fósforo, o que pode ser atribuído à maior interação de espécies de Mo tetraédricas com a alumina.

Os graus de redução total ficaram na faixa de 48 a 56 %, podendo estar associados à redução incompleta dos óxidos de molibdênio. MORGADO JR *et al.* (2009) obtiveram redução completa para catalisador $NiMo/Al_2O_3$ com teores similares de níquel e molibdênio, contudo a redução foi realizada até 1000 °C.

O grau de redução até 700 °C está associado ao consumo de hidrogênio referente à redução de Mo^{6+} para Mo^{4+} e de Ni^{2+} para Ni^0. ZHOU *et al.* (2010) relatam que as espécies octaédricas de Mo são geralmente aceitas como precursoras da fase ativa de Ni-Mo-S tipo II, havendo possível correlação, entre o grau de redução até 700 °C e a capacidade sulfetante e, consequentemente, a atividade catalítica. Observa-se ainda que a presença de fósforo aumenta o grau de redução até 700 °C.

IV.1.6 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

A Figura IV-5 apresenta os espectros de refletância difusa dos catalisadores calcinados.

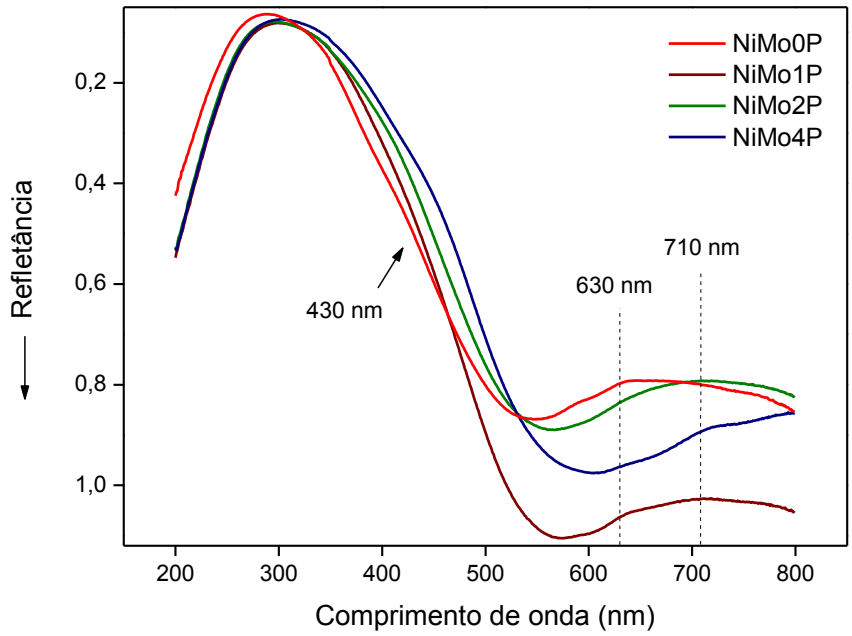

Figura IV-5. Análise de DRS para os catalisadores calcinados.

Em relação ao molibdênio, a faixa de 220 – 250 nm está relacionada ao estado de coordenação tetraédrico, enquanto bandas em 320 nm ao estado de coordenação octaédrica (DUAN *et al*., 2007; DEEPA *et al*., 2012). KIM e WOO (1992) verificaram um aumento da banda em 320 nm com o aumento do teor de fósforo, sugerindo um aumento da espécie de Mo de coordenação octaédrica. Esse efeito também foi observado neste trabalho (Figura IV-5) através do deslocamento da banda em 280 nm para comprimento de onda maiores (300 nm) com a adição de fósforo. Além disso, a largura da banda entre 280 e 400 nm indica a coexistência de espécies de molibdênio de coordenação octaédrica e tetraédrica.

De acordo com TEIXEIRA DA SILVA *et al*. (1994) e DEEPA *et al*. (2012) as bandas nas regiões de 600 – 650 nm são atribuídas às espécies de Ni com coordenação tetraédrica e as bandas de 700 – 720 nm às octaédricas. O efeito da adição de fósforo pode ser evidenciado pelo deslocamento da banda na região de 630 nm para a região de 710 nm (Figura IV-7), sugerindo maior formação de Ni octaédrico. TEIXEIRA DA SILVA *et al*. (1994) observaram a formação de um ombro em 430 nm, com o aumento do teor de fósforo, atribuída à presença de NiO. Esses autores relatam que a presença de bandas

na faixa de 720 – 800 nm pode ser atribuída à formação de $NiMoO_4$, sendo mais evidenciada para o NiMo4P.

Para avaliar a energia de borda da banda ("*band gap energy*") foi utilizado o gráfico construído do quadrado da função Kubelka-Munk multiplicada pela energia do fóton em função da energia dos fótons (Figura IV-6). A posição do pico é obtida por meio da extrapolação da parte linear da curva até o zero. O valor da interseção com o eixo fornece informações em relação ao grau de polimerização das espécies óxidas presentes. WEBER (1995) identificou as possíveis espécies de Mo presentes de acordo com a avaliação da energia de borda da banda.

Avaliando a Figura IV-7, observa-se que as energias de banda foram deslocadas para valores menores com a adição de fósforo. Para o catalisador NiMo0P, há o indício da presença de espécies $[Mo_2O_7]^{2-}$ com coordenação tetraédrica, enquanto para os demais, devido à diminuição da energia de banda, sugere-se a presença de polimolibdatos $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ com coordenação octaédrica. Desse modo, pode-se sugerir que a diminuição das energias de banda com a presença de fósforo seria devido à formação de espécies de Mo com maior grau de polimerização (ZANOTELLO, 2013). A autora relatou comportamento similar para catalisadores $NiMoP/Al_2O_3$.

SUN *et al.* (2003) igualmente observaram que o fósforo diminui a formação de espécies de Ni e Mo coordenadas tetraedricamente, favorecendo a formação de estruturas octaédricas em catalisador $NiMo/Al_2O_3$. As espécies de Ni e Mo tetraédricas, por apresentarem maior interação com o suporte, são mais difíceis de sulfetar, enquanto as octaédricas favorecem a formação da fase ativa Ni-Mo-S.

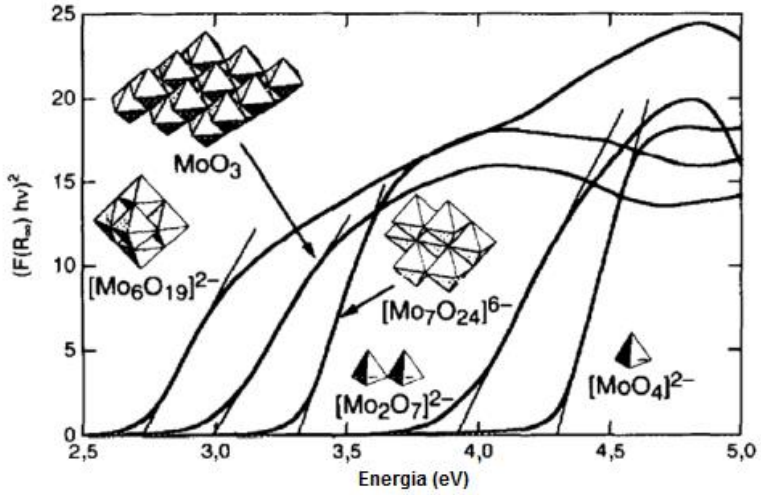

Figura IV-6. Espécies superficiais de molibdênio previstas empregando-se a função transformada de Kubelka-Munk (adaptada de WEBER, 1995).

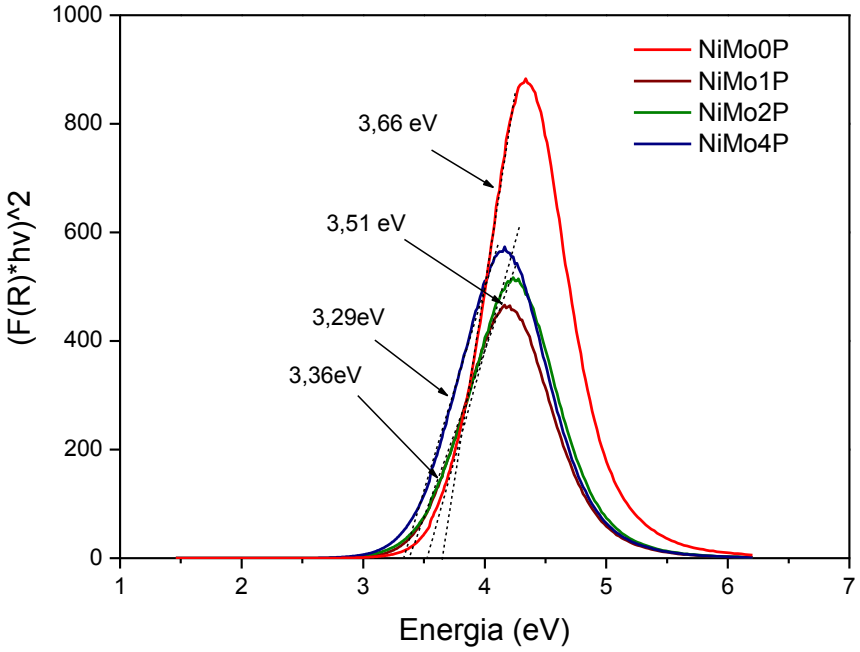

Figura IV-7. Análise de DRS para os catalisadores em função da energia de banda.

IV.1.7 Análise de Acidez

IV.1.7.1 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (TPD-NH_3)

A Figura IV-8 apresenta os perfis de dessorção de amônia à temperatura programada dos catalisadores calcinados. Os perfis foram ajustados por três curvas gaussianas: a primeira a temperaturas mais baixas, referente a sítios

ácidos fracos; a segunda a temperaturas moderadas, correspondendo a sítios de acidez moderada; e a terceira a altas temperaturas, relacionadas a sítios ácidos fortes.

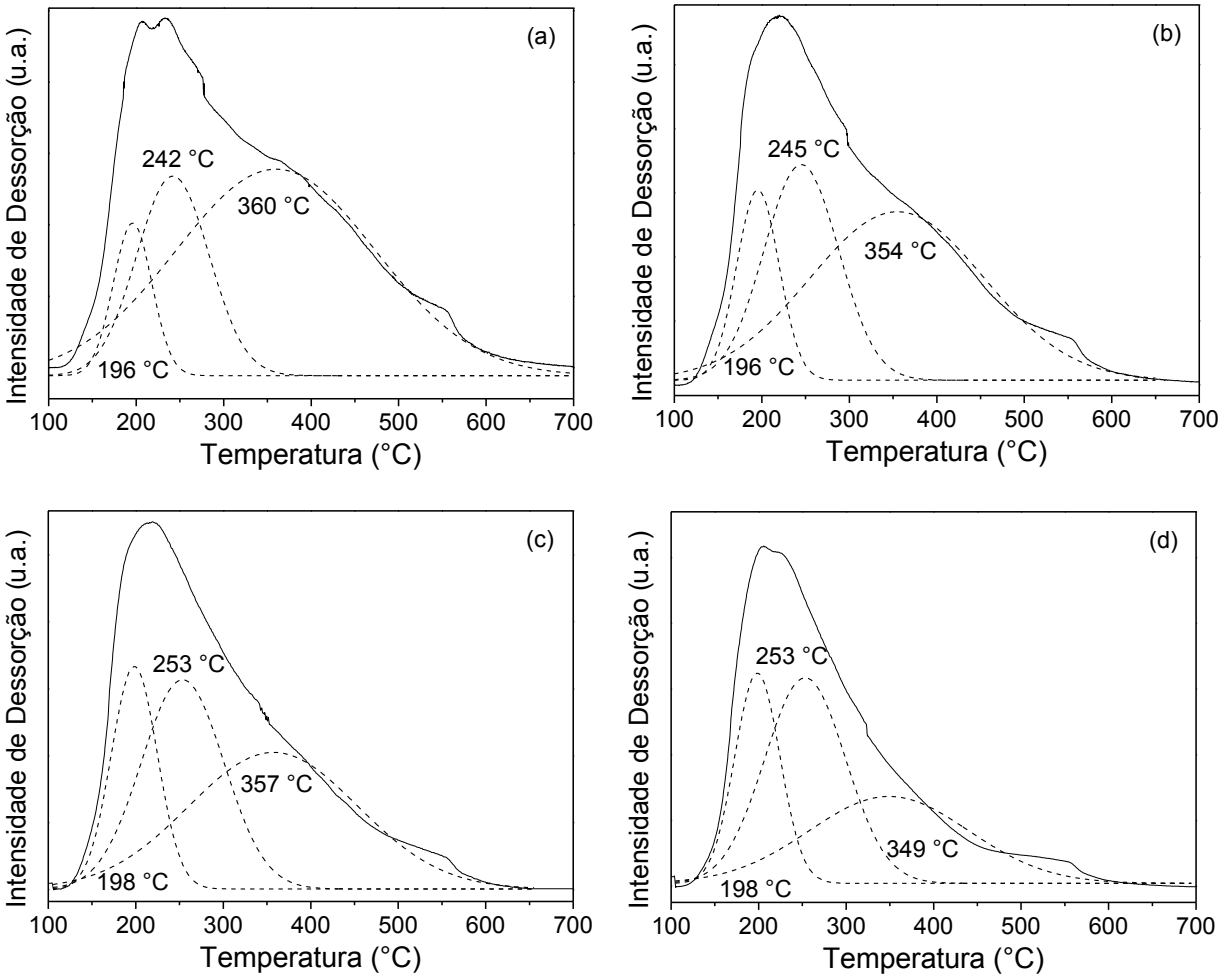

Figura IV-8. Perfil de dessorção de amônia dos catalisadores:
(a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

A Tabela IV-6 apresenta as propriedades ácidas dos catalisadores. Os sítios ácidos foram classificados em fracos (≤200°C), moderados (200-400°C) e fortes (≥400°C) (HERRERA *et al.*, 2005). A adição de fósforo ocasionou o aumento da densidade total de sítios ácidos, sendo mais expressivo para os sítios moderados. Contudo, observa-se que houve a diminuição da densidade de sítios ácidos fortes.

Tabela IV-6. Propriedades ácidas dos catalisadores.

Catalisador	Densidade total de sítios ácidos ($\mu mol.m^{-2}$)[(a)]	Densidade total de sítios ácidos ($\mu mol.g_{cat}^{-1}$)	Distribuição da força ácida $\mu mol.g_{cat}^{-1}$ (%)		
			Até 200°C	200 – 400°C	Acima de 400°C
			Fracos	Moderados	Fortes
NiMo0P	7,2	1184	152 (12,8)	745 (62,9)	287 (24,2)
NiMo1P	8,5	1274	197 (15,5)	829 (65,1)	248 (19,5)
NiMo2P	9,7	1407	231 (16,4)	957 (68,0)	220 (15,6)
NiMo4P	12,1	1627	300 (18,4)	1126 (69,2)	202 (12,4)

[a] Área normalizada pela massa de suporte na amostra.

HERRERA *et al*. (2005) verificaram que a adição de P aumentou todos os tipos de sítios ácidos, sendo mais acentuado para os fracos e moderados. Adicionalmente, os autores também observaram uma alteração na proporção entre os sítios ácidos em função do teor de fósforo.

Não houve deslocamentos significativos nas temperaturas dos picos de adsorção. SUNDARAMURTHY *et al.* (2008) descreveram o aumento da temperatura para sítios moderados com teores até 1,5 % (m/m) de P, sem alteração para teores elevados.

Segundo MARQUES *et al.* (2011), a atividade catalítica na hidrodessulfurização do DBT pode estar diretamente relacionada à acidez, mais especificamente aos sítios de Brönsted, os quais foram avaliados por outras técnicas de caracterização apresentadas a seguir.

IV.1.7.2 Dessorção de n-Propilamina à Temperatura Programada (TPD-npropilamina)

A Tabela IV-7 apresenta a densidade de sítios ácidos de Brönsted para os catalisadores calcinados. Os perfis de dessorção de propeno formado se encontram no Apêndice B.

Constata-se que a adição de fósforo promove um aumento na densidade de sítios de Brönsted, havendo um máximo para o NiMo1P. Nota-se que para teores elevados (4% (m/m) P) há a redução da densidade de sítios de Brönsted em relação ao catalisador sem fósforo. No entanto, a densidade de sítios de Brönsted por área corrigida é similar para os catalisadores NiMo0P e NiMo4P.

Tabela IV-7. Densidade de sítios ácidos de Brönsted para os catalisadores calcinados.

Amostra	Propeno formado ($\mu mol.g_{cat}^{-1}$)	Propeno formado por massa de suporte ($\mu mol.g_{sup}^{-1}$)	Propeno formado por área ($\mu mol.m^{-2}$ [(a)])
NiMo0P	91	111	0,55
NiMo1P	136	171	0,91
NiMo2P	119	155	0,82
NiMo4P	76	101	0,56

[a] Área normalizada pela massa de suporte na amostra.

Segundo KWAK *et al*. (1999), o aumento do teor de fósforo (0 e 0,7 % (m/m)) em catalisadores $CoMo/Al_2O_3$ aumenta a acidez de Brönsted que foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho empregando piridina como molécula sonda.

IV.1.7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Foram obtidos espectros no infravermelho na região de vibração das hidroxilas e na região da piridina adsorvida na superfície dos catalisadores. O espectro apresentado para piridina foi obtido após a subtração do espectro da amostra antes da adsorção da base.

Os modos vibracionais usados para distinguir os sítios de Brönsted (BPY) e de Lewis (LPY) e seus respectivos números de onda (região entre 1660 cm^{-1} – 1400 cm^{-1}) estão representados na Tabela IV-8 (YURDAKOÇ *et al*., 1999).

Tabela IV-8. Atribuição dos modos vibracionais da piridina adsorvida em sítios ácidos de Brönsted e de Lewis (YURDAKOÇ *et al*., 1999).

Modos Vibracionais	BPY (cm^{-1})	LPY (cm^{-1})
Modo 8a	1639	1617
8b	1613	---
19a	1489	1495
19b	1539	1451

As bandas em 1451 cm^{-1} e 1539 cm^{-1} são utilizadas na identificação e quantificação, respectivamente, dos sítios de Lewis, caracterizados pela formação de ligações coordenadas entre piridina e os sítios ácidos, e de

Brönsted, com formação de íons piridinium. As bandas em 1491 e 1615 cm^{-1} estão relacionadas tanto à presença de sítios ácidos de Lewis quanto aos de Brönsted, impossibilitado a identificação nessa região (YURDAKOÇ *et al.,* 1999; KWAK *et al.*, 1999; DUAN *et al.*, 2007; MARQUES *et al.*, 2011). A Figura IV-9 apresenta os espectros de FTIR na região de piridina para os catalisadores calcinados.

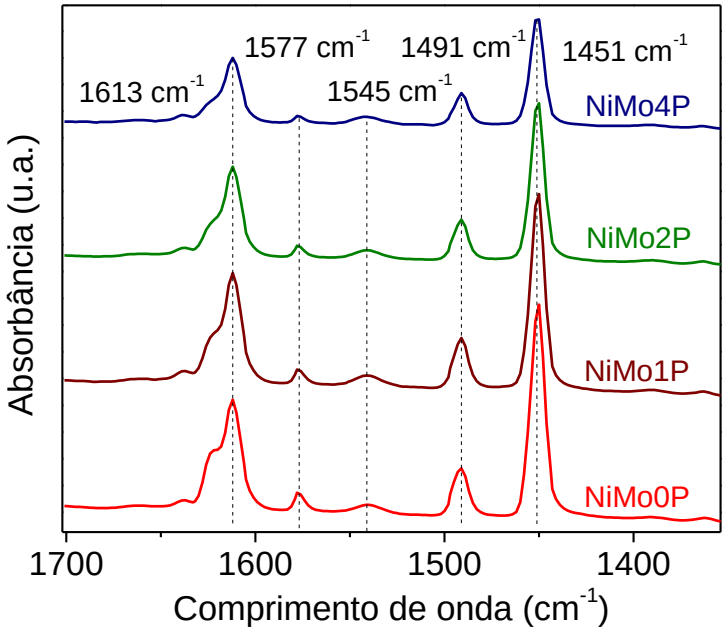

Figura IV-9. Espectros de FTIR na região de adsorção de piridina para os catalisadores calcinados.

Observa-se que houve aumento da intensidade do pico em 1545 cm^{-1} para o NiMo1P, sugerindo uma maior densidade de sítios ácidos de Brönsted. Já em relação aos sítios de Lewis, nota-se uma diminuição da banda em 1451 cm^{-1} com o aumento do teor de fósforo, indicando a redução da densidade desses sítios. Na região com influência dos dois tipos de sítios, é possível observar que a intensidade do pico em 1613 cm^{-1}, referente a sítios de Brönsted, diminui a partir do catalisador NiMo2P. O ombro formado em 1617 cm^{-1}, atribuído aos sítios de Lewis, diminui com a adição de fósforo.

A expressão de Beer-Lambert foi utilizada para a quantificação dos sítios de Brönsted e Lewis (BARZETTI *et al.*, 1996; YURDAKOÇ *et al.*, 1999) (Equação IV-1).

$$q_H = \frac{A\pi R^2}{w\varepsilon} \qquad \text{(IV-1)}$$

onde:

q_H → concentração das espécies adsorvidas ($\mu mol_{piridina}.mg^{-1}$);

A → área integrada obtida a 150ºC (cm^{-2});

R → raio da pastilha (cm);

w → massa da pastilha (mg);

ε → coeficiente de extinção ou de absortividade molar ($cm.\mu mol^{-1}$).

Sítios ácidos de Brönsted e de Lewis apresentam diferentes valores de ε, sendo adotados os determinados por EMEIS (1993):

$$\varepsilon_B = 1{,}67\ cm.\mu mol^{-1}$$

$$\varepsilon_L = 2{,}22\ cm.\mu mol^{-1}$$

O coeficiente ε_B está associado à banda em 1545 cm^{-1} e ε_L à banda em 1455 cm^{-1}, relativos à adsorção de piridina nos sítios de Brönsted e Lewis, respectivamente. A Tabela IV-9 apresenta a quantificação dos sítios ácidos para os catalisadores calcinados.

Tabela IV-9. Densidade de sítios ácidos de Brönsted e Lewis para os catalisadores.

Catalisador	Sítios ácidos de Brönsted ($\mu mol_{piridina}.g^{-1}$)	Sítios ácidos de Brönsted ($\mu mol_{piridina}.m^{-2}$)	Sítios ácidos de Lewis ($\mu mol_{piridina}.g^{-1}$)	Sítios ácidos de Lewis ($\mu mol_{piridina}.m^{-2}$)
NiMo0P	16	0,08	130	0,65
NiMo1P	24	0,13	121	0,64
NiMo2P	19	0,10	98	0,52
NiMo4P	14	0,08	68	0,38

Nota-se que houve o aumento na densidade de sítios ácidos de Brönsted com a adição de fósforo até o catalisador NiMo1P, estando de acordo com a análise de TPD-npropilamina, cujo máximo observado foi também para o NiMo1P. Já em relação à densidade de sítios ácidos de Lewis, constata-se a diminuição de seu valor com a adição de fósforo.

KWAK *et al.* (1999) verificaram que o aumento do teor de fósforo promoveu aumento na acidez de Brönsted e não alterou a de Lewis para catalisadores $CoMo/Al_2O_3$.

A região de hidroxilas (3900 – 3300 cm^{-1}) para os catalisadores calcinados está apresentada na Figura IV-10.

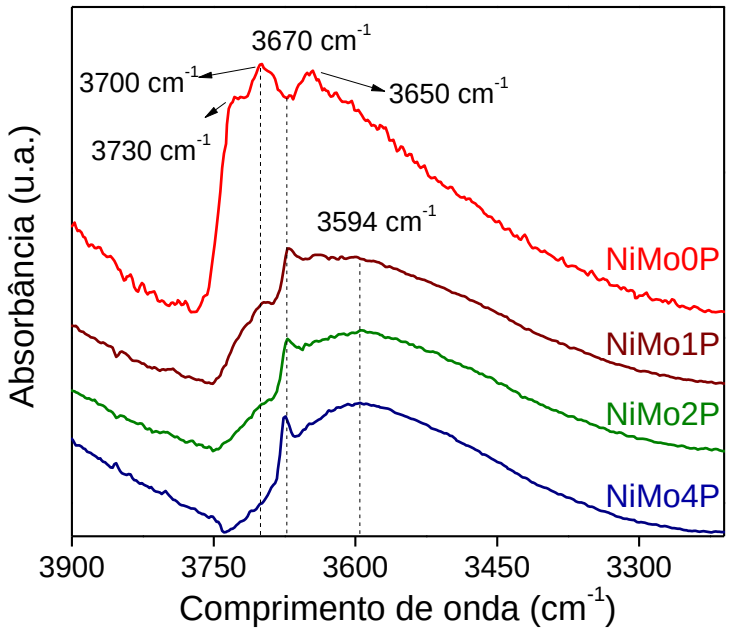

Figura IV-10. Espectros de FTIR na região de hidroxilas para os catalisadores.

Os espectros apresentaram os grupamentos OH típicos de aluminas de transição mostrados na Figura IV-11. Segundo KNÖZINGER E RATNASAMY (1978), esta região pode oferecer bandas referentes a cinco configurações distintas da alumina de acordo com a contribuição relativa de cada plano cristalográfico e com a coordenação da hidroxila com os íons de alumínio da estrutura. Quanto maior a coordenação da hidroxila, maior seu caráter ácido e menor o número de onda da banda associada. Já quanto maior a basicidade do OH superficial, mais sua banda se desloca para números de onda maiores (FERRAZ, 2007).

Na Figura IV-10 observa-se que há a existência de sinais em 3730 cm^{-1} e em 3700 cm^{-1}, sugerindo a presença de hidroxila do tipo IIA e III, respectivamente. A adição de fósforo provoca a redução dessas bandas, sugerindo redução das hidroxilas básicas no suporte.

Verifica-se a formação de uma banda em 3670 cm^{-1} com a adição de fósforo, que segundo FERDOUS *et al*. (2004[b]) pode ser associada à ligação entre fosfato e o radical OH, sendo responsável pela formação de sítios de Brönsted. Observa-se também o surgimento de uma banda em 3594 cm^{-1} para

os catalisadores com fósforo, podendo estar relacionada à formação de novos grupamentos OH devido à presença de fósforo (FITZ e RASE, 1983).

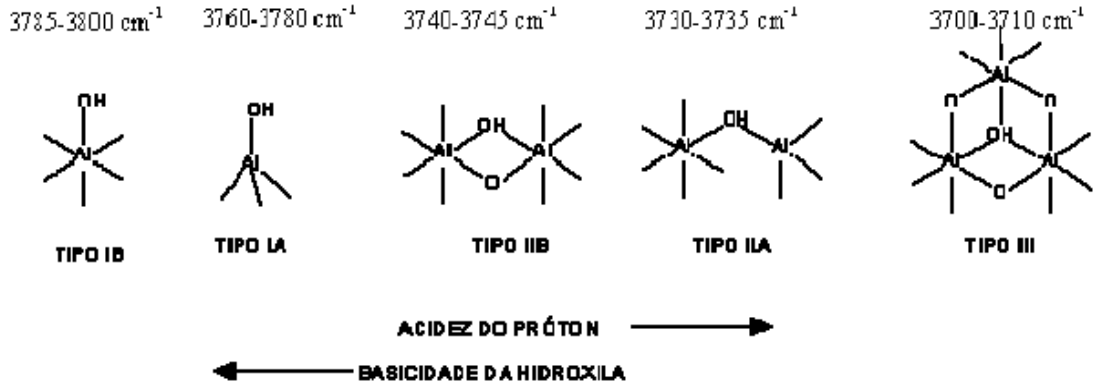

Figura IV-11. Tipos de hidroxilas superficiais da alumina (adaptado de KNÖZINGER e RATNASAMY, 1978).

Avaliando os resultados de acidez obtidos, constata-se que houve o mesmo perfil para a acidez de Brönsted para os dois métodos de análise. Adicionalmente, observa-se um comportamento inverso para a acidez total (TPD-NH_3) e de Lewis, visto que a primeira aumenta com o teor de P e a segunda diminui (Figura IV-12).

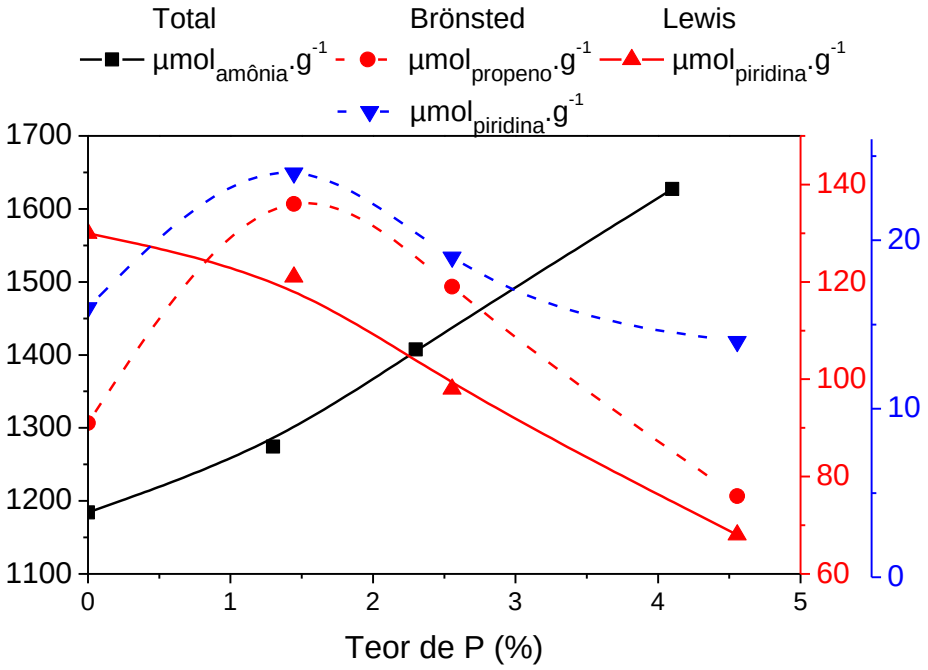

Figura IV-12. Avaliação da acidez em função do teor de P.

IV.1.8 Espetroscopia de Laser Raman

Os espectros de laser Raman dos catalisadores calcinados estão apresentados na Figura IV-13.

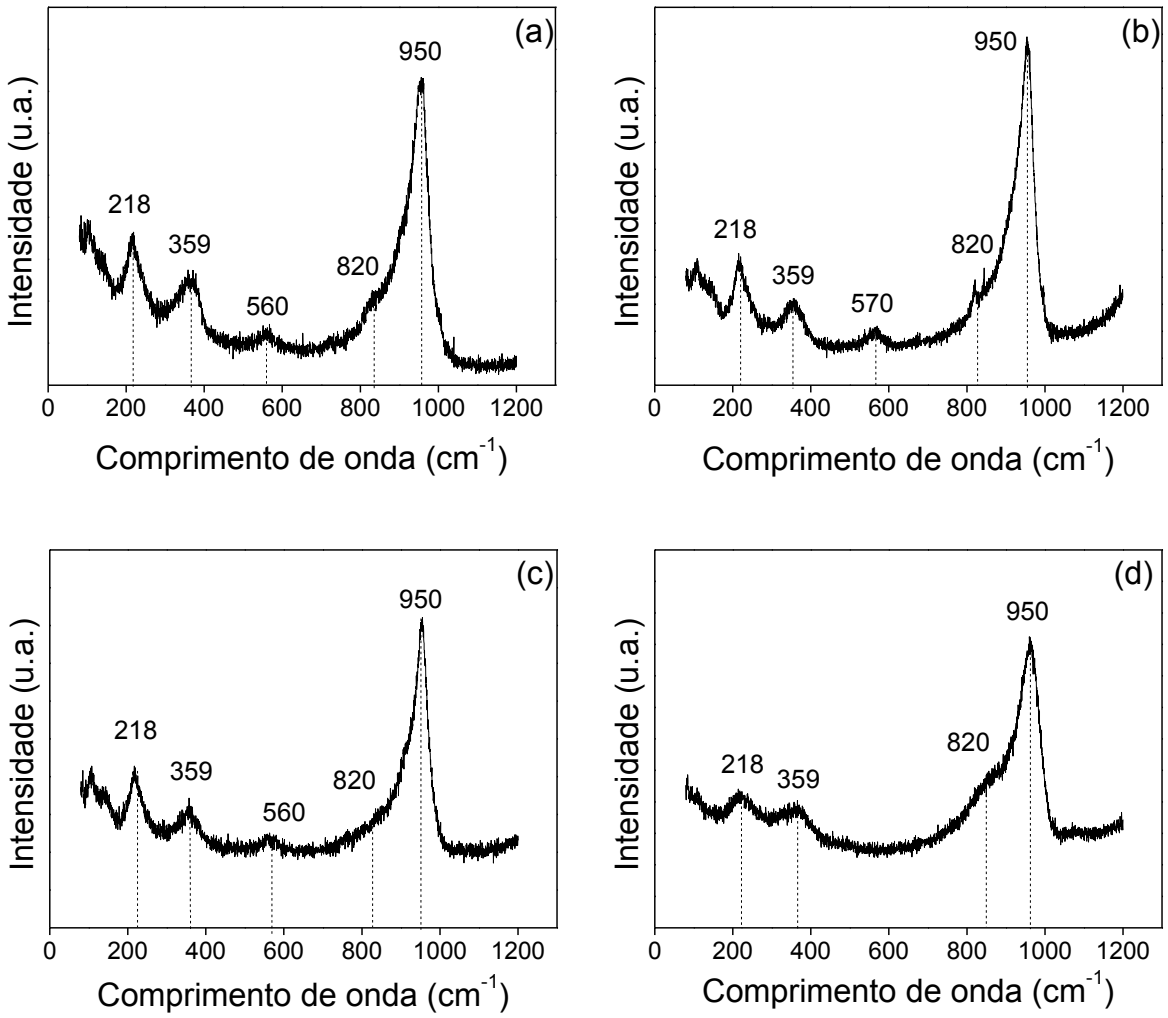

Figura IV-13. Espectros de laser RAMAN para os catalisadores calcinados (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

Analisando a Figura IV-13, percebe-se a existência de bandas na região de 218, 359, 560-570, 820 e 950 cm^{-1}.

A presença de bandas na região de 950-970 cm^{-1} é normalmente atribuída à vibração da ligação do tipo Mo=O do Mo com a alumina (KASZTELAN *et al.*, 1983; WEI *et al.*, 1998), podendo ser associados à espécie de polimolibdato Mo_7O_{24} (coordenação octaédrica) (YIN *et al.*, 2010) e à interação de MoO_3 com a alumina (DEEPA *et al.*, 2012).

Já a formação de ombro na região de 820 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de MoO_3 cristalino livre na superfície (KASZTELAN *et al*., 1983; WEI *et al*., 1998). Essa região foi mais acentuada para o catalisador NiMo4P, indicando uma menor dispersão do Mo sobre a alumina, corroborando com a análise de DRX.

DEEPA *et al*. (2012) associaram bandas em 220 cm^{-1} a espécies de polimolibdatos, caracterizados como $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ por YIN *et al*. (2010), que também associaram a essa espécie a bandas em 364 cm^{-1}.

De acordo com JIANG *et al*. (2013), as bandas localizadas em 380 e 520 cm^{-1} correspondem a espécies de NiO octaédrico. De acordo com CHAN e WACHS (1987), bandas na faixa de 550-580 cm^{-1} também são indícios da presença de NiO. Para o catalisador NiMo4P a banda não foi observada.

IV.1.9 Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al e ^{31}P

Os espectros de ressonância de ^{27}Al para os catalisadores calcinados estão apresentados na Figura IV-14.

Os espectros de ^{27}Al MAS dos catalisadores mostram dois picos largos entre 60 e 0 ppm, característicos da alumina. Segundo DECANIO *et al*. (1991), o pico em entre 0 e 8 ppm indica a presença de alumínio com coordenação octaédrica, já picos em torno de 72 ppm indicam a presença de alumínio em coordenação tetraédrica, característicos da alumina. A partir da decomposição de espectros, torna-se possível determinar os percentuais de cada espécie presente (Tabela IV-10).

Tabela IV-10. Distribuição de coordenação dos alumínios para os catalisadores (%).

Catalisador	Al tetraédrico (~60 ppm)	Al octaédrico (~0 ppm)
NiMo0P	26,9	73,0
NiMo1P	26,1	73,9
NiMo2P	24,0	76,0
NiMo4P	26,3	73,8

A partir da Tabela IV-10 observa-se que não houve alteração da coordenação do alumínio com a adição de fósforo.

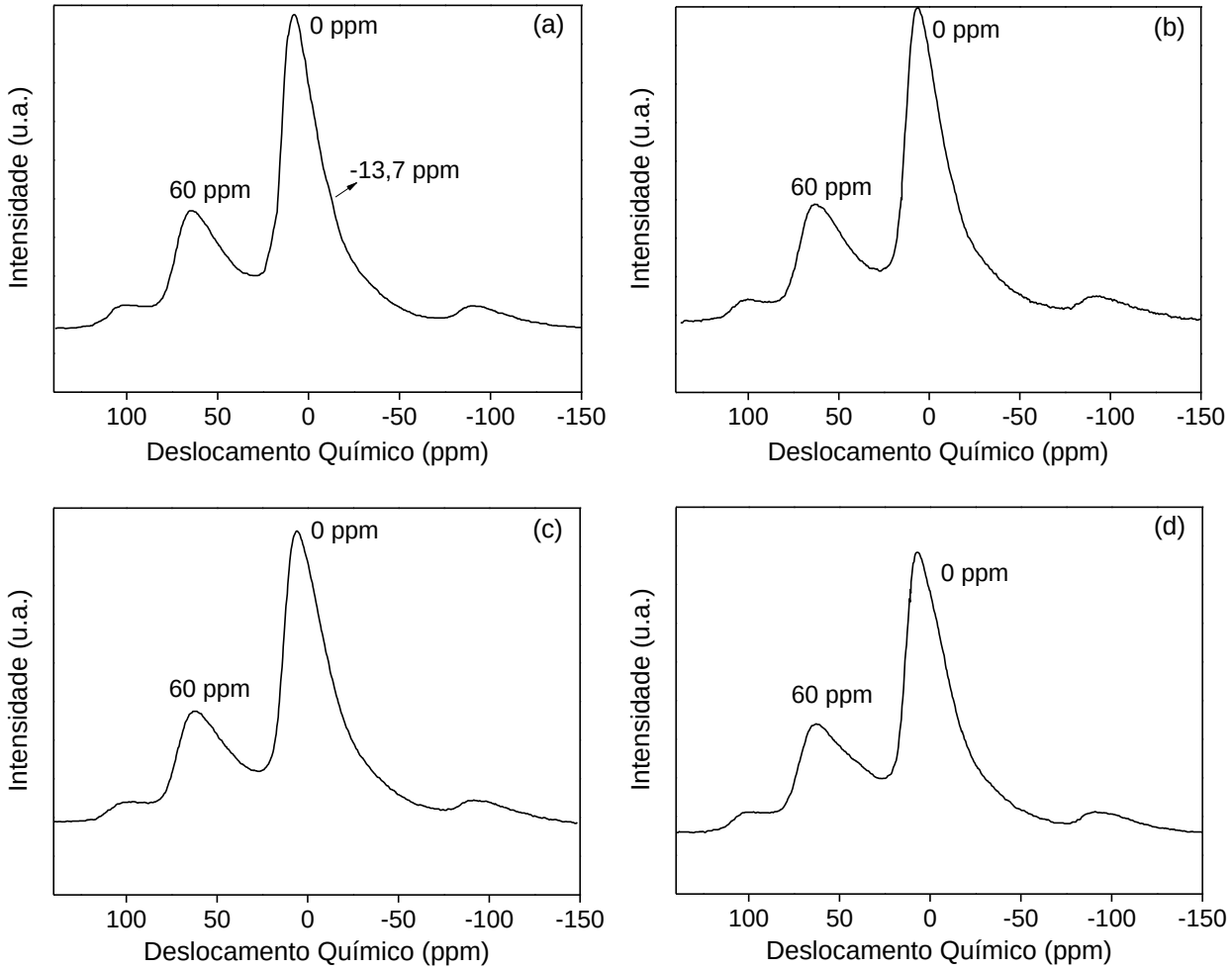

Figura IV-14. Espectros de RMN de ^{27}Al para os catalisadores calcinados: (a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

O fosfato de alumínio pode apresentar picos em diferentes deslocamentos químicos de acordo com sua cristalinidade. Quando cristalino, o pico situa-se a 40 ppm, já no caso de ser amorfo, o pico seria em 38 ppm. (DECANIO *et al*., 1991). Como não houve alteração nessa faixa, conclui-se que não houve a formação de fosfato de alumínio.

Observa-se que para o catalisador NiMo0P a presença de um pequeno ombro em -13,7 ppm, sendo caracterizado como $Al_2(MoO_4)_3$ (DECANIO *et al*., 1991). Devido à não alteração nessa região para os demais catalisadores, sugere-se que a presença de fósforo diminua a interação de Mo com o Al.

Os espectros de ressonância de ^{31}P para os catalisadores calcinados e os picos obtidos estão apresentados na Figura IV-15 e na Tabela IV-11, respectivamente.

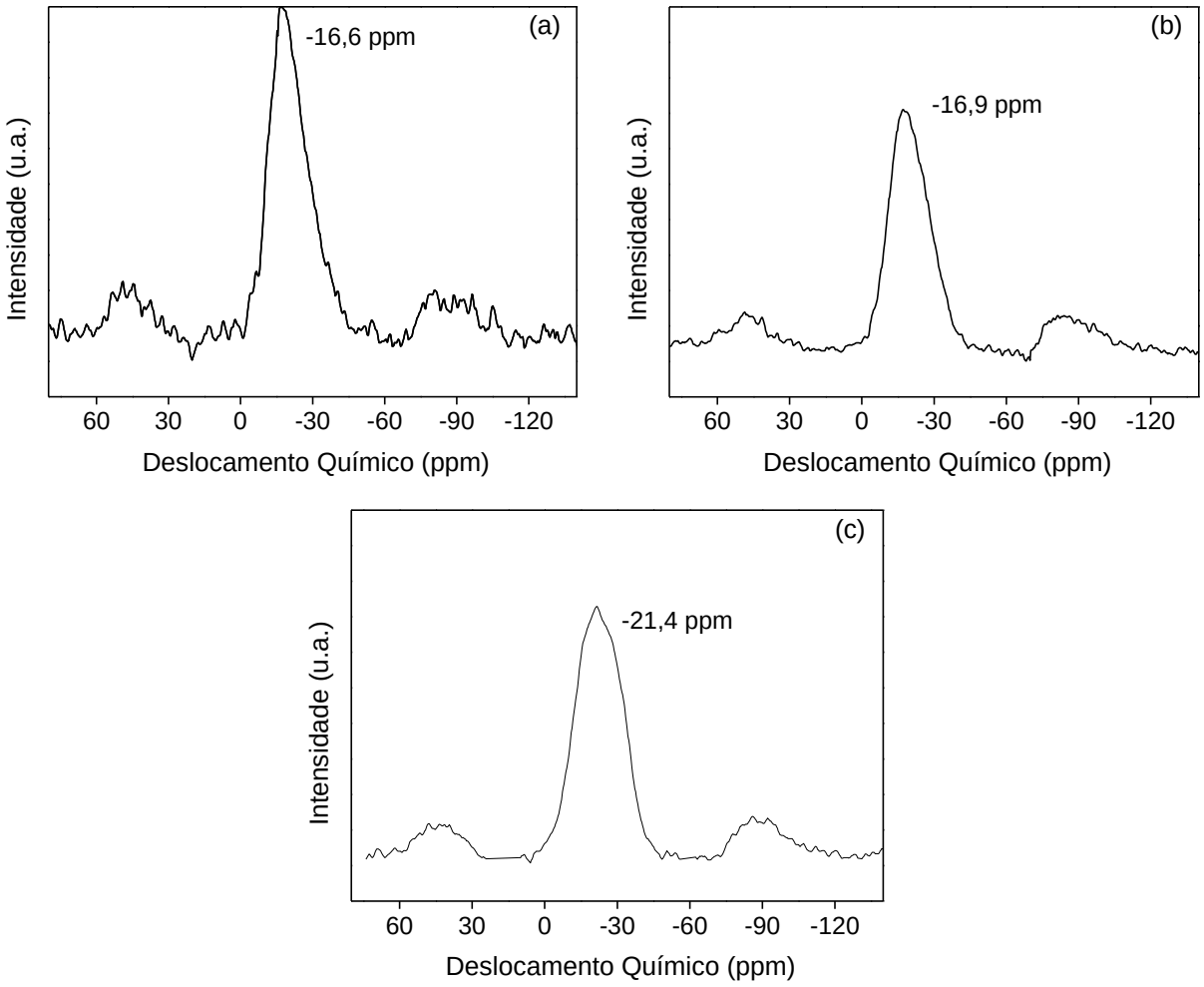

Figura IV-15. Espectros de RMN de ^{31}P para os catalisadores calcinados: (a) NiMo1P, (b) NiMo2P e (c) NiMo4P.

Tabela IV-11. Picos observados nos espectros de RMN de ^{31}P dos catalisadores calcinados.

Catalisador	Deslocamento químico (ppm)
NiMo0P	-
NiMo1P	-16,6
NiMo2P	-16,9
NiMo4P	-21,4

A partir da Figura IV-15, observa-se que a presença de um pico largo entre -5 e -40 ppm, centrado em torno de -20 ppm, atribuído à presença de polifosfatos.

DECANIO *et al*. (1991) relatam que picos em -10 ppm são atribuídos à presença de fosfato monomérico enquanto em -20ppm de fosfato polimérico. De acordo com os autores, os picos em -24 e -32 ppm estão relacionados à

presença de espécies com diferentes graus de hidratação de fosfato de alumínio, sugerindo uma maior interação com o suporte.

Pela Tabela IV-11, percebe-se um deslocamento de -10 ppm para -20 ppm, sugerindo formação de fosfato polimérico. DECANIO *et al*. (1991) observaram deslocamento similar com o aumento do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/Al_2O_3. Além disso, um alargamento da banda em torno de -29 ppm sugere a presença de fosfato de alumínio a partir de 2 % (m/m) de P.

Analisando a Figura IV-15, observa-se a existência de picos em 60 e -80 ppm devido à presença de bandas laterais de rotação, normalmente observadas em espectros de RMN de amostras sólidas.

IV.1.10 Quimissorção de NO

As densidades de sítios ativos para os catalisadores NiMoxP sulfetados *in situ* são apresentadas na Tabela IV-12.

Tabela IV-12. Densidade de sítios ativos para os catalisadores NiMoxP sulfetados.

Catalisador	Densidade de sítios ativos (µmols NO.g_{cat}^{-1})	Densidade de sítios ativos (µmols NO.m^{-2} [(a)])
NiMo0P	150	0,75
NiMo1P	165	0,88
NiMo2P	146	0,77
NiMo4P	113	0,63

[a] Área normalizada pela massa de suporte na amostra

Por meio da análise da Tabela IV-12 observa-se um máximo de adsorção de NO para o catalisador com 1 % (m/m) de fósforo.

Segundo a literatura, a adsorção de NO ocorre muito provavelmente nas bordas dos sítios MoS_2 ou nas bordas dos átomos de Ni (Co) (TOPSØE e TOPSØE, 1983; KWAK *et al.*,1999), sendo esses sítios considerados como a fase ativa para reações de HDS (WIVEL *et al.*, 1981; TOPSØE *et al*., 1981; TOPSØE e TOPSØE, 1983; LAURITSEN *et al.,* 2007).

Apesar de não ser possível a distinção da natureza dos sítios com a técnica avaliada e, com isso, não se poder relacionar diretamente com a atividade, espera-se que o catalisador com maior densidade de sítios seja o mais ativo (TOPSØE e TOPSØE, 1983). Essa técnica é frequentemente

empregada para a avaliação de sítios ativos (FIERRO *et al*., 1989; KWAK *et al.*, 1999; KIM *et al*., 2004), sendo considerada de grande utilidade para a caracterização de catalisadores de HDS visto que o NO adsorve no mesmo sítio que o H_2S (KWAK *et al*., 1999).

As densidades de sítios ativos obtidas estão na mesma ordem de grandeza da literatura (VALYON e HAL, 1983; KWAK *et* al., 1999; NIELSEN *et al*., 2000). KWAK *et al*. (1999) encontraram um máximo para 0,1% (m/m) de P, sendo avaliada a faixa 0 – 0,6 % (m/m) de P para catalisadores $CoMoP/Al_2O_3$.

IV.1.11 Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS)

A Tabela IV-13 mostra as energias de ligação encontradas para as regiões fotoeletrônicas Mo_{3d}, Ni_{2p} e P_{2p}, estando presentes somente os picos principais dos dubletes $Mo_{3d5/2}$ e $Ni_{2p3/2}$.

Tabela IV-13. Energias de ligação obtidas através do espectro.

Catalisador	Energia de Ligação (eV)			
	Mo $3d_{5/2}$		Ni $2p_{3/2}$	P 2p
	Mo^{6+}	Mo^{4+} Mo^{5+}	Ni^{2+}	P^{5+}
NiMo0P	232,8	-	856,2	-
NiMo1P	232,3	231,7	856,1	133,5
NiMo2P	232,6	231,5	856,3	133,9
NiMo4P	233,0	232,1	856,1	134,3

O ajuste matemático, feito pelo *software* CASA XPS, para a determinação dos componentes da região do Mo_{3d} revelou a presença de espécies reduzidas de Mo na superfície com a adição de fósforo. Para o catalisador 0P, o pico fotoeletrônico $Mo_{3d5/2}$ apresentou energia de ligação de 238,8 eV, atribuída às espécies Mo^{+6}, sendo também observadas espécies de Mo^{+4} e Mo^{+5} com a adição de fósforo (INFANTES-MOLINA *et al.*, 2012).

Já a análise da região fotoeletrônica do subnível Ni_{2p} revelou a presença de uma única espécie de Ni, sendo a energia de 856 eV atribuída à presença de Ni^{+2} (NINH *et al.,* 2011). Não foram observados deslocamentos na energia de ligação nesta região com a adição de fósforo.

A região fotoeletrônica do subnível P_{2p} também mostrou a presença de uma única espécie de fósforo, sendo a energia de ligação de 133,9 eV relacionada à espécie PO_4^{3-} (INFANTES-MOLINA *et al.*, 2012).

As Tabelas IV-14 e IV-15 apresentam os percentuais relativos das espécies de Mo presentes na superfície e as razões atômicas superficiais e globais dos catalisadores, respectivamente.

Tabela IV-14. Percentual atômico das espécies de Mo através da análise XPS.

Catalisador	Espécies de Mo (% at.)	
	Mo^{6+}	Mo^{4+}/Mo^{5+}
NiMo0P	100	-
NiMo1P	61	39
NiMo2P	62	38
NiMo4P	72	28

Tabela IV-15. Razão atômica global e superficial dos catalisadores calcinados.

Catalisador	Global				Superfície			
	Ni/Al	Mo/Al	P/Al	Ni/Mo	Ni/Al	Mo/Al	P/Al	Ni/Mo
NiMo0P	0,03	0,07	0,00	0,42	0,02	0,11	0,00	0,16
NiMo1P	0,03	0,07	0,02	0,42	0,02	0,09	0,04	0,17
NiMo2P	0,03	0,07	0,04	0,42	0,02	0,07	0,08	0,27
NiMo4P	0,03	0,07	0,09	0,42	0,01	0,08	0,15	0,16

A partir da Tabela IV-15 nota-se que a razão Mo/Al diminui com a adição de fósforo, tendência também observada por CHADWICK *et al.* (1983) para catalisadores $NiMoP/Al_2O_3$ com até 2 % (m/m) P. Os autores relataram que esse comportamento poderia ser interpretado como um aumento na dispersão de Mo sobre o suporte na presença de fósforo.

ATASANOVA *et al*. (1997) argumentaram que a progressiva adição de fósforo pode promover a formação de espécies de $AlPO_4$ na superfície, impedindo a incorporação do níquel nos sítios tetraédricos da alumina. Contudo, os autores encontraram um máximo para a razão Ni/Al para teor entre 0 e 1 % (m/m) de P.

Houve enriquecimento superficial de fósforo com o aumento de seu teor global para todos os catalisadores. Observa-se ainda que a razão Ni/Mo foi

inferior à global para todos os catalisadores, havendo um valor máximo para o NiMo2P.

CHADWICK *et al.* (1983) observaram um comportamento linear entre as razões atômicas Mo/Al e P/Al e o teor de fósforo para catalisadores $NiMoP/Al_2O_3$ até 2 % (m/m) de P, sugerindo que o fósforo seria responsável pela formação de monocamada sobre a superfície da alumina. Pela Figura IV-16, nota-se comportamento similar ao verificado para os catalisadores até 2 % (m/m).

A Tabela IV-14 indica a maior presença de Mo^{6+} na superfície do catalisador NiMo0P, sendo seguido do NiMo4P.

Os espectros da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X dos catalisadores calcinados se encontram na Figura IV-17. Cores diferentes de curva num mesmo espectro estão relacionadas a espécies distintas. Na análise de Mo 3d, a curva vermelha corresponde a espécie Mo^{6+} e a azul a Mo^{4+}/Mo^{5+}; e para o espectro de Ni2p, a curva vermelha foi atribuída ao Ni^{2+}, sendo a curva azul correspondente a um pico satélite.

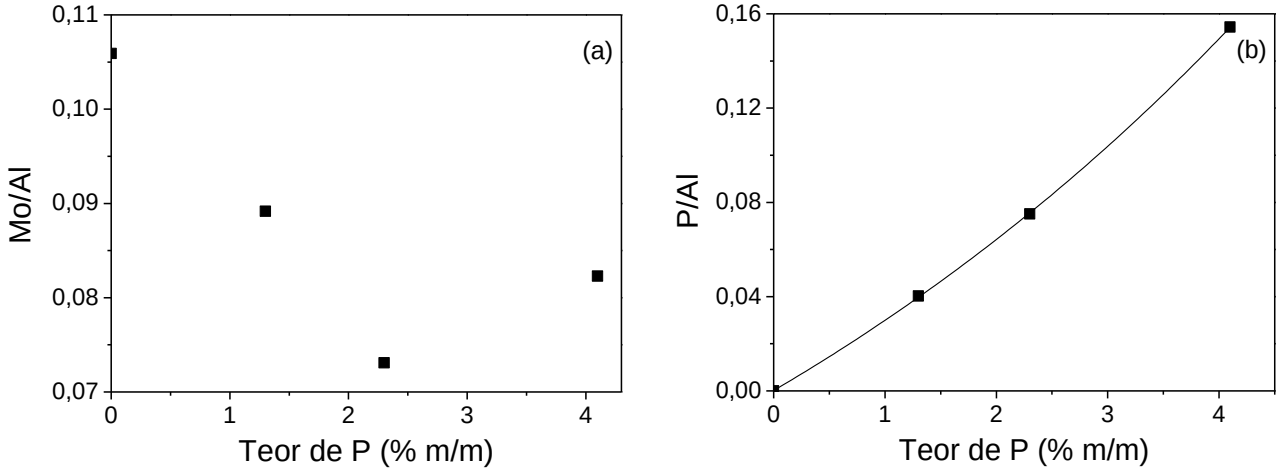

Figura IV-16. Razões atômicas superficiais em função do teor de fósforo: (a) Mo/Al e (b) P/Al.

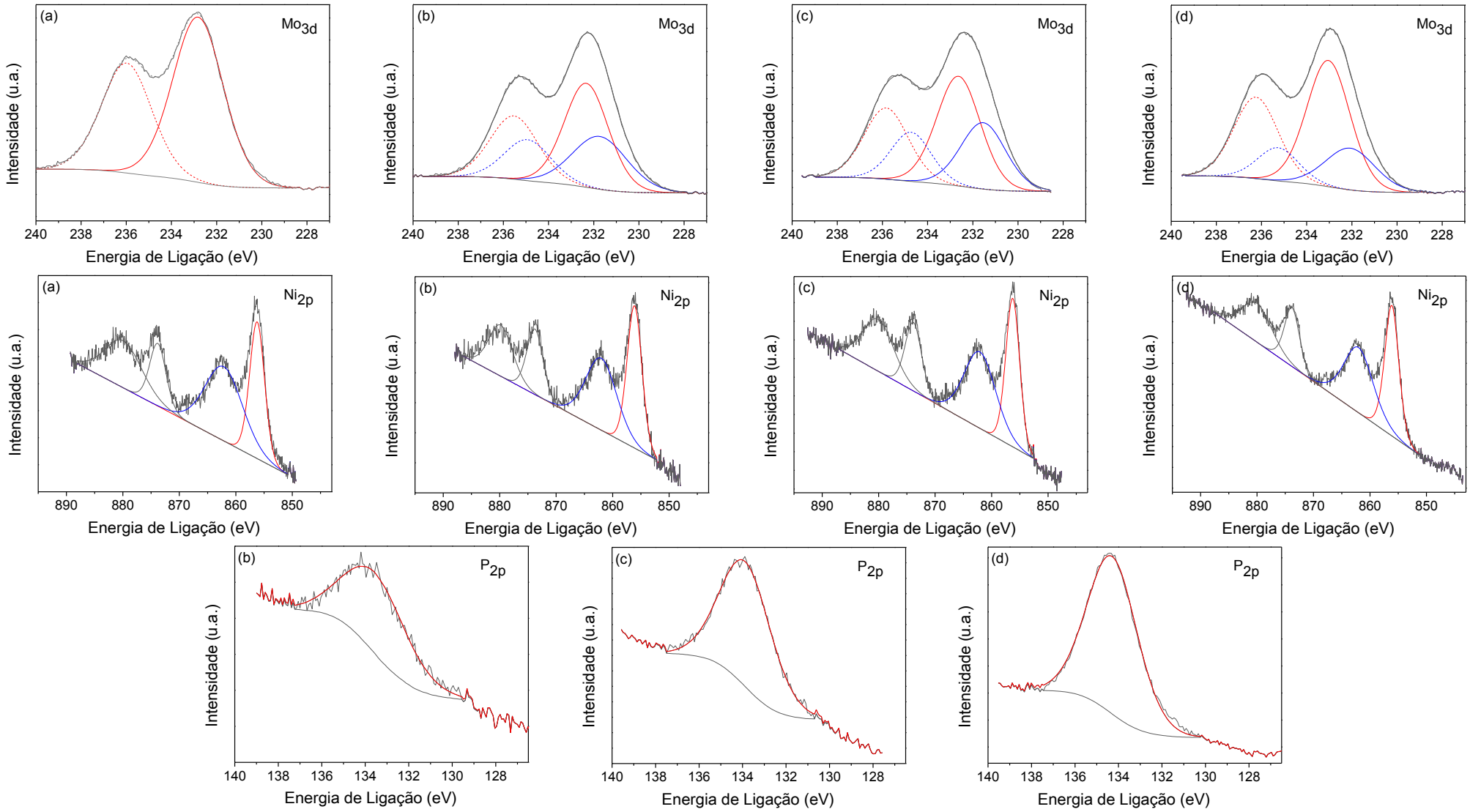

Figura IV-17. Espectros da análise XPS dos catalisadores calcinados:
(a) NiMo0P; (b) NiMo1P; (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

IV.1.12 Resumo dos Resultados de Caracterização

- O método de preparo não promoveu formação de fases cristalinas sobre o suporte. Contudo, para teores mais elevados (2 e 4 % (m/m)), foi possível observar uma ligeira formação de MoO_3 cristalino e de $NiMoO_4$ cristalino para o catalisador NiMo4P.
- A incorporação de fósforo resultou na diminuição tanto da área específica quanto do volume de poros para NiMo4P, não alterando significativamente o diâmetro médio de poros.
- As pequenas perdas de massa determinadas na análise termogravimétrica confirmam a escolha acertada da temperatura de calcinação (450°C), que permitiu a adequada decomposição dos precursores.
- A presença de fósforo aumentou a redutibilidade das espécies precursoras da fase ativa.
- As análises de DRS sugerem que os íons de Ni e Mo estão majoritariamente em ambiente octaédrico, significando menor formação de fases com forte interação com o suporte e promoção da atividade catalítica com a adição de fósforo.
- Os resultados de espectroscopia de Laser Raman também indicam a formação de espécies octaedricamente coordenadas sobre a superfície dos catalisadores e a formação de MoO_3 mássico para o catalisador NiMo4P, corroborando o resultado da análise de DRX.
- As análises de acidez indicaram que a adição de fósforo promoveu o aumento da acidez total (TPD-NH_3) e a diminuição dos sítios ácidos de Lewis (FTIR-piridina). Já os sítios ácidos de Brönsted, avaliados tanto por TPD-npropilamina quanto por FTIR-piridina, apresentaram um máximo para o catalisador com 1 % (m/m) de P. Quanto à força dos sítios ácidos, o aumento do teor de fósforo promoveu o aumento da quantidade de sítios fracos e moderados, com a diminuição dos fortes.
- Os resultados de RMN de ^{27}Al e ^{31}P revelam a formação de polifosfatos na superfície da alumina, que diminuem a interação dos metais com o suporte.

- A quimissorção de NO mostra uma maior quantidade de sítios ativos na fase sulfetada para o catalisador NiMo1P.
- Os resultados de XPS sugerem um enriquecimento de fósforo na superfície com o aumento do seu teor, assim como a existência de espécies Mo^{5+}/Mo^{4+}.

IV.2 Avaliação Catalítica

IV.2.1 Reações de HDS

Nas Tabelas IV-16 a IV-19 estão resumidas as condições experimentais de temperatura (T), pressão (P), concentração de hidrogênio na fase líquida (C_{H2}), concentração inicial de DBT (C_{DBT0}) e WHSV. Estão apresentadas também a conversão de DBT (X_{DBT}) e os rendimentos dos produtos (R_{BF} e R_{CHB}) para os catalisadores avaliados (Apêndice C). A numeração dos experimentos não corresponde à sua ordem de execução, sendo somente de caráter ilustrativo. O maior erro de balanço de carbono foi de 12%.

Tabela IV-16. Conversão e rendimentos para o NiMo0P.

Exp.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	C_{H2} ($mmol.L^{-1}$)	C_{DBT0} ($mmol.L^{-1}$)	X_{DBT} (%)	R_{BF} (%)	R_{CHB} (%)
1	200	31	8	146,2	22,5	10,7	8,8	1,8
2	200	41	8	192,8	25,2	12,4	7,4	1,8
3	200	41	8	192,8	22,2	11,5	8,1	1,9
4	200	51	8	239,0	22,6	10,9	8,8	2,5
5	210	31	4	153,0	25,3	30,6	21,3	6,5
6	220	41	8	211,1	22,6	29,3	21,0	6,6
7	230	31	4	166,7	24,6	62,2	45,9	16,4
8	230	31	4	166,7	22,9	63,9	46,4	16,3
9	230	31	4	166,7	22,8	60,8	44,0	15,7
10	230	51	8	273,5	23,0	46,1	32,0	12,4
11	245	31	4	177,0	26,1	84,8	57,7	23,0
12	245	31	8	177,0	22,5	64,9	50,9	14,8
13	245	31	10	177,0	22,7	64,1	49,9	13,3
14	260	41	10	248,6	22,7	83,5	60,3	23,2
15	260	51	8	309,3	23,0	87,4	55,5	30,6
16	270	41	4	258,0	22,9	99,4	49,0	48,5
17	275	51	16	327,6	22,6	88,4	62,0	27,2

Tabela IV-17. Conversão e rendimentos para o NiMo1P.

Exp.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	C_{H2} ($mmol.L^{-1}$)	C_{DBT0} ($mmol.L^{-1}$)	X_{DBT} (%)	R_{BF} (%)	R_{CHB} (%)
18	185	41	6	179,4	21,6	10,6	6,1	1,9
19	185	41	6	179,4	21,2	13,4	6,8	2,0
20	185	41	10	179,4	21,6	7,5	4,2	0,9
21	200	31	8	146,2	25,2	15,5	10,2	2,1
22	200	41	8	192,8	21,1	18,7	11,6	3,5
23	200	51	8	239,0	22,3	19,6	10,2	3,9
24	210	31	4	153,0	23,1	40,9	29,9	8,8
25	210	31	8	153,0	23,1	26,2	20,2	4,3
26	220	51	6	261,9	21,8	48,5	31,0	14,9
27	220	51	8	261,9	21,8	41,6	27,2	11,8
28	230	31	4	166,7	22,1	75,1	58,4	19,6
29	230	31	4	166,7	23,3	73,3	54,9	17,9
30	230	31	4	166,7	24,6	69,0	51,8	17,7
31	230	31	4	166,7	24,5	75,3	54,7	21,2
32	230	31	4	166,7	21,0	84,8	60,5	23,8
33	230	31	4	166,7	23,6	75,8	53,2	20,7
34	230	51	6	273,5	22,3	68,6	43,5	21,6
35	230	51	8	273,5	23,3	53,4	37,3	13,8
36	245	31	4	177,0	22,9	96,5	69,3	27,8
37	245	31	8	177,0	23,1	78,8	61,8	17,1
38	245	31	10	177,0	23,4	76,9	58,2	16,9
39	245	41	6	234,4	21,1	92,0	60,4	29,0
40	245	51	8	291,3	23,4	81,6	53,7	26,2
41	260	41	10	248,6	21,1	97,9	65,7	31,4
42	275	31	16	197,3	22,9	97,0	77,9	20,5
43	275	51	16	327,6	23,6	98,7	63,5	33,4
44	285	31	16	203,8	22,9	100	74,9	25,4

Tabela IV-18. Conversão e rendimentos para o NiMo2P.

Exp.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	C_{H2} ($mmol.L^{-1}$)	C_{DBT0} ($mmol.L^{-1}$)	X_{DBT} (%)	R_{BF} (%)	R_{CHB} (%)
45	185	41	6	179,4	24,8	8,7	4,1	1,5
46	185	41	10	179,4	24,1	4,0	2,6	0,8
47	200	31	8	146,2	24,2	13,0	8,3	2,6
48	200	41	8	192,8	26,3	12,6	7,3	2,9
49	200	51	8	239,0	26,4	13,7	7,3	3,4
50	210	31	4	153,0	23,7	34,3	20,3	10,8
51	210	31	4	153,0	24,1	44,6	23,6	9,7
52	210	31	8	153,0	23,7	20,4	11,5	4,4
53	220	51	6	261,9	24,5	38,0	21,9	13,7
54	220	51	10	261,9	23,6	27,4	16,7	8,8
55	230	31	4	166,7	23,7	71,5	44,8	26,1
56	230	31	4	166,7	26,2	68,8	45,2	21,5
57	230	31	4	166,7	23,9	64,6	43,8	20,9
58	230	31	4	166,7	23,5	64,8	41,8	21,6
59	230	51	6	273,5	24,5	53,4	31,8	20,4
60	230	51	8	273,5	23,7	45,8	25,7	16,7
61	245	31	4	177,0	23,7	93,3	54,7	38,8
62	245	31	4	177,0	26,2	91,6	60,2	31,9
63	245	31	8	177,0	26,2	73,0	52,6	19,8
64	245	31	10	177,0	26,2	63,0	46,2	16,3
65	245	41	6	234,4	24,8	80,7	50,9	29,2
66	245	51	4	291,3	23,6	91,0	47,2	42,7
67	260	41	10	248,6	26,2	85,6	56,7	29,0
68	260	51	10	309,3	24,0	83,8	49,6	33,9
69	275	51	16	327,6	24,0	93,5	58,8	34,4
70	285	31	16	203,8	23,2	94,4	58,1	24,0

Tabela IV-19. Conversão e rendimentos para o NiMo4P.

Exp.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	C_{H2} ($mmol.L^{-1}$)	C_{DBT0} ($mmol.L^{-1}$)	X_{DBT} (%)	R_{BF} (%)	R_{CHB} (%)
71	210	31	4	153,0	21,6	18,0	8,7	4,6
72	210	31	4	153,0	21,2	18,7	10,4	3,4
73	210	31	4	153,0	21,2	19,6	11,0	4,3
74	210	31	8	153,0	21,3	9,6	3,6	1,7
75	210	31	8	153,0	21,2	10,2	5,5	0,7
76	230	31	4	166,7	21,3	50,4	31,9	15,0
77	230	51	8	273,5	21,3	32,4	16,9	10,6
78	245	31	4	177,0	21,3	79,9	51,9	25,4
79	245	31	4	177,0	21,2	81,4	54,3	24,9
80	285	31	16	203,8	20,4	92,8	65,6	24,2

A partir da análise dos resultados, constata-se que o produto majoritário da hidrodessulfurização do DBT foi o bifenil, corroborando a preferência da rota DDS em relação à HID (EGOROVA e PRINS, 2004[a]; KAGAMI *et al*., 2005; STANISLAUS *et al*., 2010).

Comparando-se os experimentos realizados em várias condições reacionais (Figura IV-18), observa-se que a adição de fósforo promoveu aumento da conversão de DBT, sendo obtido um máximo para 1 % (m/m). As menores conversões foram obtidas com o NiMo4P ilustrando o efeito negativo da presença de fósforo em elevados teores para a conversão de DBT. A Figura IV-18 (b) relaciona a conversão de DBT com a densidade de sítios ativos, determinados via quimissorção de NO. Observa-se que as maiores conversões de DBT foram obtidas para o catalisador NiMo1P, que apresenta a maior densidade de sítios ativos.

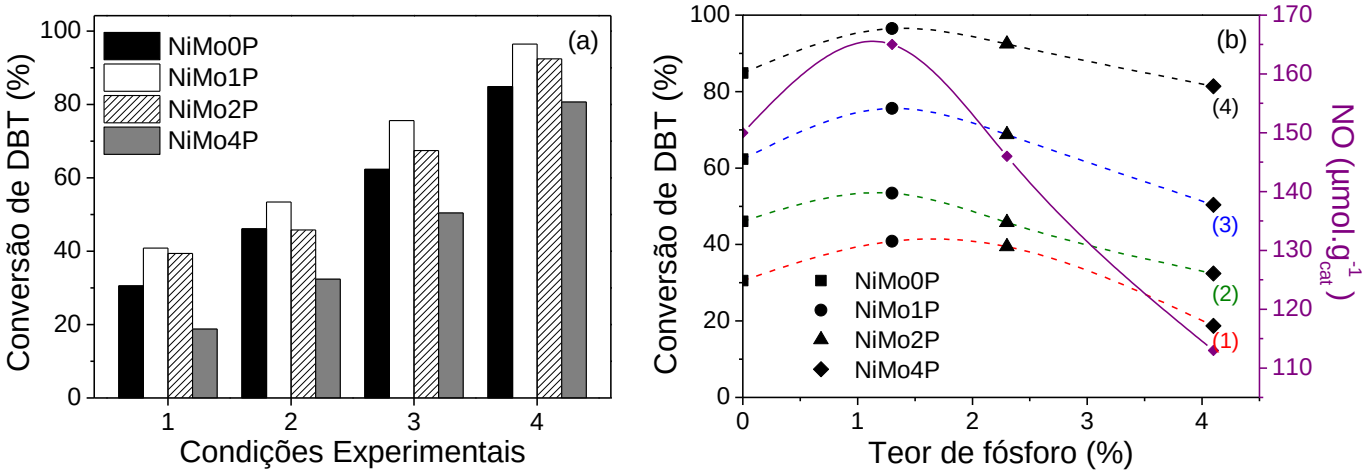

Figura IV-18. Conversões de DBT para diferentes condições:
(1) 210 °C, 31bar, 4h^{-1}; (2) 230°C, 51bar, 8h^{-1};
(3) 230 °C, 31bar, 4h^{-1} e (4) 245°C, 31bar, 4h^{-1}.

Segundo ZHOU *et al*. (2009), a atividade catalítica está relacionada à razão mássica P/MoO_3, com máximo de atividade para uma razão P/MoO_3 entre 0,08 e 0,1. Desse modo, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os referidos, já que o catalisador NiMo1P apresenta razão mássica P/MoO_3 de 0,1.

Um resultado similar foi encontrado por ZANOTELLO (2013) para reação com tiofeno em reator contínuo semelhante ao do presente trabalho. As composições dos catalisadores avaliados eram com 3% (m/m) NiO, 12% (m/m)

MoO_3 e 0, 1 e 2% (m/m) P suportados em alumina, utilizando-se um catalisador comercial como referência (18% (m/m) MoO_3, 5,3% (m/m) NiO e 6,1% (m/m) P_2O_5). A autora obteve maiores conversões para os catalisadores com 1 e 2% (m/m) P, sendo a taxa de reação do 1% P superior ao do 2% P.

CHADWICK *et al*. (1983) e LEWIS *et al*. (1992) também encontraram resultado semelhante para a HDS de tiofeno em catalisadores NiMoP/Al_2O_3 com teores similares, obtendo máximo de atividade catalítica para o 1 % (m/m) de P. Por outro lado, KANG *et al*. (1988) observaram a existência de um teor ótimo de fósforo entre 0,5 e 1 % (m/m) para a HDS de tiofeno em carga real para catalisador CoMo/Al_2O_3.

O efeito negativo da adição de elevadas concentrações de fósforo na hidrodessulfurização de tiofeno e de DBT foi observado por diversos autores (KANG *et al*., 1988; LEWIS *et al*., 1992; ZHOU *et al*., 2009).

A Figura IV-19 ilustra a conversão de DBT em função da acidez de Brönsted.

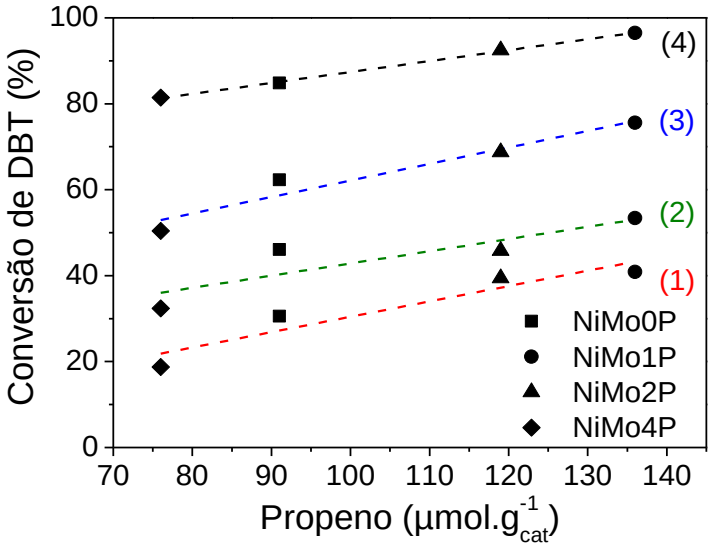

Figura IV-19. Conversão de DBT em função da acidez de Brönsted para diferentes condições: (1) 245 °C, 31 bar, 4 h^{-1}; (2) 230 °C, 51 bar, 8 h^{-1}; (3) 230 °C, 31 bar, 4 h^{-1} e (4) 210 °C, 31 bar, 4 h^{-1}.

A maior atividade catalítica do NiMo1P corrobora os resultados das análises de quimissorção de NO, FTIR utilizando piridina como molécula sonda e TPD-npropilamina. Este foi o catalisador que apresentou a maior quantidade

de sítios ativos na fase sulfetada (Figura IV-18 (b)) e a maior acidez de Brönsted, relacionada à atividade de HDS (MARQUES *et al*., 2011).

Conforme pode ser observado, há uma relação linear entre a conversão de DBT e acidez de Brönsted para as diferentes condições experimentais. Constata-se que a atividade decresce NiMo1P > NiMo2P > NiMo0P > NiMo4P.

IV.2.1.1 Efeitos das Variáveis Operacionais

Os efeitos das variáveis operacionais foram avaliados na conversão do DBT e na distribuição de produtos.

Efeito da Velocidade Espacial Mássica (WHSV)

Para as condições avaliadas, 245 °C e 31 bar, observou-se que o modelo cinético global de 1ª ordem em relação ao DBT (SHAH, 1979) ajustou bem os dados experimentais (Figura IV-20), com coeficientes de correlação superiores a 0,982. As velocidades específicas indicam uma maior atividade para o catalisador NiMo1P (Tabela IV-20).

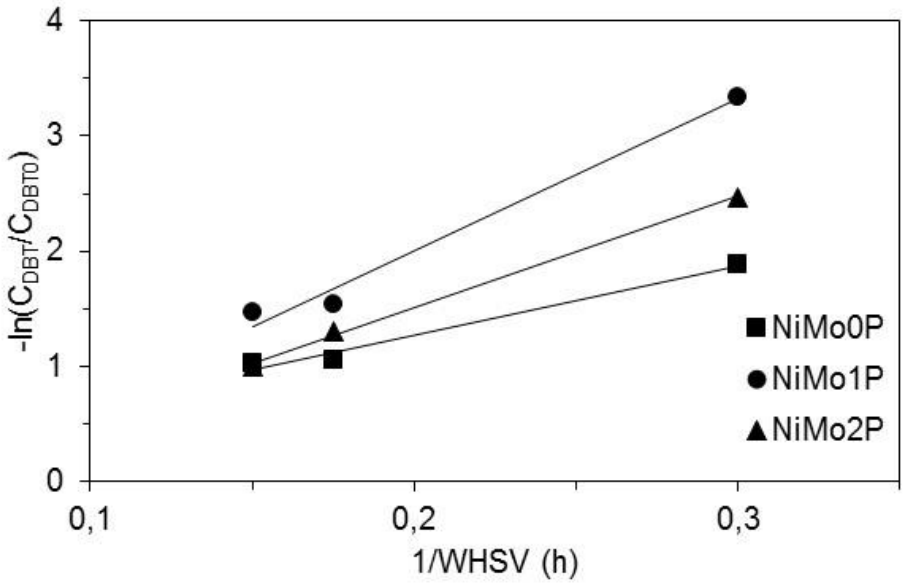

Figura IV-20. -ln (C_{DBT}/C_{DBT0}) vs 1/WHSV (245 ºC, 31bar).

Tabela IV-20. Velocidades específicas aparentes para modelo de lei de potências global (245 °C, 31 bar).

Catalisador	k (h^{-1})
NiMo0P	6,1
NiMo1P	13,1
NiMo2P	9,7

Efeito da Temperatura

A Figura IV-21 mostra o efeito da temperatura na conversão de DBT.

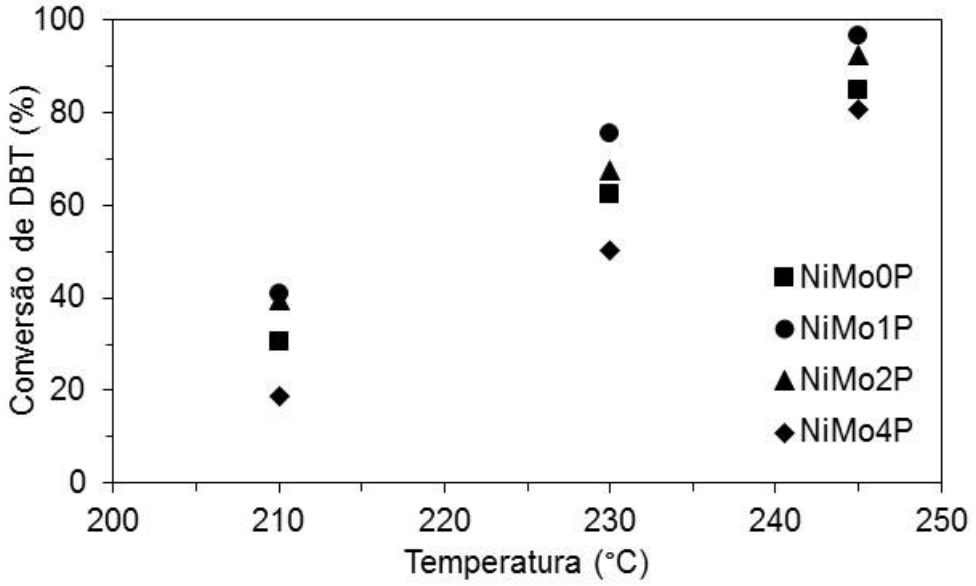

Figura IV-21. Efeito da temperatura na conversão de DBT (31 bar, 4 h^{-1}).

Conforme previsto, observou-se o aumento da conversão com a temperatura. A partir do balanço molar para o DBT em reator tubular operando em regime permanente e de modo isotérmico e adotando-se o modelo de 1ª ordem em relação ao DBT e de ordem zero em relação ao H_2 (Figura IV-22) observa-se que os dados experimentais foram bem descritos por esse modelo cinético, pois os coeficientes de correlação obtidos foram superiores a 0,987. As energias de ativação aparentes obtidos foram muito similares (Tabela IV-21).

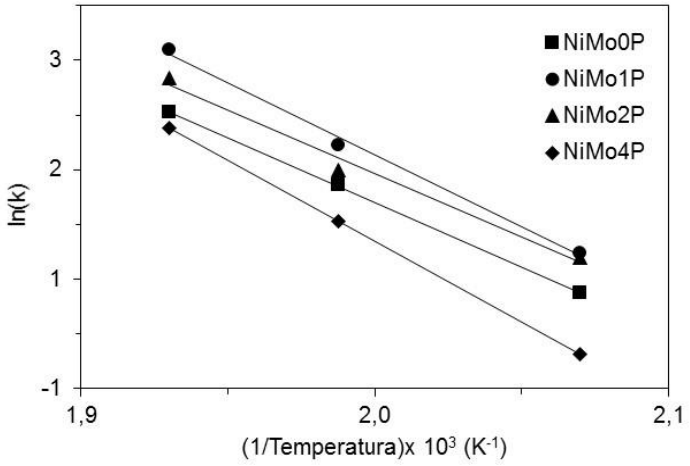

Figura IV-22. ln (k) vs 1/T (31bar, 4 h^{-1}).

Tabela IV-21. Energias de ativação para o modelo lei de potências global (31bar, 4 h^{-1}).

Catalisador	E ($kJ.mol^{-1}$)
NiMo0P	98
NiMo1P	109
NiMo2P	96
NiMo4P	123

Efeito da Pressão de Hidrogênio

A Figura IV-23 ilustra o comportamento da conversão de DBT em função da pressão de hidrogênio.

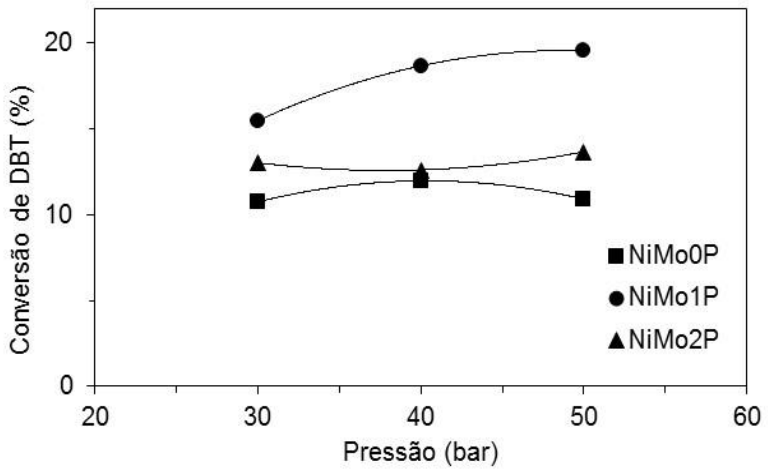

Figura IV-23. Efeitos da pressão de H_2 na conversão de DBT (200 °C, 8 h^{-1}).

Observa-se que a pressão de hidrogênio não apresentou um efeito significativo na conversão de DBT para os catalisadores NiMo0P e NiMo2P nas condições avaliadas. Já para o catalisador NiMo1P verifica-se um pequeno aumento da conversão de DBT com o aumento da pressão de H_2.

Considerando que a variação na conversão para a faixa de pressão utilizada foi pouco significativa, podemos comparar a seletividade dos produtos para cada catalisador com o aumento da pressão. A Figura IV-24 apresenta as razões entra as seletividades de CHB e BF em função da pressão de H_2.

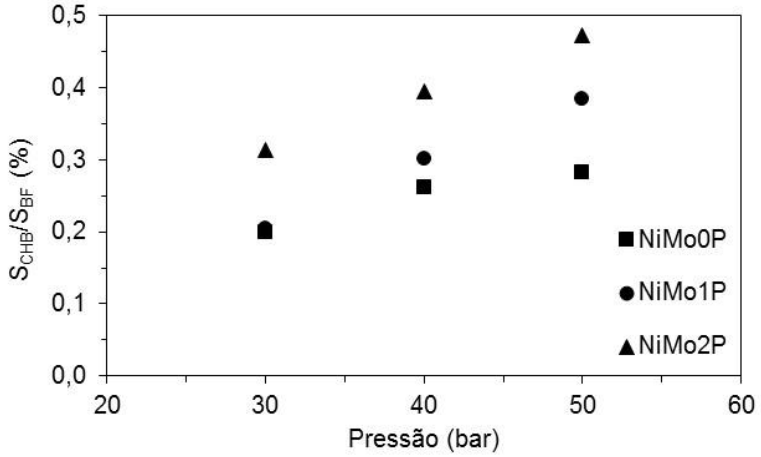

Figura IV-24. Razão entre as seletividades de produtos em função da pressão de H_2 (200 °C, 8 h^{-1}).

Verifica-se que a pressão de hidrogênio influencia a distribuição de produtos, considerando que está diretamente relacionada à conversão via rota HID e possivelmente a reação em série de formação de CHB a partir de BF (POLCK, 2010; BASTOS, 2011).

VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) observaram perfis similares para catalisadores $CoMo/Al_2O_3$.

IV.2.1.2 Distribuição de Produtos em Função da Conversão

A Figura IV-25 apresenta a distribuição de produtos em função da conversão de DBT. A pressão de 31 bar foi selecionada devido a existência de um maior número de pontos experimentais.

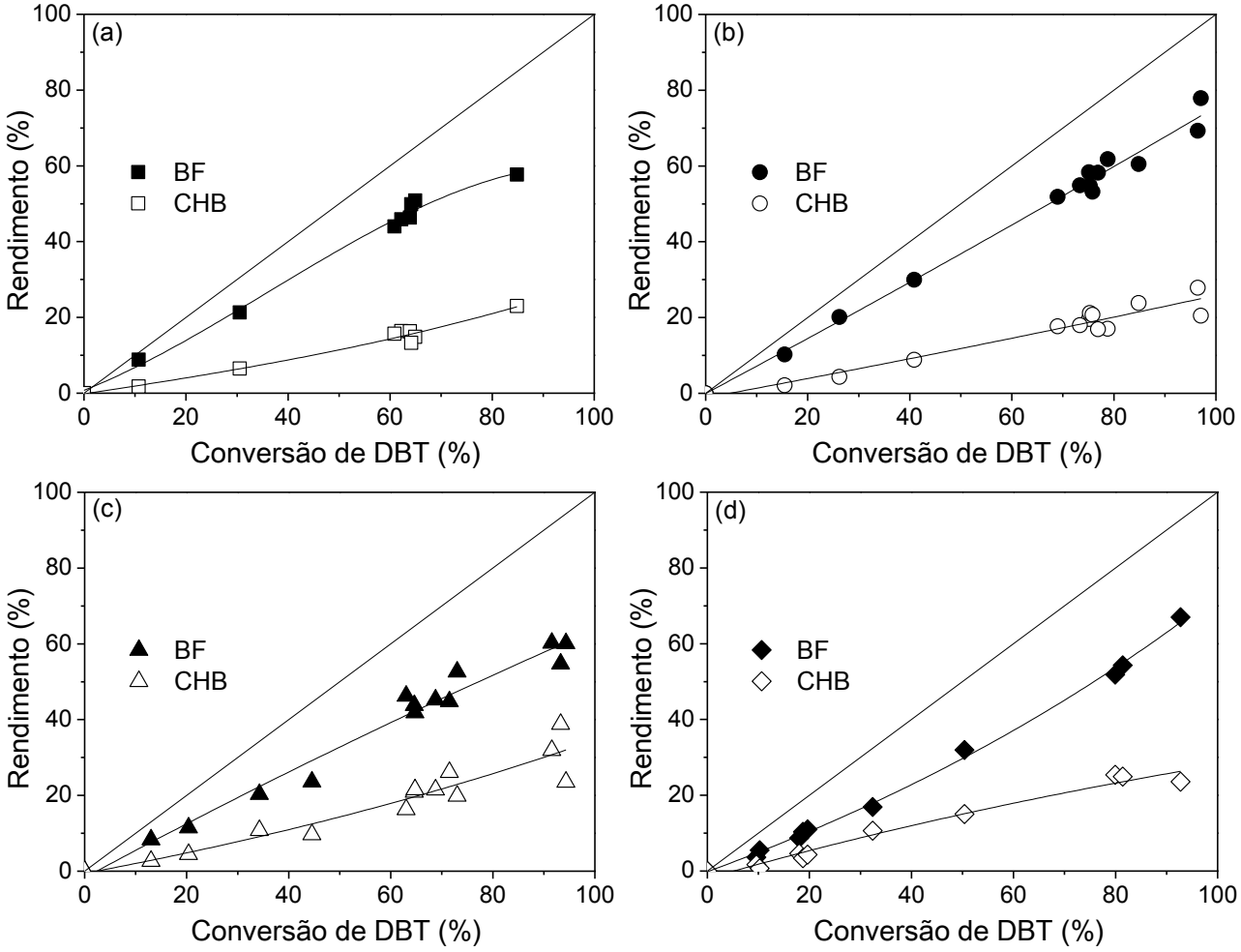

Figura IV-25. Distribuição de produtos vs conversão de DBT a 31 bar: (a) NiMo0P; (b) NiMo1P; (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

O rendimento de BF foi superior ao do CHB para todos os catalisadores, indicando que a rota DDS prevalece em relação à HID. Em estudos anteriores (LAREDO, 2001; LAREDO *et al*., 2003; POLCK, 2010; BASTOS, 2011), observou-se que para conversões elevadas, o produto da rota DDS (BF) foi hidrogenado a CHB empregando catalisador Ni(Co)MoP/Al_2O_3. O perfil relatado por POLCK (2010) está apresentado no Apêndice D.

Contudo, observa-se que os catalisadores sintetizados neste trabalho devem apresentar uma menor capacidade hidrogenante. NAGAI *et al*. (1986) avaliaram a formação de CHB por BF a partir da adição de BF à carga reacional utilizando catalisadores NiMo/Al_2O_3, também relatando a ausência dessa rota.

Para o catalisador NiMo2P há um ligeiro aumento da formação de CHB em relação à de BF, para uma dada conversão de DBT, o que sugere maior atividade de hidrogenação para este catalisador.

IV.2.2 Estimação de Parâmetros Cinéticos

Dois tipos de modelos cinéticos foram avaliados para descrever a cinética de HDS do DBT: lei de potências e Langmuir-Hinshelwood. Numa primeira abordagem, a reação global foi analisada por ambos os modelos, sendo considerada como de pseudo-primeira ordem para o DBT de acordo com a literatura (STEINER e BLEKKAN, 2002; CHEN *et al*., 2010; FARAG, 2010; FARAG *et al*., 2014).

Em seguida, as velocidades específicas das rotas de reação HDS foram estimadas a fim de avaliar os parâmetros cinéticos para as reações de DDS e HID, já que o modelo global não considera a distribuição de produtos.

IV.2.2.1 HDS Global de DBT

Lei de Potências

Para a estimação dos parâmetros globais de reação, o seguinte modelo foi substituído na equação de balanço:

$$r_{HDS} = k_{global} . C_{DBT} . C_{H_2}^{n} \qquad \text{(IV-2)}$$

onde:

k_{global} → velocidade específica da reação global;

n → ordem da reação em relação ao hidrogênio.

A estimação de parâmetros realizada não gerou parâmetros significativos para a ordem em relação ao hidrogênio para nenhum dos catalisadores e para a velocidade específica global do NiMo4P (Tabela IV-22).

Tabela IV-22. Resultados do modelo de lei de potências global.

Catalisador	a	b	n	F_{obj}
NiMo0P	-1,8 ± 0,4	24,1 ± 1,7	0,2 ± 0,2	27,6
NiMo1P	-2,4 ± 0,7	27,5 ± 3,5	0,3 ± 0,4	8,7
NiMo2P	-1,7 ± 0,3	24,7 ± 1,5	0,1 ± 0,2	22,7
NiMo4P	-0,2 ± 0,4	28,4 ± 0,7	0,2 ± 0,2	12,2

Numa tentativa de obtenção de parâmetros menos correlacionados, foi utilizada uma nova parametrização proposta por SCHWAAB e PINTO (2008).

$$r_{HDS} = \exp\left[A^{ref} - \frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right) + n\ln\left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}}\right) C_{DBT}\right] \quad \text{(IV-3)}$$

$$A_i^{ref} = A_i - \frac{E_i}{RT_i^{ref}} + n\ln\left(C_{H_2}^{ref}\right) \quad \text{(IV-4)}$$

onde:

T_i^{ref} → temperatura média da faixa;

C_{H2}^{ref} → concentração média de H_2;

n → ordem da reação em relação ao hidrogênio;

E_i → energia de ativação aparente;

A_i → $\ln k_0$

Contudo, foi possível a obtenção de parâmetros significativos somente para o catalisador NiMo1P, sendo o valor calculado para n igual a 0,4 (Tabela IV-23

Tabela IV-23. Resultados do modelo de lei de potências global (nova parametrização).

Catalisador	A^{ref}	E ($kJ.mol^{-1}$)	n	F_{obj}
NiMo0P	1,42 ± 0,05	101 ± 7	0,2 ± 0,2	27,8
NiMo1P	1,77 ± 0,06	116 ± 8	0,4 ± 0,3	20,2
NiMo2P	1,57 ± 0,05	103 ± 6	0,6 ± 0,2	22,3
NiMo4P	1,06 ± 0,03	114 ± 3	0,2 ± 0,2	12,4

Em trabalhos anteriores foi observado que a pressão de hidrogênio não apresentava influência significativa na reação global de HDS do DBT (LAREDO, 2001; POLCK, 2010; BASTOS, 2011). Por isso, a estimação foi refeita considerando a ordem parcial do hidrogênio igual a zero. Os resultados dos parâmetros estimados estão apresentados na Tabela IV-24. Os erros dos parâmetros de *Arrhenius* foram calculados segundo metodologia apresentada Apêndice E.

Tabela IV-24. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências global de primeira ordem.

Catalisador	a	b	F_{obj}	$\ln k_0$	E ($kJ.mol^{-1}$)
NiMo0P	-1,41 ± 0,04	25,5 ± 1,0	31,6	27,0 ± 1,1	107 ± 5
NiMo1P	-1,83 ± 0,12	28,7 ± 3,6	10,7	30,6 ± 3,2	120 ± 13
NiMo2P	-1,57 ± 0,06	25,0 ± 1,2	23,1	26,6 ± 1,3	105 ± 5
NiMo4P	0,08 ± 0,12	28,7 ± 3,6	14,6	28,7 ± 3,6	115 ± 14

Para os todos catalisadores os parâmetros estimados foram estatisticamente significativos, exceto o parâmetro *a* do catalisador NiMo4P. Cabe ressaltar que o número de experimentos realizados com este catalisador foi menor do que para os demais, o que provavelmente contribuiu para a obtenção do parâmetro a sem significância estatística.

Tabela IV-25. Energias de ativação aparente.

Catalisador	E ($kJ.mol^{-1}$)	Referência
Comercial	139	BASTOS (2011)
$NiMo/Al_2O_3$	129	KALLINIKOS *et al.* (2010)
	115	SONG *et al*. (2006)

Para comparar os valores de velocidade específica (Tabela IV-26) foi adotada a temperatura de 220 °C (SONG *et al*., 2006).

Tabela IV-26. Velocidades específicas da HDS global a 220 °C.

	Catalisador	k_{global} (h^{-1})
Presente trabalho	NiMo0P	2,4
	NiMo1P	3,5
	NiMo2P	2,9
	NiMo4P	1,8
SONG *et al*. (2006)	$NiMo/Al_2O_3$	3,3

A adição de fósforo aumentou a atividade dos catalisadores até 2% m/m e acima deste teor o efeito foi negativo, sendo a velocidade específica do NiMo1P semelhante à obtida por SONG *et al*. (2006).

A qualidade do ajuste do modelo de lei de potências global de primeira ordem aos dados experimentais é mostrada na Figura IV-26. Pode-se considerar que o ajuste foi bom, para um modelo de natureza empírica envolvendo dois parâmetros.

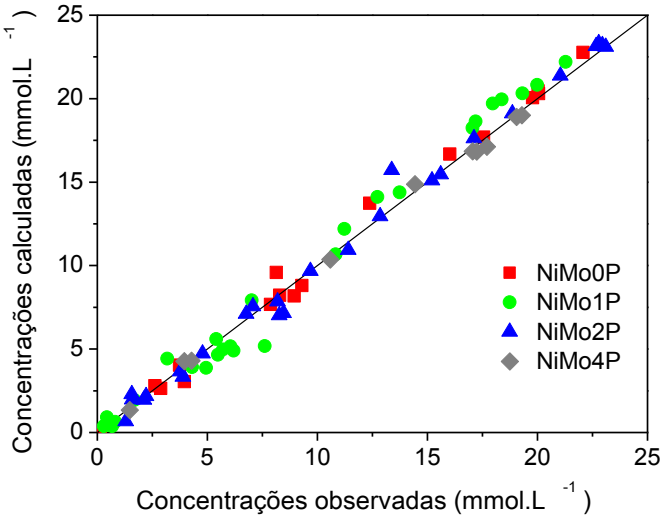

Figura IV-26. Ajuste do modelo de lei de potências global de primeira ordem aos dados experimentais.

Langmuir-Hinshelwood

Outro tipo modelo avaliado para a HDS global de DBT foi de Langmuir-Hinshelwood. Para algumas estimações, não houve convergência do método de Newton. Para as demais, os parâmetros estimados não apresentaram

significância estatística. Os modelos testados e seus resultados se encontram no Apêndice F.

IV.2.2.2 Reações Individuais da HDS de DBT

Lei de Potências

A obtenção dos parâmetros cinéticos do modelo tipo lei de potências para as reações individuais foi de acordo com o esquema reacional série-paralelo ilustrado na Figura II-2.

Foi considerada ordem um em relação ao DBT e ordem zero para a concentração de H_2 para a rota DDS e ordem um para a HID e para a hidrogenação e BF. As equações das taxas para as três reações são apresentadas a seguir:

$$r_1 = k_1 C_{DBT} \quad \text{(IV-5)}$$

$$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2} \quad \text{(IV-6)}$$

$$r_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2} \quad \text{(IV-7)}$$

Realizando uma estimação de parâmetros preliminar, foi possível a obtenção de parâmetros significativos para a reação de hidrogenação do bifenil somente para o catalisador NiMo0P, mostrados na Tabela IV-27. Os demais resultados se encontram no Apêndice F.

Tabela IV-27. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências.

Catalisador		a	b	F_{obj}	$\ln k_0$	E ($kJ.mol^{-1}$)
NiMo0P	k_1	-1,24 ± 0,04	25,0 ± 1,0	62,4	26,2 ± 1,0	104 ± 4
	k_2	-1,2 ± 0,2	24,0 ± 2,4		25,2 ± 2,4	100 ± 10
	k_3	-1,8 ± 0,2	4,6 ± 4,0		6,4 ± 4,3	19 ± 2

Os valores de energia de ativação aparente estimados são similares aos encontrados na literatura (Tabela IV-28).

Tabela IV-28. Energias de ativação aparente para o modelo de lei de potências.

Catalisador	E_1 (kJ.mol^{-1})	E_2 (kJ.mol^{-1})	E_3 (kJ.mol^{-1})	Referência
Comercial	120	110	12	BASTOS (2011)
$CoMo/Al_2O_3$	130	92	n.d.	CHEN *et al.* (2010)

n.d. – não determinado

A Tabela IV-29 apresenta a velocidade específica de cada reação a 350 °C, calculada a partir dos parâmetros da Tabela IV-27, apresentando também dados obtidos em trabalho anterior.

Tabela IV-29. Velocidades específicas calculadas a 350 °C.

	Catalisador	k_1 (L.(g.h)$^{-1}$)	k_2 (L^2.(mol.g.h^{-1})	k_3 (L^2.(mol.g.h^{-1})
Presente trabalho	NiMo0P	0,55	0,45	0,019
BASTOS (2011)	Comercial	0,45	0,29	0,014

Observa-se que os valores do presente trabalho são da mesma ordem de grandeza de BASTOS (2011). Além disso, nota-se que $k_1>k_2$, havendo, portanto, o predomínio da rota DDS para a HDS de DBT.

Além disso, a velocidade específica da reação 3 é bem menor do que as demais, o que pode ser atribuído a maior dificuldade de hidrogenação de um anel aromático isolado, presente no BF, em comparação com os anéis conjugados no DBT.

O ajuste do modelo de lei de potências série-paralelo aos dados experimentais para o catalisador NiMo0P está apresentado na Figura IV-27, podendo ser considerado bom para um modelo de natureza empírica envolvendo seis parâmetros.

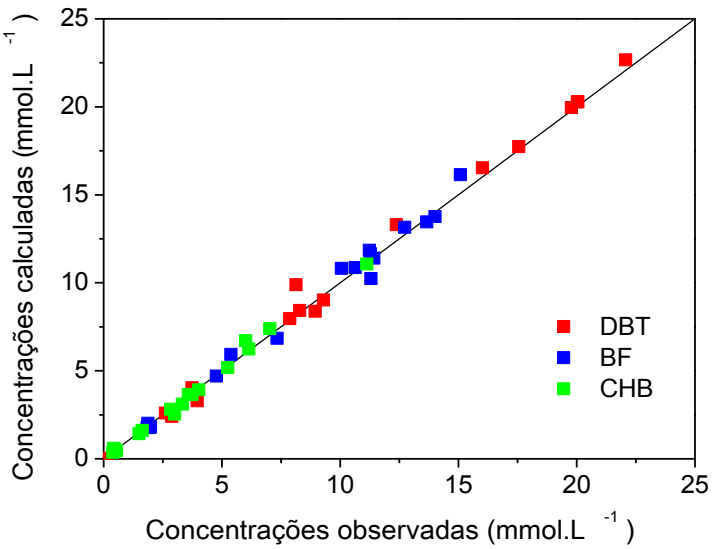

Figura IV-27. Ajuste do modelo de lei de potências série-paralelo aos dados experimentais (NiMo0P).

Uma nova estimação foi realizada considerando-se apenas as reações em paralelo, sendo os parâmetros cinéticos obtidos estatisticamente significativos (Tabela IV-30).

Tabela IV-30. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências reações em paralelo.

Catalisador		a	b	F_{obj}	$\ln k_0$	E ($kJ.mol^{-1}$)
NiMo0P	k_1	-1,11 ± 0,04	23,7 ± 0,8	271,4	24,8 ± 0,9	99 ± 4
	k_2	-1,67 ± 0,04	25,2 ± 0,8		26,9 ± 0,9	105 ± 4
NiMo1P	k_1	-1,48 ± 0,02	25,5 ± 0,6	199,7	27,0 ± 0,6	107 ± 2
	k_2	-2,12 ± 0,06	23,8 ± 1,2		25,9 ± 1,1	100 ± 5
NiMo2P	k_1	-1,11 ± 0,04	25,4 ± 1,0	119,8	26,5 ± 1,1	106 ± 4
	k_2	-2,05 ± 0,06	23,5 ± 1,2		25,6 ± 1,2	99 ± 5
NiMo4P	k_1	0,61 ± 0,06	30,7 ± 0,8	166,4	30,1 ± 0,8	123 ± 3
	k_2	-0,32 ± 0,10	29,2 ± 1,2		29,5 ± 1,3	117 ± 5

Os ajustes dos modelos de lei de potências para reações em paralelo, aos dados experimentais para os diferentes catalisadores estão apresentados na Figura IV-28, podendo ser considerado bons para modelos de natureza empírica envolvendo quatro parâmetros.

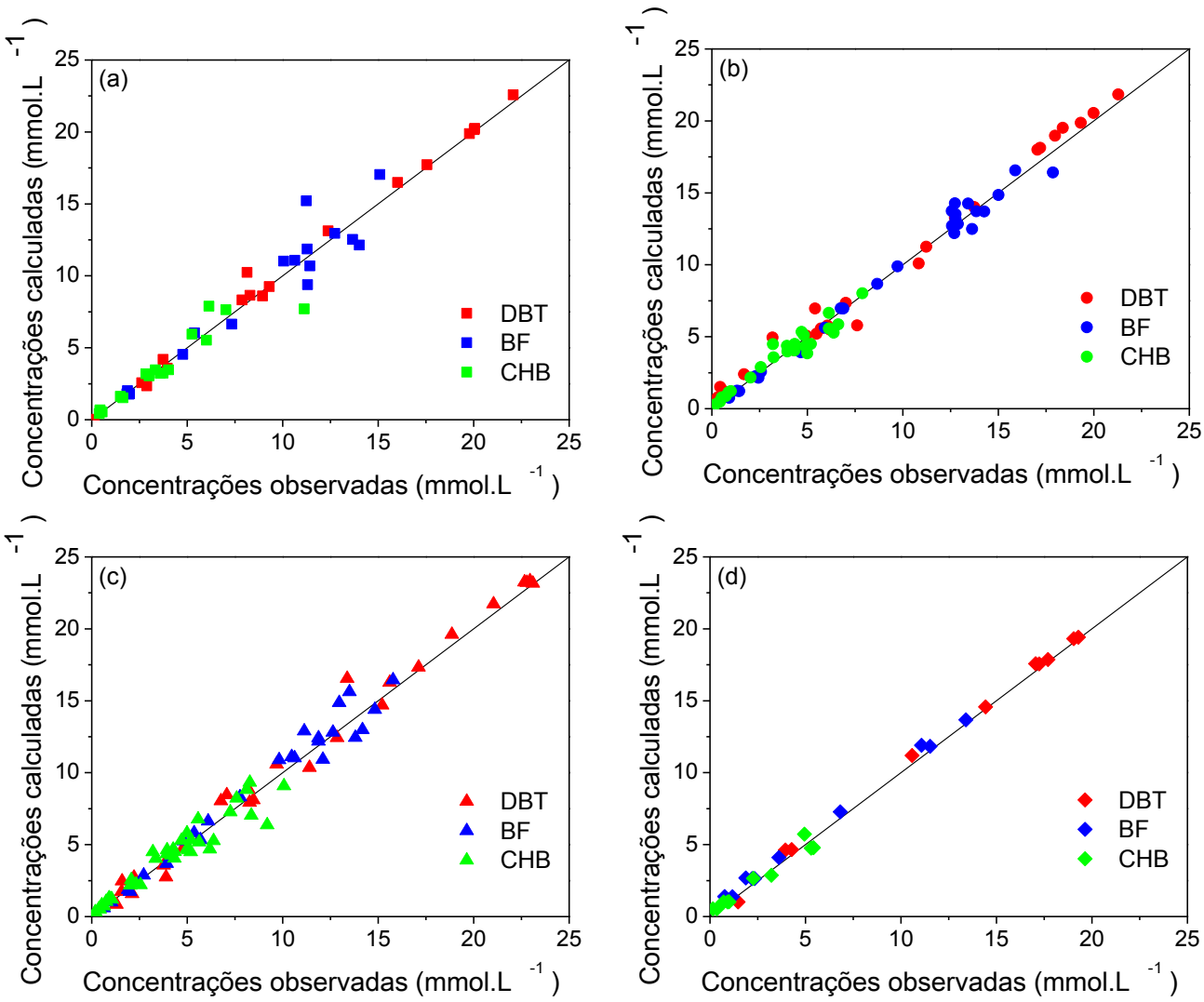

Figura IV-28. Ajuste do modelo de lei de potências reações em paralelo aos dados experimentais para os catalisadores:
(a) NiMo0P, (b) Nimo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

Um novo modelo para reações série-paralelo foi avaliado, considerando que a ordem parcial em relação ao H_2 igual a um. As equações das taxas foram:

$$r_1 = k_1 C_{DBT} C_{H_2} \quad \text{(IV-8)}$$

$$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2} \quad \text{(IV-9)}$$

$$r_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2} \quad \text{(IV-10)}$$

A Tabela IV-31 apresenta os parâmetros estimados. Observa-se que os parâmetros *b* para a rota de hidrogenação de BF para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P e o parâmetro *a* da rota HID para o NiMo4P não foram significativos.

Tabela IV-31. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências série-paralelo de 2ª ordem.

Catalisador		a	b	F_{obj}	$\ln k_0$	E ($kJ.mol^{-1}$)
NiMo0P	k_1	-2,87 ± 0,04	21,9 ± 1,0	187,0	24,8 ± 1,0	92 ± 4
	k_2	-1,4 ± 0,2	23,5 ± 2,0		24,8 ± 2,0	98 ± 8
	k_3	-1,4 ± 0,4	9,0 ± 5,6		10,5 ± 6,0	38 ± 2
NiMo1P	k_1	-3,27 ± 0,04	26,1 ± 0,6	653,5	29,3 ± 0,7	109 ± 3
	k_2	-1,3 ± 0,2	17,6 ± 4,2		18,9 ± 3,9	74 ± 2
	k_3	-2,1 ± 0,2	10,6 ± 1,8		12,7 ± 1,9	44 ± 8
NiMo2P	k_1	-2,88 ± 0,06	23,9 ± 1,6	237,3	26,7 ± 1,6	100 ± 7
	k_2	-1,7 ± 0,2	23,1 ± 3,8		24,8 ± 3,9	96 ± 16
	k_3	-1,9 ± 0,4	5,6 ± 10,6		7,5 ± 10,9	23 ± 44
NiMo4P	k_1	-1,33 ± 0,16	28,9 ± 1,6	240,8	30,3 ± 1,8	121 ± 7
	k_2	0,1 ± 0,6	30,3 ± 6,0		30,2 ± 6,5	127 ± 25
	k_3	-1,9 ± 1,4	1,9E-13 ± 16,4		1,9 ± 17,5	8E-13 ± 68

Os ajustes dos modelos de lei de potências para reações individuais com a participação de hidrogênio em todas as reações aos dados experimentais para os diferentes catalisadores estão apresentados na Figura IV-28, podendo ser considerado bons para modelos de natureza empírica envolvendo quatro parâmetros. Ressalta-se, contudo, que o ajuste realizado pode ser bom mesmo com parâmetros não significativos, pois o programa busca os valores que melhor descrevam o sistema ainda que existam parâmetros não significativos.

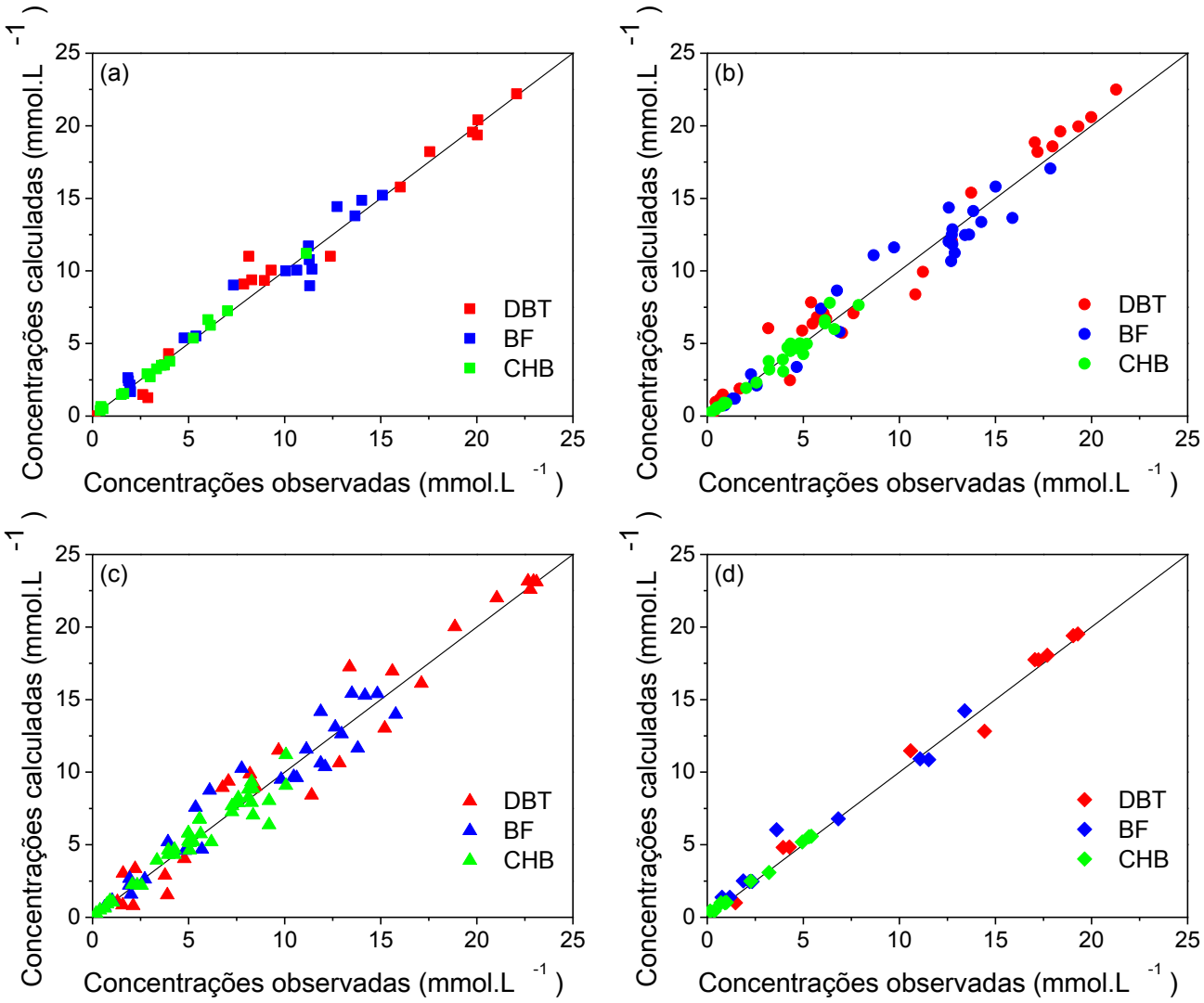

Figura IV-29. Ajuste do modelo de lei de potências completo com H_2 em todas as reações aos dados experimentais para os catalisadores:
(a) NiMo0P, (b) Nimo1P, (c) NiMo2P e (d) NiMo4P.

A Tabela IV-32 apresenta os melhores ajustes obtidos para os catalisadores. Os parâmetros do sistema reacional série-paralelo foram obtidos para os catalisadores NiMo0P e NiMo1P. No entanto, para os demais só foi possível estimar os parâmetros das reações em paralelo.

Para o catalisador NiMo0P a escolha do modelo se baseou no valor da função objetivo, além de estar de acordo com o modelo proposto por SINGHAL *et al*. (1981[a] e 1981[b]).

Tabela IV-32. Melhores ajustes obtidos.

Catalisador	Taxas	F_{obj}	E (kJ.mol^{-1})
NiMo0P	$r_1 = k_1 C_{DBT}$	62,4	104 ± 4
	$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2}$		100 ± 10
	$r_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2}$		19 ± 2
NiMo1P	$r_1 = k_1 C_{DBT} C_{H_2}$	653,5	109 ± 3
	$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2}$		74 ± 2
	$r_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2}$		44 ± 8
NiMo2P	$r_1 = k_1 C_{DBT}$	119,8	106 ± 4
	$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2}$		99 ± 5
NiMo4P	$r_1 = k_1 C_{DBT}$	166,4	123 ± 3
	$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2}$		117 ± 5

IV.2.3 Efeitos de Inibição por Nitrogenados

IV.2.3.1 Inibição da HDS de DBT pela Presença de Quinolina

Os experimentos foram realizados com diversas concentrações de quinolina para avaliar os efeitos de inibição por nitrogenados na HDS de DBT e na estabilidade dos catalisadores. Para determinar a estabilidade dos catalisadores após os ensaios na presença de quinolina foi realizado um teste na mesma condição inicial sem quinolina (0_{final}). Antes desse ensaio procedeu-se a lavagem do sistema empregando uma solução de DBT na mistura de parafinas até a completa eliminação de quinolina no efluente do reator. A Tabela IV-33 apresenta as condições, conversões e rendimentos de produtos de HDS de DBT para as condições avaliadas.

Tabela IV-33. Efeitos da quinolina na HDS de DBT (16 h^{-1}).

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Conc. N ($mg.kg^{-1}$)	Conversão de DBT (%)	Rendimento (%)	
					BF	CHB
NiMo0P	275	51	$0_{inicial}$	88,4	62,0	27,2
			20	87,2	82,4	4,3
			120	80,9	79,4	1,3
			300	73,2	72,1	0,8
			0_{final}	81,6	63,2	18,6
NiMo1P	275	31	$0_{inicial}$	97,0	77,9	20,5
			20	93,9	89,1	2,8
			120	85,2	85,3	0,8
			300	76,2	76,5	0,4
	275	51	$0_{inicial}$	98,7	63,5	33,4
			20	90,4	84,5	4,5
			120	80,1	78,6	1,2
			300	78,7	76,3	0,7
			0_{final}	94,5	67,3	26,8
NiMo2P	275	51	$0_{inicial}$	93,5	58,8	34,4
			20	79,6	75,5	3,5
			120	73,0	72,1	1,0
			300	67,7	68,7	0,6
			0_{final}	86,6	63,5	24,8
	285	31	$0_{inicial}$	94,4	58,1	24,0
			20	87,4	80,5	6,2
			120	83,0	79,0	1,3
			300	81,0	75,9	0,8
			0_{final}	92,7	69,6	21,0
NiMo4P	285	31	$0_{inicial}$	92,8	65,6	24,2
			120	87,9	85,7	1,2
			300	83,0	80,5	0,7
			0_{final}	94,5	72,1	16,0

Os resultados indicam que o aumento da concentração de quinolina resultou na diminuição da conversão de DBT e modificou a distribuição dos produtos de reação para todos os catalisadores avaliados (Figura IV-30). O rendimento de BF aumentou enquanto o de CHB diminuiu de forma significativa, perfil também encontrado na literatura para diferentes compostos nitrogenados na avaliação da HDS de DBT (NAGAI e KABE, 1983; NAGAI *et al*., 1986; FARAG *et al*., 2014). Constata-se, portanto, que apesar de a presença de quinolina afetar as duas rotas de HDS de DBT, há uma maior

inibição da rota HID, conforme já sugerido por diversos autores (SHAFI e HUTCHINGS, 2000; KWAK *et al*. 2001; EGOROVA e PRINS, 2004[a]; KIM *et al.*, 2004[b]; STANISLAUS *et al*., 2010; FARAG *et al*., 2014).

Constata-se também que os melhores resultados foram obtidos para o catalisador NiMo1P nas diferentes concentrações de quinolina.

Em relação à estabilidade dos catalisadores após a retirada do composto nitrogenado do meio reacional (Figura IV-31), todos tiveram suas conversões de DBT regeneradas. Contudo, deve-se ressaltar uma variação na distribuição dos produtos com a diminuição na formação de CHB (Tabela IV-33).

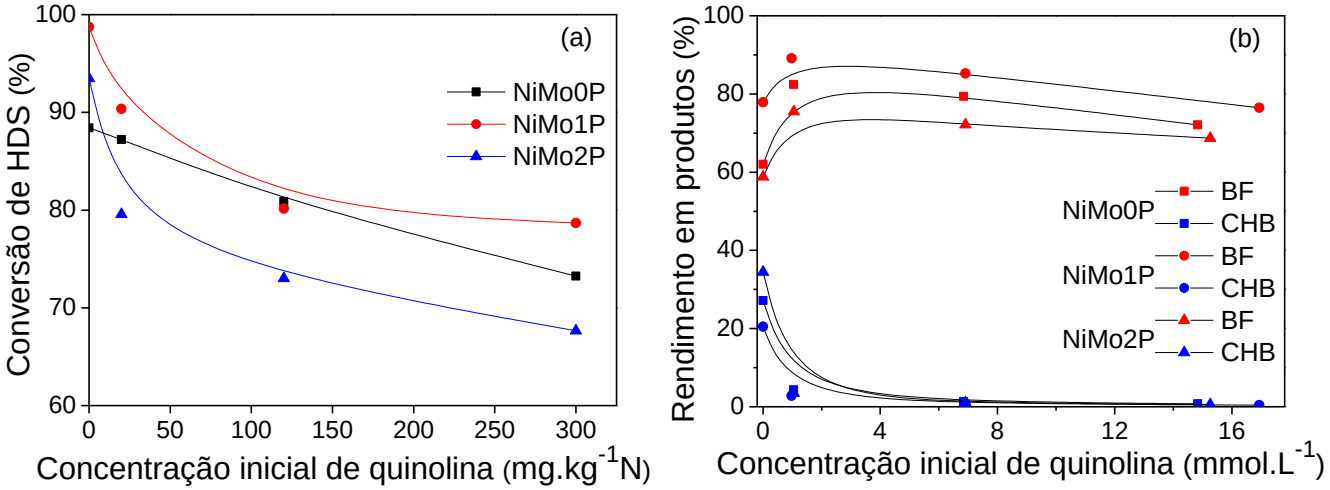

Figura IV-30. Resultados de HDS em presença de quinolina (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}): (a) Conversão de HDS e (b) Rendimento em produtos.

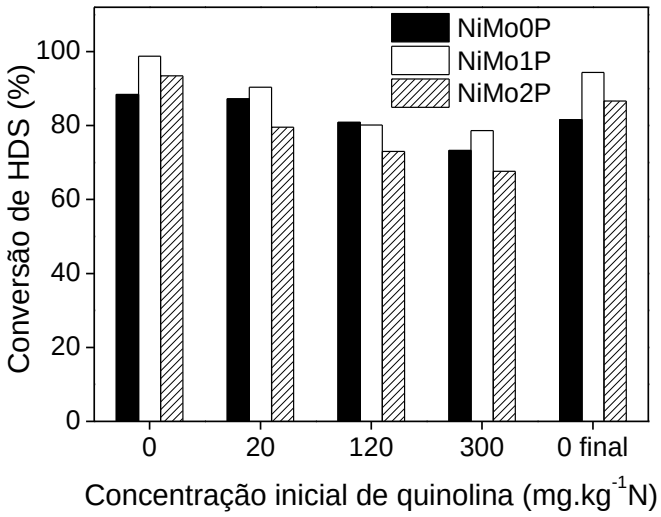

Figura IV-31. Conversão de HDS em função da concentração inicial de quinolina (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}).

IV.2.3.2 Resultados de HDN de Quinolina

Os resultados da HDN da quinolina e os rendimentos em produtos estão apresentados nas Tabela IV-34. Observa-se que a conversão de quinolina diminuiu com o aumento de sua concentração, como esperado, independente do teor de P. O principal produto de HDN foi o propilcicloexano e os intermediários mais formados foram os isômeros cis e trans da decahidroquinolina e 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, sendo 7% o maior erro de balanço de carbono para a reação.

A Figura IV-32 apresenta rendimentos dos produtos de HDN em função da concentração de quinolina. Observa-se que o catalisador NiMo1P apresentou os maiores rendimentos nos produtos PCH e PCHE, mais hidrogenados. Além disso, o rendimento em produtos de HDN diminuiu significativamente, com o aumento da concentração de quinolina alimentada, conforme esperado.

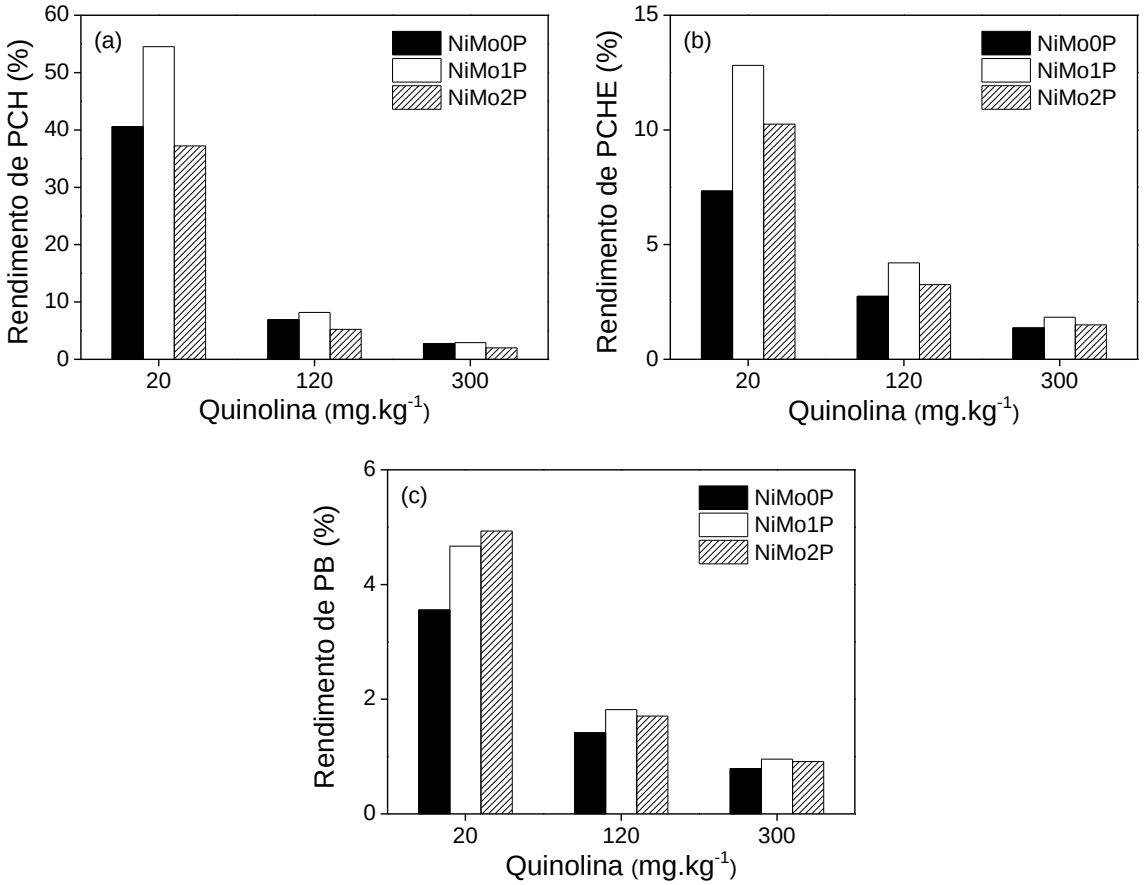

Figura IV-32. Rendimentos dos produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada.

Tabela IV-34. Resultados de HDN (16 h^{-1}).

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Conc. N ($mg.kg^{-1}$)	X_Q (%)	X_{HDN} (%)	Rendimento (%)						
						THQ-1	DHQ	OPA	PCHA	PCH	PB	PCHE
NiMo0P	275	51	20	90,9	37,9	7,4	32,2	1,1	0,016	40,6	3,6	7,3
			120	54,1	15,8	45,6	35,3	2,4	0,006	6,9	1,4	2,7
			300	38,1	9,0	61,6	26,5	2,2	0,004	2,7	0,8	1,4
NiMo1P	275	31	20	89,3	57,7	8,8	28,4	1,7	0,015	43,3	6,3	12,8
			120	49,4	15,4	50,1	30,2	3,3	0,005	6,2	2,1	4,2
			300	33,9	8,6	65,6	22,0	3,0	0,003	2,1	1,0	1,8
		51	20	94,3	67,4	3,8	24,9	0,4	0,017	54,5	4,7	9,0
			120	59,1	20,7	40,6	35,3	2,5	0,007	8,2	1,8	3,5
			300	41,8	11,8	58,0	27,2	2,3	0,005	2,9	1,0	1,6
NiMo2P	275	51	20	91,5	53,4	6,6	36,0	0,5	0,017	37,2	4,9	10,2
			120	57,4	14,5	42,3	40,8	1,3	0,007	5,2	1,7	3,3
			300	39,4	6,7	60,4	30,8	1,4	0,005	2,0	0,9	1,5
	285	31	20	95,4	88,8	2,9	4,6	0,5	0,014	72,6	5,8	8,1
			120	58,5	14,7	40,8	40,0	3,3	0,006	10,9	3,6	6,7
			300	42,4	6,9	56,8	32,1	3,0	0,005	4,3	2,0	3,4
NiMo4P	285	31	120	65,3	27,7	34,1	34,4	2,7	0,006	10,3	4,0	7,1
			300	45,4	10,7	53,9	31,9	2,4	0,004	3,9	2,4	3,8

Observou-se que o aumento da pressão favoreceu a conversão de HDN para o catalisador NiMo1P em toda a faixa de concentração de quinolina avaliada (Figura IV-33). GIRGIS e GATES (1991) já haviam relatado que pressões de hidrogênio elevadas poderiam ser utilizadas para obter taxas de HDN superiores.

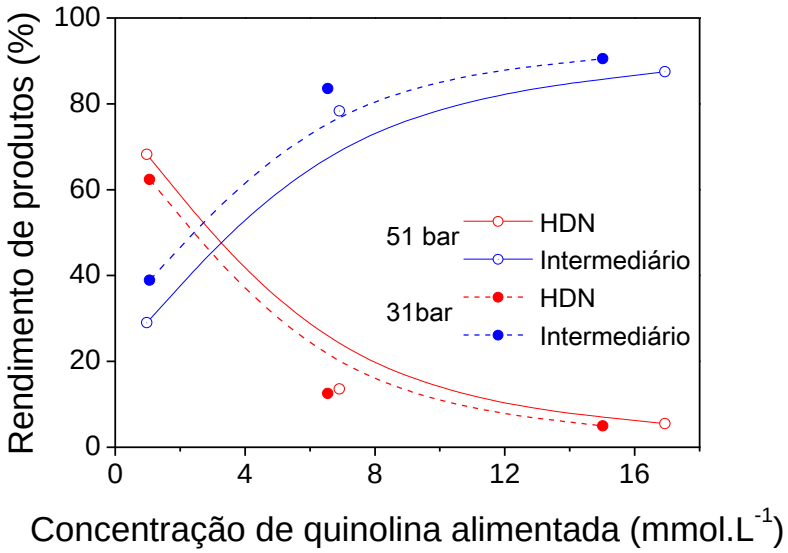

Figura IV-33. Rendimento de produtos em função da concentração de quinolina alimentada (NiMo1P, 275 °C, 16 h^{-1}).

As Figuras IV-34 e IV-35 apresentam a conversão e os rendimentos em produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada. O catalisador NiMo1P foi o que apresentou maior atividade de HDN. No entanto, a diferença entre os catalisadores foi mais pronunciada para a concentração de 20 $mg.kg^{-1}$ de N. O aumento da concentração de quinolina favorece a formação de produtos intermediários em detrimento dos de HDN, como era esperado.

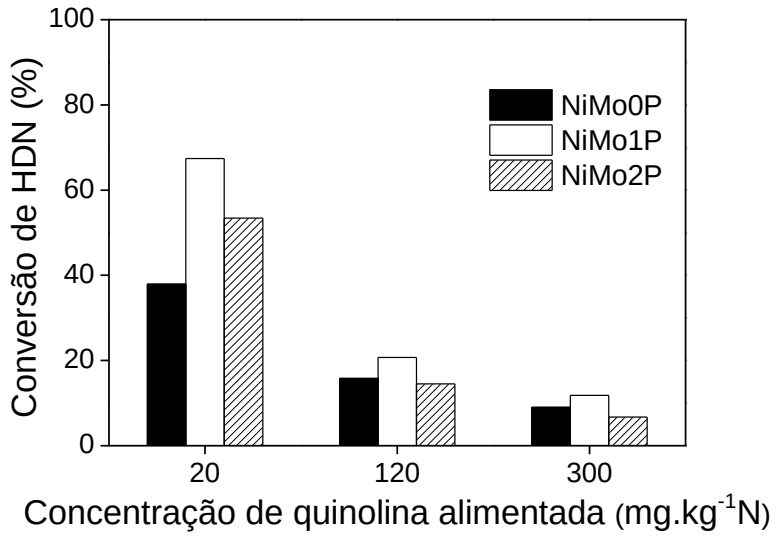

Figura IV-34. Conversão de HDN vs concentração de quinolina alimentada (275°C, 51 bar, 16 h^{-1}).

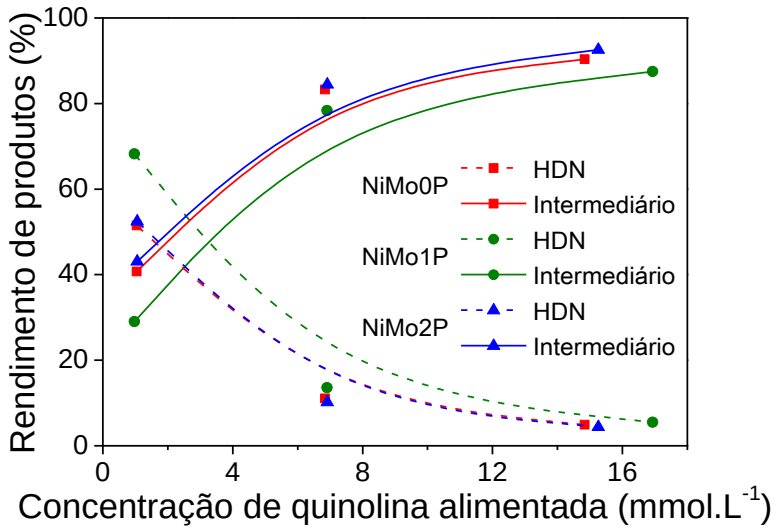

Figura IV-35. Rendimentos de produtos da HDN em função da concentração de quinolina alimentada (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}).

IV.2.3.3 Cálculo do Fator de Inibição

O modelo de Langmuir-Hinshelwood de taxa global de reação de HDS, adotado por alguns autores (VRINAT, 1983; KABE *et al*., 1993; LAREDO *et al*., 2001), está representada na Equação IV-11. O modelo considera dois tipos de sítios catalíticos, um para adsorção de compostos organo sulfurados e para o H_2S e outro para hidrogênio, que se adsorve de modo não-dissociativo.

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}.K_{DBT}.C_{DBT}}{1+K_{DBT}.C_{DBT}+K_{H_2S}.C_{H_2S}} * \frac{K_H.C_H}{1+K_H.C_H} \quad \text{(IV-11)}$$

onde:

k_{HDS} → constante da reação;

K_i → constante de equilíbrio de adsorção do composto i;

C_i → concentração do composto i.

A inibição de HDS pela presença de H_2S pode ser considerada desprezível devido à sua baixa concentração no reator e a intensa vazão de hidrogênio (KABE *et al*., 1993). Além disso, o produto K_HC_H >>1 nas condições experimentais (LAREDO *et al*., 2001). Considerando a HDS global com cinética de primeira ordem em relação ao composto sulfurado, obtém-se as Equações IV-12 e IV-13.

$$r_{HDS} = k_{DBT}.C_{DBT} \quad \text{(IV-12)}$$

$$r_{HDS} = k'_{DBT}.C_{DBT} \quad \text{(IV-13)}$$

onde:

k_{DBT} e k'_{DBT} → constantes da taxa de reação de pseudo-primeira ordem da HDS de DBT, na ausência e na presença de quinolina, respectivamente.

Para o cálculo das velocidades específicas na presença e ausência de quinolina, foi realizado o balanço molar para o DBT em reator de fluxo empistonado operando em regime permanente de modo isotérmico (Equação IV-14).

$$X_{DBT}(\%) = 100\left[1 - \exp\left(\frac{-k_{DBT}}{WHSV}\right)\right] \quad \text{(IV-14)}$$

Desse modo, pode-se calcular o fator de inibição de quinolina na HDS de DBT (ø) a partir da Equação IV-15 (LAREDO *et al.*, 2001).

$$\emptyset = \frac{(k_{DBT} - k'_{DBT})}{k_{DBT}} \quad \text{(IV-15)}$$

A Tabela IV-35 apresenta os valores de conversão de DBT, das constantes da taxa de reação e dos fatores de inibição obtidos nas reações de HDS, com e sem a influência do composto nitrogenado.

Tabela IV-35. Constantes de reação e fator de inibição (16 h^{-1}).

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	X_{DBT} (%)	k_{DBT} (h^{-1})	Concentração inicial de quinolina ($mmol.L^{-1}$)	Fator de Inibição (ø)
NiMo0P	275	51	88,4	34	0	0
			87,2	33	1	0,05
			80,9	26	7	0,23
			73,2	21	15	0,39
NiMo1P	275	31	97,0	56	0	0
			93,9	45	1	0,21
			85,2	31	7	0,46
			76,2	23	15	0,59
	275	51	98,7	70	0	0
			90,4	37	1	0,46
			80,1	26	7	0,63
			78,7	25	17	0,65
NiMo2P	275	51	93,5	44	0	0
			79,6	25	1	0,42
			73,0	21	7	0,52
			67,7	18	15	0,59
	285	31	94,4	46	0	0
			87,4	33	1	0,28
			83,0	28	7	0,38
			81,0	27	14	0,42
NiMo4P	285	31	92,8	42	0	0
			87,9	34	6	0,20
			83,0	28	13	0,33

Os comportamentos do fator de inibição em função da concentração de quinolina ($mmol.L^{-1}$) na HDS de DBT para as diferentes condições avaliadas estão representados nas Figuras IV-36 e IV-37.

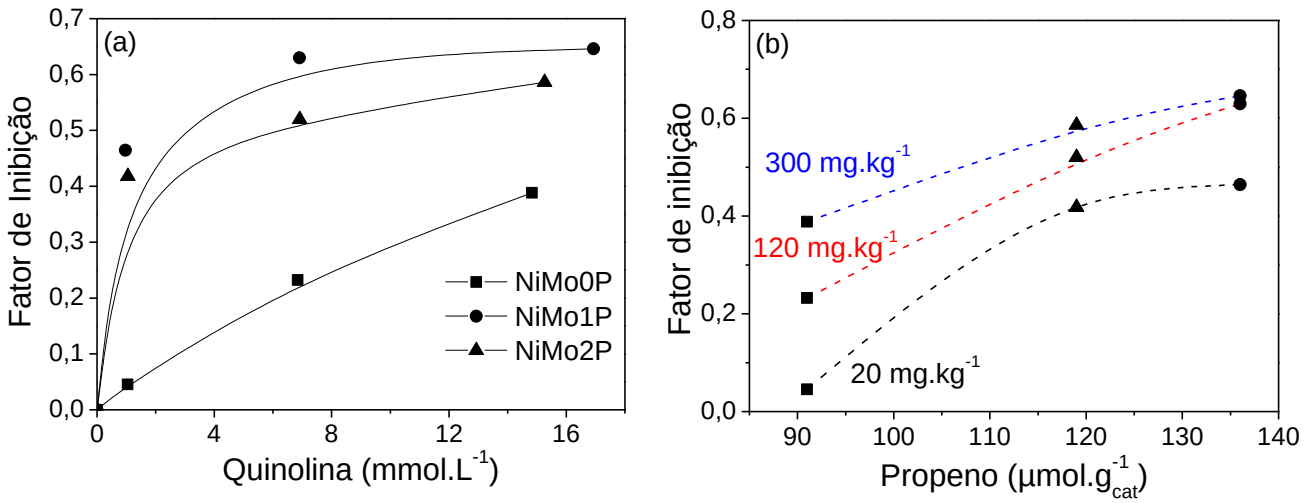

Figura IV-36. Fator de inibição da HDS de DBT em função da concentração de quinolina (a) e da acidez de Brönsted (b) (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}).

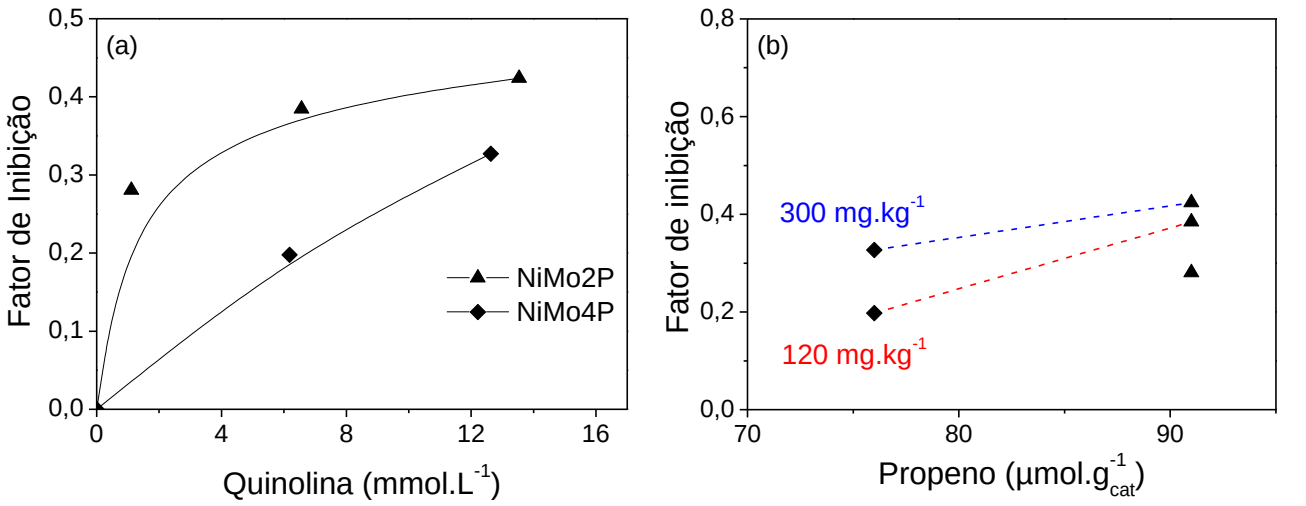

Figura IV-37. Fator de inibição da HDS de DBT vs. concentração de quinolina (a) e acidez de Brönsted (b) (285 °C, 31 bar, 16 h^{-1}).

As Figuras IV-36 (b) e IV-37 (b) mostram que o fator de inibição aumenta com a acidez de Brönsted dos catalisadores.

Vale ressaltar que para concentrações mais elevadas de quinolina, o fator de inibição tende a um valor constante (comportamento assintótico), também observado por LAREDO *et al.* (2004) para concentrações iniciais de quinolina de até 6 $mmol.L^{-1}$.

O efeito de pressão na inibição foi avaliado para o catalisador NiMo1P, conforme ilustrado na Figura IV-38, sendo observada uma maior inibição com o aumento da pressão, o que pode estar associado à constante de equilíbrio de adsorção de quinolina.

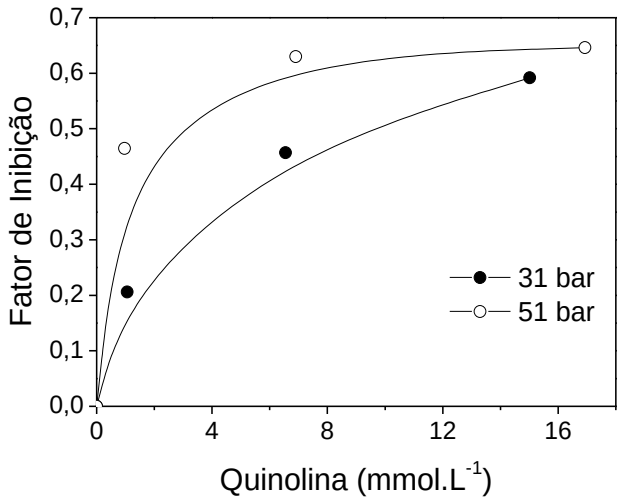

Figura IV-38. Fator de inibição da HDS de DBT vs. concentração de quinolina para o NiMo1P (275 °C, 16 h^{-1}).

IV.2.3.4 Cálculo da Constante de Equilíbrio de Adsorção (K_N)

Para representar a cinética de HDS do DBT na presença de composto nitrogenado, foi utilizada a Equação IV-16 (LAREDO *et al.*, 2001) que é uma simplificação proposta para um modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem para o composto sulfurado (LA VOPA e SATTERFIELD, 1998), utilizando-se expoentes fracionários para o melhor ajuste de toda a faixa de concentração de nitrogenado utilizada. Além disso, considera-se que não haja auto inibição por parte do DBT, devido a sua concentração constante (GHANI e JADA'A; 2012).

$$r_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1+(K_N C_{Q_0})^n} \qquad \text{(IV-16)}$$

onde:

k_{DBT} → constante da taxa intrínseca (h^{-1});

K_N → constante de equilíbrio de adsorção aparente do composto nitrogenado ($L.mmol^{-1}$);

C_{DBT} → concentração do DBT ($mmol.L^{-1}$);

C_{Q0} → concentração de quinolina alimentada ($mmol.L^{-1}$);

n → ordem parcial de reação em função da quinolina.

Substituindo a Equação IV-13 na Equação IV-16:

$$k'_{DBT} = \frac{k_{DBT}}{1+(K_N C_{Q_0})^n} \quad \text{(IV-17)}$$

$$\frac{k_{DBT}}{k'_{DBT}} = K_N{}^n (C_{Q_0})^n + 1 \quad \text{(IV-18)}$$

Utilizando a equação (IV-18), obtém-se K_N a partir dos valores experimentais e do expoente ajustável n (Tabela IV-36).

Tabela IV-36. Valores de K_N obtidos para os diferentes ajustes avaliados (16 h^{-1}).

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	n	K_N ($L.mol^{-1}$)	Coeficiente de Determinação (R^2)
NiMo0P	275	51	1	43,0	0,9997
			0,5	20,9	0,9138
			0,25	3,2	0,7158
NiMo1P	275	31	1	102,2	0,9527
			0,5	126,2	0,9829
			0,25	127,8	0,8332
		51	1	129,7	0,3803
			0,5	267,7	0,8441
			0,25	804,9	0,9806
NiMo2P	275	51	1	105,9	0,5207
			0,5	154,1	0,8958
			0,25	237,9	0,9965
	285	31	1	63,7	0,4952
			0,5	49,5	0,8932
			0,25	22,1	0,9997
NiMo4P	285	31	1	38,8	0,9995
			0,5	15,5	0,9501
			0,25	2,2	0,8722

Os melhores ajustes foram obtidos com valores de n diferentes em função do catalisador e da condição empregada. Desse modo, para comparamos as constantes de equilíbrio de adsorção de quinolina, foi adotado n = 0,5 por ser o melhor ajuste simultâneo para todos os catalisadores (Tabela IV-37).

Tabela IV-37. Melhores ajustes obtidos experimentalmente (16 h^{-1}).

Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	n	K_N ($L.mol^{-1}$)	Coeficiente de Determinação (R^2)
NiMo0P	275	51	0,5	20,9	0,9138
NiMo1P		31		126,2	0,9829
		51		267,7	0,8441
NiMo2P				154,1	0,8958
	285	31		49,5	0,8932
NiMo4P				15,5	0,9501

Os bons ajustes obtidos para equação cinética adotada empregando-se a concentração inicial de quinolina sugerem que seu efeito de inibição seja aproximadamente constante ao longo do experimento e que a cobertura dos sítios ativos ocorra nos momentos iniciais da reação, efeito também observado por FARAG *et al*. (2014).

A Figura IV-39 apresenta a constante de equilíbrio de adsorção de quinolina em função do teor de fósforo e da acidez de Brönsted (TPD-npropilamina).

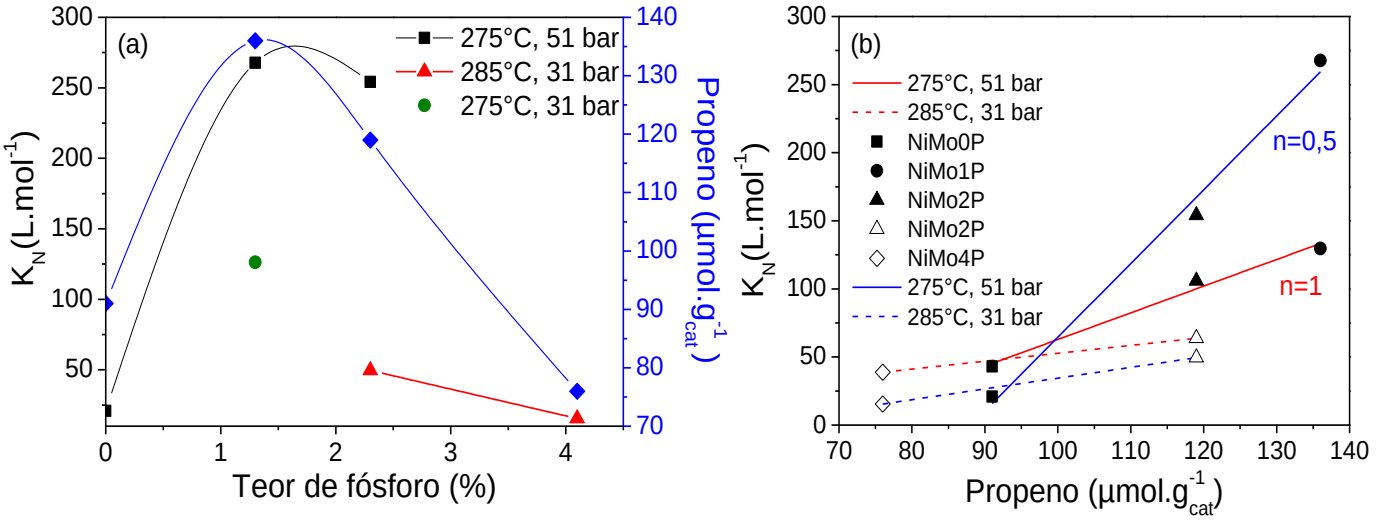

Figura IV-39. K_N em função do teor de P e da acidez de Brönsted.

Observa-se que os valores da constante de adsorção de quinolina estão relacionados à acidez de Brönsted em todas as condições avaliadas. Avaliando uma mesma condição os catalisadores com 0, 1 e 2 % (m/m) de P, verifica-se que a constante de equilíbrio de adsorção para o NiMo1P foi superior aos

demais, sendo seguido pelo NiMo2P. Já para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P, a maior constante de equilíbrio de adsorção foi obtida para o NiMo2P. Adicionalmente, verificou-se que o aumento da pressão de H_2 resultou em maiores valores de K_N, o que pode explicar uma maior inibição do catalisador NiMo1P a 51 bar (Figura IV-38).

A inibição está associada à competição entre o DBT e a quinolina pelos sítios ativos. As reações estão atreladas a um conjunto de fatores termodinâmicos e cinéticos, pois é necessário que a molécula se adsorva (constante equilíbrio de adsorção) e que seja capaz de reagir (velocidade específica da reação). Neste trabalho não foi possível avaliar os efeitos separadamente através dos experimentos realizados. Entretanto, sabe-se que as ligações C-N são mais fortes do que as ligações C-S (TRAWCZYNSKI, 2000; FERDOUS *et al*., 2004; WANDAS e CHRAPEK, 2004), e portanto pode-se considerar que a velocidade específica de HDN seja menor que a de HDS. Por outro lado, valores muito elevados de constante de equilíbrio de adsorção da quinolina sugerem que esta se adsorva prioritariamente. Desse modo, o aumento do valor de K_N favorece a reação de HDN em relação à de HDS, nas condições avaliadas. Contudo a comparação com a literatura se torna difícil face às diferenças nas condições experimentais (LAREDO *et al*. (2001).

SÁNCHEZ-MINERO *et al*. (2006) também diferenciaram o efeito de inibição de carbazol para seus catalisadores NiMo/Al_2O_3-SiO_2 com base nos valores da constante de equilíbrio de adsorção. A constante de equilíbrio de adsorção do carbazol era cerca de dez vezes maior que à do composto sulfurado avaliado.

A Figura IV-40 apresenta as conversões de HDS e HDN em função da acidez de Brönsted, obtida a partir da análise de TPD-npropilamina. As curvas em vermelho, azul, verde e preto estão relacionadas às concentrações de 0, 20, 120 e 300 $mg.kg^{-1}$ de N, respectivamente.

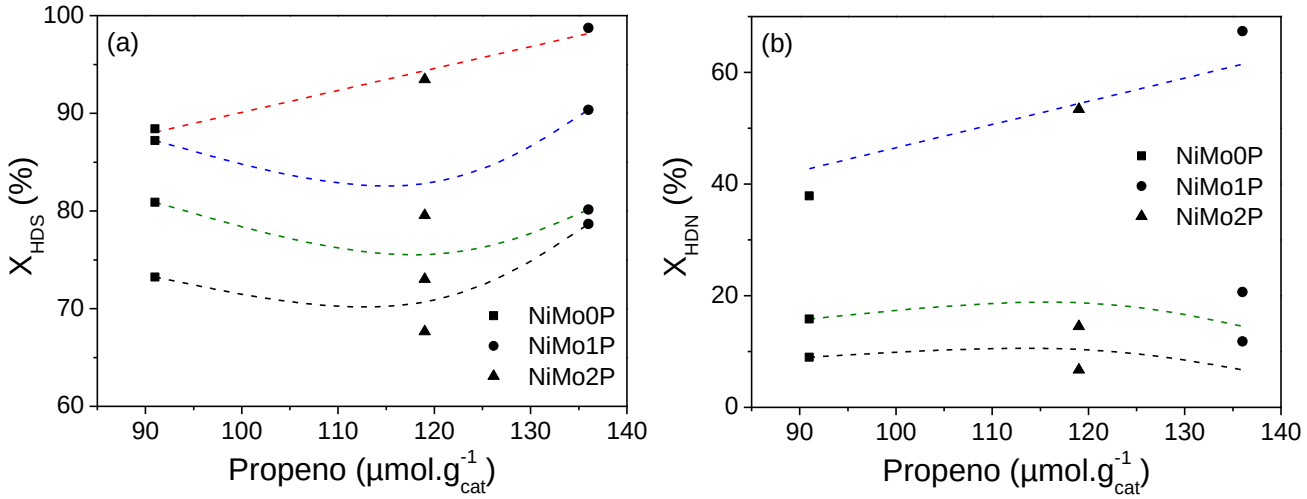

Figura IV-40. Conversão de HDS e HDN em função da acidez de Brönsted (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}).

Observa-se que a conversão de HDS apresenta comportamento linear em relação ao propeno formado (μmol.g$^{-1}_{cat}$) na ausência de quinolina (reta em vermelho Figura IV-40 a), assim como a de HDN para a concentração de 20 mg.kg^{-1} de N (reta em azul Figura IV-40 b). Esse perfil relaciona o aumento de atividade catalítica com a acidez de Brönsted, tanto para HDS (na ausência de quinolina) quanto para HDN (20 mg.kg^{-1} de N).

A Figura IV-41 apresenta as conversões de HDS e HDN em função do teor de fósforo e da densidade de sítios ativos, obtida a partir da análise de quimissorção de NO. As curvas tracejadas em vermelho, azul, verde e preto estão relacionadas às concentrações de 0, 20, 120 e 300 mg.kg^{-1} de N, respectivamente.

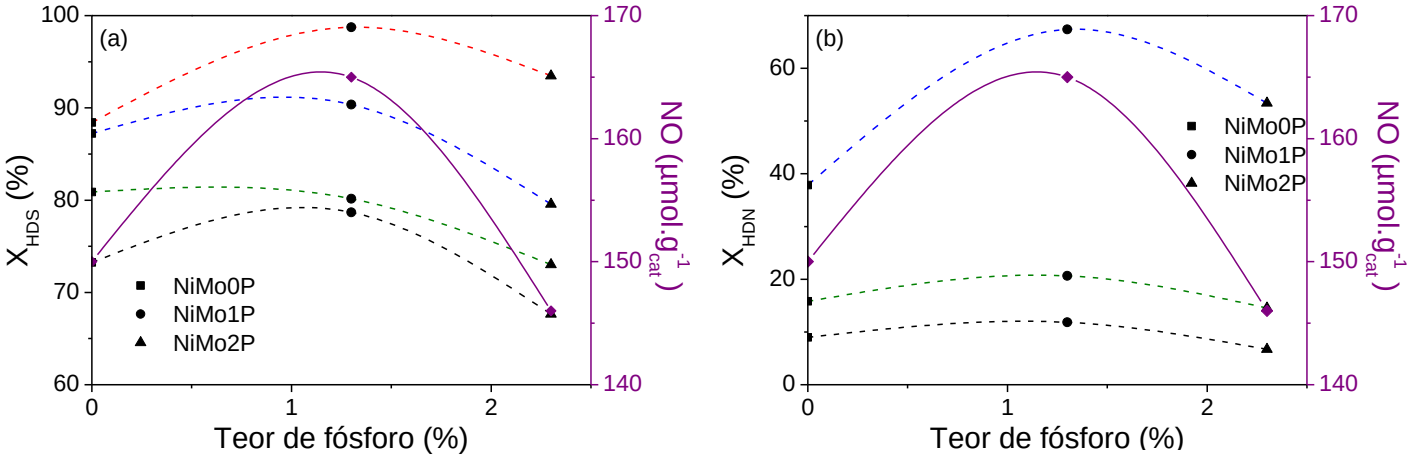

Figura IV-41. Conversão de HDS e HDN em função do teor de P e da densidade de sítios ativos (275 °C, 51 bar, 16 h^{-1}).

A maior atividade do NiMo1P, tanto para HDS quanto para HDN, corrobora as análises de quimissorção de NO e de acidez de Brönsted. A Figura IV-42 apresenta as conversões de HDS e HDN em função do teor de fósforo e da acidez de Brönsted, via análise de TPD-npropilamina, para os catalisadores com 2 e 4 % (m/m) de P.

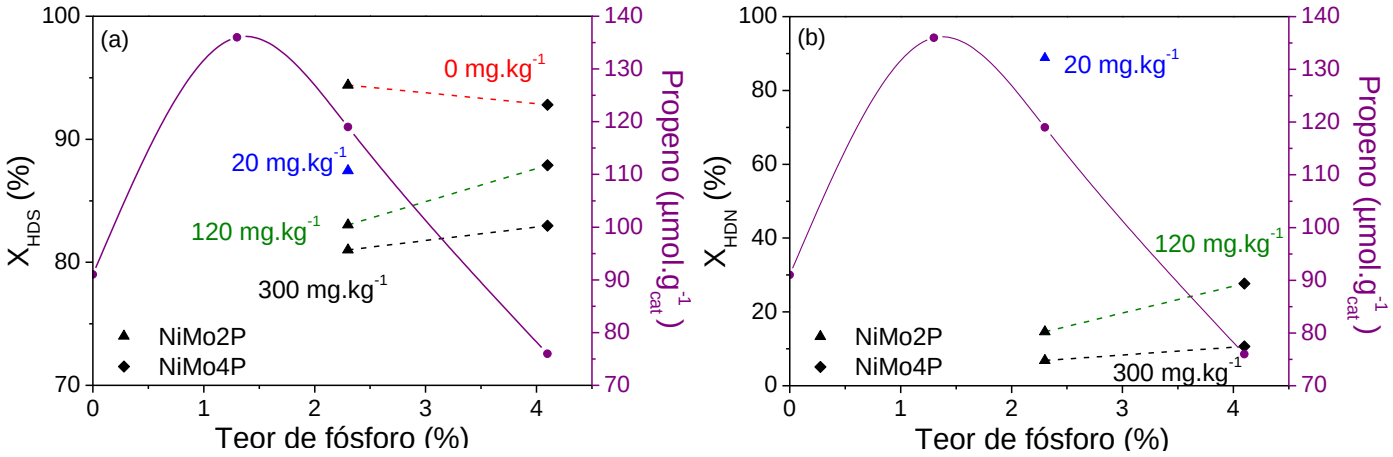

Figura IV-42. Conversão de HDS e HDN em função do teor de P e da acidez de Brönsted (285 °C, 31 bar, 16 h^{-1}).

Para as diferentes concentrações de quinolina, o catalisador NiMo4P foi mais ativo do que o NiMo2P apesar de a acidez de Brönsted e a quantidade de sítios ativos do NiMo2P serem maiores. Desse modo, o comportamento catalítico observado pode estar associado à constante de equilíbrio de adsorção do NiMo2P, 3 vezes superior à do NiMo4P. A adsorção muito forte da quinolina nos sítios ativos contribui, portanto, para a menor atividade do catalisador com 2 % (m/m) de P.

IV.2.4 Resumo dos Resultados de Atividade Catalítica

- Na conversão de DBT, foi possível observar que o rendimento de BF foi superior ao de CHB, indicando que a rota DDS prevalece em relação à rota HID para todos os catalisadores.
- Para todas as condições experimentais o catalisador NiMo1P foi mais ativo que os demais tanto na HDS de DBT quanto para a HDN de quinolina. Essa maior atividade pode estar relacionada à maior quantidade de sítios ativos, determinados pela quimissorção de NO, e à maior densidade de sítios de Brönsted, determinadas por FTIR-piridina e TPD-npropilamina.
- O modelo cinético de lei de potências global de 1ª ordem em relação ao DBT e ao H_2 ajustou bem os dados experimentais para todos os catalisadores.
- Para os catalisadores NiMo0P e NiMo1P foram obtidos os parâmetros cinéticos para o sistema reacional série-paralelo. Para os demais só foi possível estimar os parâmetros das reações em paralelo.
- O composto nitrogenado provocou a maior inibição para o catalisador NiMo1P, em relação ao NiMo0P e NIMo2P; e para o NiMo2P em comparação com o NiMo4P. Esse comportamento pode estar relacionado aos maiores valores de constantes de equilíbrio de adsorção observados para os catalisadores mais inibidos.

V. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelas técnicas de FRX, DRX, análise textural, TPR, DRS, RMN, Raman e XPS, realizadas com os catalisadores calcinados, mostraram que o preparo dos catalisadores foi adequado.

As análises de TPD-n-propilamina e FTIR-piridina ilustraram o aumento da densidade de sítios ácidos de Brönsted dos catalisadores calcinados com a adição de fósforo até 2 % (m/m), diminuindo para o 4 % (m/m) P.

Já análise de acidez total (TPD-NH_3) não contribuiu para a avaliação dos catalisadores, visto que não apresentou comportamento similar às demais técnicas de acidez. Foi observado o aumento progressivo da acidez total, podendo ser devido à força da amônia, que pode ter se adsorvido não só nos sítios ácidos.

O desempenho dos catalisadores com a adição de fósforo na HDS de DBT e HDN de quinolina foi relacionado com os resultados de quimissorção de NO, apresentando um máximo para o NiMo1P e efeito negativo de teores elevados de fósforo (NiMo4P).

Os resultados sugerem que a densidade de sítios ácidos de Brönsted esteja relacionada à constante de equilíbrio de adsorção da quinolina e, consequentemente, à inibição da HDS de DBT.

VI. SUGESTÕES

Sugere-se como sequência deste trabalho a utilização de faixas mais amplas de condições experimentais, assim como a avaliação de diferentes concentrações de DBT e quinolina, para avaliação de modelos cinéticos de Langmuir.

Realização de ensaios empregando o 4,6 dimetildibenzotiofeno, molécula mais refratária à reação de HDS. Adicionalmente, sugere-se avaliar os efeitos de inibição na HDS por outros compostos nitrogenados, como carbazol e indol, que são compostos não básicos, e por H_2S.

Para uma maior compreensão dos efeitos do fósforo no desempenho do catalisador NiMo/γ-Al_2O_3 na HDS do DBT e HDN de quinolina, recomenda-se a realização de análises de caracterização (TPD-NH_3, TPD-npropilamina, FTIR-piridina, TPR e XPS) dos catalisadores sulfetados visando uma melhor avaliação da fase ativa.

Além disso, sugere-se a utilização de cargas reais para avaliar os efeitos do teor de fósforo nas reações de HDS e HDN.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, F., BERTONCINI, F., DARTIGUELONGUE, C., MARCHAND. K., THIÉBAUT, D. e HENNION, M. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates. **Fuel**, vol. 88, pp. 938-946, 2009.

ANDARI, M.K., ABU-SEEDO, F., STANISLAUS, A. e QABAZARD, H.M. Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oil. **Fuel**, vol. 75, pp. 1664-1670, 1996

ATANASOVA, P. e HALACHEV, T. Influence of phosphorus concentration on the type and structure of the compound formed in the oxide form of phosphorus-nickel-molybdenum alumina catalysis for hydrodesulphurization. **Applied Catalysis**, vol. 48, pp. 295-306, 1989.

ATANASOVA, P., TABAKOVA, T., VLADOV, C., HALACHEV, T. e LOPEZ AGUDO, A. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 161, pp. 105-119, 1997.

AUBERT, C., DURAND, R., GENESTE, P. e MOREAU, C. Hydroprocessing of dibenzothiophene, phenothiazine, phenoxathiin, thianthrene and thioxanthene on a sulfide NiO-MoO_3/γ-Al_2O_3 catalyst. **Journal of Catalysis**, vol. 97, pp. 169-176, 1986.

BABICH, I.V. e MOULIJN, J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**, vol. 82, pp. 607-631, 2003.

Balanço Energético Nacional, 2014. Acessado em: 30/06/2014, no Web site: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf

BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. e HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, vol. 73, pp. 373-380, 1951.

BARZETTI, T., SELLI, E., MOSCOTTI, D. e FORNI, L. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, vol. 92, pp. 1401-1407, 1996.

BASTOS, L.B. Cinética de hidrodessulfurização de Dibenzotiofeno. Projeto de Final de Curso, Programa EQ-ANP, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

BATAILLE, F., LEMBERTON, J.L., MICHAUD, P., PÉROT, G., VRINAT, M., LERNAIRE, M., SCHULZ, E., BREYSSE, M. e KASZTELANK, S. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization - promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, vol. 191, pp. 402-422, 2000.

BATHISTA, A.L.B.S. Princípios básicos de ressonância magnética nuclear do estado sólido, Apostila, Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos, 2005.

BREYSSE, M., AFANASIEV, P., GEANTET, C. e VRINAT, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, vol. 86, pp. 5-16, 2003.

BRITO, J.L. e LAINE, J. Reducibility of Ni-Mo- Al_2O_3 catalysts: a TPR study. **Journal of Catalysis**, vol.139, pp. 540-550, 1993.

BRODERICK, D. H. e GATES, B. C. Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co–Mo/Al_2O_3: the reaction kinetics. **AIChE Journal**, vol. 27, pp. 663-673, 1981.

BROWN, F. X-Ray fluorescence analysis. A Review. **Analyst**, vol. 84, pp. 344-355, 1959.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. e TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 60, pp. 309-319, 1938.

CÁDENAS-GUERRA, J.C., LÓPEZ-ARENAS, T., LOBO-OEHMICHEN, R. e PERÉZ-CISNEROS, E.S. A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: multiplicity and operation aspects. **Computers and Chemical Engineering**, vol. 34, pp. 196-209, 2010.

CHADWICK, D., AITCHISON, D.W., BADILLA-OHLBAUM, R. e JOSEFSSON, L. Influence of phosphorus on the hds activity of Ni-Mo/γ-Al_2O_3 catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 16, pp. 323-332, 1983.

CHAN, S.S. e WACHS, I.E. In situ laser Raman spectroscopy of nickel oxide supported on γ-Al_2O_3. **Journal of Catalysis**, vol.103, pp. 224-227, 1987.

CHEN, T., WANG, C., WANG, I. e TSAI, T. Promoter effect of vanadia on Co/Mo/ Al_2O_3 catalyst for deep hydrodesulfurization via the hydrogenation reaction pathway. **Journal of Catalysis**, vol. 272, pp. 28-36, 2010.

CORDERO, R.L., LLAMBIAS, F.J.G., PALACIOS, J. M., FIERRO, J.L.G. e AGUDO, A. L. Surface changes of alumina induced by phosphoric-acid impregnation. **Applied Catalysis**, vol. 56, pp. 197-206, 1989.

CORDERO, R. L. e AGUDO, A. L. Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al_2O_3 and NiMo/ Al_2O_3 hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 202, pp. 23-35, 2000.

DECANIO, E. C., EDWARDS, J. C., SCALZO, T. R., STORM, D. A. e BRUNO, J.M. FT-IR and solid-state NMR investigation of phosphorus promoted hydrotreating catalyst precursors. **Journal of Catalysis**, vol. 132, pp. 498-511, 1991.

DEEPA, G., SANKARANARAYANAN, T.M., SHANTHI, K. e VISWANATHAN, B. Hydrodenitrogenation of model N-compounds over NiO-MoO3 supported on mesoporous materials. **Catalysis Today**, vol. 198, pp. 252-262, 2012

DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A., DÍAZ-GARCÍA, L., ARCE-ESTRADA, E. M., TORRES-HUERTA, A. M. e CORTÉZ-DE LA PAZ, M.t. Study to improve the quality of a Mexican straight run gasoil over NiMo/γ- Al_2O_3 catalysts. **Applied Surface Science**, vol. 253, pp. 1205-1214, 2006.

DUAN, A., WAN, G., ZHAO, Z., XU, C., ZHENG, Y., ZHANG, Y., DOU, T., BAO, X. e CHUNG, K. Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization. **Catalysis Today**, vol. 119, pp.13-18, 2007.

EGOROVA, M. e PRINS, R. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine. **Journal of Catalysis**, vol. 221, pp. 11-19, 2004[a].

EGOROVA, M. e PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al2O3, CoMo/γ-Al2O3, andMo/γ-Al_2O_3 catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 225, pp. 417-427, 2004[b].

EIJSBOUTS, S., MAYO, S.W. e FUJITA, K. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application. **Applied Catalysis A: General**, vol. 322, pp. 58-66, 2007.

EIJSBOUTS, S., VAN GESTEL, J.N.M., VAN VEEN, J.A.R., DE BEER, V.H.J. e PRINS, R. The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 131, pp. 412-432, 1991.

ELAZARIFI, N.; CHAOUI, M. A.; EL QUASSOULI, A.; EZZAMARTY, A.; TRAVERT, A.; LEGLISE J.; DE MÉNORVAL L.C. e MOREAU, C. Hydroprocessing of dibenzothiophene, 1-methylnaphthalene and quinoline over sulfided NiMo-hydroxyapatite-supported catalysts. **Catalysis Today**, vol. 98, pp. 161-170, 2004.

EMEIS, C.A. Determination of integrate molar extinction coefficients for infrared adsorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 141, pp. 347-354, 1993.

FARAG, H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: kinetic modeling approach for estimating selectivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 348, pp. 219-226, 2010.

FARAG, H., KISHIDA, M. e AL-MEGREN, H. Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS_2 catalyst. **Applied Catalysis A: General**, vol. 469, pp. 173-182, 2014.

FERDOUS, D., DALAI, A.K. e ADJAYE, J. A series of NiMo/ Al_2O_3 catalysts containing boron and phosphorus Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen. **Applied Catalysis A: General**, vol. 260, pp. 153-162, 2004.

FERDOUS, D., DALAI, A.K. e ADJAYE, J. A series of NiMo/Al_2O_3 catalysts containing boron and phosphorus part I. Synthesis and characterization. **Applied Catalysis A: General**, vol. 260, pp. 137-151, 2004[b].

FERDOUS, D., DALAI, A.K. e ADJAYE, J. X-ray absorption near edge structure and X-ray photoelectron spectroscopy analyses of NiMo/Al_2O_3 catalysts containing boron and phosphorus. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 234, pp. 169-179, 2005.

FERRAZ, S.G.A. A Influência da acidez do suporte de catalisadors NiMo sobre a atividade da reação de hidrogenação de aromáticos e abertura do ciclo naftênico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UERJ, Rio de Janeiro, 2007.

FIERRO, J.L.G., LÓPEZ AGUDO, A., ESQUIVEL, N. e LÓPEZ CORDERO, R. Effect of Phosphorus on Molybdenum-Based Hydrotreating Catalysts: II. Hydrodesulphurization Activity and Characterization of the Sulphided State of P-Mo/Al_2O_3 Systems. **Applied Catalysis**, vol. 48, pp. 353-363, 1989.

FITZ JR., C.W. e RASE, H.F. Effects of phosphorus on nickel-molybdenum hydrodessulfurization/hydrodenitrogenation catalysts of varying metals content**.** **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, vol. 22, pp. 40-44, 1983.

FROMENT, G. F.; DEPAUW, G. A. e VANRYSSELBERGHE, V. Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 33, pp. 2975-2988, 1994.

FROMENT, G. F. Modeling in the development of hydrotreatment processes. **Catalysis Today**, vol. 98, pp. 43-54, 2004.

FUJIKAWA, T., KATO, M., KIMURA, H., KIRIYAMA, K., HASHIMOTO, M. e NAKAJIMA, N. Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/ Al_2O_3 HDS catalysts. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, vol. 48, pp. 106-113, 2005.

FURIMSKY, E. e MASSOTH, F.E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. **Catalysis Today**, vol. 52, pp. 381-495, 1999.

GAO, Q., OFOSU, T.N.K., MA, S., KOMVOKIS, V.G., WILLIAMS, C.T. e SEGAWA, K. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of

dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. **Catalysis Today**, vol. 164, pp. 538-543, 2011.

GARCÍA-MARTINEZ, J.C., CASTILLO-ARAIZA, C.O., HEREDIA, J.A.R., TREJO, E. e MONTESINOS, A. Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni-Mo-P/ Al_2O_3 catalyst: Part I. **Chemical Engineering Journal**, vol. 210, pp. 53-62, 2012.

GHANI, S. e JADA'A, W.A. Inhibitory study for joint reactions of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation during hydrotreating of vacuum gas oil. **Journal of Thermodynamics & Catalysis**, vol. 3, pp. 1-6, 2012.

GIRGIS, M.J. e GATES, B.C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol.30, pp. 2021-2058, 1991.

GORTE, R.J. What do we know about the acidity of solid acids? **Catalysis Letters**, vol. 62, pp. 1-13, 1999.

GRANGE, P. e VANHAEREN, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. **Catalysis Today**, vol. 36, pp. 375-391, 1997.

HERRERA, J.M., REYES, J., ROQUERO, P. e KLIMOVA, T. New hydrotreating NiMo catalysts supported on MCM-41 modified with phosphorus. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 83, pp. 283-291, 2005.

HO, T.C. e SOBEL, J.E. Kinetics of Dibenzothiophene Hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, vol. 128, pp. 581-584, 1991.

INFANTES-MOLINA, A., MORENO-LEÓN, C., PAWELEC, B., FIERRO, J.L.G. e RODRÍGUES-CASTELLÓN, E. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO_2 catalysts: effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 113, pp. 87-99, 2012.

JIAN, M. e PRINS, R. Kinetics of the hydrodenitrogenation of decahydroquinoline over NiMo(P)/ Al_2O_3 catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 37, p. 834-840, 1998 [a].

JIAN, M. e PRINS, R. Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al_2O_3 catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 179, pp. 18-27, 1998 [b].

JIANG, Y., CHEN, D., SONG, J., JIAO, Z.; MA, Q., ZHANG, H., CHENG, L., ZHAO, B. e CHU, Y. A facile hydrothermal synthesis of grapheme porous NiO nanocomposite and its application in electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, vol. 91, pp. 173-178, 2013.

KABE, T., ISHIHARA, A. e ZHANG, Q. Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfkrization of dibenzothiophene, 4- methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, vol.97, pp. L1-L9, 1993.

KAGAMI, N., VOGELAAR, B.M., LANGEVELD, A.D.V. e MOULIJN, J.A. Reaction pathways on NiMo/Al_2O_3 catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel. **Applied Catalysis A: General**, vol. 293, pp. 11-23, 2005.

KALLINIKOS, L.E., JESS, A. e PAPAYANNAKOS, N.G. Kinetic study and H2S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil. **Journal of Catalysis**, vol. 269, pp. 169-178, 2010.

KANG, B., WU, S. TSAI, H. e WU, J. Effect of catalyst composition on the hydrodesulphurization and hydrodemetallization of atmospheric residual oil. **Applied Catalysis**, vol. 45, pp. 221-338, 1988.

KASZTELAN, S., GRIMBLOT, J., BONNELLE, J.P., PAYEW, E., TOULHOAT, H. e JACQUIN, Y. Preparation of Co-Mo-γ Al_2O_3 and Ni-Mo-γ Al_2O_3 Catalysts by pH regulation of molybdenum solution. Characterization of supported species and hydogenation activities. **Applied Catalysis A: General**, vol. 7, pp. 91-112, 1983.

KIM, S.I. e WOO, S.I. The Effect of Modifying Alumina with Sulfate and Phosphate on the Catalytic Properties of Mo/AI203 in HDS Reaction. **Journal of Catalysis**, vol. 133, pp. 124-135, 1992.

KIM, H., LEE, J.J., KOH, J.H. e MOON, S.H. Performance of fluorine-added, sonochemically prepared MoS2/ Al_2O_3 catalysts in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 54, pp. 33-39, 2004.

KIM, H., LEE, J.J., KOH, J.H. e MOON, Effect of fluorine addition on the poisoning of NiMo/Al_2O_3 catalysts by nitrogen compounds during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 50, pp. 17-24, 2004[b].

KIM, J.H., MA, X. e SONG, C. Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and nickel phosphide catalysts. **Energy & Fuels**, vol. 19, pp. 353-364, 2005.

KNOZINGER, H. e RATNASAMY, P. Catalytic aluminas - surface models and characterization of surface sites. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, vol. 17, pp. 31-70, 1978.

KNUDSEN, K.G., COOPER, B.H. e TOPSØE, H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. **Applied Catalysis A: General**, vol. 189, pp. 205-215, 1999.

KOBAYASHI, Y., HORIGUCHI, J., KOBAYASHI, S., YAMAZAKI, Y., OMATA, K., NAGAO, D., KONNO, M. e YAMADA, M. Effect of NiO content in mesoporous NiO– Al_2O_3 catalysts for high pressure partial oxidation of methane to syngas. **Applied Catalysis A: General**, vol. 395, pp. 129-137, 2011.

KOZAI, S., KABASHIMA, H. e HATTORI, H. Participation of acidic sites on catalyst in hydrodenitrogenation of quinoline. **Fuel**, vol. 79, pp. 305-310, 2000.

KRESNAWAHJUESA, O., GORTE, R.J., OLIVEIRA, D. e LAU, L.Y. A simple, inexpensive, and reliable method for measuring Bronsted-acid site densities in solid acids. **Catalysis Letters**, vol. 82, pp. 3-4, 2002.

KWAK, C., KIM, M.Y., CHOI, K. e MOON, S.H. Effect of phosphorus addition on the behavior of $CoMoS/Al_2O_3$ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, vol. 185 pp. 19-27, 1999.

KWAK, C., LEE, J.J., BAE, J.S. e MOON, S.H. Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of $CoMoS/Al_2O_3$ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 35, pp. 59-68, 2001.

KWART, H., KATZER, J. e MORGAN, J. Hydroprocessing of Phenothiazine Catalyzed by Co-Mo/γ - Al_2O_3. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 86, pp. 2641-2646, 1982.

LA VOPA, V. e SATTERFIELD, C.N. Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. **Journal of Catalysis**, vol.110, pp. 375-387, 1988.

LAREDO, G.C., DE LOS REYES, J. A., CANO, J. L. e CASTILLO, J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, vol. 207, pp. 103-112, 2001.

LAREDO, G.C. Efecto de los compuestos nitrogenados característicos del diesel en la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Tese de Doutorado, División de Ciencias Básicas e Ingeniería-Universidad Autonoma Metropolitana, Cidade do México, 2001.

LAREDO, G.C., ALTAMIRANO, E. e DE LOS REYES, J.A. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2. **Applied Catalysis A: General**, vol. 243, pp. 207-214, 2003.

LAREDO, G. C., MONTESINOS, A. e DE LOS REYES, J. A. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. **Applied Catalysis A: General**, vol. 265, pp. 171-183, 2004.

LAURITSEN, J.V., KIBSGAARD, J., OLESEN, G.H., MOSES, P.G., HINNEMANN, B., HELVEG, S., NORSKOV, J.K., CLAUSEN, B.S., TOPSØE, H., LAEGSGAARD, E. e BESENBACHER, F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS_2-based hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 249, pp. 220-233, 2007.

LEE, R.Z., ZHANG, M. e NG, F.T.T. Hydrodenitrogenation of quinoline over a dispersed molybdenium catalyst using in situ hydrogen. **Topics in Catalysis**, vol. 37, pp. 121-127, 2006.

LEGLISE, J., VAN GESTEL, J.N.M., FINOT, L., DUCHET, J.C. e DUBOIS, J.L. Kinetics of sulfur model molecules competing with H_2S as a tool for evaluating the HDS activities of commercial $CoMo/Al_2O_3$ catalysis. **Catalysis Today**, vol. 45, pp. 347-352, 1998.

LEWANDOSKY, M. e SARBAK, Z. The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of $NiMo/Al_2O_3$ catalysts. **Fuel**, vol. 79, pp. 487-495, 2000.

LEWIS, J.M., KYDD, R.A., BOORMAN, P.M. e VAN RHYN, P.H. Phosphorus promotion in nickel-molybdenum/alumina catalysts: Model compound reactions and gas oil hydroprocessing. **Applied Catalysis A: General**, vol. 84, pp. 103-121, 1992.

LIU, C., YU, Y. e ZHAO, H. Hydrodenitrogenation of quinoline over $Ni–Mo/Al_2O_3$ catalyst modified with fluorine and phosphorus. **Fuel Processing Technology**, vol. 86, pp. 449-460, 2004.

MA, X., SAKANISHI, K. e MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 35, pp. 2487-2494, 1996.

MAITY, S.K., LEMUS, M. E ANCHEYTA, J. Effect of Preparation Methods and Content of Boron on Hydrotreating Catalytic Activity. **Energy & Fuels**, vol. 25, pp. 3100-3107, 2011.

MARQUES, J., GUILLAUMEA, D., MERDRIGNAC, I., ESPINAT, D. e BRUNET, S. Effect of catalysts acidity on residues hydrotreatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 101, pp. 727-737, 2011.

MARTÍNEZ-JUÁREZ, K., SILVA-RODRIGO, R., CASTILLO-MARES, A., GUEVARA-LARA, A., MELO-BANDA, J.A., VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, A. e TERRES-ROJAS, E. Synthesis, characterization and catalytic activity of supported NiMo catalysts. **Topics in Catalysis**, vol. 54, pp. 535-546, 2011.

MEDICI, L. e PRINS, R. Structure of oxidic $NiMo/SiO_2$ hydrotreating catalyst precursors. **Journal of Catalysis**, vol. 168, pp. 28-37, 1996.

MORGADO JR, E., ZOTIN, J.L., ABREU, M.A.S., ROSAS, D.O., JARDIM, P.M. e MARINKOVIC, B.A. Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate. **Applied Catalysis A: General**, vol. 357, pp. 142-147, 2009.

MURTI, S.D.S., YANG, H., CHOI, K.H., KORAI, Y. e MOCHIDA, I. Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of a gas oil over sulfide

catalysts of variable activity. **Applied Catalysis A: General**, vol. 252, pp. 331-346, 2003.

NAGAI, M. e KABE, T. Selectivity of Molybdenum Catalyst in Hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, vol. 81, pp. 440-449, 1983.

NAGAI, M., SATO, T. e AIBA, A. Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMo/Al_2O_3 catalysts and relation to gas-phase basicity. **Journal of Catalysis**, vol. 97, pp. 52-58, 1986.

NIELSEN, L.P., IBSEN, L., CHRISTENSEN, S.V. e CLAUSEN, B.S. The effect of NO adsorption on the chemical state of promoted hydrotreating catalysts**.** **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 162, pp. 375-379, 2000.

NINH, T.K.T., MASSIN, L., LAURENTI, D. e VRINAT, M. A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 407, pp. 29-39, 2011.

OYAMA, S.T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides. **Journal of Catalysis**, vol. 216, pp. 343-352, 2003.

OYAMA, S.T., GOTT, T., ZHAO, H. e LEE, Y.K. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. **Catalysis Today**, vol. 143, pp. 94-107, 2009.

PAZ-ZAVALA, C.D.L., BURGOS-VASQUÉZ, E., RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J.E. e RAMÍREZ-VERDUZCO, L.F. Ultra low sulfur diesel simulation. Application to commercial units. **Fuel**, vol. 110, pp. 227-234, 2013.

PEREIRA, C. e GORTE, R.J. Method for distinguishing Bramsted-acid sites in mixtures of H-ZSM-5, H-Y and silica-alumina. **Applied Catalysis A: General**, vol. 90, pp. 145-157, 1992.

POLCK, D. G. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Dissertação de Mestrado, EQ-UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

PRINS, R., JIAN, M. e FLECHSENHAR, M. Mechanism and kinetics of hydrodenitrogenation. **Polyhedron**, vol. 16, pp. 3235-3246, 1997.

QU, L., ZHANG, W., KOOYMAN P.J. e PRINS, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. **Journal of Catalysis**, vol. 215, pp. 7-13, 2003.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V., BRUNET, S., PEROT, G. e DIEHL, F. Effect of H2S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al_2O_3 and CoMoP/Al_2O_3 catalysts. **Applied Catalysis A: General,** vol. 306, pp. 34-44, 2006.

RYNKOWSKI, J.M., PARYJCZAK T. e LENIK, M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al_2O_3 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 106, pp. 73-82, 1993.

SÁNCHEZ-MINERO, F., RAMÍREZ, J., GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A., FERNANDEZ-VARGAS, C., TORRES-MANCERA, P. e CUEVAS-GARCIA, R. Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo-SiO_2(x) catalysts. **Catalysis Today**, vol. 133, pp. 267-276, 2006.

SCHWAAB, M. Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimação de Parâmetros. Dissertação de Mestrado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M., BISCAIA Jr., E.C., MONTEIRO, J.L. e PINTO, J.C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, vol. 63, pp. 1542-1552, 2008[a].

SCHWAAB, M. e PINTO, J.C. Optimum reparameterization of power functional models. **Chemical Engineering Science**, vol. 63, pp. 4631-4635, 2008[b].

SEGAWA, K., TAKAHASHI, K. e SATOH, S. Development of new catalysts for deep hydrodesulfurization of gas oil. **Catalysis Today**, vol. 63, pp. 123-131, 2000.

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

SHAFI, R. e HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catalysis Today**, vol. 59, pp. 423-442, 2000.

SHAW, J.E. Hydrodenitrogenation of aromatic nitrogen compounds with reduced hydrogen consumption using a rhenium catalyst. **Fuel**, vol. 67, pp. 1706-1707, 1998.

SINGHAL, G. H., ESPINO, R.L. e SOBEL, J.E. Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds: reaction mechanisms. **Journal of Catalysis**, vol.67, pp. 446-456, 1981 [a].

SINGHAL, G. H., ESPINO, R.L., SOBEL, J.E. e HUFF JR, G.A. Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds: kinetics of dibenzothiophene. **Journal of Catalysis**, vol.67, pp. 457-468, 1981[b].

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, vol. 27, pp. 1197-1203, 1972.

SOLÍS, D., AGUDO, A.L., RAMÍREZ, J. e KLIMOVA, T. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites, **Catalysis Today**, v. 116, p. 469-477, 2006.

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

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

STANISLAUS, A., MARAFI, A. e RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, vol. 153, pp. 1-68, 2010.

STEINER, P. e BLEKKAN, E. A. Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over NiMo catalyst: kinetics of selected sulfur components. **Fuel Processing Technology**, vol. 79, pp. 1-12, 2002.

SUN, M., NICOSIA, D. e PRINS, R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. **Catalysis Today**, vol. 86, pp. 173-189, 2003.

SUNDARAMURTHY, V., DALAI, A.K. e ADJAYE, J. The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/γ- Al_2O_3 nitride catalyst. **Applied Catalysis A: General**, vol. 335, pp. 204-210, 2008.

TANG, S., Li, S., YUE, C., HE, J. e HOU, J. Hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen compounds in shale oil over NiW/Al_2O_3 catalyst. **Advances in Applied Science and Industrial Technology**, vol. 798-799, pp. 45-48, 2013.

TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S. T., FRETY, R. e SCHMAL, M. Activation and regeneration of a NiMo/Al_2O_3 hydrotreatment catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 33, pp. 1692-1699, 1994.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., CANDIA, R., WIVEL, C. e MORUP, S. In Situ Mössbauer Emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: evidence for and nature of a Co-Mo-S phase. **Journal of Catalysis**, vol. 68, pp. 433-452, 1981.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S. e MASSOTH, F.E. IN: J.R. ANDERSON, M. BOUDART (EDS.), Catalysis - science and technology, editado por J.R. Anderson e M. Boudart, Springer - Verlag, vol. 11, Berlin–Heidelberg, pp.162-167, 1996.

TOPSØE, H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 322, pp. 3-8, 2007.

TOPSØE, N. e TOPSØE, H. Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/Al_2O_3 and Ni-Mo/Al_2O_3 catalysts by NO chemisorption. **Journal of Catalysis**, vol. 84, pp. 386-401, 1983.

TRAWCZYNSKI, J. Comparison of HDS of Dibenzothiophene and HDN of quinoline over supported Mo and CoMo nitrited and sulfided catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, vol. 69, pp. 293-298, 200.

VALYON, J. e HALL, W.K. The chemisorptions of O_2 and NO on reduced and sulfide molybdena-alumina catalysts**. Journal of Catalysis**, vol. 84, pp. 216-228, 1983.

VANRYSSELBERGHE, V. e FROMENT, G.F. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al_2O_3 Catalyst: Reaction Network and Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 35, pp. 3311-3318, 1996.

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

VOGELAAR, B.M., KAGAMI, N., ZIJDEN, T.F.V., LANGEVELD, A.D.V, EIJSBOUTS, S. e MOULIJN, J.A. Relation between sulfur coordination of active sites and HDS activity for Mo and NiMo catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 309, pp. 79-88, 2009.

VRINAT, M.L. The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. **Applied Catalysis**, vol. 6, pp.137-158, 1983.

WANDAS, R. e CHRAPEK, T. Hydrotreating of middle distillates from destructive petroleum processing over high-activity catalysts to reduce nitrogen and improve the quality. **Fuel Processing Technology**, vol. 85, pp. 1333-1343, 2004.

WANG, H. e PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/γ-Al_2O_3. **Journal of Catalysis**, vol. 258, pp. 153-164, 2008.

WEBER, R.S. Effect of local structure on the uv-visible absorption edges of molybdenium oxide clusters and supported molybdenum oxides. **Journal of Catalysis**, vol. 151, pp. 470-474, 1995.

WEI, Z.B., YAN, W., ZHANG, H., REN, T., XIN, Q. e LI, Z. Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO_2- Al_2O_3 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 167, pp. 39-48, 1998.

WHITEHURST, D.D., ISODA, T. e MOCHIDA, I. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. **Advances in Catalysis**, vol. 42, pp. 345-471, 1998.

WIVEL, C., CANDIA, R., CLAUSEN, B.S., MORUP, S. e TOPSØE, H. On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts: combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies. **Journal of Catalysis**, vol. 68, pp. 453-463, 1981.

YIN, H., ZHOU, T., LIU, Y., CHAI, Y. e LIU, C. Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy 1. effect of phosphorous content. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, vol. 38, pp. 705-709, 2010.

YURDAKOÇ, M., AKÇAY, M., TONBUL, Y. e YURDAKOÇ, K. Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption. **Turkish Journal of Chemistry**, vol. 23, pp. 319–327, 1999.

ZANOTELLO, T.C. Adição de fósforo (P) em catalisadores NiMo, suportados em γ-Al_2O_3, Al_2O_3/TiO_2 e TiO_2 – Efeito na hidrodessulfurização do tiofeno. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 2013.

ZÃVOIANU, R.; DIAS, C.R. e PORTELA, M.F. Stabilization of β-$NiMoO_4$ in TiO_2 catalysts. **Catalysis Communications**, vol. 2, pp. 37-42, 2001.

ZHOU, T., YIN, H., HAN, S., CHAI, Y., LIU, Y. e LIU, C. Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al_2O_3 hydrotreating catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, vol. 37, pp. 330-334, 2009.

ZHOU, T., YIN, H., LIU, Y., CHAI, Y. e LIU, C. Effect of phosphorus content on the active phase structure of NiMoP/Al_2O_3 catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, vol. 38, pp. 69-74, 2010.

VIII. APÊNDICES

A – ILUSTRAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO DOS CATALISADORES

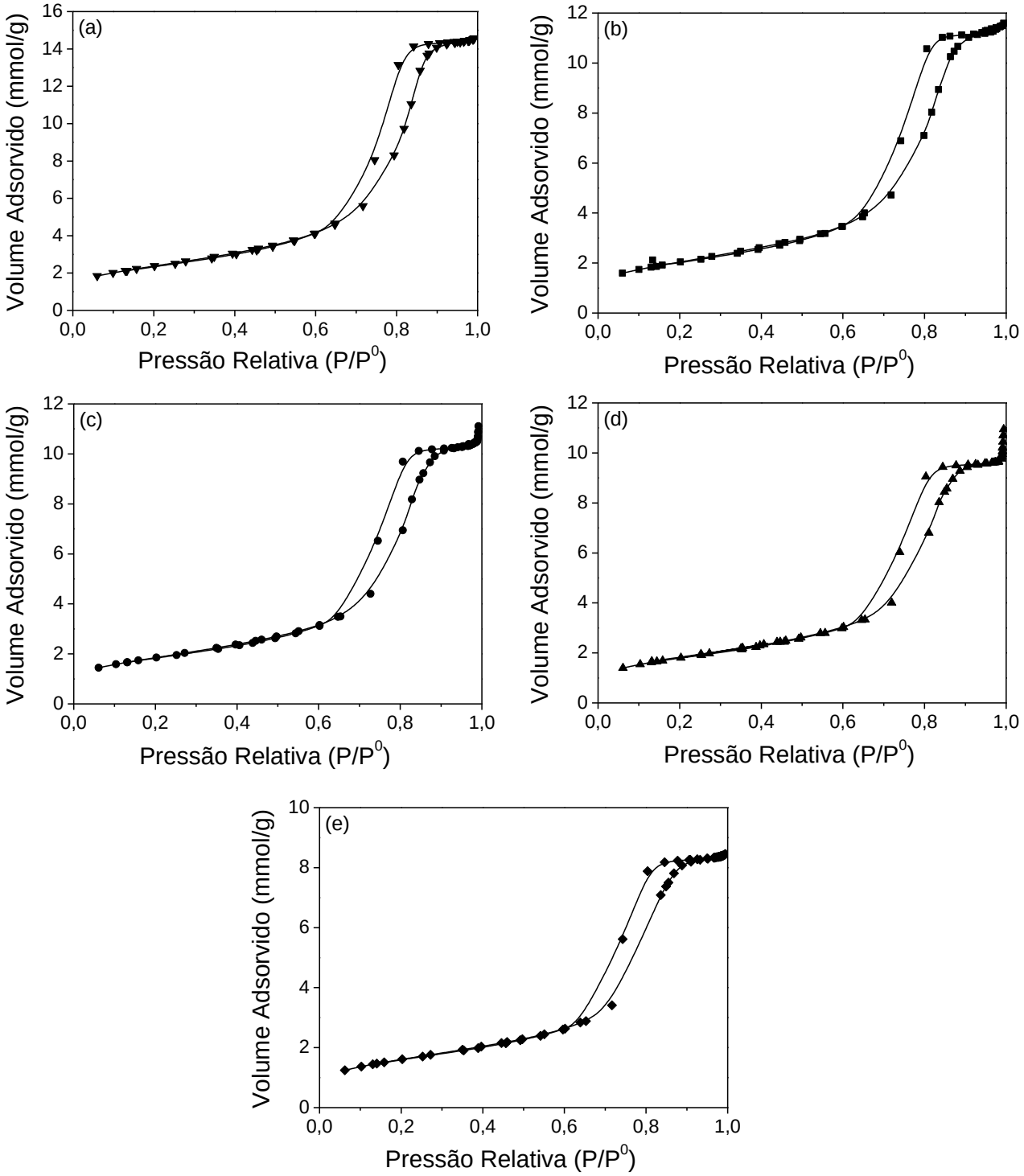

Figura VIII-1. Isoterma de adsorção de nitrogênio do suporte e catalisadores: (a) Al_2O_3, (b) NiMo0P, (c) NiMo1P, (d) NiMo2P e (e) NiMo4P.

B – PERFIS DE DESSORÇÃO DE N-PROPILAMINA

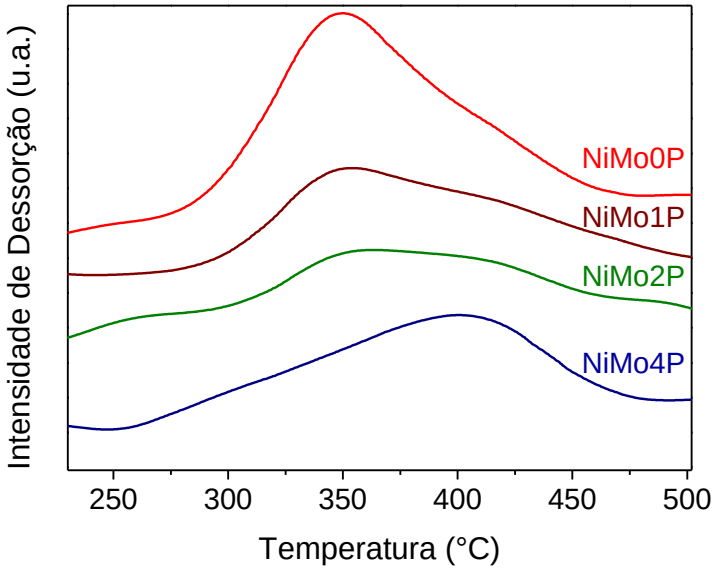

Figura VIII-2. Perfis de dessorção de propeno formado dos catalisadores calcinados.

C – CROMATOGRAMAS TÍPICOS

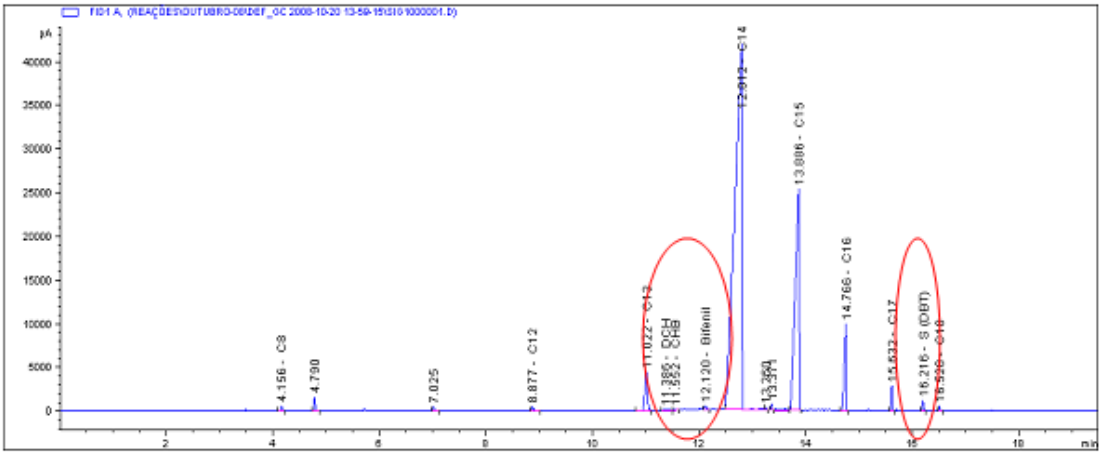

Figura VIII-3. Cromatograma referente ao DBT, BF e CHB em mistura de parafinas C13-C18.

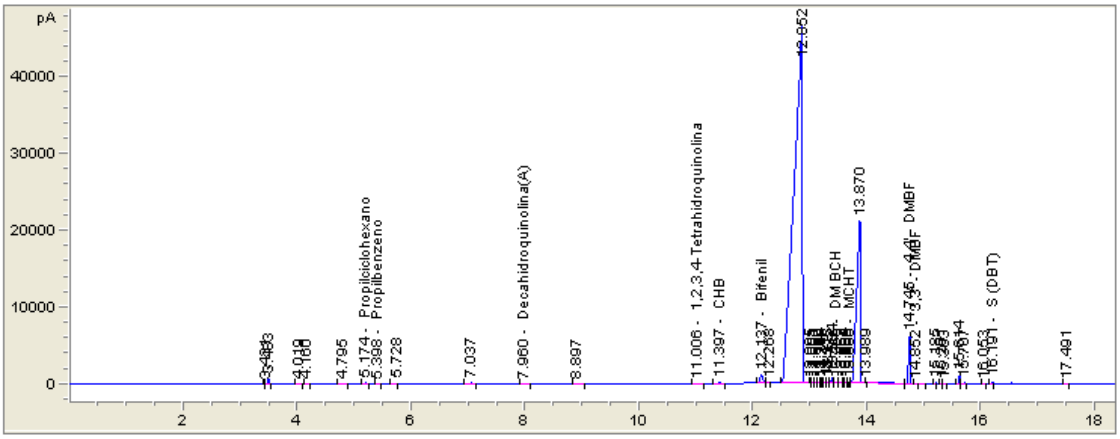

Figura VIII-4. Cromatograma referente a uma reação de HDS de DBT com HDN de quinolina em C13-C18.

D – DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO

Um exemplo do perfil encontrado em trabalhos anteriores está apresentado na Figura VIII-5, em que se observou a hidrogenação do BF a CHB para conversões elevadas.

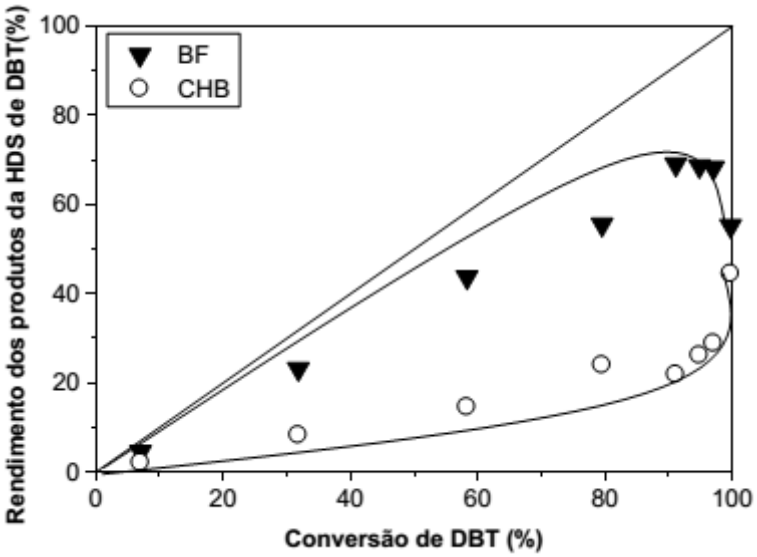

Figura VIII-5. Distribuição de produtos vs conversão de DBT a 31 bar (POLCK, 2010).

E – CÁLCULO DOS ERROS DE ESTIMAÇÃO

Os erros dos parâmetros de *Arrhenius* foram calculados da seguinte forma:

Tabela VIII-1. Cálculo dos erros dos parâmetros de *Arrhenius*.

Parâmetro de *Arrhenius*	Variância	Erro ($2*s_{lnk0}$)
$\ln k_0$	$s^2_{\ln k_0}=(s^2_a+2*s^2_{ab}+s^2_b)$	$2*s_{\ln k_0}=2*\sqrt{(s^2_a+2*s^2_{ab}+s^2_b)}$
E_a	$s^2_{Ea}=R^2*T^2_{ref}*s^2_b$	$2*s_{Ea}=2*\sqrt{R^2*T^2_{ref}*s^2_b}$

onde:

a e b → parâmetros obtidos pelo Estima;

T_{ref} → temperatura da réplica;

s_{ab} → covariância entre a e b.

F – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

F.1) Modelos de Langmuir-Hinshelwood

A Tabela VIII-2 apresenta os modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados na HDS de DBT propostos.

Tabela VIII-2. Modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados.

Modelo	Considerações do modelo	Equação matemática	k_{global}
1	Um tipo de sítio com adsorção de DBT e H_2 (dissociativa)	$r_{HDS}=\frac{k_{global}C_{DBT}C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2}C_{H_2}}\right)^3}$	$k_{global}=kK_{DBT}K_{H_2}$
2	Um tipo de sítio com adsorção de DBT e H_2 (dissociativa) e K_{H2} muito pequeno	$r_{HDS}=\frac{k_{global}C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3}$	$k_{global}=kK_{DBT}K_{H_2}$
3	Dois tipos de sítios com adsorção de DBT e H_2 (dissociativa)	$r_{HDS}=\frac{k_{global}C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})\left(1+\sqrt{K_{H_2}C_{H_2}}\right)^2}$	$k_{global}=kK_{DBT}K_{H_2}$
4	Dois tipos de sítios com adsorção de DBT e H_2 (dissociativa) e K_{H2} muito pequeno	$r_{HDS}=\frac{k_{global}C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})}$	$k_{global}=kK_{DBT}$
5	Dois tipos de sítios com adsorção de DBT e H_2 (não dissociativa)	$r_{HDS}=\frac{k_{global}C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})\left(1+K_{H_2}C_{H_2}\right)}$	$k_{global}=kK_{DBT}K_{H_2}$

onde:

k_{global} → velocidade específica da reação global com as constantes de equilíbrio de adsorção agrupadas;

K_i → constante de adsorção do composto i.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas VII-2 a VII-4. Não foi possível a obtenção de modelos significativos do tipo Langmuir-Hinshelwood.

Tabela VIII-3. Resultados dos modelos 1 e 2.

Modelo	Catalisador	Constante	Parâmetro	Valor	Erro	F_{obj}
1	NiMo0P	k_{global}	a_1	-5,01E+00	1,00E+00	2,66E+01
			b_1	2,77E+01	1,14E+01	
		K_{DBT}	a_2	2,35E+01	6,93E+08	
			b_2	4,10E+01	1,21E+09	
		K_{H2}	a_3	-1,43E+00	1,45E+00	
			b_3	4,83E+00	1,58E+01	
	NiMo1P	k_{global}	a_1	-5,59E+00	2,10E+00	8,07E+00
			b_1	2,72E+01	8,91E+01	
		K_{DBT}	a_2	-2,41E+00	4,82E+00	
			b_2	8,15E+00	1,75E+02	
		K_{H2}	a_3	-1,39E+00	2,57E+00	
			b_3	1,33E-07	8,95E+01	
	NiMo2P	k_{global}	a_1	-6,02E+00	1,14E+00	2,33E+01
			b_1	2,49E+01	5,38E+00	
		K_{DBT}	a_2	3,65E+00	1,11E+02	
			b_2	5,50E+01	1,20E+03	
		K_{H2}	a_3	-2,51E+00	1,25E+00	
			b_3	5,99E-11	4,32E+00	
	NiMo4P	k_{global}	a_1	-3,73E+00	1,10E+01	2,44E+00
			b_1	3,29E+01	2,24E+02	
		K_{DBT}	a_2	-2,40E+00	1,89E+01	
			b_2	2,04E-08	2,54E+02	
		K_{H2}	a_3	-1,33E+00	8,47E+00	
			b_3	7,83E+00	2,14E+02	
2	NiMo0P	k_{global}	a_1	-1,41E+00	ND	3,16E+01
			b_1	2,55E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,46E+01	ND	
			b_2	1,79E+01	ND	
	NiMo1P	k_{global}	a_1	-1,83E+00	ND	1,07E+01
			b_1	2,87E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,37E+01	ND	
			b_2	4,68E+01	ND	
	NiMo2P	k_{global}	a_1	-1,57E+00	ND	2,31E+01
			b_1	2,50E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,40E+01	ND	
			b_2	4,43E+01	ND	
	NiMo4P	k_{global}	a_1	1,64E-01	8,81E-02	5,95E+00
			b_1	3,05E+01	8,77E+00	
		K_{DBT}	a_2	4,44E+00	1,14E+02	
			b_2	4,95E+01	8,03E+02	

ND - não determinado

Tabela VIII-4. Resultados dos modelos 3 e 4.

Modelo	Catalisador	Constante	Parâmetro	Valor	Erro	F_{obj}
3	NiMo0P	k_{global}	a_1	-1,41E+00	ND	3,16E+01
			b_1	2,55E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,07E+01	ND	
			b_2	2,30E+01	ND	
		K_{H2}	a_3	-9,89E+00	ND	
			b_3	2,85E+01	ND	
	NiMo1P	k_{global}	a_1	-1,95E+00	ND	1,06E+01
			b_1	2,88E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	-1,16E+00	ND	
			b_2	1,01E+01	ND	
		K_{H2}	a_3	2,61E+01	ND	
			b_3	1,41E+00	ND	
	NiMo2P	k_{global}	a_1	-7,00E-01	ND	7,71E+03
			b_1	1,33E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	1,96E+01	ND	
			b_2	3,51E+01	ND	
		K_{H2}	a_3	1,29E+01	ND	
			b_3	6,30E+00	ND	
	NiMo4P	k_{global}	a_1	1,64E-01	ND	5,95E+00
			b_1	3,06E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	4,21E+00	ND	
			b_2	4,79E+01	ND	
		K_{H2}	a_3	2,23E+01	ND	
			b_3	4,14E+01	ND	
4	NiMo0P	k_{global}	a_1	-1,41E+00	ND	3,16E+01
			b_1	2,55E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,02E+01	ND	
			b_2	6,93E+00	ND	
	NiMo1P	k_{global}	a_1	-1,83E+00	ND	1,07E+01
			b_1	2,87E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,75E+01	ND	
			b_2	2,16E+01	ND	
	NiMo2P	k_{global}	a_1	-1,57E+00	ND	2,31E+01
			b_1	2,50E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	4,31E+01	ND	
			b_2	2,06E+01	ND	
	NiMo4P	k_{global}	a_1	7,89E-02	ND	1,46E+01
			b_1	2,87E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	4,81E+01	ND	
			b_2	3,88E+01	ND	

ND – não determinado

Tabela VIII-5. Resultados do modelo 5.

Modelo	Catalisador	Constante	Parâmetro	Valor	Erro	F_{obj}
5	NiMo0P	k_{global}	a_1	-1,41E+00	ND	3,16E+01
			b_1	2,55E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,08E+01	ND	
			b_2	1,76E+01	ND	
		K_{H2}	a_3	2,16E+01	ND	
			b_3	4,86E+01	ND	
	NiMo1P	k_{global}	a_1	-1,83E+00	ND	1,07E+01
			b_1	2,87E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,04E+01	ND	
			b_2	4,07E+01	ND	
		K_{H2}	a_3	1,18E+01	ND	
			b_3	5,66E+00	ND	
	NiMo2P	k_{global}	a_1	-1,57E+00	ND	2,31E+01
			b_1	2,50E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	3,45E+01	ND	
			b_2	3,98E+01	ND	
		K_{H2}	a_3	-4,33E+00	ND	
			b_3	3,61E+01	ND	
	NiMo4P	k_{global}	a_1	1,64E-01	ND	5,95E+00
			b_1	3,05E+01	ND	
		K_{DBT}	a_2	4,40E+00	ND	
			b_2	4,93E+01	ND	
		K_{H2}	a_3	3,27E+01	ND	
			b_3	1,94E+01	ND	

ND – não determinado

F.2) Modelo de lei de potências

A Tabela VIII-6 apresenta os resultados para os catalisadores para o modelo de reação série-paralelo.

Tabela VIII-6. Resultados do modelo série-paralelo (não significativos).

Catalisador	Constante	Parâmetro	Valor	Erro	F_{obj}
NiMo1P	k_1	a_1	-1,62E+00	3,80E-02	9,94E+01
		b_1	2,56E+01	8,47E-01	
	k_2	a_2	-1,85E+00	2,36E-01	
		b_2	3,31E-14	7,26E+00	
	k_3	a_3	-1,62E+00	1,79E-01	
		b_3	2,67E+01	3,51E+00	
NiMo2P	k_1	a_1	-1,30E+00	6,98E-02	6,28E+01
		b_1	2,50E+01	1,55E+00	
	k_2	a_2	-2,13E+00	3,67E-01	
		b_2	2,55E-14	1,04E+01	
	k_3	a_3	-1,57E+00	2,40E-01	
		b_3	2,49E+01	4,73E+00	
NiMo4P	k_1	a_1	4,59E-01	3,92E-02	1,42E+02
		b_1	3,04E+01	8,66E-01	
	k_2	a_2	-1,90E+00	2,41E-01	
		b_2	1,76E-13	7,39E+00	
	k_3	a_3	1,30E-01	1,88E-01	
		b_3	3,02E+01	3,65E+00	