Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Catalisadores mássicos à base de sulfetos de NiMoW modificados por componente ácido para reações de hidrotratamento

Rodrigo Caetano Chistone

Dissertação de Mestrado

Janeiro de 2018

Rodrigo Caetano Chistone

CATALISADORES MÁSSICOS À BASE DE SULFETOS DE NiMoW MODIFICADOS POR COMPONENTE ÁCIDO PARA REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

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

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2018

Caetano Chistone, Rodrigo

C542c Catalisadores mássicos à base de sulfetos de NiMoW modificados por componente ácido para reações de hidrotratamento / Rodrigo Caetano Chistone. -- Rio de Janeiro, 2018.

165 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.

Coorientador: José Luiz Zotin.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Hidroconversão de tetralina. 2. Catalisadores mássicos. 3. Componente ácido. 4. Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno. I. Antunes Pereira da Silva, Mônica, orient. II. Luiz Zotin, José, coorient. III. Título.

Catalisadores mássicos à base de sulfetos de NiMoW modificados por componente ácido para reações de hidrotratamento

Rodrigo Caetano Chistone

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Sandra Shirley Ximeno Chiaro, D.Sc.

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

José Luiz Zotin, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2018

Dedico este trabalho à minha família pelo apoio e
incentivo ao longo de toda a minha vida.

“Nada é difícil se for dividido em pequenas partes.”

(Ford, Henry)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Regina e Reinaldo, que são os meus heróis pessoais, meu porto seguro. Muito obrigado pelo amor incondicional e pelo incentivo, vocês me moldaram e sem a educação de vocês eu não iria alcançar nada na minha vida. Muito obrigado por me ajudar a realizar os meus sonhos.

Aos meus vizinhos, e aos meus pais novamente, por aturarem o som alto e a gritaria ecoando do meu quarto durante a realização desse trabalho. Obrigado pela paciência e por não terem pedido à síndica para me multar.

A minha avó Severina, que ao longo da realização desse trabalho completou 91 anos e lutou para superar uma demência vascular. Mesmo não estando mais completamente sã ainda continua demonstrando o amor, o carinho e a alegria que sempre teve. Espero ainda aproveitar muitos momentos com você.

A minha namorada Karina, por todo amor e compreensão ao longo dos últimos 6 anos. Desculpe-me pela ausência, obrigado por compreender e me incentivar a seguir em frente. Obrigado por ter me oferecido a oportunidade de fuga em momentos difíceis para lugares mais doces e ter me ajudado a retomar o foco quando estava perdido.

Aos meus orientadores, Profª. Drª. Mônica Antunes Pereira da Silva e Dr. José Luiz Zotin, pela dedicação, preocupação e ensinamentos ao longo da realização desse trabalho. É uma honra ter o privilégio de trabalhar com pessoas com a expertise e, sobretudo, a humanidade de vocês.

A minha mãe adotiva no horário administrativo, Sheila Guimarães Almeida Ferraz, por todo aprendizado e incentivo. Você foi essencial na minha capacitação técnica, foi um grande prazer ser treinado por você e me sinto lisonjeado de poder trabalhar com a pessoa, com o profissional que você é.

Aos meus grandes amigos que passaram pelo laboratório de avaliação de catalisadores, Douglas, Guilherme, Rogério e os saudosos Andersons. Obrigado pela grande contribuição na rotina do laboratório e por tornar o meu dia a dia tão divertido.

À equipe do Laboratório de Processos Catalíticos da Escola de Química pelo acolhimento, parceria e ajuda nas análises cromatográficas. Em especial a Ídia e Bruno, pelo grande companheirismo.

A Flávia de Almeida Braggio por sua imensa contribuição ao longo da realização desse trabalho. Obrigado pela contribuição nas calcinações, na caracterização dos catalisadores e na análise cromatográfica dos produtos de reação. Obrigado pelo

companheirismo, amizade e por ter feito meu dia a dia mais agradável durante sua passagem pelo laboratório 607.

Aos ensinamentos e apoio de Sandra Chiaro, Danielle Rosas, Carmen Tavares, Isabela Leocadio, Marcelo Ramalho e Bruno Martins. À grande contribuição de Anilza, Dayse, Daniel e Elton no preparo e caracterização dos catalisadores.

Ao supervisor Edson Ribeiro Leal pelo apoio, incentivo e amizade. À gerente Raquel Coutinho por acreditar no meu potencial, me incentivar e me apoiar nas minhas escolhas profissionais durante sua gestão. Ao atual gerente de Hidrorrefino e Processos Especiais, Antônio Carlos, por continuar a acreditar nesse potencial.

Aos meus grandes amigos Gabriel, Marcello, Vinicius e Diogo, que nunca me abandonaram mesmo eu sendo o amigo mais relapso do mundo. Obrigado pelos momentos de imensa alegria que vocês me proporcionam todas as vezes que nós nos reunimos.

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

CHISTONE, Rodrigo Caetano. **Catalisadores mássicos à base de sulfetos de NiMoW modificados por componente ácido para reações de hidrotratamento**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

As normas regulamentadoras estão cada vez mais restritivas quanto à especificação do óleo diesel. Para atender essa especificação restritiva é necessário aumentar a eficiência dos processos de hidrotratamento, desenvolvendo catalisadores mais ativos. Inserido nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver uma metodologia para o preparo de catalisadores mássicos NiMoW, avaliando os efeitos das condições de preparo (pH, razão molar dietilenoglicol/Ni, temperatura de calcinação) nas propriedades dos catalisadores. Além disso, também foi avaliado o efeito da adição de componente ácido (alumina, sílica-alumina ou zeólita Y) ao catalisador através de coextrusão na atividade de hidrodessulfurização e hidrogenação de aromáticos. Foram obtidos catalisadores mássicos mesoporosos com baixa cristalinidade e elevada área específica. Observou-se que houve maior seletividade dos catalisadores para a rota de hidrogenação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. O catalisador preparado em pH 7 e sem adição de dietilenoglicol apresentou a maior atividade catalítica na reação de hidrodessulfurização e foi selecionado para o preparo dos catalisadores contendo os componentes ácidos. O catalisador com zeólita Y em sua formulação apresentou maior atividade para a hidrodessulfurização, apresentando diminuição da seletividade para rota hidrogenação em relação aos catalisadores sem componentes ácidos. Além disso, o catalisador com zeólita Y em sua formulação também apresentou maior atividade para a hidroconversão de tetralina, o que provavelmente está associado à maior quantidade de sítios ácidos e à maior força ácida desses sítios. Os produtos primários da hidroconversão de tetralina são os produtos hidrogenados, enquanto os produtos de abertura de ciclo seriam produtos secundários. Observou-se que a formação de produtos de craqueamento é desprezível, mesmo com elevada acidez do catalisador. Este catalisador foi o mais ativo mesmo em presença de 300 mg kg^{-1} de nitrogênio (como tetra-hidroquinolina) na carga.

Palavras-chave: Catalisadores mássicos; Hidroconversão de tetralina; Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno.

CHISTONE, Rodrigo Caetano. **Bulk NiMoW sulphide based catalysts modified by acid components for hydrotreatment reactions**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertation (Master of Science in Chemistry and Biochemistry Process Engineering) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The evolution of environmental legislation is establishing more stringent specifications for diesel oil. So, it is necessary to increase the efficiency of hydrotreating processes, developing more active catalysts, capable of reducing contaminant contents in this fuel. In this context, the aim of this work was to develop a methodology for the synthesis of NiMoW bulk sulfide catalysts, evaluating the effects of the synthesis conditions (pH, diethyleneglycol/Ni ratio, calcination temperature) on the properties of its bulk oxide precursor. Moreover, the effect of adding an acidic component (alumina, silica-alumina or Y zeolite) by co-extrusion with the bulk sulfide in the hydrodesulfurization and aromatic hydrogenation activity was evaluated. Regarding the synthesis of bulk mixed sulfides, mesoporous solids of poor crystallinity and high specific area were obtained. It was observed a higher selectivity for the hydrogenation route in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. The catalyst prepared at pH 7 and without addition of diethyleneglycol showed the highest activity in the hydrodesulfurization reaction and was chosen for preparing the catalysts containing the acidic component. The mixed catalysts had good textural properties and the characterization results indicated the presence of nickel molybdate and tungsten oxide. The catalyst containing Y zeolite in its formulation presented the highest hydrodesulfurization activity, presenting lower selectivity for the hydrogenation route than it was observed for the catalysts without acidity. Besides, the catalyst containing Y zeolite presented the highest tetralin hydroconversion activity which probably is associated to a higher quantity of acidity sites on the zeolite and higher acidity strength of these sites. The primary products of tetralin hydroconversion are the hydrogenated products, while the ring opening products would be byproducts. It has been found that the formation of cracking products is negligible even with high acidity of the catalyst. This catalyst was more active than the others even in presence of 300 mg kg^{-1} of nitrogen (as tetrahydroquinoline) in the feed.

Keywords: Bulk catalyst; Tetralin hydroconversion; Dibenzothiophene hydrodesulfurization.

ÍNDICE

I. Introdução 18

II. Revisão Bibliográfica 22

II.1 Hidrotratamento 22

II.2 Hidrodessulfurização 26

II.3 Hidrodesnitrogenação 32

II.4 Hidrogenação de aromáticos 34

II.5 Catalisadores de hidrotratamento 43

II.6 Síntese de catalisadores mássicos 48

III. Objetivos 60

III.1 Objetivo geral 60

III.2 Objetivos específicos 60

IV. Materiais e Métodos 62

IV.1 Reagentes 62

IV.2 Preparo de catalisadores mássicos trimetálicos 62

IV.3 Preparo de catalisadores mássicos contendo componente ácido 64

IV.4. Caracterização 65

IV.4.1. Adsorção de nitrogênio 65

IV.4.2. Difração de raios X (DRX) 65

IV.4.3. Espectrometria de emissão óptica por plasma 65

IV.4.4. Fluorescência de raios X (FRX) 66

IV.4.5. Redução à temperatura programada (TPR) 66

IV.4.6. Dessorção de n-propilamina à temperatura programada (TPD) 66

IV.4.7. Termogravimetria (TGA) 67

IV.4.8. Espectroscopia de infravermelho (IV-KBr) 67

IV.4.9. Espectroscopia de Laser Raman 68

IV.5. Avaliação catalítica 68

IV.5.1. Teste catalítico 68

IV.5.2. Cromatografia gasosa 72

IV.5.3. Obtenção de parâmetros cinéticos e cálculo da taxa de reação 73

V. Resultados e Discussão 77

V.1. Estudo do preparo de catalisadores mássicos trimetálicos 77

V.1.1. Adsorção de nitrogênio 77

V.1.2. Difração de raios X (DRX) 81

V.1.3. Espectrometria de emissão óptica por plasma 83

V.1.4. Redução à temperatura programada (TPR) 85

V.1.5. Termogravimetria (TGA) 89

V.1.6. Espectroscopia de infravermelho (IV-KBr) 91

V.1.7. Espectroscopia de Laser Raman 93

V.1.8. Avaliação da atividade dos catalisadores para HDS de DBT 95

V.2. Caracterização e avaliação de catalisadores mássicos contendo componente ácido 100

V.2.1. Composição química 100

V.2.2. Adsorção de nitrogênio 102

V.2.3. Difração de raios X (DRX) 105

V.2.4. Redução à temperatura programada (TPR) 108

V.2.5. Dessorção de n-propilamina à temperatura programada (TPD) 111

V.2.6. Avaliação catalítica 113

V.2.6.1 Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno 113

V.2.6.2 Hidroconversão de tetralina 118

VI. Conclusões 134

VII. Sugestões para trabalhos futuros 136

VIII. Referências Bibliográficas 137

Apêndice I: Resultados de hidroconversão de tetralina 155

Apêndice II: Resultado de espectrometria de massas para o produto de hidroconversão de tetralina. 157

Apêndice III: Avaliação das limitações difusionais para hidroconversão de tetralina e hidrodessulfurização do dibenzotiofeno 163

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 Consumo final de energia por fonte (**Balanço Energético Nacional, 2017**). 18

Figura II.1 Esquema simplificado de refinaria (adaptado de TOPSØE *et al.*, 1996). 24

Figura II.2 Esquema simplificado de uma unidade de HDT (adaptado de DO BRASIL *et al.*, 2011). 25

Figura II.3 Reação genérica de hidrodessulfurização. 26

Figura II.4 Esquema reacional de HDS do DBT (adaptado de GATES e TOPSØE, 1997). 30

Figura II.5 Reação genérica de hidrodesnitrogenação. 32

Figura II.6 Esquema reacional de HDN da quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998). 34

Figura II.7 Reação genérica de hidrogenação de aromáticos. 35

Figura II.8 Evolução do número de cetano (NC) na hidrogenação do naftaleno (adaptado de SANTANA *et al.*, 2006).(SANTANA *et al.*, 2006) 35

Figura II.9 Esquema reacional de hidroconversão da tetralina sobre catalisadores PtMo (adaptado de Carríon *et al.*, 2006). 39

Figura II.10 Esquema reacional de hidroconversão da tetralina (adaptado de Sato *et al.*, 1998) 40

Figura II.11 Imagem do MoS_2 obtida através de microscopia eletrônica de tunelamento e modelo do cristalito do MoS_2 (adaptado de LAURITSEN e BESENBACHER, 2015). 44

Figura II.12 Representação esquemática da estrutura da fase ativa (adaptado de LAURITSEN *et al.*, 2007). 47

Figura IV.1 Esquema simplificado da unidade de avaliação catalítica. 68

Figura IV.2 Esquema de carregamento do reator (sem escala). 70

Figura IV.3 Procedimento de sulfetação da unidade. 71

Figura V.1 Isotermas de adsorção. 77

Figura V.2 Distribuição de diâmetro de poros para os catalisadores. 80

Figura V.3 Distribuição de diâmetro de poros para os catalisadores NiMoW-3-8. 81

Figura V.4 Difratogramas dos catalisadores. 82

Figura V.5 Difratogramas dos reagentes utilizados no preparo e dos óxidos NiO, MoO_3 e WO_3. 83

Figura V.6 Perfis de redução dos catalisadores. 88

Figura V.7 Perfil de perda de massa do catalisador utilizando hélio como gás de arraste. 89

Figura V.8 Perfil de perda de massa do catalisador utilizando ar sintético como gás de arraste. 90

Figura V.9 Resultado de IV para o catalisador NiMoW-2-8-N_2-300.1. 92

Figura V.10 Espectros de laser Raman dos catalisadores. 94

Figura V.11 Efeito da temperatura na conversão de DBT. 96

Figura V.12 Ajuste do modelo aos dados experimentais. 97

Figura V.13 Rendimento em produtos em função da conversão para o catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350. 99

Figura V.14 Isoterma para o catalisador NiMoW calcinado a 300/350°C. 103

Figura V.15 Distribuição de volume de poros de catalisadores e componentes ácidos. 104

Figura V.16 Difratogramas dos componentes ácidos calcinados. 106

Figura V.17 Difratogramas dos catalisadores contendo componentes ácidos. 107

Figura V.18 Difratogramas do $NiMoO_4$ e dos catalisadores. 108

Figura V.19 Perfis de redução dos catalisadores mássicos contendo componentes ácidos. 110

Figura V.20 Composição molar *versus* atividade para os catalisadores sem componente ácido. 114

Figura V.21 Conversão de DBT (%) de catalisadores NiMoW puro e contendo alumina, sílica-alumina e zeólita. 115

Figura V.22 Gráfico de Arrhenius para dados de HDS do DBT. 117

Figura V.23 Rendimento de produtos para a hidroconversão de tetralina. 120

Figura V.24 Rendimento em produtos de abertura de ciclo em função da conversão de tetralina. 121

Figura V.25 Rendimento em hidrogenados para os catalisadores. 123

Figura V.26 Rendimento em aromáticos para os catalisadores. 124

Figura V.27 Distribuição de produtos em função da pressão. 128

Figura V.28 Distribuição de produtos em função da temperatura. 129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1 Especificações do óleo diesel S-10 (Agência Nacional do Petróleo, Resolução ANP n° 50, 2013). 19

Tabela II.1 Principais estruturas de contaminantes sulfurados, nitrogenados e oxigenados presentes em frações de petróleo (adaptado de Topsøe *et al.*, 1996). 23

Tabela II.2 Principais compostos sulfurados presentes nas frações de petróleo. 27

Tabela II.3 Análise comparativa da reatividade de compostos sulfurados (adaptada de GIRGIS e GATES, 1991). 28

Tabela II.4 Análise comparativa das reatividades de dibenzotiofenos substituídos (adaptada de GIRGIS E GATES, 1991). 29

Tabela II.5 Principais estruturas de compostos nitrogenados presentes nas frações de petróleo. 33

Tabela II.6 Principais estruturas de compostos aromáticos presentes nas frações de petróleo (adaptado de STANISLAUS e COOPER, 1994). 36

Tabela II.7 Efeito de inibição da amônia na atividade de hidrogenação da tetralina (adaptado de Chadwick e Siewe, 1996) 41

Tabela IV.1 Reagentes utilizados no preparo e na avaliação dos catalisadores. 62

Tabela IV.2 Sumário dos preparos dos catalisadores. 63

Tabela IV.3 Sumário dos preparos dos catalisadores contendo componente ácido. 64

Tabela IV.4 Sumário de carregamentos. 70

Tabela IV.5 Condições operacionais dos testes catalíticos para hidroconversão de tetralina. 72

Tabela IV.6 Agrupamento de produtos de hidroconversão de tetralina. 73

Tabela V.1 Propriedades texturais dos catalisadores trimetálicos. 78

Tabela V.2 Resultados de análise elementar para os catalisadores. 84

Tabela V.3 Resultados de análise elementar para as águas do preparo. 84

Tabela V.4 Resultados de TPR dos catalisadores. 85

Tabela V.5 Perda de massa do catalisador NiMoW-3-8. 89

Tabela V.6 Perda de massa até 400 °C. 91

Tabela V.7 Resultado dos testes de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno. 96

Tabela V.8 Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores. 97

Tabela V.9 Velocidades específicas para o modelo de pseudoprimeira ordem (230 °C, 50 bar). 98

Tabela V.10 Velocidades específicas intrínsecas (230 °C, 50 bar). 99

Tabela V.11 Resultado de composição química. 101

Tabela V.12 Teor de sólido dos materiais e massas utilizadas no preparo dos catalisadores. 101

Tabela V.13 Composição química dos catalisadores. 102

Tabela V.14 Propriedades texturais. 103

Tabela V.15 Propriedades texturais estimadas. 105

Tabela V.16 Resultados de TPR. 108

Tabela V.17 Resultados de TPD de n-propilamina. 111

Tabela V.18 Resultado dos testes de avaliação catalítica. 113

Tabela V.19 Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem. 116

Tabela V.20 Velocidades específicas mássicas e intrínsecas para o modelo de pseudoprimeira ordem (230 °C, 50 bar). 117

Tabela V.21 Comparação da atividade dos catalisadores para a conversão da tetralina. 125

Tabela V.22 Energias de ativação aparentes e velocidades específicas para a hidroconversão da tetralina considerando-se cinética de pseudoprimeira ordem. 127

Tabela V.23 Conversão da tetralina: testes de inibição por tetra-hidroquinolina. 130

Tabela V.24 Inibição da tetra-hidroquinolina na hidroconversão de tetralina: Valores do fator de inibição e da velocidade específica em presença de nitrogenado. 132

Tabela V.25 Resultado dos testes de HDN de THQ. 132

NOMENCLATURA

1,4-THQ → 1,4-tetra-hidroquinolina

5,8-THQ → 5,8-tetra-hidroquinolina

ANP → Agência Nacional do Petróleo

AT → aromáticos totais

BF → bifenil

CHB → cicloexilbenzeno

DCH → dicicloexil

CONAMA → Conselho Nacional do Meio Ambiente

CT → craqueados totais

DBT → dibenzotiofeno

DDS → rota de dessulfurização direta

DEG → dietilenoglicol

DHQ → deca-hidroquinolina

DRX → difração de raios X

FCC → Craqueamento catalítico em leito fluidizado

HDA → hidrogenação de aromáticos

HDM → hidrodesmetalização

HDN → hidrodesnitrogenação

HDO→ hidrodesoxigenação

HDS → hidrodessulfurização

HDT → hidrotratamento

HID → rota de hidrogenação prévia

HO → hidrogenação de olefinas

HT → hidrogenados totais

L → leves

LCO → óleo leve de reciclo

LOI → Perda de massa por calcinação (*Loss on ignition*)

OPA→ 2-ortopropilanilina

OTT → oxotiotungstato

P → pressão

PB→ propilbenzeno

PCH→ propilcicloexano

PCHE → propilcicloexeno

PFR → Reator contínuo de fluxo empistonado (*plug flow reactor*)

PROCONVE → Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores

T → temperatura

TGA → análise termogravimétrica

TPR → redução à temperatura programada

ULSD → Óleo diesel com teor de enxofre muito baixo (*ultra low sulfur diesel)*

WHSV → velocidade espacial horária mássica (*weight hourly space velocity*)

X_i → conversão do componente i

I. Introdução

O óleo diesel é o combustível mais consumido no Brasil, sendo utilizado principalmente em veículos pesados no setor de transporte. Em 2016, foi o derivado de petróleo de maior consumo no país, correspondendo a 43,9% do consumo total de derivados. A Figura I.1 ilustra a contribuição do óleo diesel na matriz de consumo energético do país.

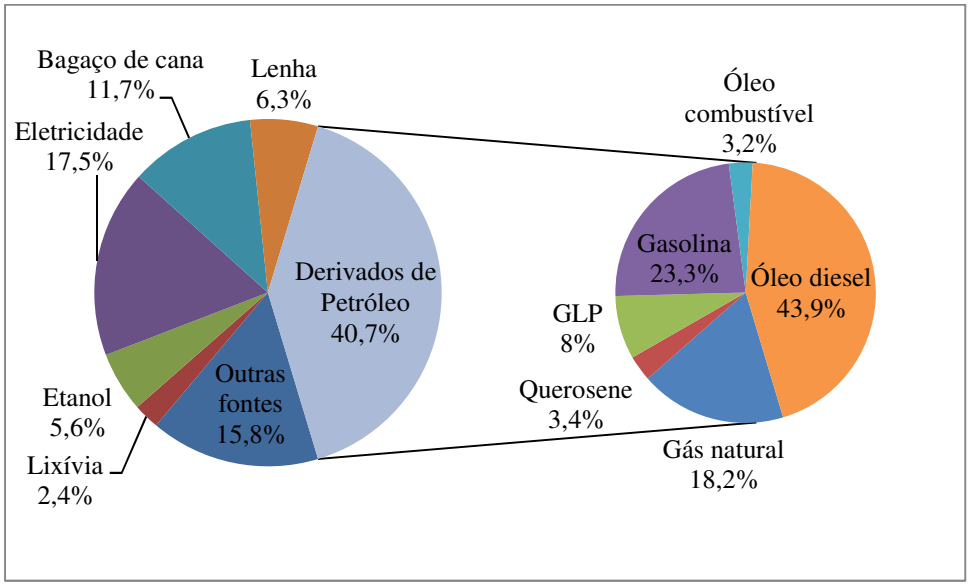


Figura I.1 Consumo final de energia por fonte (**Balanço Energético Nacional, 2017**).

O óleo diesel é composto por uma mistura de hidrocarbonetos com faixa de destilação entre 250 °C e 400 °C. Além de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos, estão presentes também alguns contaminantes como compostos sulfurados e nitrogenados.

A poluição do ar nas grandes cidades pode ser atribuída, entre outros fatores, à queima de combustíveis gerando a emissão de substâncias nocivas à saúde do ser humano e ao meio ambiente como NO_x, SO_x e material particulado. A diminuição dessas emissões veiculares é alcançada pela evolução da tecnologia de motores, pela instalação de sistemas de abatimento de emissões (catalisadores automotivos) e, principalmente, pela redução do teor de contaminantes nos combustíveis (compostos sulfurados, nitrogenados, aromáticos).

As especificações do óleo diesel evoluíram ao longo dos anos para atender às novas legislações ambientais visando à redução dessas emissões e também visando à melhoria da qualidade e do desempenho do combustível. Além disso, a redução do teor de contaminantes nos combustíveis, em particular dos compostos sulfurados, é fundamental para a adoção de sistemas de abatimento de emissões, uma vez que os catalisadores automotivos, em geral contendo metais nobres, são muito sensíveis a estes contaminantes. No Brasil, o CONAMA implantou o PROCONVE em 1986 visando reduzir o nível de emissões veiculares. O programa foi dividido em fases, cada uma contemplando metas de redução e prazos definidos. Atualmente, para veículos pesados, o PROCONVE está na fase P7 e, visando atender a este programa, a ANP publicou a Resolução n° 50 que discorre sobre a especificação do óleo diesel. Na Tabela I.1 estão apresentadas algumas especificações do óleo diesel comercializado em regiões metropolitanas, doravante denominado óleo diesel S-10.

Tabela I.1 Especificações do óleo diesel S-10 (Agência Nacional do Petróleo, Resolução ANP n° 50, 2013).

Teor de enxofre total, máx.	10 mg kg^{-1}
Massa específica a 20 °C	815,0 a 850,0 kg m^{-3}
Destilação 95% vol., recuperados, máx.	370 °C
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	11 % massa
Número de cetano, mín.	48

Para atender à especificação, o óleo diesel é submetido ao processo de hidrotratamento, no qual diferentes compostos são convertidos através de reação com hidrogênio a altas temperaturas e pressões na presença de catalisadores. As principais reações que ocorrem no hidrotratamento são a hidrogenação de olefinas, a hidrodessulfurização (HDS) para conversão de compostos sulfurados, a hidrodesnitrogenação (HDN) para a conversão de compostos nitrogenados, e a hidrodesaromatização (HDA) para remoção de aromáticos. Essas reações ocorrem simultaneamente durante o processo e competem pelos sítios catalíticos. No caso das reações de HDS e HDN, são formados hidrocarbonetos juntamente com H_2S e NH_3, respectivamente.

Sabe-se que nas condições típicas de hidrotratamento as reações de hidrogenação de aromáticos ocorrem em menor extensão quando comparadas às reações de HDS e HDN. As reações de HDA são reversíveis na faixa de temperaturas típica das reações de hidrotratamento. Elevados teores de compostos (poli)aromáticos no óleo diesel contribuem para aumento de emissão de materiais particulados e para a redução da qualidade do combustível, pois diminuem o número de cetano, parâmetro relacionado à eficiência de queima do óleo diesel. Por outro lado, a presença de compostos nitrogenados e aromáticos inibe a reação de HDS, principalmente quando se faz necessário atingir teores muito baixos de enxofre.

As especificações cada vez mais restritivas do combustível aumentam a severidade dos processos de hidrotratamento e acarretam maiores custos. Para aumentar o volume de produto, além das correntes de destilação direta, é importante para a refinaria incorporar ao *pool* do óleo diesel correntes de menor valor agregado como os gasóleos provenientes do coqueamento retardado e do craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), como por exemplo, o óleo leve de reciclo (LCO). Para hidrotratar essas correntes e especificar o produto, é necessário severizar o processo, operando as unidades em condições de pressão e temperatura mais elevadas e, consequentemente, aumentando o consumo de hidrogênio.

A troca de equipamentos e eventuais aumentos de capacidade das unidades são muito onerosos. Portanto, a forma mais promissora de aumentar a eficiência e a rentabilidade do hidrotratamento é o desenvolvimento de catalisadores mais ativos.

Os catalisadores convencionais empregados no HDT são compostos por sulfetos de metais de transição do grupo 6 (molibdênio, tungstênio), promovidos por metais do grupo 9 e 10 (cobalto, níquel) e suportados em um óxido refratário (alumina, sílica-alumina, alumina-zeólita).

Na busca por catalisadores mais ativos foram desenvolvidos os catalisadores mássicos, onde a fase ativa não está suportada e os óxidos metálicos correspondem a no mínimo 60 % de sua massa. Devido ao seu elevado teor de metais, eles são mais ativos do que os catalisadores suportados. Podem ser empregados suportes e materiais ligantes na sua formulação, porém as partículas metálicas não estarão necessariamente dispersas sobre o suporte, sendo este empregado para a obtenção de extrudados com características mecânicas adequadas. Estes catalisadores têm se destacado pela maior atividade de hidrogenação e de HDN quando comparados com os catalisadores

convencionais e são indicados onde, além da produção de óleo diesel com teores muito baixos de enxofre, é necessária a saturação profunda de compostos aromáticos para aumento do número de cetano e redução da faixa de densidade.

Apesar de mais ativos que os catalisadores convencionais, os catalisadores mássicos ainda são utilizados de forma limitada na indústria em função do custo mais elevado e de eventuais restrições de processo, tais como pressão e vazão de hidrogênio disponíveis. Além disso, a literatura aberta tem dedicado menos atenção a estes materiais, em parte pela maior dificuldade de preparo e de obtenção de propriedades físicas e químicas adequadas. Neste contexto, o estudo de catalisadores mássicos para reações de hidrotratamento é um tema atual, de interesse da indústria e com grande potencial de desenvolvimento face à contínua evolução das especificações do óleo diesel.

II. Revisão Bibliográfica

II.1 Hidrotratamento

O hidrotratamento (HDT) é um importante processo na indústria do refino, no qual ocorrem reações catalíticas em presença de hidrogênio. O processo tem como objetivo principal a remoção de heteroátomos indesejáveis e a hidrogenação de compostos insaturados presentes nas frações de petróleo. É importante ressaltar que o HDT não modifica significativamente a faixa de destilação das correntes submetidas ao processo, uma vez que não altera substancialmente a distribuição do tamanho de cadeia dos hidrocarbonetos (GRANGE e VANHAEREN, 1997; MATAR e HATCH, 2001; DO BRASIL *et al.*, 2011).

Os contaminantes mais comuns presentes em correntes de petróleo são heterocompostos contendo nitrogênio, enxofre, oxigênio, halogêneos e metais, que podem conferir às frações propriedades indesejáveis tais como corrosividade, acidez, odor desagradável, alterações de cor, além de colaborarem com a formação de compostos poluentes durante a combustão, causando problemas ambientais e para saúde (CHEREMISINOFF e ROSENFELD, 2009; JARULLAH *et al.*, 2011). Além disso, no caso do óleo diesel, a presença de compostos (poli)aromáticos é indesejável pois estes contribuem para redução do número de cetano e aumentam a emissão de material particulado durante a combustão.

Na Tabela II.1 estão apresentados contaminantes típicos encontrados em frações de petróleo. Os teores totais de enxofre, nitrogênio e oxigênio presentes em cargas de unidades de HDT são função do petróleo refinado e dos processos de refino associados às correntes componentes destas cargas (destilação direta, FCC e coqueamento retardado). Em geral, os teores mássicos de S total se encontram entre 0,1 e 2% e de N total entre 0,05 e 0,5%. Já os compostos oxigenados se encontram em baixa concentração nas correntes de petróleo, podendo ser formados durante a estocagem de correntes em contato com ar.

Tabela II.1 Principais estruturas de contaminantes sulfurados, nitrogenados e oxigenados presentes em frações de petróleo (adaptado de Topsøe *et al.*, 1996).

Tióis (mercaptanas), sulfetos e dissulfetos	R-SH R-S-R' R-S-S-R'
Tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos	
Pirróis, indóis e carbazóis	
Piridina, quinolina e acridinas	
Furano, ácidos carboxílicos e fenóis	COOH OH

As principais reações no processo de hidrotratamento ocorrem simultaneamente e podem ser classificadas como: hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodesoxigenação (HDO) e hidrodesmetalização (HDM). As reações de HDS, HDN e HDO removem, respectivamente, enxofre, nitrogênio e oxigênio formando como subprodutos em fase gasosa H_2S, NH_3 e H_2O. Nas reações de HO e HDA ocorrem a saturação de olefinas e a hidrogenação de compostos aromáticos, respectivamente. Por fim, nas reações de HDM, os metais são convertidos aos respectivos sulfetos e ficam retidos no catalisador, bloqueando poros ou envenenando sítios ativos, consequentemente reduzindo a atividade do catalisador progressivamente (GRANGE e VANHAEREN, 1997; CHEREMISINOFF e ROSENFELD, 2009; DO BRASIL *et al.*, 2011).

Além de ser imprescindível para atender às especificações do produto, o processo de HDT é de extrema importância no parque de refino para auxiliar os demais processos da refinaria. É necessário remover compostos sulfurados antes da reforma catalítica, pois esses compostos envenenam o catalisador, que é à base de platina e possui um custo elevado. Compostos nitrogenados podem envenenar catalisadores ácidos empregados na reforma catalítica e no craqueamento catalítico. Por sua vez, os hidrocarbonetos poliaromáticos podem causar deposição de coque em excesso nos

catalisadores de craqueamento (SHUMAN e SHALIT, 1970; CHEREMISINOFF e ROSENFELD, 2009).

A Figura II.1 apresenta um esquema simplificado de refinaria, que destaca a importância do HDT nos processos de refino.

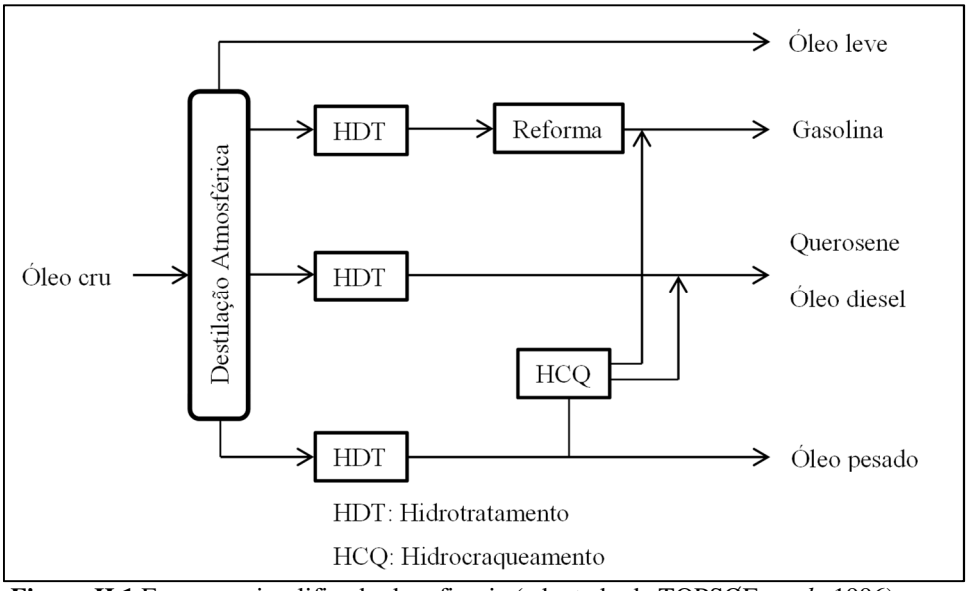


Figura II.1 Esquema simplificado de refinaria (adaptado de TOPSØE *et al.*, 1996).

Industrialmente há diferentes configurações possíveis para as unidades de HDT, mas de uma forma geral é possível dividir a unidade em seções que serão apresentadas a seguir (DO BRASIL *et al.*, 2011).

- Seção de carga: Composta por vasos de carga, filtros e bombas, é a seção a partir da qual a carga é bombeada para as demais seções da unidade.
- Seção de pré-aquecimento: Seção na qual há a mistura entre a carga e o gás rico em hidrogênio. A mistura passa por uma bateria de trocadores de calor, na qual se aproveita o calor do produto da reação para elevar a temperatura da mistura. Geralmente é necessário utilizar um forno para fornecer uma quantidade adicional de energia para que a mistura atinja a temperatura de reação.
- Seção de reação: Seção composta por reator(es) adiabático(s), na qual a mistura reacional entra em contato com o leito catalítico e ocorrem as reações de HDT. Pode haver mais de um tipo de catalisador no reator, distribuídos em leitos distintos. Ocasionalmente, há necessidade de

resfriamentos intermediários ao longo do reator para evitar a elevação excessiva de temperatura, uma vez que as reações de HDT são exotérmicas e o reator é adiabático. O resfriamento é usualmente feito através de injeção de gás de reciclo frio.

- Seção de separação: Promove a separação dos produtos líquidos e gasosos do processo. Constituída por um separador trifásico (água, óleo e gás) ou por uma sequência de separadores de alta e baixa pressão.
- Seção de estabilização do produto: Composta por uma torre de retificação, que promoverá a remoção de H_2, H_2S e hidrocarbonetos leves dissolvidos no produto líquido.
- Seção de gás: Responsável por prover o escoamento do gás no processo. Constituída por compressores, um para o gás de reciclo e outro para o gás de reposição. Se a concentração de H_2S no gás de reciclo for muito elevada, pode ser necessário submeter o gás a uma torre de absorção com dietanolamina e, ocasionalmente, efetuar purgas.

A Figura II.2 apresenta um esquema simplificado de uma unidade de HDT.

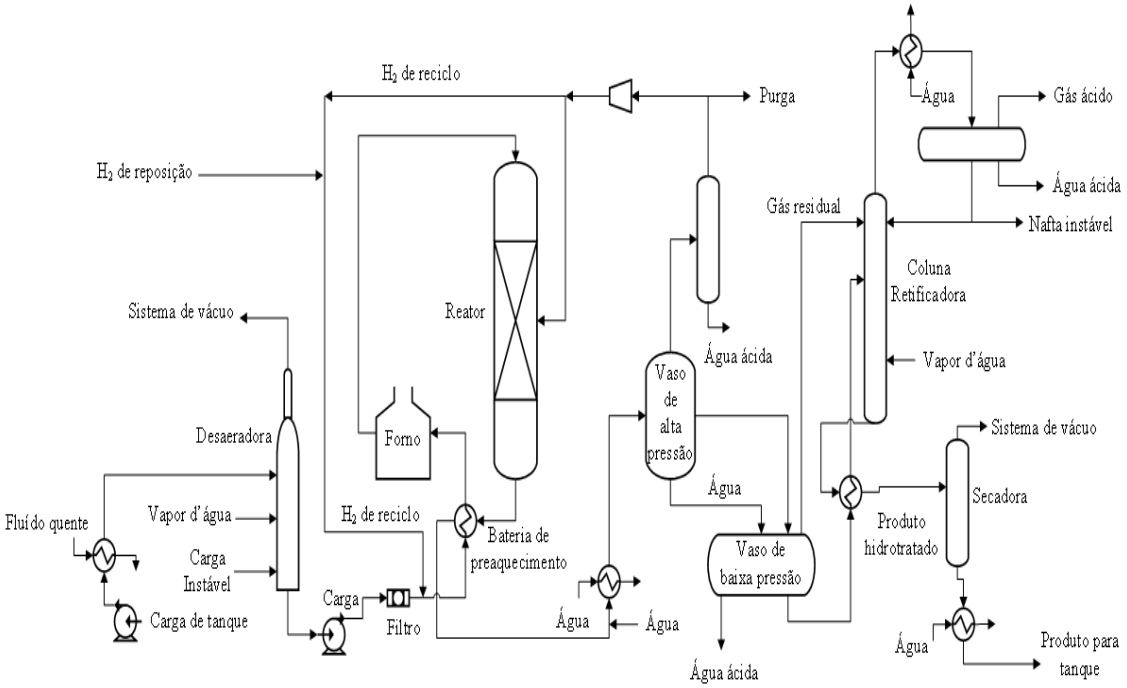


Figura II.2 Esquema simplificado de uma unidade de HDT (adaptado de DO BRASIL *et al.*, 2011).

II.2 Hidrodessulfurização

A hidrodessulfurização (HDS) é um processo bem estabelecido, utilizado na indústria de refino há mais de 60 anos (SHAFI e HUTCHINGS, 2000). O processo consiste na remoção de enxofre através da reação de compostos sulfurados com hidrogênio na presença de um catalisador, empregando altas pressões e temperaturas. A HDS é empregada para adequar os combustíveis às especificações e também para pré-tratar frações de petróleo (nafta, por exemplo), visando impedir o envenenamento de catalisadores de processos subsequentes (GIRGIS e GATES, 1991; STANISLAUS *et al.*, 2010).

As reações de HDS são essencialmente exotérmicas e irreversíveis nas condições empregadas industrialmente (GIRGIS e GATES, 1991), e formam como produto final hidrocarbonetos e H_2S. A Figura II.3 apresenta uma reação genérica de HDS.

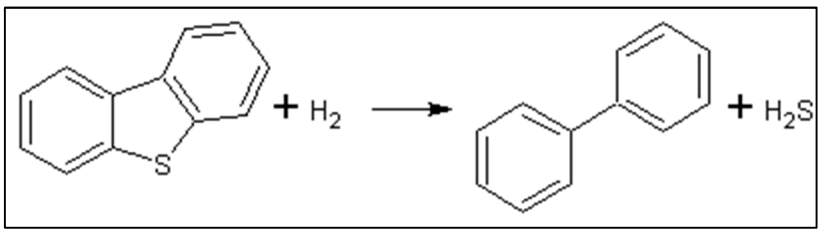


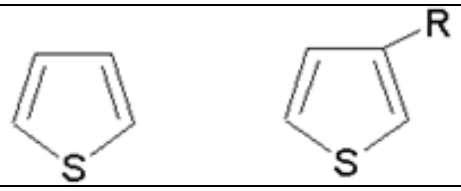
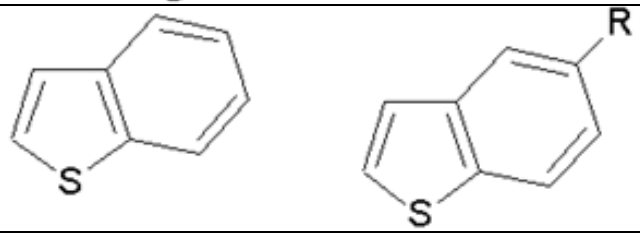
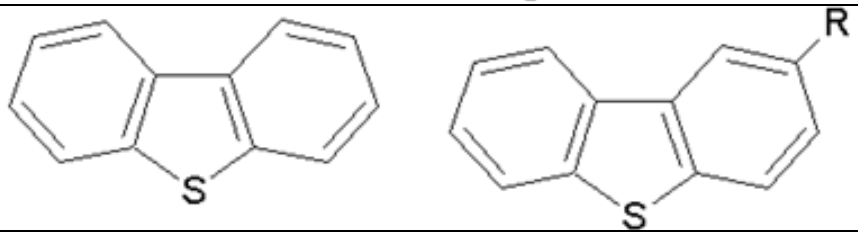
Figura II.3 Reação genérica de hidrodessulfurização.

O crescimento das restrições ambientais, fomentado pela preocupação com emissões de gases e material particulado, causou um aumento no interesse por desenvolvimento de processos eficientes na redução do teor de enxofre para concentrações menores que 15 mg kg^{-1} na gasolina e no óleo diesel. O processo empregado para a produção de óleo diesel com baixo teor de enxofre (ULSD - *ultra low sulfur diesel*) é conhecido como hidrodessulfurização profunda. No processo de HDS profunda é necessário utilizar catalisadores mais ativos e empregar condições mais severas de temperatura e pressão, uma vez que há necessidade de remoção de compostos sulfurados mais refratários ao processo (TOPSØE *et al.*, 2005; STANISLAUS *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011; AL-DAOUS e ALI, 2012).

As frações de petróleo podem conter diferentes tipos de compostos sulfurados como, por exemplo, tiofenos, sulfetos, dissulfetos, mercaptanas, benzotiofenos

substituídos (radicais alquila de um a sete átomos de carbono), benzotiofenos, dibenzotiofenos substituídos (radicais alquila de um a cinco átomos de carbono) e dibenzotiofenos (STANISLAUS *et al.*, 2010). Na Tabela II.2 estão apresentadas as principais estruturas desses compostos.

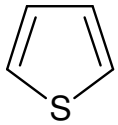
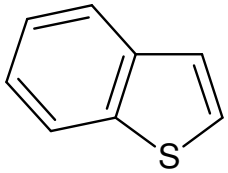
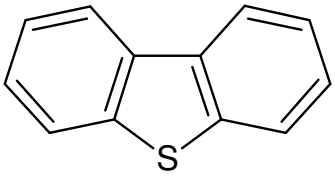
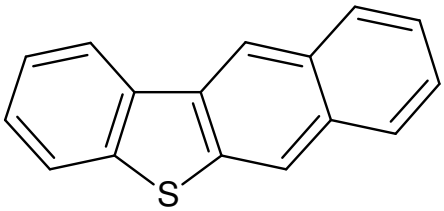
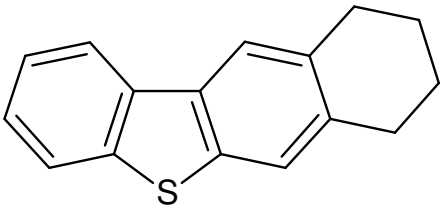
Tabela II.2 Principais compostos sulfurados presentes nas frações de petróleo.

Composto	Estrutura genérica
Mercaptanas	R—SH
Sulfetos	R—S–R
Dissulfetos	R—S–S–R
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	

Os compostos sulfurados mais refratários ao HDS são os dibenzotiofenos de maior massa molecular que contêm substituintes em posições adjacentes ao átomo de enxofre, como por exemplo, o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Os substituintes dificultam a adsorção do enxofre nos sítios ativos do catalisador, prejudicando então a reação de HDS. Devido a essa característica, os dibenzotiofenos são frequentemente utilizados como compostos modelo para a reação de HDS de frações na faixa do óleo diesel (GIRGIS e GATES, 1991; KABE *et al.*, 1993; GATES e TOPSØE, 1997; KNUDSEN *et al.*, 1999; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; TOPSØE *et al.*, 2005; STANISLAUS *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011).

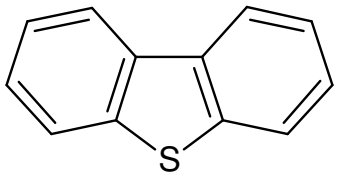
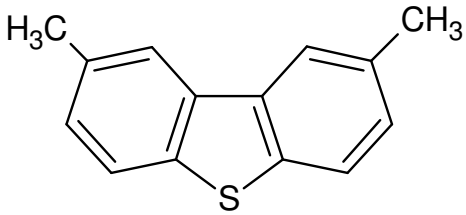
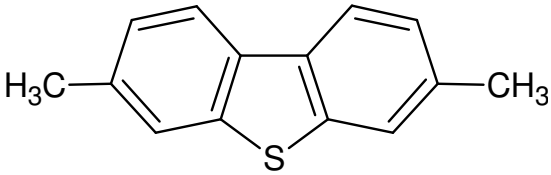
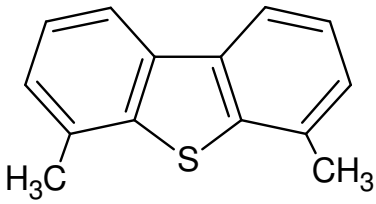
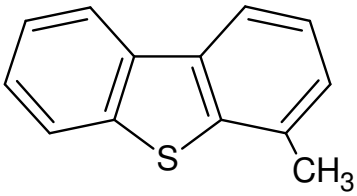
Uma análise comparativa das reatividades dos compostos sulfurados ao HDT é apresentada nas Tabelas II.3 e II.4. Na Tabela II.3 destaca-se a diminuição da velocidade específica de reação com o aumento de massa molecular do composto sulfurado. Na Tabela II.4 é possível observar o efeito dos substituintes na velocidade específica de reação.

Tabela II.3 Análise comparativa da reatividade de compostos sulfurados (adaptada de GIRGIS e GATES, 1991).

Reagente	Estrutura	Constante da reação de pseudoprimeira ordem (L g_{cat}^{-1} s^{-1})
Tiofeno		$1{,}38.10^{-3}$
Benzotiofeno		$8{,}11.10^{-4}$
Dibenzotiofeno		$6{,}11.10^{-5}$
Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno		$1{,}61.10^{-4}$
7,8,9,10-tetra-hidrobenzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno		$7{,}78.10^{-5}$

Condições de reação: reator batelada utilizando como carga modelo 0,25 % (mol/mol) do reagente diluído em n-hexadecano, 300 °C, 71 atm, catalisador $CoMo/Al_2O_3$.

Tabela II.4 Análise comparativa das reatividades de dibenzotiofenos substituídos (adaptada de GIRGIS E GATES, 1991).

Reagente	Estrutura	Constante da reação de pseudoprimeira ordem (L g_{cat}^{-1} s^{-1})
Dibenzotiofeno		$7{,}38.10^{-5}$
2,8-dimetildibenzotiofeno		$6{,}72.10^{-5}$
3,7-dimetildibenzotiofeno		$3{,}53.10^{-5}$
4,6-dimetildibenzotiofeno		$4{,}92.10^{-6}$
4-metildibenzotiofeno		$6{,}64.10^{-6}$
Condições de reação: reator contínuo utilizando n-hexadecano como solvente, 300 °C, 102 atm, catalisador $CoMo/Al_2O_3$.		

As reações de HDS podem ocorrer por duas rotas reacionais distintas: a dessulfurização direta e a hidrogenação prévia. Na rota DDS, conhecida também como rota de hidrogenólise, promove-se a quebra da ligação entre o carbono e o enxofre. Na rota HID promove-se primeiramente a hidrogenação de anéis para posterior dessulfurização (GIRGIS e GATES, 1991; GATES e TOPSØE, 1997; KNUDSEN *et al.*, 1999; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; STANISLAUS *et al.*, 2010).

Pela rota de HID do DBT obtém-se 1,2,3,4-tetra-hidrodibenzotiofeno e 1,2,3,4,10,11-hexa-hidro-dibenzotiofeno em equilibrio. As espécies formadas são muito instáveis e reagem rapidamente com o hidrogênio, quebrando a ligação entre o enxofre e o carbono. Hidrogenando novamente a molécula obtém-se o cicloexilbenzeno (CHB) e H_2S. Já na rota DDS, primeiramente rompe-se a ligação entre o carbono e o enxofre, formando bifenil (BF), que por sua vez pode ser hidrogenado formando CHB (GIRGIS e GATES, 1991; GATES e TOPSØE, 1997; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; STANISLAUS *et al.*, 2010; MEILLE *et al.*, 1997). Alguns autores relatam a reação de hidrogenação do CHB, que forma dicicloexil (DCH), como sendo a etapa mais lenta do esquema reacional (GIRGIS e GATES, 1991; EGOROVA, 2004; WANG e PRINS, 2009). A Figura II.4 ilustra o esquema reacional de HDS do DBT mencionado anteriormente.

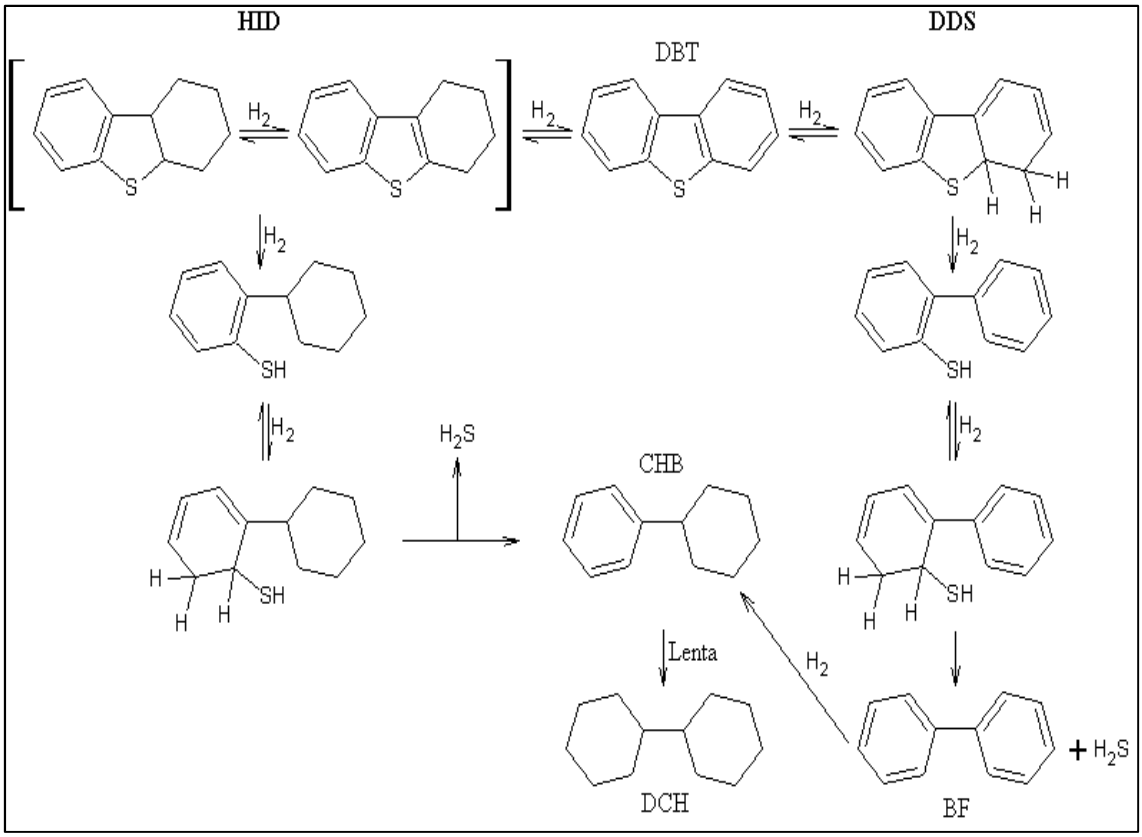


Figura II.4 Esquema reacional de HDS do DBT (adaptado de GATES e TOPSØE, 1997).

A forma com que a molécula sulfurada se adsorve no sítio catalítico determina qual rota reacional será preferencial. Em adsorções que ocorrem através do átomo de

enxofre, a rota preferencial é a DDS. Se a adsorção ocorrer através da ligação π do ciclo aromático adjacente ao ciclo contendo o átomo de enxofre, a rota preferencial é a HID (LANDAU, 1997; EGOROVA, 2004; GAO *et al.*, 2011). Está bem estabelecido na literatura que na HDS de DBT a rota preferencial é a DDS, uma vez que o átomo de enxofre pode se adsorver diretamente nos sítios catalíticos. Em contrapartida, para dibenzotiofenos substituídos, como o 4,6-DMDBT, a reação ocorre preferencialmente pela rota HID. Substituintes no anel aromático, principalmente em posições adjacentes ao átomo de enxofre, causam impedimento estérico, dificultando a adsorção do átomo de enxofre nos sítios catalíticos e, então, a adsorção ocorre através das ligações π. Portanto, além de diminuir a constante da taxa de reação, a presença de substituintes no anel aromático modifica a distribuição de produtos (KABE *et al.*, 1993; LANDAU, 1997; KNUDSEN *et al.*, 1999; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; GAO *et al.*, 2011).

A existência de dois tipos de sítios ativos em catalisadores à base de sulfetos de molibdênio é amplamente aceita na literatura. Acredita-se que os sítios de hidrogenólise são as vacâncias de enxofre nas bordas da estrutura do sulfeto de molibdênio (CUS). Por outro lado, existe ainda algum debate a respeito da natureza dos sítios de hidrogenação (GIRGIS e GATES, 1991; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; STANISLAUS *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011; LAURITSEN e BESENBACHER, 2015). Alguns autores sugerem que os sítios de hidrogenação também estariam localizados nas bordas dos cristalitos de sulfeto de molibdênio, porém com um grau de insaturação distinto dos sítios de hidrogenólise. Os efeitos da pressão e do teor de H_2S no meio reacional na atividade e seletividade para reações de hidrogenação e hidrogenólise são as principais variáveis para a interconversão entre estes dois tipos de sítios (STANISLAUS e COOPER, 1994). Topsøe *et al.* (1996) propuseram a existência de sítios com alta densidade eletrônica localizados no plano basal e próximos à borda do cristalito de sulfeto de Mo (sítios Brim) aos quais estaria associada maior atividade de hidrogenação, ao passo que os sítios de hidrogenólise estariam associados às vacâncias de S dos sítios de borda. Uma análise mais detalhada da estrutura da fase ativa dos catalisadores de hidrotratamento será apresentada posteriormente nesse trabalho.

II.3 Hidrodesnitrogenação

A hidrodesnitrogenação (HDN) consiste na remoção de nitrogênio de compostos presentes nas frações de petróleo através de reação com hidrogênio, gerando hidrocarbonetos e amônia. A Figura II.5 apresenta uma reação genérica de HDN.

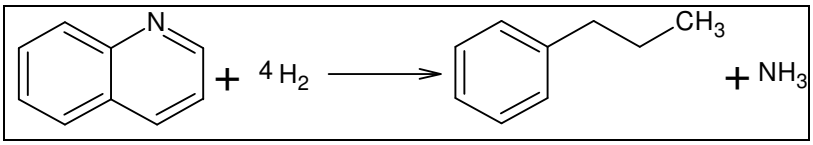


Figura II.5 Reação genérica de hidrodesnitrogenação.

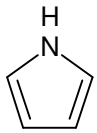
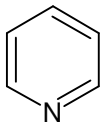
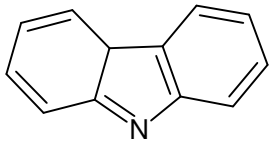
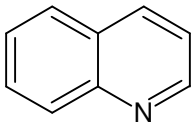
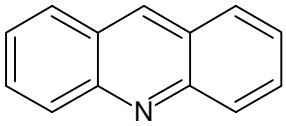
Para maximização da produção de óleo diesel, além das correntes de destilação direta do petróleo, são incorporadas correntes de menor valor agregado como gasóleos provenientes dos processos de craqueamento catalítico e coqueamento retardado. Essas correntes possuem elevados teores de compostos nitrogenados que conferem instabilidade ao combustível (formação de depósitos e degradação de cor); portanto, o processo de HDN é necessário para atender às especificações do combustível (GIRGIS e GATES, 1991; CASTELLANOS, 2002). Além disso, a remoção de compostos nitrogenados é importante para melhorar o desempenho de outras reações de HDT, uma vez que atuam como inibidores, e proteger catalisadores sensíveis a esses compostos em outros processos de refino. Há um certo consenso na literatura que, para a produção de óleo diesel com teores muito baixos de enxofre, a conversão de compostos nitrogenados deve ser praticamente completa de forma a minimizar a inibição destes sobre a reação dos compostos mais refratários de enxofre (SHAW, 1988; GIRGIS e GATES, 1991; STANISLAUS *et al.*, 2010).

A natureza dos compostos nitrogenados presentes nas correntes da refinaria depende de fatores como origem da carga e fração de destilação. Nos destilados médios, os compostos nitrogenados são, em maioria, heterocíclicos com 5 ou 6 átomos por anel. Os compostos não heterocíclicos, como anilina e aminas alifáticas, não estão presentes em quantidades significativas e apresentam pequena dificuldade para o processo de HDN, reagindo rapidamente (GIRGIS e GATES, 1991; LAREDO *et al.*, 2013).

Os compostos heterocíclicos com anéis de cinco átomos, como o carbazol e indol, são classificados como neutros. Em contrapartida, os compostos heterocíclicos

com anéis de 6 átomos apresentam um par de elétrons livres no átomo de nitrogênio da molécula e, por isso, são classificados como básicos. Essas moléculas possuem maior interação com os sítios ativos do catalisador e são, em geral, responsáveis por maiores efeitos de inibição em reações de HDS (GIRGIS e GATES, 1991; ADAM *et al.*, 2009; KUN e FLORA, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010). Na Tabela II.5 são apresentados alguns compostos nitrogenados típicos presentes em frações de petróleo.

Tabela II.5 Principais estruturas de compostos nitrogenados presentes nas frações de petróleo.

Composto	Estrutura
Aminas	$R-NH_2$
Pirrol	
Piridina	
Carbazol	
Quinolina	
Acridina	

O carbazol é um dos compostos mais utilizados no estudo de reações de HDN, pois é o composto mais refratário ao processo e apresenta forte efeito de inibição. Embora possua maior reatividade, a quinolina também é bastante utilizada em estudos, pois apresenta maior efeito de inibição, uma vez que é um composto básico e sua adsorção nos sítios do catalisador é mais forte. Ademais, o mecanismo de reação de HDN da quinolina contém a maioria das reações presentes no processo industrial, dessa forma esse composto é bastante representativo para a classe de nitrogenados (PEROT, 1991; JIAN e PRINS, 1998; LAREDO *et al.*, 2001; ZEUTHEN *et al.*, 2001; CASTELLANOS, 2002; KUN e FLORA, 2010).

No processo de HDN ocorrem essencialmente dois tipos de reações: hidrogenação dos anéis aromáticos (reversível) e hidrogenólise da ligação C-N (irreversível). Foi constatado que a hidrogenólise da ligação C-N é favorecida pela presença de um carbono saturado em posição β e, por isso, acredita-se que a remoção de nitrogênio requer tanto a hidrogenação do heteroanel como do ciclo aromático adjacente ao átomo de nitrogênio (GIRGIS e GATES, 1991; PEROT, 1991; CASTELLANOS, 2002).

A HDN da quinolina se inicia com a hidrogenação de um dos anéis aromáticos, formando 1,4-tetra-hidroquinolina (1,4-THQ) e 5,8-tetra-hidroquinolina (5,8-THQ). Posteriormente, ocorre a hidrogenação do outro anel aromático, com a formação de deca-hidroquinolina (DHQ). Pode ocorrer também a abertura de anel na 1,4-THQ formando 2-ortopropilanilina (OPA). Por fim ocorre a remoção do nitrogênio, levando à formação de propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH). A Figura II.6 apresenta o esquema reacional para a HDN da quinolina.

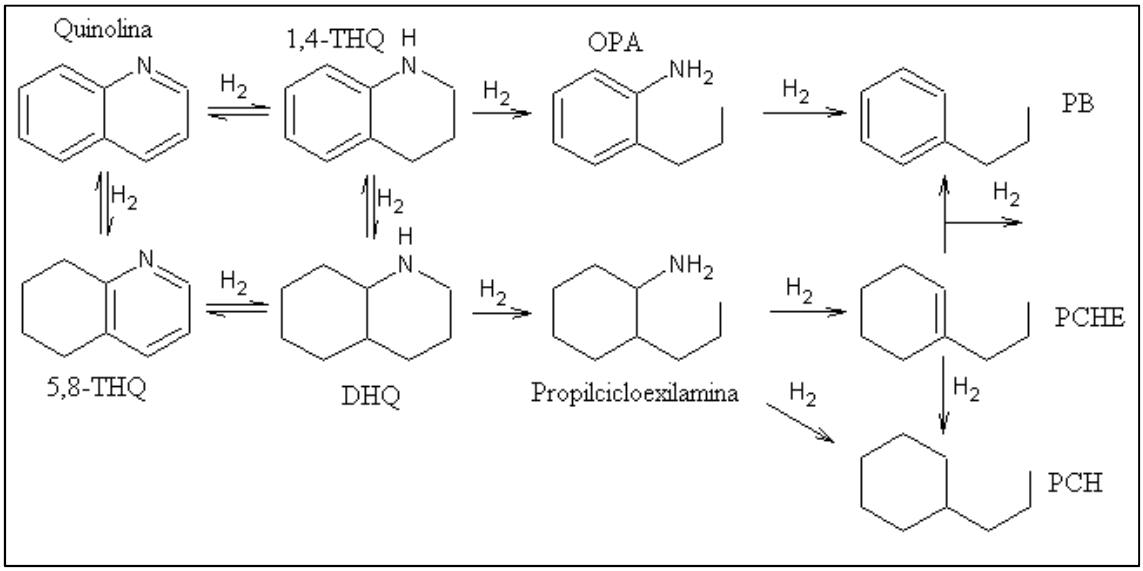


Figura II.6 Esquema reacional de HDN da quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998).

II.4 Hidrogenação de aromáticos

A hidrogenação de aromáticos (HDA) é uma das reações que ocorrem no processo de HDT, na qual se promove a saturação dos anéis aromáticos. A Figura II.7 apresenta uma reação genérica de HDA.

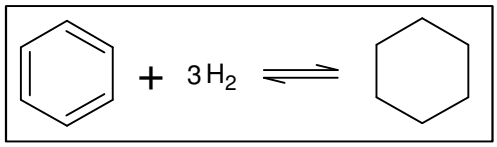


Figura II.7 Reação genérica de hidrogenação de aromáticos.

Elevados teores de aromáticos no óleo diesel contribuem para a diminuição da qualidade do combustível. Nesse âmbito, a hidrogenação de aromáticos é importante para promover melhoria da qualidade de ignição (aumento do número de cetano) e diminuição de emissão de particulados. Cabe ressaltar que a melhoria do número de cetano através da HDA é limitada, uma vez que compostos naftênicos também possuem baixos números de cetano de forma que, além da saturação, deve-se buscar a abertura dos anéis naftênicos de forma a se obter parafinas lineares e ramificadas (STANISLAUS e COOPER, 1994; MCVICKER, 2002; FERRAZ, 2007). A Figura II.8 ilustra a evolução do número de cetano com a hidrogenação e a abertura de anéis.

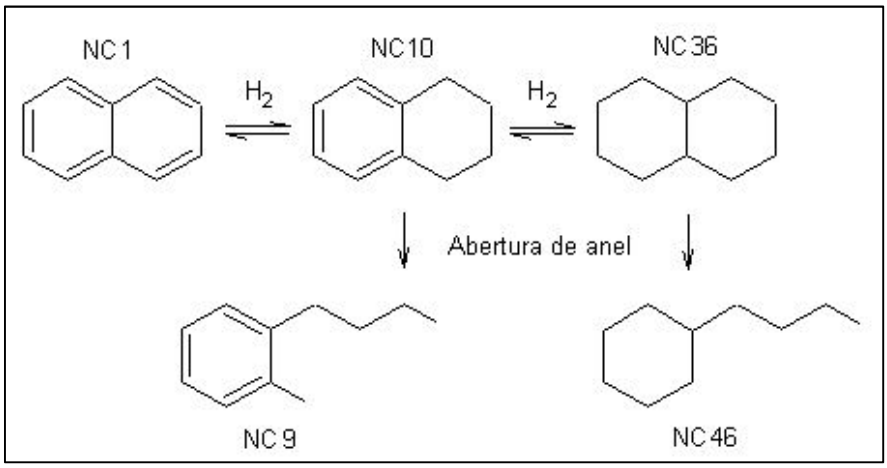
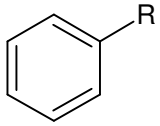
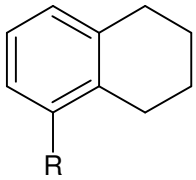
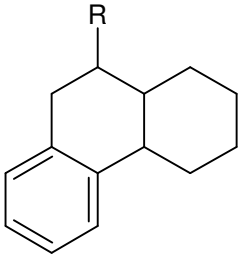
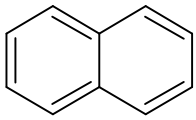
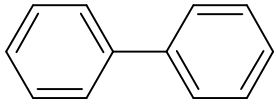
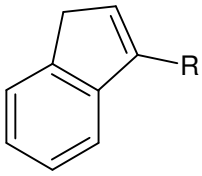
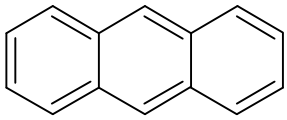
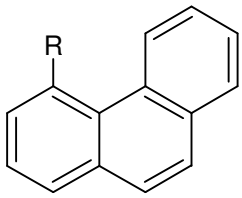
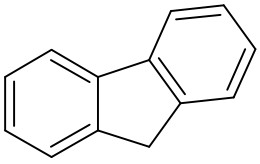


Figura II.8 Evolução do número de cetano (NC) na hidrogenação do naftaleno (adaptado de SANTANA *et al.*, 2006).

Os compostos aromáticos encontrados no petróleo e nos destilados médios podem ser classificados de acordo com o número de anéis em 4 grupos: monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos e poliaromáticos (compostos com 4 ou mais anéis condensados). Na Tabela II.6 estão apresentados compostos aromáticos típicos presentes em frações de petróleo.

Tabela II.6 Principais estruturas de compostos aromáticos presentes nas frações de petróleo (adaptado de STANISLAUS e COOPER, 1994).

Composto	Estrutura
Monoaromáticos	
Alquilbenzenos	
Benzocicloparafinas	
Benzodicicloparafinas	
Diaromáticos	
Naftaleno	
Bifenil	
Indenos	
Triaromáticos	
Antraceno	
Fenantrenos	
Fluoreno	

A quantidade e os tipos de compostos de compostos presentes nos destilados médios variam de acordo com a origem da carga. Sabe-se que compostos poliaromáticos são predominantes em frações pesadas, enquanto diaromáticos constituem a fração majoritária do conteúdo de aromáticos de gasóleos. Em frações hidrotratadas, predomina a presença de compostos monoaromáticos (STANISLAUS e COOPER, 1994).

Aspectos Termodinâmicos

As reações de hidrogenação de aromáticos são exotérmicas, com calores de reação tipicamente na faixa de 63-71 kJ mol^{-1} de hidrogênio consumido, e reversíveis na faixa de temperaturas e pressões típicas de reações de HDT (GIRGIS e GATES, 1991; STANISLAUS e COOPER, 1994). Considerando a reação a seguir:

$$A + nH_2 \leftrightharpoons AH \qquad \text{(II.1)}$$

onde A é o composto aromático e AH o produto naftênico. Admitindo-se que os coeficientes de atividade e fugacidade de A e AH são iguais, considerando que o coeficiente de atividade do hidrogênio e a razão entre a fugacidade e a pressão total são iguais a 1, a concentração de equilíbrio dos compostos aromáticos pode ser obtida por (STANISLAUS e COOPER, 1994):

$$\frac{Y_A}{Y_A+Y_{AH}} = \frac{1}{1+K_A.(P_{H_2})^n} \qquad \text{(II.2)}$$

onde Y_A e Y_{AH} são as frações molares de A e AH, respectivamente, K_A é a constante de equilíbrio e P_{H2} é a pressão parcial de hidrogênio. Nota-se que altas pressões favorecem baixas concentrações de equilíbrio, sobretudo se o número de mols de hidrogênio necessário para saturação for elevado. A constante de equilíbrio diminui com o aumento de temperatura e, portanto, a concentração de aromáticos aumenta (STANISLAUS e COOPER, 1994).

Para hidrocarbonetos contendo mais de um anel aromático, a constante de equilíbrio é, geralmente, maior para hidrogenação do primeiro anel. Todavia, como a saturação do último anel aromático envolve mais mols de hidrogênio, usualmente a hidrogenação do primeiro anel é menos termodinamicamente favorecida do que a hidrogenação do último anel (STANISLAUS e COOPER, 1994).

As constantes de equilíbrio apresentam variações consideráveis nas classes de compostos aromáticos. Na hidrogenação da série homóloga do benzeno, a constante de equilíbrio diminui com o aumento do número de cadeias laterais e com o número de átomos de carbono em cada cadeia. O mesmo comportamento é observado para a série homóloga do naftaleno. Acredita-se que essa diminuição seja provocada pelo efeito indutivo causado por essas cadeias laterais (WILSON *et al.*, 1985; GIRGIS e GATES, 1991; STANISLAUS e COOPER, 1994).

Dados termodinâmicos sobre hidrogenação de aromáticos em correntes derivadas de petróleo são escassos, principalmente no âmbito de hidrogenação de poliaromáticos. Por outro lado, há muitos estudos e dados experimentais disponíveis para mono e diaromáticos (GIRGIS e GATES, 1991).

Hidrogenação e hidrogenólise de tetralina

A tetralina é um composto modelo representativo dos compostos monoaromáticos existentes no óleo diesel e tem sido extensivamente utilizada em estudos de hidrogenação com catalisadores sulfetados e de metais nobres, como platina e paládio, obtendo-se, essencialmente, cis e trans-decalinas como produtos de hidrogenação. Segundo Lai e Song (1996), o isômero trans-decalina é termodinamicamente favorecido na faixa de temperatura entre 250 a 350 °C. No entanto, alguns autores relatam maior formação do isômero cis-decalina, uma vez que a formação desse composto é favorecida pela cinética da reação. A relação entre os isômeros cis e trans é importante nas reações subsequentes de abertura de anel, pois o isômero cis é mais reativo para abertura de anel naftênico (LAI e SONG, 1996; AUGUSTO *et al.*, 2001; FERRAZ, 2007).

Carríon *et al.* (2006) estudaram a hidrogenação e hidrogenólise de tetralina sobre catalisadores PtMo suportados em sílica dopada com zircônia. Obtiveram-se elevadas conversões de tetralina, próximas a 100 %, com alta seletividade aos produtos de hidrogenação. Os autores observaram que a acidez do suporte contribuiu para a formação de produtos de isomerização e craqueamento. Identificou-se mais de 70 compostos no produto, que foram agrupados em 4 grupos: produtos voláteis (C_1-C_6), produtos de hidrogenação (cis e trans-decalinas), produtos de craqueamento e

isomerização (alquil-benzenos, o-xileno, polialquilolefinas, decadieno) e naftaleno. A Figura II.9 apresenta o esquema reacional proposto pelos autores.

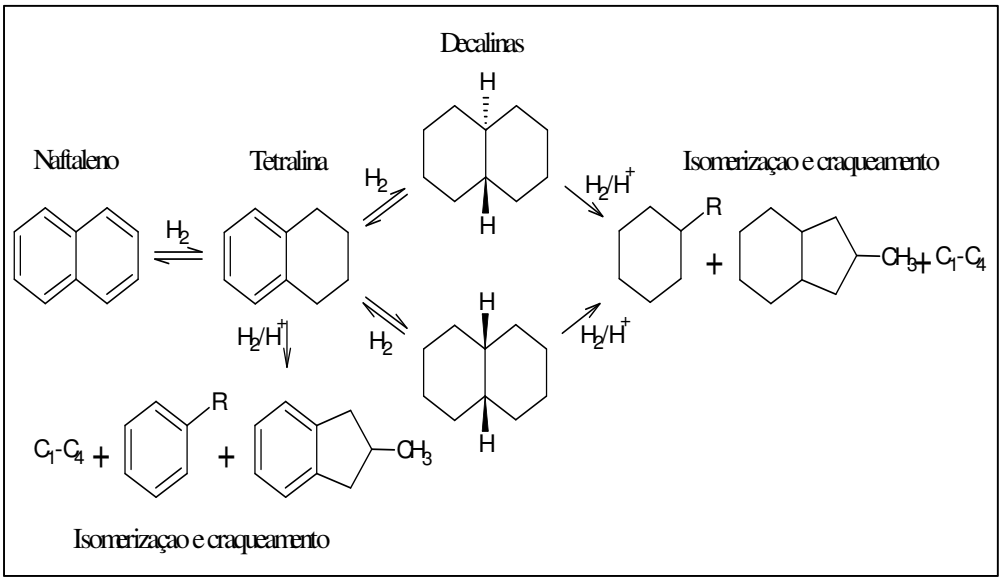


Figura II.9 Esquema reacional de hidroconversão da tetralina sobre catalisadores PtMo (adaptado de Carríon *et al.*, 2006).

Arribas *et al.* (2004) investigaram a hidroconversão de tetralina sobre catalisadores bifuncionais Pt/USY. Na rota proposta pelos autores, primeiramente a tetralina é hidrogenada a cis e trans-decalinas que, posteriormente, são isomerizadas a metil-perhidroindanos e dimetil-octahidropentalenos (com contração de anel para 5 átomos de carbono). Segundo os autores, essa etapa de contração de anel da decalina é crucial para obtenção de produtos de abertura de anel, com elevado número de cetano. Acredita-se que a ativação de anéis naftênicos em um mecanismo bifuncional ocorre em duas etapas: primeiramente a desidrogenação do anel nos sítios metálicos seguida pela protonação nos sítios ácidos de Brönsted. Os autores observaram aumento da taxa de isomerização com a diminuição da distância entre os sítios metálicos e os sítios ácidos e com o aumento do teor de platina, o que indica que a etapa limitante é a desidrogenação no sítio metálico.

Corma *et al.* (2001) estudaram o craqueamento da tetralina utilizando zeólitas com diferentes estruturas (ZSM-5, USY, BETA, MCM-22 e MCM-41), sem a presença de uma fase hidrogenante. Os autores propuseram que a etapa inicial do mecanismo seria a protonação do anel aromático ou do anel naftênico. Também foi proposto que os

produtos de isomerização seriam obtidos por mecanismo de ciclopropano protonado e que os produtos de abertura de anel seriam obtidos através de mecanismos de cisão β e de craqueamento protolítico. Observou-se formação de pequenas quantidades de naftaleno e decalinas, mesmo em ausência de hidrogênio, o que foi atribuído a reações de transferência de hidrogênio. Os autores sugeriram que zeólitas com poros mais largos são mais seletivas para a formação de produtos de abertura de anel naftênico, minimizando a formação de produtos leves provenientes de craqueamento.

Sato *et al.* (1998) investigaram a conversão de tetralina sobre catalisadores NiW suportados em diferentes zeolitas (USY, HY e mordenita) e em alumina. Com base nos perfis de produtos foram propostas duas rotas: (i) hidrogenação a decalina seguida por isomerização e abertura de ciclo do metilperhidroindano e (ii) abertura direta do anel naftênico da tetralina. A rota (ii) foi subdividida em outras duas rotas, produzindo iso-butilbenzeno e butilbenzeno, respectivamente. A Figura II.10 apresenta o esquema reacional proposto para a conversão de tetralina. Os autores concluíram que para a abertura do anel naftênico são necessários sítios ácidos relativamente fortes como os da zeólita USY. O catalisador suportado em zeólita USY apresentou maior atividade que os demais, com elevado rendimento em produtos de abertura de ciclo. A elevada atividade de abertura de ciclo foi atribuída a habilidade de transferência de hidrogênio intermolecular da zeólita Y.

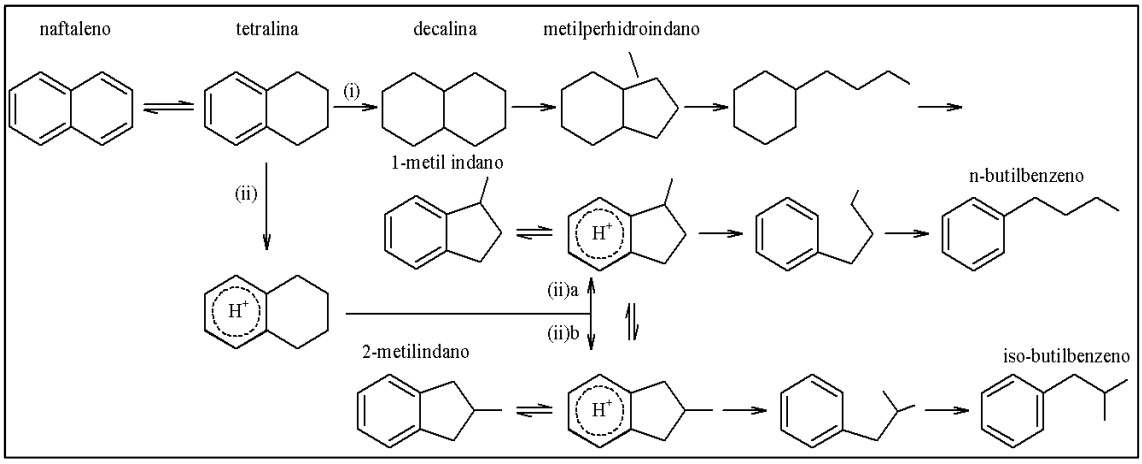


Figura II.10 Esquema reacional de hidroconversão da tetralina (adaptado de Sato *et al.*, 1998)

Ferraz *et al.* (2010, 2015) investigaram o efeito da acidez do suporte na hidroconversão da tetralina. Foram preparados catalisadores NiMo suportados em

alumina (Alu), sílica-alumina (SiAl) e alumina-zeólita Y (AluZ). A ordem de atividade observada para a conversão da tetralina foi a seguinte: NiMo/Alu < NiMo/SiAl < NiMo/AluZ. Observou-se que, com o aumento da acidez dos catalisadores, ocorre não somente um aumento do rendimento em produtos de isomerização e abertura de ciclo naftênico da tetralina, mas também aumento do rendimento de produtos hidrogenados. Utilizando o catalisador suportado em zeólita Y, observou-se maior formação de produtos de desalquilação e grande proporção de leves. De uma forma geral, o catalisador suportado em zeólita Y foi o que apresentou a maior atividade, apresentando também maiores rendimentos em aromáticos (metilindanos e aquilbenzenos), abertura de ciclo e hidrogenação. A formação de produtos de isomerização e quebra de ligações C-C está diretamente relacionada à presença de sítios ácidos no suporte. Estes mesmos sítios contribuem para o aumento da atividade de hidrogenação do ciclo aromático, seja por um efeito eletrônico dos sítios ácidos sobre as partículas de sulfetos metálicos ou pela protonação da molécula aromática tornando-a mais reativa à reação de hidrogenação.

Chadwick e Siewe (1996) investigaram o efeito da inibição de amônia e água na atividade de hidrogenação da tetralina em um catalisador NiMoP suportado em alumina. Os testes foram conduzidos em fase líquida em reator batelada, utilizando como carga uma solução com 2,5 % (m/m) de tetralina em n-hexadecano. Os autores observaram elevado efeito de inibição da amônia na hidrogenação da tetralina, com redução da ordem de 80 % na taxa de reação, e constataram que esse efeito é reversível, como mostrado na Tabela II.7.

Tabela II.7 Efeito de inibição da amônia na atividade de hidrogenação da tetralina (adaptado de Chadwick e Siewe, 1996)

Teste	% NH_3 em H_2	Taxa (min^{-1})	Inibição (%)
1	0	0,071	0
2	5	0,015	80
3	0	0,070	1

Beltramone *et al.* (2008) estudaram o efeito de inibição de diferentes compostos nitrogenados na hidrogenação de tetralina sobre um catalisador NiMo suportado em alumina. Os testes foram conduzidos em fase gasosa em reator tubular. Os autores observaram que o efeito de inibição cresce na seguinte ordem: quinolina < tetra-

hidroquinolina < indol < alquilanilina < amônia. O mesmo comportamento foi verificado para a constante de adsorção dos compostos nitrogenados. Os autores obtiveram uma boa correlação linear entre os valores de carga de Mulliken e as constantes de adsorção dos compostos nitrogenados e propuseram que uma maior carga negativa no átomo de nitrogênio em compostos saturados levaria a uma adsorção mais forte da molécula no sítio catalítico. Esse comportamento difere do que foi reportado no trabalho de Vopa e Satterfield (1988), no qual os autores observaram que os compostos nitrogenados orgânicos apresentam maior força de adsorção que a amônia.

Augusto *et al.* (2001) estudaram o efeito do envenenamento por quinolina na atividade e seletividade de catalisadores PtPd suportados em zeólita Y na hidrogenação de tetralina. Observou-se essencialmente a formação de cis e trans-decalinas (maior seletividade para o isômero cis), com pequenas quantidades de subprodutos alifáticos, atribuídos ao craqueamento do solvente. Constatou-se efeito de inibição da quinolina na formação desses subprodutos, comportamento esperado, uma vez que as reações de craqueamento ocorrem principalmente nos sítios ácidos da zeólita, que possuem forte interação com a quinolina. Também foi observada diminuição da seletividade para isômero cis-decalina com envenenamento. Os autores verificaram que os catalisadores bimetálicos possuem maior tolerância ao envenenamento que os monometálicos. Comportamento similar foi verificado por Yu *et al.* (2012) e atribuído à transferência de elétrons entre a platina e o paládio, resultando em uma adsorção mais fraca de venenos nos sítios metálicos.

Licea *et al.* (2017) estudaram o HDA de tetralina simultaneamente ao HDS do DBT em reator batelada utilizando catalisadores mássicos NiMoW. Observou-se forte efeito de inibição do DBT no HDA de tetralina. Uma constatação importante desse trabalho foi a ausência de efeito de sinergia entre o tungstênio e o molibdênio, ou seja, não houve aumento de atividade nos catalisadores trimetálicos em comparação com catalisadores bimetálicos NiMo ou NiW. Os autores observaram que o aumento da razão molar de tungstênio não alterou a seletividade entre as rotas DDS e HID do HDS do DBT, mas causou um aumento na seletividade para trans-decalina e na razão entre as atividades de HDA e HDS. Os autores sugerem que a adição de tungstênio melhora a atividade de hidrogenação dos sítios envolvidos na formação de trans-decalina. No estudo desenvolvido nessa dissertação não foram estudadas simultaneamente as reações

de HDA de tetralina e HDS de dibenzotiofeno, além disso o procedimento de síntese dos catalisadores difere quanto ao pH e os reagentes utilizados.

II.5 Catalisadores de hidrotratamento

Os catalisadores de hidrotratamento são, usualmente, constituídos por sulfetos de metais de transição do grupo 6 da tabela periódica, como o Mo e W, promovidos por sulfetos de metais dos grupos 9 e 10, como Co e Ni. Em geral, esses catalisadores são suportados em um óxido refratário, podendo conter aditivos como fósforo e boro. Os catalisadores são produzidos na forma de óxido, sendo necessária a realização de uma etapa de ativação, denominada como sulfetação, que visa à conversão dos óxidos a sulfetos metálicos (GRANGE e VANHAEREN, 1997; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; TOPSØE, 2007; STANISLAUS *et al.*, 2010; MAITY *et al.*, 2011).

É consenso na literatura que sulfetos mistos (NiMo, CoMo etc.) apresentam atividade catalítica mais elevada que os sulfetos individuais. Sabe-se que há diferenças de seletividade dos sulfetos mistos em relação às diversas reações envolvidas no processo de hidrotratamento. Catalisadores promovidos por cobalto são mais seletivos para as reações de dessulfurização direta, enquanto os promovidos por níquel possuem maior atividade de hidrogenação. Devido a sua maior capacidade hidrogenante, é usual que catalisadores NiMo sofram maiores efeitos de inibição por compostos nitrogenados (GRANGE e VANHAEREN, 1997; KNUDSEN *et al.*, 1999; CASTELLANOS, 2002; STANISLAUS *et al.*, 2010; MOHANTY, 2011; BUSCA, 2014). A seletividade dos catalisadores para as reações de HDT é apresentada a seguir:

- HDA: NiW > NiMo > CoMo > CoW;
- HDS: CoMo > NiMo > NiW > CoW;
- HDN: NiMo ≈ NiW > CoMo > CoW.

Alguns estudos na literatura avaliaram os efeitos de diferentes tipos de suportes na atividade de catalisadores de HDT (CASTELLANOS, 2002; FERRAZ *et al.*, 2010; 2015). É desejável que o suporte apresente boa resistência mecânica, estabilidade térmica, elevada área específica, distribuição de tamanhos de poros e interação com os precursores da fase ativa adequados. Industrialmente, os suportes mais empregados são a alumina, sílica alumina e alumina-zeólita Y. Dentre eles, o mais utilizado nos

catalisadores de HDT é a γ-alumina, pois apresenta boas caraterísticas texturais e mecânicas, além de baixo custo de produção (CHIANELLI e DAAGE, 1989; BREYSSE *et al.*, 2003; FERRAZ, 2007; BUSCA, 2014).

Estrutura da fase ativa

Diversos autores buscaram uma melhor compreensão sobre a natureza das fases ativas dos catalisadores de hidrotratamento. Muitos estudos investigaram o papel do promotor e os seus efeitos. Esse tópico tem sido amplamente estudado e, ao longo do tempo, alguns modelos foram propostos para representar a fase ativa. Esses modelos serão apresentados nessa seção, contudo, primeiramente, é necessário conhecer a estrutura do cristalito de sulfeto de molibdênio.

Os cristalitos de sulfeto de molibdênio (MoS_2) apresentam estrutura lamelar, cuja célula unitária consiste em um prisma triangular com seis átomos de enxofre ocupando os vértices e um átomo de molibdênio localizado no centro. As lamelas se sobrepõem, formando empilhamentos que podem apresentar dimensões entre 2 e 3 nm. A estrutura lamelar se mantém coesa através de forças de van der Waals que atuam entre as camadas de enxofre. Atribui-se a esta estrutura a alta atividade do catalisador (TOPSØE *et al.*, 1996; LAURITSEN *et al.*, 2004; LAURITSEN e BESENBACHER, 2015). A Figura II.11 apresenta a estrutura do MoS_2.

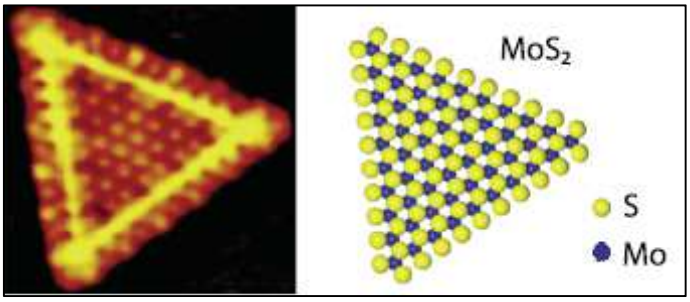


Figura II.11 Imagem do MoS_2 obtida através de microscopia eletrônica de tunelamento e modelo do cristalito do MoS_2 (adaptado de LAURITSEN e BESENBACHER, 2015).

<u>Modelo de monocamada</u>

Proposto por Lipsch e Schuit (1969), foi um dos primeiros modelos sugeridos para representar a estrutura da fase ativa dos catalisadores de HDT. Os autores

estudaram catalisadores CoMo suportados em alumina e concluíram que o molibdênio se encontrava disperso no suporte na forma de uma monocamada de MoO_3, ocupando apenas 20% da superfície. Os autores sugeriram também que essa monocamada permaneceria intacta após a sulfetação, enquanto o cobalto estaria na forma de aluminato de cobalto.

Modelo de pseudointercalamento

O modelo de pseudointercalamento foi proposto inicialmente por Voorhoeve e Stuiver (1971) que avaliaram o efeito da adição de níquel na atividade de hidrogenação de catalisadores contendo tungstênio. Posteriormente, o modelo foi confirmado por Farrangher e Cosse (1973) para catalisadores CoMo.

Nesse modelo foi proposto que os átomos do promotor (Ni ou Co) estariam entre as camadas dos sulfetos de molibdênio ou tungstênio. No entanto, se houver uma grande concentração do promotor, é possível observar uma segunda fase à base deste sulfeto, se separando daquela ligada ao Mo ou W. Essa evidência motivou o surgimento de outro modelo, o de sinergia de contato.

Modelo de sinergia de contato

Esse modelo foi proposto por Delmon *et al.* (1979), foram avaliadas misturas físicas de sulfetos mássicos de Mo(W) e Co(Ni). A sinergia de contato consiste no derramamento de átomos de hidrogênio (*spillover*) da fase Co_9S_8 para a fase MoS_2, modificando a natureza dos sítios ativos e aumentando a sua atividade intrínseca. O hidrogênio ativado não participa diretamente das reações de hidrogenólise ou hidrogenação, apenas cria ou modifica sítios ativos, reduzindo parcialmente o sulfeto de molibdênio. Podem ser formados dois tipos de sítios, um deles com um radical –SH acoplado (CUS Mo-SH) e o outro sem radical acoplado (CUS Mo), em ambos os sítios o átomo de molibdênio está triplamente insaturado. Acredita-se que os sítios CUS Mo sejam responsáveis pelas reações de hidrogenação, enquanto os sítios CUS Mo-SH sejam responsáveis pelas reações de hidrogenólise (DELMON, 1993a; 1993b).

Modelo de fase Co-Mo-S

O modelo de fase Co-Mo-S foi proposto por Topsøe em uma série de trabalhos e atualmente é o modelo mais aceito para representar a estrutura da fase ativa. Topsøe sugeriu a formação de uma nova fase sulfetada com a adição de cobalto ao sulfeto de molibdênio, que foi denominada fase Co-Mo-S, na qual os átomos do promotor estariam localizados nas bordas dos cristalitos de sulfeto de molibdênio. Acredita-se que essas fases possuem maior atividade catalítica (TOPSØE *et al.*, 1981; TOPSØE e CLAUSEN, 1986; TOPSØE *et al.*, 1998; VRINAT *et al.*, 2005; LAURITSEN *et al.*, 2007; TOPSØE, 2007).

A existência de dois tipos de estrutura para a fase ativa dos catalisadores é amplamente aceita na literatura. Essas estruturas são denominadas Tipo I e Tipo II, possuindo diferentes características, contudo com a mesma estrutura triangular truncada. Considera-se que a fase Tipo I possui forte interação com o suporte, formando ligações do tipo Mo-O-Al, o que levaria a uma alta dispersão das partículas de MoS_2. A fase Tipo I pode ser representada por uma estrutura de monocamada de sulfeto metálico e é considerada a fase de menor atividade. Por outro lado, a fase Tipo II possui menor dispersão das partículas de MoS_2 e interação mais fraca com o suporte, consistindo em estruturas com multicamadas. Essa fase é considerada como a de maior atividade catalítica (VAN VEEN *et al.*, 1993; EIJSBOUTS, 1997; LAURITSEN *et al.*, 2001; ZHOU *et al.*, 2009; MOHANTY, 2011).

Alguns autores estudaram a estrutura da fase ativa em catalisadores promovidos por níquel e também observaram a formação de dois tipos de estruturas, que foram denominadas Tipo A e Tipo B. O sítio Tipo A é similar ao sítio Tipo I encontrado para a fase Co-Mo-S, no entanto o Tipo B possui uma estrutura mais complexa, dodecagonal (LAURITSEN *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2009; MOHANTY, 2011). Na Figura II.12 estão apresentadas as estruturas das fases Co-Mo-S e Ni-Mo-S.

A existência de dois tipos de sítios e sua diferença de atividade motivou estudos acerca da formação dessas fases. Foram encontrados indícios de que a coordenação do promotor poderia influenciar no tipo de fase gerada. Acredita-se que a coordenação tetraédrica promove a formação de fases de maior interação com o suporte, levando a formação de fase Ni-Mo-S do Tipo A ou Co-Mo-S do Tipo I. Por outro lado, a coordenação octaédrica proveria menor interação com o suporte, gerando as fases ativas

do Tipo B e do Tipo II (MORGADO *et al.*, 2009; AL-DALAMA e STANISLAUS, 2011; BADOGA *et al.*, 2012).

Além da coordenação, foi observado que a temperatura de sulfetação também influencia na formação de fases. Verificou-se que o aumento da temperatura de sulfetação promove maior formação de fases Tipo I e Tipo A, em detrimento das fases menos ativas. O aumento de temperatura facilita o rompimento das ligações entre os metais e o suporte, diminuindo a interação da fase ativa com o suporte. Todavia, um aumento excessivo de temperatura durante o processo de sulfetação não é um método adequado para favorecer a formação de fases mais ativas, pois elevadas temperaturas podem causar sinterização do catalisador (EIJSBOUTS *et al.*, 1989; TOPSØE, 2007; VILLARREAL *et al.*, 2015).

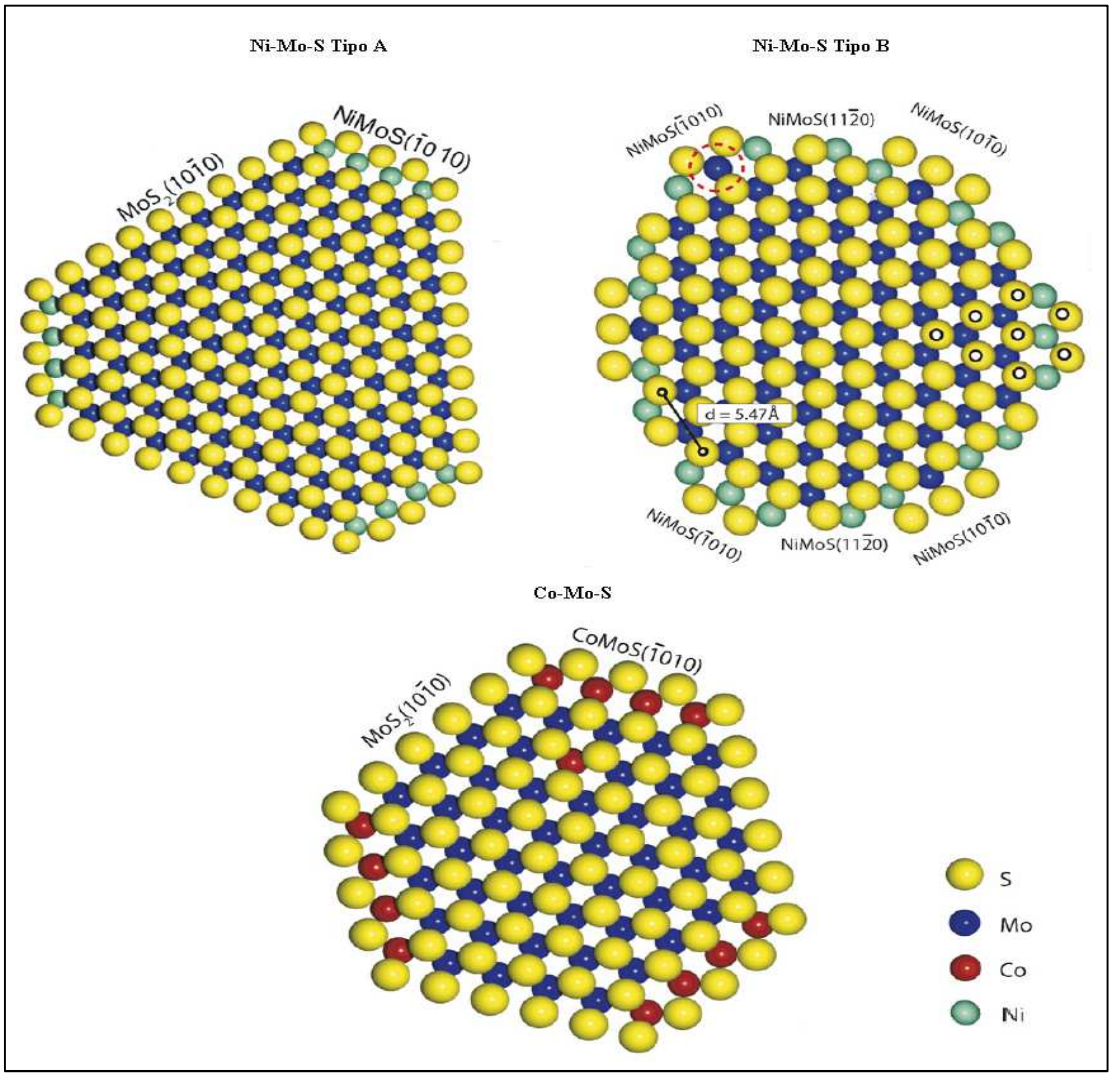


Figura II.12 Representação esquemática da estrutura da fase ativa (adaptado de LAURITSEN *et al.*, 2007).

II.6 Síntese de catalisadores mássicos

Os catalisadores convencionais empregados nos processos de HDT consistem em sulfetos de Mo/W suportados em γ-alumina e promovidos por Ni/Co. Recentemente, o desenvolvimento de catalisadores mássicos tem atraído a atenção de pesquisadores devido à sua elevada atividade. O Nebula®, catalisador mássico desenvolvido em parceria pela Albemarle e a ExxonMobil, apresenta atividade três vezes maior do que a dos catalisadores suportados e, até recentemente, era o único produto desta natureza disponível no mercado. Desde o início de sua comercialização, em 2001, grandes esforços em pesquisa vêm sendo realizados visando o desenvolvimento de catalisadores trimetálicos (EIJSBOUTS *et al.*, 2007; YI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2014).

Na literatura, há diversos métodos para o preparo de catalisadores mássicos incluindo decomposição de tiossais, reações em solução, coprecipitação, processos hidrotérmicos. No entanto, a aplicação industrial de alguns desses métodos é limitada pelos elevados custos (EIJSBOUTS *et al.*, 2007; AFANASIEV, 2008; YI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2014). A classificação das metodologias de preparo é subjetiva e, por isso, a mesma metodologia pode se enquadrar em mais de um grupo (AFANASIEV, 2008).

Decomposição de tiossais

A decomposição de tiossais é um método promissor para o preparo de sulfetos mássicos bi- e trimetálicos, sendo considerado um método simples e reprodutível. Através desse método, é possível obter sulfetos mássicos com estequiometria controlada. Sua principal vantagem reside no fato de evitar complexas transformações de óxidos em sulfetos que podem resultar em sulfetações incompletas e, consequentemente, em menor atividade catalítica (YI *et al.*, 2011; YI *et al.*, 2014; HUIRACHE-ACUÑA *et al.*, 2015). Uma desvantagem é que pode haver necessidade de utilização de reagentes caros e tóxicos como o sulfeto de amônio e o próprio H_2S (AFANASIEV, 2008).

Provavelmente, o primeiro preparo de MoS_2 por decomposição do precursor tiomolibdato de amônio ($(NH_4)_2MoS_4$) foi realizado por Berzelius em 1830. Tipicamente, o produto de decomposição do $(NH_4)_2MoS_4$ é constituído por empacotamentos de 4 a 7 lamelas de 5 a 8 nm de comprimento (AFANASIEV, 2008).

A decomposição do $(NH_4)_2MoS_4$ ocorre de acordo com as equações II.2 e II.3. É reportado na literatura que o intermediário trissulfeto permanece estável até temperaturas próximas de 400 °C, sendo necessário elevar a temperatura para sua decomposição a MoS_2 (AFANASIEV, 2008).

$$(NH_4)_2MoS_4 \rightarrow MoS_3 + 2\ NH_3 + H_2S \qquad \text{(II.2)}$$

$$MoS_3 \rightarrow MoS_2 + 1/8\ S_8 \qquad \text{(II.3)}$$

Afanasiev (2010) estudou a decomposição de tiomolibdato em diferentes temperaturas (400 °C a 700 °C) e diversas atmosferas de decomposição (H_2S puro a H_2 puro). Também avaliou o efeito da adição de promotores como o níquel e o cobalto. O $(NH_4)_2MoS_4$ foi preparado à temperatura ambiente através da reação de heptamolibdato de amônio com sulfeto de amônio em solução aquosa. O precursor foi decomposto em reator de quartzo variando as condições operacionais conforme citado anteriormente. Os catalisadores promovidos foram preparados através da ebulição de solução metílica contendo acetilacetonatos de Ni ou Co. Verificou-se que os catalisadores decompostos acima de 500 °C apresentaram baixa atividade de hidrogenação. Além disso, foi constatado que a atmosfera de decomposição interferiu na adição de promotores; houve elevada promoção em catalisadores decompostos em H_2 puro enquanto em catalisadores decompostos em H_2S puro não houve promoção. Não foi observada diferença significativa entre os catalisadores promovidos por níquel e os promovidos por cobalto. Uma conclusão interessante desse trabalho é que o enxofre excedente em relação à estequiometria, presente na forma de S_2^{2-}, promove aumento da atividade de hidrogenação.

Iwata *et al.* (1998) compararam a atividade de sulfetos de molibdênio sintetizados por diversos métodos na reação de HDS de DBT. Foram utilizados dois catalisadores preparados em laboratório e um sulfeto de molibdênio comercial. Um dos catalisadores foi obtido através de sulfetação direta do heptamolibdato de amônio, enquanto o outro foi obtido por decomposição de $(NH_4)_2MoS_4$. O catalisador obtido por decomposição foi o mais ativo, além de apresentar maior seletividade para a rota HID. O catalisador comercial apresentou a maior seletividade para a rota DDS, contudo foi o menos ativo.

Huirache-Acuña *et al.* (2015) prepararam sulfetos mássicos trimetálicos CoMoW através de decomposição de tiossais. Os precursores foram preparados através

de reação em meio aquoso entre cloreto de cobalto e tiomolibdotungstatos de tetralquilamônios ($(R_4N)_4MoWS_8$, R=H, metil, propil). A influência do radical alquila do tetralquilamônio na atividade dos catalisadores foi avaliada. Os precursores foram decompostos *in situ* durante a HDS de DBT em reator batelada. Foram obtidos catalisadores mesoporosos com elevada área específica e baixa cristalinidade. Observou-se que o aumento da cadeia do radical alquila do precursor diminuiu a atividade do catalisador. O catalisador mais ativo foi obtido a partir do tiomolibdotungstato de amônio. Todos os catalisadores testados apresentaram maior seletividade para a rota DDS.

Por sua vez, Yi *et al.* (2011) prepararam sulfetos mássicos trimetálicos NiMoW com diversos teores de níquel através de decomposição de tiossais. Sintetizou-se tiomolibdotungstato de tetrametilamônio através do borbulhamento de H_2S em solução amoniacal de heptamolibdato de amônio e metatungstato de amônio. Os precursores trimetálicos foram obtidos através da mistura mecânica do tiomolibdotungstato de tetrametilamônio com nitrato de níquel. Os catalisadores foram sintetizados via decomposição dos precursores em reator tubular a 400 °C sob fluxo de argônio. O aumento do teor de níquel promoveu a formação de cristalitos com menor número de lamelas. O catalisador com o menor teor de níquel apresentou a maior atividade. Observou-se que o aumento do teor de níquel favoreceu a rota HID, todavia houve diminuição da atividade catalítica.

Reações em solução

Nos métodos de preparo incluídos nessa classificação deseja-se a obtenção de precipitados como MoS_2 a partir de uma solução homogênea. É possível obter MoS_2 em solução aquosa através da reação entre tiomolibdatos e hidrazina. A precipitação é possível em pH entre 7 e 10, abaixo de pH 7 é favorecida a formação de MoS_3, conforme ilustrado a seguir, enquanto acima de pH 10 é possível obter MoO_2 como impureza devido à hidrólise do precursor a oxomolibdatos. Reações lentas em solução promovem a formação de material amorfo e um maior controle da morfologia do material (AFANASIEV, 2008).

$$MoS_4^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow MoS_3 + H_2S \qquad \text{(II.4)}$$

Bezverkhy *et al.* (2000) prepararam o MoS_2 via reações em solução variando o pH do meio, obtendo catalisadores com proporção estequiométrica S/Mo muito próxima à do MoS_2. Os difratogramas apresentaram picos característicos de MoS_2. Na microscopia eletrônica de alta resolução, observou-se baixo empacotamento, variando entre uma e três lamelas. Os catalisadores preparados na faixa de pH entre 7,5 e 8,4 apresentaram elevada área específica, superior à dos catalisadores preparados a partir da decomposição de tiossais.

Genuit *et al.* (2005) sintetizaram sulfetos bimetálicos Ni(Co)Mo à temperatura ambiente através de reações em solução. Utilizaram-se sais de níquel ou cobalto, tiomolibdatos e surfactantes não aniônicos. Os catalisadores preparados apresentaram elevadas áreas específicas e atividade seis vezes maior do que a de catalisadores comerciais suportados em alumina.

Le *et al.* (2007) avaliaram três rotas para o preparo de sulfetos bimetálicos NiW. Em todas as rotas empregou-se oxitiotungstato de amônio (OTT), que foi obtido através de precipitação utilizando metatungstato de amônio e sulfeto de amônio em solução amoniacal. Em uma das rotas, denominada como rota líquido-líquido, o precursor do catalisador foi sintetizado através de reação em solução aquosa entre o ânion OTT e Ni^{2+} em presença de etileno glicol. Em outra rota, denominada como líquido-sólido, obteve-se o precursor através de reação entre um carbonato básico de níquel sólido, amorfo e com alta área específica, e o ânion OTT em solução aquosa. Por fim, na rota denominada como sólido-líquido, utilizou-se oxitiossulfeto de tungstênio sólido, obtido através da decomposição do OTT de amônio, e solução de nitrato de níquel para a obtenção do precursor. Os precursores foram sulfetados com H_2S diluído em H_2 (15 % v/v) a 400 °C durante 4 horas. Os difratogramas sugerem a presença de WS_2 de baixa cristalinidade nos três catalisadores. O catalisador preparado via rota líquido-líquido apresentou a maior atividade e a maior área específica. Todos os catalisadores preparados apresentaram atividades superiores à atividade de um catalisador NiW comercial suportado.

Nava *et al.* (2006) investigaram o efeito da adição de fósforo a sulfetos mássicos trimetálicos NiMoW. O precursor trimetálico foi preparado a partir de reação entre tiomolibdato e tiotungstato de amônio em presença de ácido fosfórico e subsequente impregnação de níquel no precipitado obtido. Foram sintetizados 4 catalisadores variando a quantidade de ácido fosfórico adicionada, de forma a obter razão P/Mo

variando de 0 a 1. Verificou-se que a adição de fósforo causou uma diminuição considerável na área específica e diminuiu a atividade dos catalisadores na reação de HDS do DBT.

Coprecipitação

Nessa classe de preparos promove-se a coprecipitação simultânea de espécies metálicas em solução. Algumas metodologias apresentadas nessa seção podem ser classificadas como reações em solução e como processos hidrotérmicos. Foram reportadas metodologias de preparo envolvendo coprecipitação segundo os autores dos trabalhos.

Licea *et al.* (2014) sintetizaram catalisadores bimetálicos NiMo. Foram preparados dois catalisadores, variando o sal precursor de níquel (nitrato ou sulfato). Foram preparadas soluções de níquel e heptamolibdato de amônio de forma que a solução apresentasse quantidades equimolares de Ni e Mo. Adicionou-se lentamente hidróxido de amônio à solução para estabilização do pH em 8. A solução foi transferida para um frasco fechado e aquecida a 80 °C por 4 horas. O precipitado obtido foi lavado com água e depois submetido a secagem por 24 horas. Posteriormente, os precursores foram calcinados a 400 °C durante 3 horas. Os resultados indicaram a formação de misturas de molibdatos de níquel (α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$). A sulfetação foi realizada *in situ* em reator batelada, utilizando CS_2 como agente sulfetante. As atividades dos catalisadores foram avaliadas nas reações de HDS de DBT e a HDA de tetralina simultaneamente. Os catalisadores apresentaram atividades superiores à de catalisadores suportados, sendo o catalisador preparado com nitrato de níquel o mais ativo. Observou-se maior seletividade dos catalisadores mássicos para a rota HID na HDS do DBT e para a formação de cis-decalina na reação de HDA de tetralina.

Liu *et al.* (2014) sintetizaram um catalisador trimetálico NiCuMo pelo método de coprecipitação. Os precursores foram preparados utilizando heptamolibdato de amônio, nitrato de níquel e nitrato de cobre. Os sais foram dissolvidos em água. Adicionou-se hidróxido de amônio à solução e manteve-se a suspensão sob agitação e aquecimento por 12 horas. Empregou-se razão molar Mo/(Ni+Cu) constante e igual a 1, variando a razão molar Ni/(Ni+Cu). Os precursores foram misturados com alumina, na proporção mássica de 75 % de precursor para 25 % de alumina, e extrudados. Os

catalisadores obtidos foram avaliados em unidade microrreator e sulfetados *in situ*, utilizando CS_2 como agente sulfetante. Verificou-se através de microscopia de transmissão que a adição de Cu aos catalisadores promoveu aumento no tamanho das partículas de MoS_2 e a formação de sulfetos de níquel. A partir das análises de redução à temperatura programada de catalisadores sulfetados verificou-se que o cobre também promoveu a diminuição da temperatura de redução da fase Ni-Mo-S. Dentre os catalisadores testados, o que apresentou a maior atividade na HDS do 4,6-DMDBT foi o catalisador preparado com a maior razão molar Ni/(Ni+Cu), igual a 0,95.

Em trabalho posterior, Liu *et al.* (2015) investigaram a adição de Zn em catalisador mássico NiMo. A metodologia de preparo utilizada foi análoga à adotada no estudo anterior, apenas substituiu-se o nitrato de cobre por nitrato de zinco. Empregou-se razão molar Mo/(Ni+Zn) constante e igual a 1, variando a razão molar Ni/(Ni+Zn). Observaram-se difrações características de MoS_2 e Ni_3S_2 nos difratogramas dos catalisadores NiZnMo sulfetados. A redução do teor de Zn promoveu a diminuição da temperatura de redução dos catalisadores sulfetados. Observou-se que o catalisador com maior teor de Zn apresentou a menor atividade catalítica na reação de HDS do DBT e a maior seletividade para a rota HID, enquanto o catalisador com razão molar Ni/(Ni+Zn) igual a 0,95 apresentou a maior atividade.

Le *et al.* (2011) estudaram a síntese de catalisadores mássicos trimetálicos NiMoW. Adicionou-se heptamolibdato de amônio, paratungstato de amônio e nitrato de níquel em solução amoniacal e manteve-se a suspensão em refluxo a 100 °C por 4 horas. Estudou-se a variação das condições de preparo como tempo de refluxo, temperatura de refluxo, razão de metais, substituição do precursor de níquel, adição de cobalto e adição de gama alumina à suspensão. Os precursores obtidos foram avaliados em unidade microrreator e sulfetados *in situ*, utilizando CS_2 como agente sulfetante. Foram obtidos catalisadores com elevada área específica e atividade superior à do catalisador comercial NiMoW suportado em alumina.

Wang *et al.* (2009) prepararam três catalisadores mássicos trimetálicos NiMoW utilizando carbonato básico de níquel, heptamolibdato de amônio e metatungstato de amônio. Empregou-se carbonato básico de níquel comercial em dois preparos variando o solvente empregado. Em um dos preparos utilizou-se somente água e no outro adicionou-se etileno glicol e surfactante à solução. No terceiro preparo utilizou-se carbonato básico de níquel sintetizado em bancada e a mistura de solventes com água,

etileno glicol e surfactante. Verificou-se que todos os catalisadores apresentaram atividade superior à do catalisador comercial suportado. O catalisador preparado com carbonato básico de níquel sintetizado em bancada foi o mais ativo, apresentando atividade 7,5 vezes maior do que a do catalisador comercial e uma redução de energia de ativação aparente na ordem de 36 kJ mol^{-1}.

Em trabalho posterior, Wang *et al.* (2011) estudaram a síntese de catalisadores mássicos multimetálicos NiAlMoW. O estudo foi conduzido em duas etapas, primeiramente investigou-se o pH ótimo para o preparo e depois variou-se o teor de alumínio empregado no pH ótimo. Os precursores foram preparados a partir de troca iônica de hidrotalcitas NiAl-LDH (*layered double hydroxide*) com heptamolibdato de amônio e tungstato de amônio, em solução aquosa de etileno glicol e surfactante. As hidrotalcitas foram obtidas através de coprecipitação de nitrato níquel e nitrato de alumínio. Os precursores foram sulfetados com H_2S diluído em H_2 (10 % v/v) a 400 °C durante 2 horas. Verificou-se que em pH 5 o catalisador apresentou a maior atividade específica na reação de HDS do 4,6-DMDBT, equivalente a 5,7 vezes a do catalisador comercial suportado em alumina. Verificou-se que elevados teores de alumínio diminuem a atividade catalítica. Além disso, os autores constataram que o catalisador sem alumínio preparado no trabalho anterior possuía atividade superior aos catalisadores preparados nesse estudo. Todos os catalisadores apresentaram atividades superiores à do catalisador comercial suportado em alumina.

Arias *et al.* (2013) estudaram a síntese de catalisadores mássicos multimetálicos NiAlMo. Foram preparadas hidrotalcitas através de coprecipitação utilizando nitrato de níquel, ácido tereftálico, nitrato de alumínio e hidróxido de sódio. Variou-se a razão molar Al/(Al+Ni) de 0,3 a 0,8. A precipitação foi conduzida a 50 °C e o precipitado foi envelhecido na água mãe por 16 horas a temperatura ambiente. O precipitado obtido foi exaustivamente lavado. Efetuou-se troca iônica entre os íons tereftalato e heptamolibdato. O material foi calcinado a 450 °C por 3 horas e, posteriormente, sulfetado *in situ*, utilizando CS_2 como agente sulfetante. Os catalisadores preparados apresentaram atividades superiores à do catalisador comercial suportado em alumina, para as reações de HDS e HDA, com maior seletividade para a rota HID.

Chen *et al.* (2014) estudaram a síntese de catalisadores mássicos multimetálicos NiZnMoW. Primeiramente, sintetizaram-se os hidróxidos precursores através da reação em meio básico entre Ni^{2+} e Zn^{2+}. Posteriormente, promoveu-se a coprecipitação dos

hidróxidos com os ânions MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}. Os precursores obtidos foram sulfetados em microrreator a 400 °C com H_2S diluído em H_2 (10 % v/v) por 2 horas. Foram sintetizados 5 catalisadores, variando a razão molar Ni/Zn. Observou-se que a adição de Zn promove maior dispersão das espécies de Ni, diminuindo sua temperatura de redução. Por outro lado, a adição de Zn aumenta a temperatura de redução do Mo e do W, sugerindo uma forte interação do Zn com essas espécies. O catalisador sem níquel foi o único que apresentou menor atividade do que a do catalisador comercial, sugerindo que o efeito promotor do níquel é significativo na reação de HDS. Verificou-se que pequenas quantidades de Zn favorecem elevadas atividades de HDS, sendo o efeito sinérgico entre Ni/Zn e Mo/W muito importante nessas reações.

Em trabalho posterior, Chen *et al.* (2015) preparam catalisadores mássicos multimetálicos NiAlZnMoW com diferentes razões molares Zn/Al. Primeiramente, sintetizaram-se hidróxidos através da reação em meio básico entre Ni^{2+}, Al^{3+} e Zn^{2+}. Posteriormente, promoveu-se a coprecipitação dos hidróxidos com os ânions MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}. Os precursores obtidos foram sulfetados em microrreator a 400 °C com H_2S diluído em H_2 (10 % v/v) por 2 horas. Observou-se que os catalisadores com razão molar Zn/Al maior ou igual a 0,21 apresentaram altas atividades na reação de HDS, enquanto o catalisador sem Zn apresentou uma atividade menor que a dos demais, evidenciando a importância do efeito promotor do Zn. Todos os catalisadores preparados apresentaram atividades superiores à do catalisador comercial suportado em alumina.

Processo hidrotérmico

Processos hidrotérmicos promovem a cristalização de substâncias em soluções aquosas a temperaturas moderadas e pressões de vapor superiores à atmosférica. Atualmente, há um grande e dinâmico desenvolvimento nessa área visando à síntese de novos compostos. Todavia, ainda há carência de uma melhor compreensão teórica das transformações envolvidas na síntese de sulfetos de molibdênio através desses processos (AFANASIEV, 2008).

Yoosuk *et al.* (2008) estudaram a síntese de MoS_2 e de sulfetos mássicos bimetálicos NiMo, CoMo em condições hidrotérmicas. Dissolveu-se tetratiomolibdato de amônio em solução aquosa contendo decalina. Nos preparos de sulfetos bimetálicos

NiMo e CoMo, adicionou-se à solução obtida nitrato de níquel e nitrato de cobalto, respectivamente. O processo hidrotérmico foi conduzido em reator batelada pressurizado a 28 bar com hidrogênio. O reator foi aquecido com auxílio de um banho de areia fluidizada a 350 °C. Posteriormente, os catalisadores foram sulfetados a 350 °C com H_2S diluído em H_2 (10 % v/v) por 4 horas. Observou-se diminuição da área específica e do volume de poros dos sulfetos bimetálicos em relação ao MoS_2, contudo todos os catalisadores apresentaram elevada área específica. Observou-se também que a adição de promotores inibiu o crescimento dos cristalitos de MoS_2 e diminuiu a temperatura de redução do MoS_2. A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada na HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram atividades superiores a de um catalisador comercial suportado. Foram observadas diferenças nas conversões e na distribuição de produtos entre os catalisadores. Os catalisadores promovidos apresentaram maior atividade e seletividade para rota DDS e maior capacidade de adsorção de DBT e, consequentemente, maior conversão de DBT. Por sua vez, o MoS_2 apresentou maior seletividade para rota HID e maior capacidade de adsorção de 4,6-DMDBT.

Wang *et al.* (2015) estudaram a síntese de sulfetos bimetálicos NiMo, variando a razão molar Ni/(Mo+Ni). Dissolveu-se heptamolibdato de amônio, tioureia e nitrato de níquel em água destilada. O processo hidrotérmico foi conduzido a 200 °C em reator de quartzo durante 24 horas. Observou-se que com o aumento da razão molar Ni/(Mo+Ni) houve uma diminuição na área específica e no volume de poros dos catalisadores. A atividade catalítica foi avaliada para a HDO de p-cresol. Verificou-se que o catalisador sintetizado com razão molar Ni/(Mo+Ni) igual a 0,3 apresentou a maior atividade. A reação de HDO, analogamente à reação de HDS, ocorre por duas rotas: hidrogenação prévia (HID) e desoxigenação direta (DDO). Constatou-se que o aumento da quantidade de promotor favoreceu a rota HID, contudo os autores não propuseram explicação para esse fenômeno.

Anteriormente, Wang *et al.* (2014) sintetizaram sulfetos mássicos trimetálicos NiMoW, variando a razão molar W/Mo. O processo hidrotérmico utilizado foi análogo ao descrito em seu estudo anterior, adicionando tungstato de sódio. O precipitado obtido foi lavado exaustivamente com etanol. Observou-se aumento da área específica com o aumento da razão molar W/Mo. O catalisador com razão molar W/Mo igual a 0,5

apresentou a maior atividade para a HDO de p-cresol. A adição de tungstênio também favoreceu a rota HID.

Salamanca *et al.* (2009) sintetizaram óxidos trimetálicos (NiMoW e CoMoW) e bimetálicos (NiW e CoW). Os catalisadores trimetálicos foram obtidos a partir de soluções aquosas de heptamolibdato de amônio, trióxido de tungstênio em meio amoniacal e nitrato de níquel ou cobalto. A solução de tungstênio foi aquecida a 80 °C e agitada para completa solubilização do sal. Após a solubilização, adicionaram-se as demais soluções, primeiramente a de molibdênio e, posteriormente, a de metal bivalente (Co ou Ni). Manteve-se a mistura sob agitação a 80 °C por 1,5 h. O gel obtido foi adicionado em autoclave e mantido a 200 °C por 24 horas, com exceção para o NiMoW que permaneceu na autoclave por 40 horas. Os precipitados foram separados por filtração e lavados com água. Todos os catalisadores foram secos a 100 °C e calcinados a 600 °C. Para a síntese de óxidos bimetálicos foi adotado o mesmo procedimento, substituindo-se a fonte de tungstênio por tungstato de sódio. Os resultados de caracterização mostraram a existência de fases puras do tipo volframita NiW e CoW, com átomos de molibdênio incorporados à estrutura dos catalisadores trimetálicos. Observou-se que a incorporação de molibdênio aumentou a atividade dos catalisadores para a desidrogenação oxidativa do propano, sendo o catalisador NiMoW o mais ativo dentre os catalisadores sintetizados.

Yin *et al.* (2013[a]) propuseram a síntese de catalisador mássico trimetálico NiMoW empregando carbonato básico de níquel, heptamolibdato de amônio, metatungstato de amônio e aditivos. O processo foi conduzido a 100 °C em autoclave com agitação durante 10 horas. A razão molar Ni:Mo:W utilizada foi 2:1:1. O precursor obtido foi misturado com alumina na proporção de quatro partes de precursor para uma de alumina. Posteriormente, o precursor foi extrudado, seco e calcinado. O catalisador foi sulfetado *in situ*, utilizando CS_2 como agente sulfetante em unidade microrreator. A atividade do catalisador foi avaliada nas reações de HDS de DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT. Verificou-se a seguinte ordem crescente de atividade para as reações de HDS: 4,6-DMDBT < 4-MDBT < DBT, como esperado.

Yin *et al.* (2013[b]) propuseram um procedimento hidrotérmico para a síntese de precursores de catalisadores mássicos para a HDS de gasóleo. Preparou-se uma solução contendo nitrato de níquel, heptamolibdato de amônio, polietileno glicol e ureia. O processo hidrotérmico foi conduzido a 150 °C em autoclave com agitação durante 5

horas. Foram sintetizados três catalisadores, variando a razão molar Ni/Mo. O aumento da razão molar Ni/Mo promoveu aumento da área específica e a diminuição da intensidade dos picos de difração do MoS_2, indicando que houve a formação de cristalitos menores. Os produtos de hidrotratamento de gasóleo com os catalisadores sintetizados apresentaram maiores variações de densidade, número de cetano e maiores conversões de HDS e HDN do que os produtos obtidos com catalisador suportado em alumina. Verificou-se que o catalisador com razão molar Ni/Mo igual a 2 apresentou maior atividade.

Posteriormente, Yin *et al.* (2015) propuseram a síntese de um catalisador mássico trimetálico NiMoW empregando nitrato de níquel, metatungstato de amônio, heptamolibdato de amônio, polietileno glicol e ureia para a HDS de gasóleo. O processo hidrotérmico foi conduzido a 150 °C em autoclave com agitação durante 5 horas. Os autores também avaliaram o preparo de um precursor bimetálico NiMo com razão molar Ni/Mo igual a 2 empregando o mesmo procedimento hidrotérmico. Os precursores obtidos foram misturados com alumina na proporção de quatro partes de precursor para uma de alumina. Posteriormente, os precursores foram extrudados, secos e calcinados. Os catalisadores preparados apresentaram baixa cristalinidade e elevadas áreas específicas, superiores à de um catalisador NiMo comercial suportado em alumina. O catalisador trimetálico apresentou a maior área específica. Resultados de difração de raios X sugerem que os precursores sejam compostos por uma mistura de molibdato de niquelamônio e complexos de NiW amorfos. O catalisador trimetálico apresentou as maiores variações de densidade, de número de cetano e maiores conversões de HDS no hidrotratamento de gasóleo.

Mais recentemente, Yin *et al.* (2016) avaliaram os efeitos da sulfetação na morfologia e desempenho de um catalisador mássico trimetálico NiMoW. Preparou-se uma solução aquosa contendo carbonato básico de níquel, heptamolibdato de amônio e metatungstato de amônio. O processo hidrotérmico foi conduzido a 90 °C em autoclave com agitação durante 10 horas. A razão molar Ni:Mo:W utilizada foi 2:1:1. O precursor obtido foi misturado com alumina na proporção de sete partes de precursor para três de alumina. Posteriormente, o precursor foi extrudado, seco e calcinado. O catalisador foi sulfetado *in situ*, utilizando CS_2 como agente sulfetante em unidade microrreator. Variou-se a temperatura de sulfetação (de 280 a 360 °C) mantendo tempo de sulfetação fixo em 10 horas. Também foi avaliado o tempo de sulfetação (de 6 a 14 horas) para

uma temperatura fixa de 320 °C. Os difratogramas dos catalisadores sulfetados indicaram a presença de Ni_3S_2 e MoS_2/WS_2. Com o aumento da temperatura e do tempo de sulfetação constatou-se aumento da intensidade dos picos de difração e aglomeração dos sulfetos metálicos. O aumento do tempo promoveu a diminuição do comprimento das lamelas e um aumento do empilhamento. Observou-se uma maior atividade catalítica na HDS de DBT após a sulfetação a 320 °C por 10 horas.

Comparação dos métodos de preparo

Os métodos de preparo apresentados se mostraram eficientes para a obtenção de catalisadores mássicos com elevada atividade. Reportaram-se atividades superiores à de catalisadores suportados.

Os métodos envolvendo reações em solução e decomposição de tiossais envolvem o uso de reagentes tóxicos e caros (LE *et al.*, 2011), diminuindo a atratividade de um possível *scale up* desses métodos. Os processos hidrotérmicos e a coprecipitação utilizam reagentes menos tóxicos, sendo mais promissores quanto a esse aspecto.

Os processos hidrotérmicos necessitam de uma infraestrutura básica que permita preparos em pressão autógena e temperaturas moderadas. Sob esse aspecto a coprecipitação apresenta uma alternativa mais simples para o preparo de catalisadores mássicos.

Face ao exposto, os catalisadores preparados nesse trabalho foram obtidos através de coprecipitação, adaptada do processo hidrotérmico proposto por Yin *et al.* (2015). Os catalisadores preparados por Yin *et al.*apresentaram bons resultados de avaliação catalítica utilizando carga real, com grandes variações de densidade e incremento de número de cetano, indicando elevada atividade de hidrogenação.

III. Objetivos

Com base no levantamento bibliográfico, verifica-se que a presença de sítios ácidos no catalisador de HDT promove a atividade de hidrogenação de aromáticos, além de promover reações de abertura de ciclo naftênico e eventualmente craqueamento. Dados obtidos com catalisadores à base de sulfetos de NiMo suportados em alumina-zeólita Y mostraram maior formação de produtos de hidrogenação da tetralina em fase gasosa quando comparados com o catalisador suportado em alumina. Nestes catalisadores, a fase ativa para hidrogenação estava majoritariamente suportada na alumina enquanto a acidez estava associada à estrutura da zeólita Y.

No entanto, há pouca informação a este respeito quando a reação é conduzida em fase líquida. Da mesma forma, a presença de sítios ácidos associados a catalisadores mássicos é pouco explorada na literatura. Além disso, neste sistema os domínios das fases hidrogenante e ácida estariam bem caracterizados e separados, possibilitando analisar a contribuição de cada um para as reações de hidrogenação e hidroconversão de aromáticos.

III.1 Objetivo geral

Sintetizar e avaliar catalisadores mássicos à base de sulfetos de NiMoW modificados por um componente ácido na sua composição em reações de hidrodessulfurização e hidrogenação de aromáticos.

III.2 Objetivos específicos

O trabalho pode ser dividido em duas partes:

a) Desenvolver uma metodologia de preparo catalisadores mássicos trimetálicos contendo níquel, molibdênio e tungstênio através de coprecipitação e avaliar os efeitos das condições de preparo nas propriedades texturais e na atividade utilizando-se a reação de HDS do dibenzotiofeno (DBT) como referência.

b) Avaliar catalisadores mássicos trimetálicos contendo um componente ácido em sua composição e investigar seu efeito em reações de HDT.

- Reproduzir o preparo de catalisadores mássicos em maior escala.

- Preparar catalisadores de HDT a partir da coextrusão do catalisador mássico com sólidos de diferentes acidezes (alumina, sílica-alumina e alumina-zeólita Y).
- Avaliar a atividade dos catalisadores para reações de HDS do dibenzotiofeno (DBT), verificando a influência da acidez na seletividade entre as rotas HID e DDS.
- Avaliar a atividade dos catalisadores para reações de hidroconversão de tetralina, verificando a influência da acidez na distribuição de produtos e nas atividades de hidroconversão e abertura de ciclo naftênico.
- Investigar os efeitos de inibição da tetra-hidroquinolina na atividade do catalisador para a reação de hidroconversão de tetralina.

IV. Materiais e Métodos

IV.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no preparo e na avaliação dos catalisadores são apresentados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 Reagentes utilizados no preparo e na avaliação dos catalisadores.

Reagente	Fornecedor
1,2,3,4-Tetra-hidronaftaleno 98%	Merk
1,2,3,4-Tetra-hidroquinolina 98%	Sigma-Aldrich
Corrente de parafinas C13+	Petrobras
Dibenzotiofeno 98 % m/m	Sigma-Aldrich
Dietilenoglicol 99 % m/m	Vetec
Dissulfeto de carbono (CS_2) P.A.	Vetec
Heptamolibdato de amônio 81 % m/m	Vetec
Hidrogênio 5.0	Air liquide
n-hexadecano 99 % m/m	Spectrum
n-hexano 97 %	Vetec
Nitrato de níquel 97 % m/m	Isofar
Nitrogênio 5.0	Air liquide
p-tungstato de amônio 99,99 % m/m	Sigma-Aldrich
Pseudoboemita G-250	Basf
Sílica-Alumina Siral 40 HT	Sasol
Ureia 99% m/m	Vetec
Zeólita CBV780	Zeolyst

IV.2 Preparo de catalisadores mássicos trimetálicos

A metodologia utilizada no preparo foi uma adaptação de um procedimento disponível na literatura (YIN *et al.*, 2013[b]; YIN *et al.*, 2015), em que se utilizam ureia e dietilenoglicol (DEG) na síntese. Resumidamente, os sais precursores de níquel, molibdênio e tungstênio foram adicionados em um bécher contendo 400 mL de água. Empregou-se razão molar Ni/(Mo+W) igual a 1 e quantidades equimolares de Mo e W. Adicionou-se ureia e dietilenoglicol à mistura, sendo o DEG adicionado na proporção de 2 mols para cada mol de níquel presente na mistura. O DEG foi adicionado com intuito de evitar o aglutinamento de partículas durante a precipitação e, consequentemente, favorecer a formação de material com elevada área específica. A mistura foi aquecida a 80 °C. Houve variação do pH durante o aquecimento, em função da decomposição da ureia. Efetuou-se adição de ureia gradativamente para alcançar o valor de pH desejado. Aguardou-se a estabilização do pH para finalizar o preparo. O

precipitado obtido foi separado por filtração e lavado no próprio funil de separação. O precipitado foi seco durante a noite a 110 °C e, por fim, calcinado a 300 °C sob fluxo de nitrogênio (100 mL min^{-1}) ou em mufla. A taxa de aquecimento utilizada nos procedimentos de calcinação e secagem foi de 10 °C min^{-1}.

As seguintes variáveis de preparo foram avaliadas: pH, razão molar DEG/Ni e atmosfera e temperatura de calcinação. Na Tabela IV.2 estão resumidas as condições de preparo de cada amostra. Para facilitar a associação das variáveis de preparo a cada catalisador, foi adotada a seguinte nomenclatura.

NiMoW-#-X-C-T

onde:

- # corresponde à razão molar DEG/Ni;
- X é o valor de pH de estabilização do preparo;
- C corresponde ao procedimento de calcinação (N_2 ou O_2);
- T é a temperatura de calcinação.

Tabela IV.2 Sumário dos preparos dos catalisadores.

Nomenclatura adotada (NiMoW-)	DEG/Ni (mol/mol)	pH	Atmosfera Calcinação	Temperatura de Calcinação (ºC)
-2-8-N_2-300.1	2	8	N_2	300
-2-8-N_2-300.2	2	8	N_2	300
-2-8-O_2-300	2	8	O_2	300
-1-8-N_2-300	1	8	N_2	300
-3-8-N_2-300	3	8	N_2	300
-3-8-O_2-300	3	8	O_2	300
-3-8-O_2-350	3	8	O_2	350
-3-8-O_2-400	3	8	O_2	400
-0-8-O_2-300/350	0	8	O_2	300 / 350
-0-6-O_2-300/350	0	6	O_2	300 / 350
-0-7-O_2-300/350	0	7	O_2	300 / 350

Os catalisadores NiMoW-2-8-N_2-300.1 e NiMoW-2-8-N_2-300.2 foram sintetizados utilizando o mesmo procedimento de preparo, com o intuito de avaliar a repetitividade do procedimento. Os sufixos .1 e .2 foram aplicados para diferenciá-los.

Os catalisadores NiMoW-2-8-N_2-300.2 e NiMoW-2-8-O_2-300 foram sintetizados a partir do mesmo preparo, utilizando procedimentos de calcinação distintos.

Os catalisadores NiMoW-3-8-N_2-300, NiMoW-3-8-O_2-300, NiMoW-3-8-O_2-350 e NiMoW-3-8-O_2-400 foram sintetizados a partir do mesmo preparo, utilizando procedimentos de calcinação distintos.

IV.3 Preparo de catalisadores mássicos contendo componente ácido

Repetiu-se o procedimento do preparo do catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 em uma escala 20 vezes maior, porém, após a secagem, o material não foi calcinado. O catalisador sintetizado será denominado NiMoW.

O catalisador NiMoW seco foi moído até atingir uma granulometria menor que 325 mesh. O produto final foi separado em 4 porções, 3 delas foram extrudadas com diferentes componentes ácidos e a porção restante foi mantida intacta.

O catalisador NiMoW foi misturado ao componente ácido em gral com o auxílio de pistilo, utilizando ácido acético para peptização da massa. A massa úmida foi extrudada em prensa manual. O material extrudado foi seco a 110 °C por 16 h e, então, calcinado por 2 h a 450 °C em mufla.

Antes da mistura do catalisador com o componente, mediu-se o teor de sólidos dos materiais através de calcinação à 450 °C para realizar preparos em base seca. Na Tabela IV.3 estão apresentadas as proporções de componente e catalisador NiMoW utilizadas em cada preparo.

Tabela IV.3 Sumário dos preparos dos catalisadores contendo componente ácido.

Catalisador	Composição em base seca (% m/m)			
	NiMoW	Alumina	Sílica-alumina	Zeólita Y
NiMoW-A	70	30	-	-
NiMoW-B	70	-	30	-
NiMoW-C	70	10	-	20

Foi utilizada uma pseudoboemita G-250 (BASF) como precursora para alumina. Para a sílica-alumina foi utilizada Siral 40 (Sasol) que, após calcinação, possui cerca de

40% de sílica em sua composição. Para a zeólita Y foi utilizada o produto CBV780 (Zeolyst) na forma protônica, com razão molar SiO_2/Al_2O_3 de 80, parâmetro de célula unitária de 24,24 Å e teor de sódio máximo de 0,03% m/m (dados do fabricante).

IV.4. Caracterização

IV.4.1. Adsorção de nitrogênio

As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300 °C por 18 h. As medidas de adsorção física de N_2 foram realizadas a -196 °C em um equipamento TriStar 3000 da Micromeritics. A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller). A área e o volume de microporos foram determinados pelo método *t*-plot, enquanto a área e volume de mesoporos pelo método BJH através da isoterma de dessorção.

IV.4.2. Difração de raios X (DRX)

Utilizou-se um difratômetro Rigaku Ultima IV para efetuar as análises de difração de raios X. Os catalisadores foram moídos em grau de ágata e prensados com ácido bórico, obtendo-se pastilhas de 27 cm de diâmetro. Incidiu-se radiação Kα do cobre sobre as pastilhas, efetuando uma varredura de um ângulo (2Θ) em uma faixa de 2-90° com velocidade de 0,02° s^{-1}. A radiação foi filtrada por um monocromador (voltagem: 40 kV: corrente: 20 mA).

IV.4.3. Espectrometria de emissão óptica por plasma

Adicionaram-se 200 mg de catalisador calcinado a uma mistura de 0,5 mL de água régia e 3 mL de ácido fluorídrico. A mistura foi submetida a aquecimento brando em placa de aquecimento. O aquecimento só foi interrompido após a eliminação de todo o ácido fluorídrico. Após resfriamento, adicionou-se solução de ácido clorídrico e retomou-se o aquecimento brando. Interrompeu-se o aquecimento após a solução ficar límpida. Após o resfriamento, adicionaram-se 5 mL de ácido bórico 4 % m/m. A solução final foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL e avolumada com água.

Quantificou-se níquel, molibdênio e tungstênio por espectrometria de emissão óptica por plasma em equipamento ICPOES marca Perkin Elmer, modelo Optima 7300.

A solução obtida ao fim do preparo (após a filtração do precipitado) e a água de lavagem foram diluídas em balão volumétrico de 100 mL e analisadas no mesmo equipamento.

Apenas os catalisadores sem componentes ácidos em sua composição foram analisados através desse método. Devido a dificuldades e erros analíticos relacionados ao procedimento de abertura das amostras, decidiu-se verificar a composição dos demais catalisadores através de fluorescência de raios X.

IV.4.4. Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores contendo componente ácido e do catalisador NiMoW foi determinada através de um espectrômetro de raios X PANalytical modelo Magix Pro utilizando pastilhas auto suportadas.

IV.4.5. Redução à temperatura programada (TPR)

As análises de redução à temperatura programada foram efetuadas em um equipamento AutoChem 2920 da Micromeritics. Pesou-se aproximadamente 50 mg de catalisador e, então, introduziu-se a amostra em um reator de quartzo. Primeiramente, realizou-se um pré-tratamento das amostras, que consistiu na secagem *in situ* a 300 ºC a uma taxa de 10 ºC min^{-1} durante 1 h com 30 mL min^{-1} de ar sintético. Posteriormente, reduziu-se a temperatura para 35 ºC. Ao se atingir esta temperatura, interrompeu-se o fluxo de ar sintético e purgou-se o reator com argônio (50 mL min^{-1}) por 30 minutos, visando à completa eliminação de ar sintético do reator. Por fim, iniciou-se a passagem da mistura redutora pela amostra, permanecendo 15 min com 50 mL min^{-1} de 10 % H_2/Ar a fim de estabilizar a linha base. O conjunto foi aquecido até 800 ºC a uma taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}, permanecendo nessa temperatura por 1 h.

IV.4.6. Dessorção de n-propilamina à temperatura programada (TPD)

As análises de TPD de n-propilamina foram realizadas no equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas Omnistar 422 da Pfeiffer. Foram analisados os catalisadores contendo componente ácido e o catalisador NiMoW, utilizou-se 50 mg de cada amostra. As amostras foram tratadas a

500 °C por 1 h, empregando vazão de hélio de 20 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. A amostra foi, então, resfriada à temperatura ambiente e submetida a pulsos de hélio saturado com n-propilamina na mesma temperatura. Após a saturação, a amostra foi mantida à temperatura ambiente por 30 minutos empregando vazão de hélio de 20 mL min^{-1}. A temperatura da amostra foi então elevada a 100 °C, sob taxa de 5 °C min^{-1}, de modo a garantir que o excesso de n-propilamina fisissorvido tenha sido arrastado, permanecendo nestas condições por 2 h. Finalmente, a amostra é aquecida a 500°C sob taxa de 5 °C min^{-1} e mantida nesta temperatura por 2 h. Com o auxílio do espectrômetro de massas, foram monitoradas as massas 15 (amônia), 41 (propeno) e 59 (n-propilamina), mas somente as massas de amônia e propeno foram utilizadas para fins de cálculos. Ao final da TPD, foram injetados pulsos de nitrogênio até a obtenção de cinco picos semelhantes para calibração do sinal do espectrômetro e quantificação da amônia dessorvida.

IV.4.7. Termogravimetria (TGA)

Utilizaram-se duas porções de 30 mg da amostra NiMoW-3-8 não calcinada nessa análise, a analise foi realizada apenas para esse catalisador. Uma das porções foi aquecida até 1000 ºC a uma taxa de 10 ºC min^{-1}, empregando 100 mL min^{-1} de hélio. A outra porção foi submetida ao mesmo procedimento de aquecimento empregando 100 mL min^{-1} de ar sintético. Utilizou-se um equipamento TGA/SDTA851e da Mettler Toledo.

IV.4.8. Espectroscopia de infravermelho (IV-KBr)

Utilizou-se brometo de potássio (KBr) no preparo da pastilha. O KBr foi previamente seco em estufa a 120 °C, sob vácuo de 20 in de Hg (-0,7 bar), por 3 horas. Pesou-se 0,7 mg da amostra NiMoW-2-8-N_2-300.1 e misturou-se com 300 mg de KBr em um moinho de bolas. A mistura foi prensada com carga de uma tonelada em uma prensa hidráulica automática.

A amostra foi analisada no espectrômetro FT-IR Nicolet 6700, fabricante Thermo Fisher Scientific. Os espectros de transmitância foram coletados por detector DTGS CsI. Os dados foram adquiridos nas seguintes condições: 256 scans, resolução de 4 cm^{-1}, abertura de 100 % e velocidade dos espelhos de 0,6329 cm s^{-1}. As bandas foram

identificadas através do *software* OMNIC 8.3.103 desenvolvido pela Thermo Fisher Scientific.

IV.4.9. Espectroscopia de Laser Raman

A espectroscopia de Laser Raman possibilita a identificação de ligações químicas. O equipamento promove a incidência de fótons sobre a amostra, causando excitação vibracional das moléculas. A partir da energia liberada, identificam-se as ligações químicas e as espécies presentes na amostra.

O equipamento utilizado foi o DXR Raman microscope da Thermo Fischer Scientific, com excitação de laser de 455 nm. Os espectros foram obtidos utilizando uma potência de 2 mW. Foram analisados os catalisadores sem componentes ácidos, não foi realizado nenhum pré-tratamento das amostras para essa análise.

IV.5. Avaliação catalítica

IV.5.1. Teste catalítico

As amostras foram avaliadas com carga modelo em uma unidade microrreator PID Eng &Tech. Na Figura IV.1 é apresentado um esquema simplificado da unidade de avaliação catalítica utilizada.

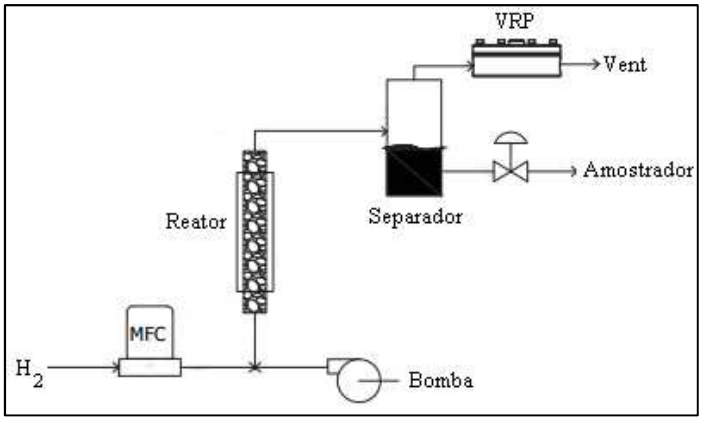


Figura IV.1 Esquema simplificado da unidade de avaliação catalítica.

A unidade dispõe de dois tanques pressurizados com nitrogênio, para armazenamento de carga, e a seleção do tanque de operação é feita por uma válvula de

três vias. Utiliza-se uma bomba HPLC para a alimentação de carga no reator. O controle da vazão de hidrogênio utilizado nas reações é realizado por um controlador eletrônico de fluxo mássico. A carga e o hidrogênio são misturados antes de entrar no reator. O sentido de escoamento no reator é *upflow*, os reagentes entram na parte inferior do reator e os produtos saem na parte superior.

O reator da unidade é tubular com diâmetro externo de 1,27 cm, constituído de aço inox e possui um termopar interno posicionado na metade da sua altura. O reator e as linhas de tubulação da unidade estão instalados em uma cabine aquecida, para facilitar o escoamento de cargas pesadas e evitar a condensação de vapores. O aquecimento do reator é promovido por uma fornalha, instalada no interior da cabine.

A mistura bifásica que sai do reator é separada em um vaso de alta pressão, sendo que o produto líquido é coletado no fundo do vaso, e encaminhado para um amostrador, enquanto o gás passa pelo sistema de controle de pressão. Tanto o separador quanto o amostrador podem ser aquecidos ou resfriados com o auxílio de um elemento *peltier*. O amostrador possui válvula eletrônica de 10 vias, que permite a coleta automática de até 7 amostras.

Carregamento do reator

O reator foi carregado com catalisador moído e selecionado com auxílio de peneiras na granulometria adequada (-100+150 mesh) para evitar limitações difusionais para a hidrodessulfurização do DBT e para a hidroconversão da tetralina (conforme cálculos no Anexo III). As amostras foram secas previamente a 300 °C por uma hora, antes do carregamento. Efetuou-se diluição do leito catalítico com material inerte de mesma granulometria na proporção de 1:1 em volume (somente nas corridas para avaliação da HDS do DBT). O leito catalítico foi centralizado no corpo do reator para ficar na altura do termopar de controle. As extremidades do reator foram preenchidas com material inerte de mesma granulometria. A Figura IV.2 ilustra um esquema de carregamento do reator.

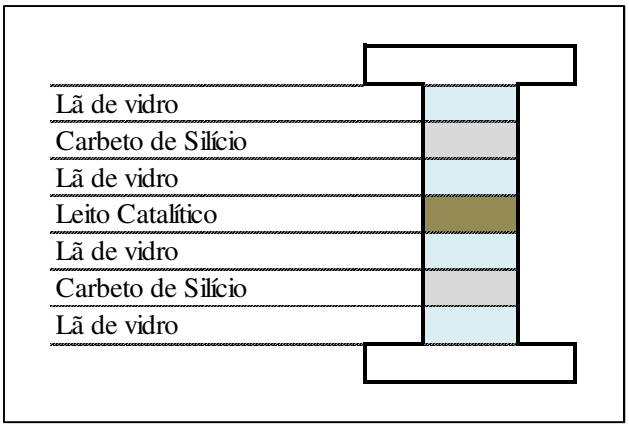


Figura IV.2 Esquema de carregamento do reator (sem escala).

A cada carregamento, apenas uma amostra de catalisador é inserida no reator. A amostra será submetida a uma sequência de testes, em diferentes condições operacionais. Essa sequência de testes é denominada como corrida. Na Tabela IV.4 apresenta-se um sumário dos carregamentos realizados em função da reação estudada em cada corrida.

Tabela IV.4 Sumário de carregamentos.

Massa de catalisador (g)	Tipo de catalisador	Reação avaliada na corrida	Diluição do Leito
0,5000	Trimetálico	HDS do DBT	1:1
0,7000	Trimetálico	Hidroconversão de tetralina	Sem diluição
0,7143	Trimetálico com componente ácido	HDS do DBT	1:1
1,0000	Trimetálico com componente ácido	Hidroconversão de tetralina	Sem diluição

Teste de pressão

Após o carregamento, é necessário efetuar um teste de pressão para avaliar a existência de vazamentos no sistema. Então, purga-se o reator com N_2 durante 30 minutos e inicia-se a pressurização da unidade com hidrogênio para proceder com o teste de pressão a 90 bar. O teste de pressão é aceito caso a pressão diminua no máximo 0,5 bar em uma hora, além da verificação manual de vazamentos com detector de gás inflamável portátil.

Secagem e Sulfetação

Após o teste de pressão, inicia-se a secagem e sulfetação. O reator foi mantido a 150 °C por meia hora para secagem do catalisador. Após a secagem, efetuou-se o alinhamento de carga de sulfetação, contendo 3% m/m de enxofre em n-hexano (utilizando CS_2 como agente sulfetante) e somente após estabilização do controle de nível inicia-se o aumento da temperatura. O catalisador foi submetido a dois patamares de temperatura durante o procedimento de sulfetação: 250 °C por duas horas e 320 ºC por três horas. Empregou-se uma taxa de 2 °C min^{-1} para o aquecimento. A Figura IV.3 ilustra o procedimento de sulfetação da unidade.

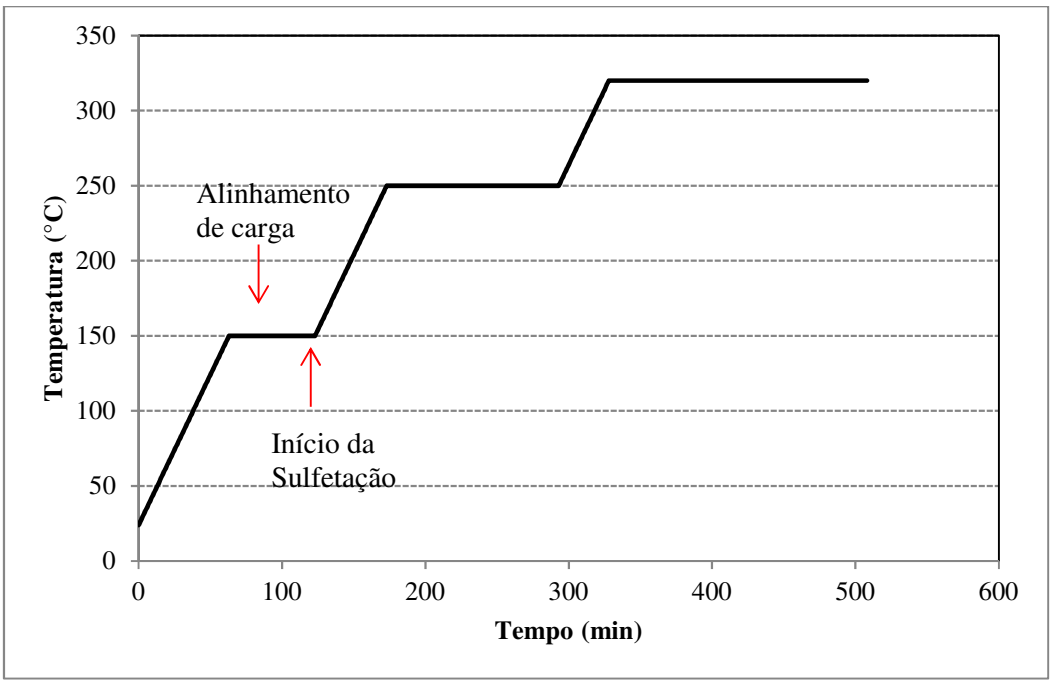


Figura IV.3 Procedimento de sulfetação da unidade.

Teste catalítico

Ao término da etapa de sulfetação, alinhou-se para o reator a carga de teste. Os catalisadores foram submetidos a diferentes testes com variação de temperatura e pressão para avaliar a atividade de HDS do DBT e de hidroconversão da tetralina. As duas reações modelo foram avaliadas em corridas distintas.

Nas corridas para avaliação do HDS do DBT, utilizou-se como carga uma solução de DBT em hexadecano contendo 850 mg kg^{-1} de enxofre. Foram realizados

três testes a diferentes temperaturas: 220 °C, 230 °C e 240 °C. A pressão, a WHSV e a relação H_2/carga foram mantidas constantes a 50 bar, 8 h^{-1} e 700 NL L^{-1}, respectivamente.

Nas corridas para avaliação de hidroconversão da tetralina foram realizados testes com variação de temperatura e pressão. A WHSV e a relação H_2/carga foram mantidas constantes a 4,6 h^{-1} e 720 NL L^{-1}, respectivamente. Na Tabela IV.5 são apresentadas as condições operacionais dos testes realizados.

Tabela IV.5 Condições operacionais dos testes catalíticos para hidroconversão de tetralina.

Teste	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Temperatura (°C)	290	300	310	300	300	290	300	310
Pressão (bar)	65	65	65	80	50	65	65	65
Carga	20% de tetralina em C_{13+}					20% de tetralina e 300 mg kg^{-1} de tetra-hidroquinolina em C_{13+}		

Foram coletadas amostras em cada teste após o sistema atingir o regime permanente. A amostragem só é validada se o balanço mássico do sistema (determinado através da massa de líquido recolhida) estiver entre 96 e 102%, calculado a partir da calibração da bomba, da densidade da carga e do tempo de amostragem.

IV.5.2. Cromatografia gasosa

Os reagentes e produtos das reações de HDS e de hidroconversão de tetralina foram identificados e quantificados utilizando o cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (modelo 6890N) dispondo de injetor automático. Utilizou-se uma coluna capilar DB-1 (60 m x 320 μm x 5,00 μm) para promover a separação e um detector de ionização de chama (300 °C) para quantificação.

Prepararam-se soluções com concentrações conhecidas de DBT, BF, CHB e DCH com o intuito de obter fatores de resposta para cada um desses compostos e assim construir curvas de calibração para os produtos da reação de HDS.

Os produtos de hidroconversão de tetralina foram identificados com o auxílio de espectrometria de massas. Devido ao elevado número de produtos formados na reação, efetuou-se agrupamento dos produtos conforme apresentado na Tabela IV.6.

Tabela IV.6 Agrupamento de produtos de hidroconversão de tetralina.

Grupo	Subgrupo	Descrição	Compostos representativos
Aromáticos totais (AT)	A	Aromáticos com 10 átomos de carbono	Naftaleno, tetralina, metil indanos.
	A-AC	Aromáticos com 10 átomos de carbono e abertura de ciclo	Butenilbenzeno, butilbenzeno, dietilbenzenos
	A-C	Aromáticos com menos de 10 átomos de carbono	Indano, propilbenzeno, xilenos, tolueno, benzeno
Hidrogenados totais (HT)	H	Dinaftênicos com 10 átomos de carbono	Decalinas
	H-AC	Mononaftênicos com 10 átomos de carbono e abertura de ciclo	Butilciclohexano
	H-C	Mononaftênicos com menos de 10 átomos de carbono	Propilciclohexano, metilciclopentano
Craqueados totais (CT)	-	Componentes dos subgrupos A-C e H-C	-
Leves (L)	-	Compostos com menos de 6 átomos de carbono	Pentano, butano, propano, etano e metano

IV.5.3. Obtenção de parâmetros cinéticos e cálculo da taxa de reação

Para a modelagem cinética dos dados obtidos em reator tubular ideal, as seguintes premissas foram adotadas: escoamento unidirecional, sistema isotérmico, operação em estado estacionário, pressão de hidrogênio equivalente à pressão total e constante ao longo do reator, e compostos orgânicos no estado líquido (POLCK, 2010). Dessa forma, é possível representar o balanço de massa de um componente *i* em uma seção infinitesimal do leito catalítico conforme a equação IV.1 (FOGLER, 2012).

$$(-r_i) = -\frac{dF_i}{dW} = F_{i0} \times \frac{dX_i}{dW} \qquad \text{(IV.1)}$$

onde:

- F_i e F_{i0} são as vazões molares do componente i em um ponto y e no início do leito, respectivamente;

- $(-r_i)$ é a taxa de desaparecimento do componente i, por unidade de massa do catalisador (W);
- X_i é a conversão do componente i até o ponto y.

Desenvolvendo o balanço de massa, obtém-se:

$$W_{cat} = F_{i0} \times \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{(-r_i)} \quad \text{(IV.2)}$$

Sabe-se que a vazão molar do componente *i* é o produto entre a concentração de *i* e a vazão mássica (ω) dividido pela densidade da carga (ρ_c). Então:

$$F_{i0} = C_{i0} \times \omega/\rho_c \quad \text{(IV.3)}$$

Substituindo a equação IV.3 na equação IV.2, obtém-se:

$$\frac{W_{cat} \times \rho_c}{\omega} = \frac{\rho_c}{WHSV} = C_{i0} \times \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{(-r_i)} \quad \text{(IV.4)}$$

onde WHSV é a velocidade espacial horária mássica.

Supondo que a taxa de consumo pode ser representada por um modelo de lei de potências de primeira ordem em relação ao componente *i* (KOKAYEFF e ANTOS, 1997; FARAG *et al.*, 2000; STEINER e BLEKKAN, 2002; CHEN *et al.*, 2010; FARAG, 2010; NIKULSHIN *et al.*, 2015; BRAGGIO *et al.*, 2017; HAN *et al.*, 2017; VALLÉS *et al.*, 2017), a taxa de consumo de *i* pode ser representada por:

$$(-r_i) = k \times C_i \quad \text{(IV.5)}$$

onde k é a velocidade específica da reação.

Representando a taxa em função da conversão, obtém-se:

$$(-r_i) = k \times C_{i0} \times (1 - X_i) \quad \text{(IV.6)}$$

Substituindo a equação IV.6 na equação IV.4, obtém-se:

$$\frac{\rho_c}{WHSV} = \frac{1}{k} \times \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{(1-X_i)} \quad \text{(IV.7)}$$

$$k \times \frac{\rho_c}{WHSV} = -ln(1 - X_i) \quad \text{(IV.8)}$$

Através da equação de Arrhenius relaciona-se a velocidade específica com a temperatura, conforme apresentado a seguir.

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E}{R \times T}} \quad \text{(IV.9)}$$

onde:

- k_0 é o fator de frequência ou fator pré-exponencial;
- E é a energia de ativação;
- R é a constante dos gases;
- T é a temperatura absoluta.

Substituindo a equação IV.9 na equação IV.8, obtém-se uma expressão que relaciona conversão com a temperatura.

$$k_0 \times e^{-\frac{E}{R \times T}} \times \frac{\rho_c}{WHSV} = -ln(1 - X_i) \quad \text{(IV.10)}$$

$$ln\left(k_0 \times \frac{\rho_c}{WHSV}\right) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T} = ln[-ln(1 - X_i)] \quad \text{(IV.11)}$$

A equação IV.11 foi utilizada para calcular as energias de ativação aparentes para cada catalisador e as velocidades específicas globais de conversão do DBT e da tetralina a diferentes temperaturas, a partir dos dados experimentais.

A conversão de DBT (X_{DBT}), os rendimentos (R_i) e seletividades (S_i) dos produtos foram calculados com base na concentração inicial de DBT ($C_{DBT,0}$), conforme apresentado a seguir:

$$X_{DBT}(\%) = \left(\frac{C_{DBT,0} - C_{DBT}}{C_{DBT,0}}\right) \times 100 \quad \text{(IV.12)}$$

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{DBT,0}}\right) \times 100 \quad \text{(IV.13)}$$

$$S_i(\%) = \left(\frac{C_i}{\sum C_i}\right) \times 100 \quad \text{(IV.14)}$$

onde:

- $C_{DBT,0}$ e C_{DBT}: são as concentrações inicial e final de DBT (mol L^{-1}), respectivamente.
- C_i: é a concentração de produtos da HDS (mol L^{-1}), i = BF, CHB e DCH.

A conversão de tetralina foi calculada em função do percentual molar de tetralina presente no produto normalizado pelo somatório dos componentes presentes no produto, desconsiderando os componentes provenientes do solvente.

$$X_{Tetral}(\%) = \left(1 - \frac{\%(mol/mol)_{Tetral}}{\sum \%(mol/mol)_i}\right) \times 100 \quad \text{(IV.15)}$$

onde:

- $\%(\mathrm{mol}/mol)_{\mathrm{Tetral}}$ e $\sum\%(\mathrm{mol}/mol)_{\mathrm{i}}$: são o percentual molar de tetralina no produto e o somatório dos percentuais molares de todos os componentes presentes no produto (desconsiderando os componentes do solvente), respectivamente.

O rendimento em um determinado grupo de produtos foi determinado de acordo com a equação IV.21.

$$\mathrm{R_G}(\%) = \left(\frac{\sum\%(\mathrm{mol}/mol)_{\mathrm{iG}}}{\sum\%(\mathrm{mol}/mol)_{\mathrm{i}}}\right) \times 100 \qquad \text{(IV.16)}$$

onde:

- $\mathrm{R_G}$ e $\sum\%(\mathrm{mol}/mol)_{\mathrm{i}}$: são o rendimento em produtos e o somatório dos percentuais molares de todos os componentes de um determinado grupo de produtos, respectivamente. G = AT, HT, CT, L, conforme Tabela IV.6.

Para quantificar o efeito de inibição da THQ na hidroconversão da tetralina, foi calculado um fator de inibição conforme a seguir:

$$\varphi = \frac{k_{HDA} - k_{HDA,i}}{k_{HDA}} \qquad \text{(IV.17)}$$

onde:

- k_{HDA} e $k_{HDA,i}$: são as velocidades específicas de hidroconversão de tetralina sem e com inibição, respectivamente.

A conversão de THQ ($\mathrm{X_{THQ}}$) e os rendimentos ($\mathrm{R_j}$) dos produtos foram calculados com base na concentração inicial de THQ ($\mathrm{C_{THQ,0}}$), conforme a seguir:

$$\mathrm{X_{THQ}}(\%) = \left(\frac{\mathrm{C_{THQ,0}} - \mathrm{C_{THQ}}}{\mathrm{C_{THQ,0}}}\right) \times 100 \qquad \text{(IV.18)}$$

$$\mathrm{R_j}(\%) = \left(\frac{\mathrm{C_i}}{\mathrm{C_{THQ,0}}}\right) \times 100 \qquad \text{(IV.19)}$$

$$\mathrm{X_{HDN}}(\%) = \mathrm{R_{PCH}} + \mathrm{R_{PHCE}} + \mathrm{R_{PB}} \qquad \text{(IV.20)}$$

onde:

- $\mathrm{C_{THQ,0}}$ e $\mathrm{C_{THQ}}$: são as concentrações inicial e final de THQ (% mol), respectivamente.
- $\mathrm{C_i}$: é a concentração de produtos da HDN (% mol), i = PCH, PCHE e PB.

V. Resultados e Discussão

V.1. Estudo do preparo de catalisadores mássicos trimetálicos

Nesta parte do trabalho, buscou-se avaliar a metodologia de síntese proposta por Yin *et al.* (YIN *et al.*, 2013[b]; YIN *et al.*, 2015), com o intuito de se obter um precursor de catalisador NiMoWS com área específica e atividade de HDT adequados ao estudo do sistema misto contendo a fase hidrogenante à base de sulfeto mássico e um componente ácido, cujos resultados serão analisados no item V.2.

V.1.1. Adsorção de nitrogênio

Isotermas de adsorção

As isotermas dos catalisadores preparados são do tipo IV com *loop* de histerese, características de materiais mesoporosos, resultado coerente com os diâmetros de poros reportados na Tabela V.1. Pode-se classificar um material como mesoporoso se o seu diâmetro de poros estiver compreendido entre 2 e 50 ηm (LEOFANTI *et al.*, 1997). O *loop* de histerese é do tipo H3, característico de poros em formato de fenda (THOMMES *et al.*, 2015). A Figura V.1 apresenta a isoterma dos catalisadores NiMoW-2-8-N_2-300.1 e NiMoW-2-8-N_2-300.2. Os demais catalisadores apresentaram isotermas muito similares e não serão apresentados nesse trabalho.

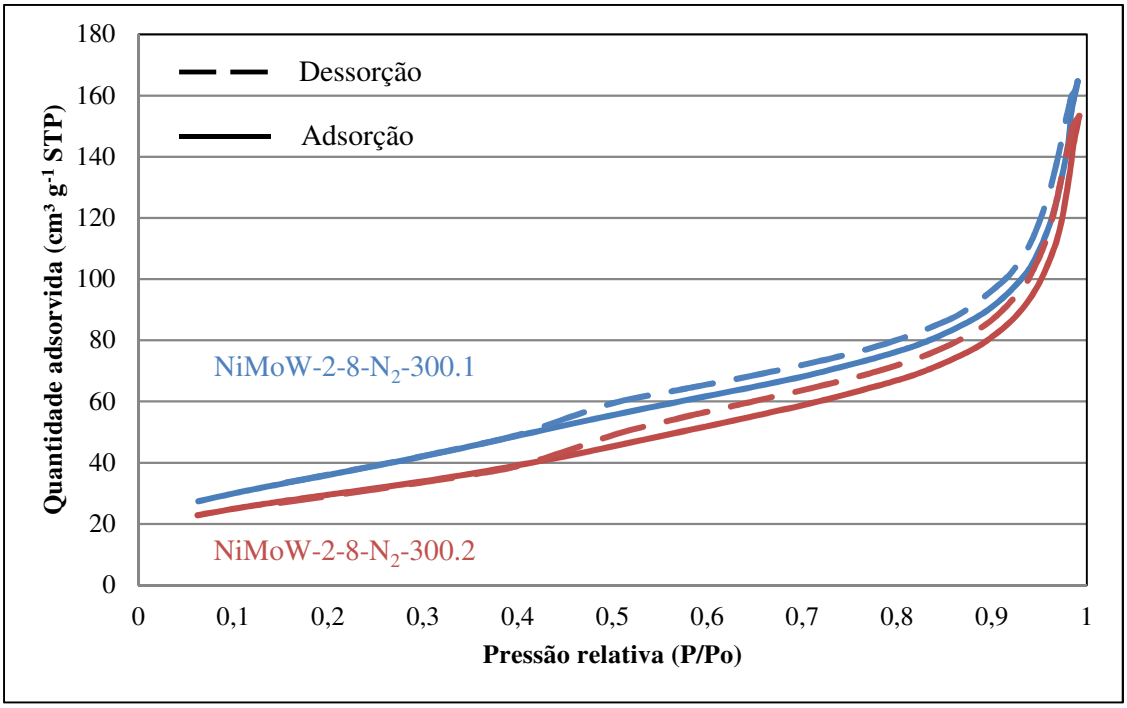


Figura V.1 Isotermas de adsorção.

Propriedades texturais

As propriedades texturais estão apresentadas na Tabela V.1.

Tabela V.1 Propriedades texturais dos catalisadores trimetálicos.

Catalisador	Área específica (m^2 g^{-1})	Volume de poros (cm^3 g^{-1})	Diâmetro de poros (ηm)
NiMoW-2-8-N_2-300.1	131	0,20	7,4
NiMoW-2-8-N_2-300.2	106	0,19	7,7
NiMoW-2-8-O_2-300	107	0,17	7,8
NiMoW-1-8-N_2-300	137	0,15	6,2
NiMoW-3-8-N_2-300	86	0,13	13,0
NiMoW-3-8-O_2-300	90	0,16	9,4
NiMoW-3-8-O_2-350	94	0,16	9,4
NiMoW-3-8-O_2-400	73	0,15	11,5
NiMoW-0-8-O_2-300/350	129	0,14	5,5
NiMoW-0-6-O_2-300/350	47	0,08	7,3
NiMoW-0-7-O_2-300/350	126	0,16	5,9

Repetitividade

Comparando os resultados dos dois primeiros preparos (NiMoW-2-8-N_2-300.1 e NiMoW-2-8-N_2-300.2) verificou-se que não houve repetitividade quanto à área específica, pois a variação de área dos catalisadores, considerados duplicatas, está acima da reprodutibilidade do método (± 5 %). No entanto, em ambos os casos as áreas específicas foram consideradas elevadas em comparação a catalisadores mássicos, tipicamente abaixo de 60 m^2 g^{-1} (HUIRACHE-ACUÑA *et al.*, 2006; BOCARANDO *et al.*, 2009; AMAYA *et al.*, 2015).

Efeito da atmosfera de calcinação e da razão DEG/Ni

Considerando os catalisadores NiMoW-2-8-N_2-300.2 e NiMoW-2-8-O_2-300, observou-se que a atmosfera de calcinação não modificou as propriedades texturais dos catalisadores com razão DEG/Ni igual a 2. Por sua vez, para os catalisadores com razão

DEG/Ni mais elevada (NiMoW-3-8-N_2-300 e NiMoW-3-8-O_2-300), observou-se redução do diâmetro de poros para o catalisador calcinado em mufla.

Observou-se, por um lado, aumento no diâmetro de poros com o aumento da razão DEG/Ni empregada. Por outro lado, verificou-se a diminuição do volume de poros e da área específica com o aumento da razão molar DEG/Ni de 2 para 3, sugerindo que elevadas quantidades de DEG empregadas no preparo favorecem a formação de um material menos poroso. A diminuição de área específica com o emprego de DEG no preparo também foi reportada na literatura por Pimerzin *et al.* (2017).

Após verificar que o efeito da atmosfera de calcinação foi reduzido em relação à área específica dos catalisadores e que o aumento da razão molar DEG/Ni causou diminuição da área específica, decidiu-se realizar preparos sem a adição de DEG e adotar calcinação em mufla.

Efeito da temperatura de calcinação

A variação de temperatura de calcinação entre 300 e 350 °C não interferiu nas propriedades texturais dos catalisadores. Todavia, aumentando-se a temperatura de calcinação para 400 °C observou-se a redução da área específica e o aumento do diâmetro de poros. A redução de área específica com aumento de temperatura de calcinação também foi reportada por Supothina *et al.* (2007). A diminuição da área específica pode ser atribuída ao aumento do tamanho de cristais (MACIEL *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2017), que é favorecido com o aumento de temperatura (RANGA *et al.*, 2018). Adotou-se o procedimento de calcinação em dois patamares de temperatura, o primeiro a 300 °C e o segundo a 350 °C, uma vez que nessas temperaturas não houve alteração das propriedades texturais.

Efeito do pH de maturação

Comparando os catalisadores NiMoW-0-7-O_2-300/350 e NiMoW-0-8-O_2-300/350, verificou-se que a diminuição do pH apresentou um pequeno efeito nas propriedades texturais dos materiais. Contudo, o resultado referente ao catalisador NiMoW-0-6-O_2-300/350 mostra que diminuindo o pH em mais uma unidade houve uma

drástica redução da área específica e do volume de poros, ou seja, a diminuição do pH prejudicou as propriedades texturais.

Distribuição de diâmetro de poros

As Figuras V.2 e V.3 apresentam a distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores.

Na Figura V.2, verifica-se que os catalisadores NiMoW-2-8-N_2-300.1 e NiMoW-2-8-N_2-300.2 apresentam distribuições de poros bastante similares. Observou-se também um pequeno deslocamento da distribuição para menores diâmetros de poros com a diminuição da razão molar DEG/Ni. Por outro lado, com o aumento da razão molar DEG/Ni houve deslocamento da distribuição para maiores diâmetros e uma diminuição no volume de poros.

Nota-se também um colapso na estrutura de poros do catalisador NiMoW-0-6-O_2-300/350. O catalisador sintetizado em pH 6 apresentou uma faixa mais ampla de diâmetro de poros e menor volume de poros em relação aos catalisadores preparados em pH 7 e 8.

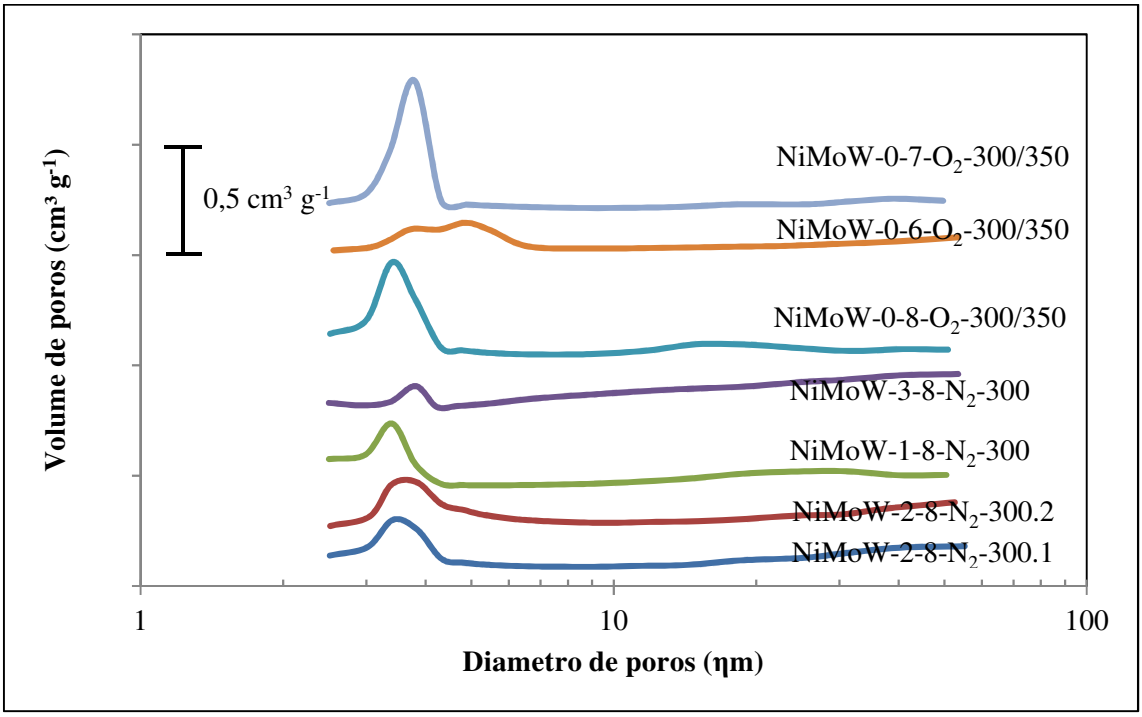


Figura V.2 Distribuição de diâmetro de poros para os catalisadores.

Na Figura V.3, observa-se que o aumento da temperatura de calcinação resultou na diminuição do volume de poros e tornou a distribuição de diâmetro de poros mais ampla. Aparentemente o volume de poros é maior quando a calcinação é feita em mufla.

Verifica-se um aumento da linha base nas distribuições de poros, isso pode ser indicativo da presença de macroporos. Para confirmar essa hipótese seria necessário empregar outra técnica de caracterização textural, como a porosimetria de mercúrio.

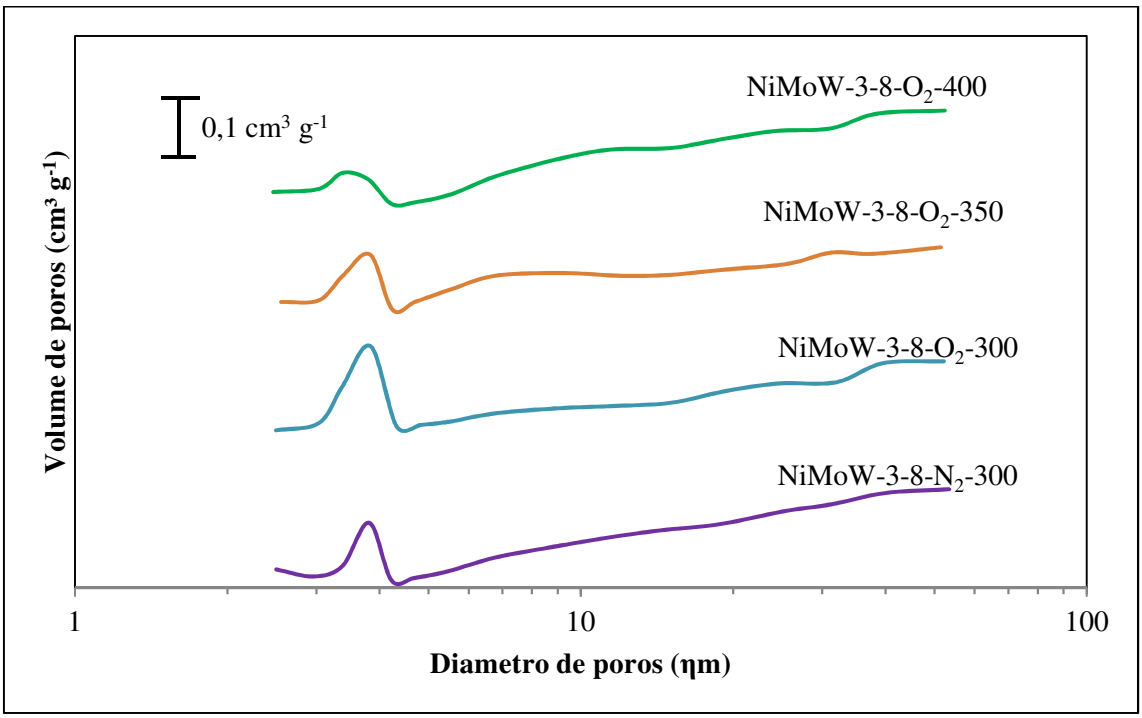


Figura V.3 Distribuição de diâmetro de poros para os catalisadores NiMoW-3-8.

V.1.2. Difração de raios X (DRX)

Na Figura V.4 são apresentados os difratogramas dos catalisadores, onde se pode constatar seu baixo grau de organização cristalográfica.

Observa-se que as condições de preparo alteraram muito pouco a estrutura cristalina do material. Em todos os catalisadores verificam-se três picos principais de difração definidos em 2θ igual a 35,5º, 53,6º e 63,2º. Após uma busca exaustiva nas bases de dados de difração ICDD (*International Center for Diffraction Data*) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), não foi possível associar as difrações obtidas com as difrações características dos óxidos de molibdênio, tungstênio e níquel. Portanto, esses óxidos não estão presentes como fases separadas na amostra preparada

ou são bastante amorfos. Também não foi possível atribuir as difrações obtidas às difrações características dos reagentes utilizados no preparo. Na Figura V.5 estão apresentados os difratogramas dos reagentes utilizados no preparo e dos óxidos NiO, MoO_3 e WO_3.

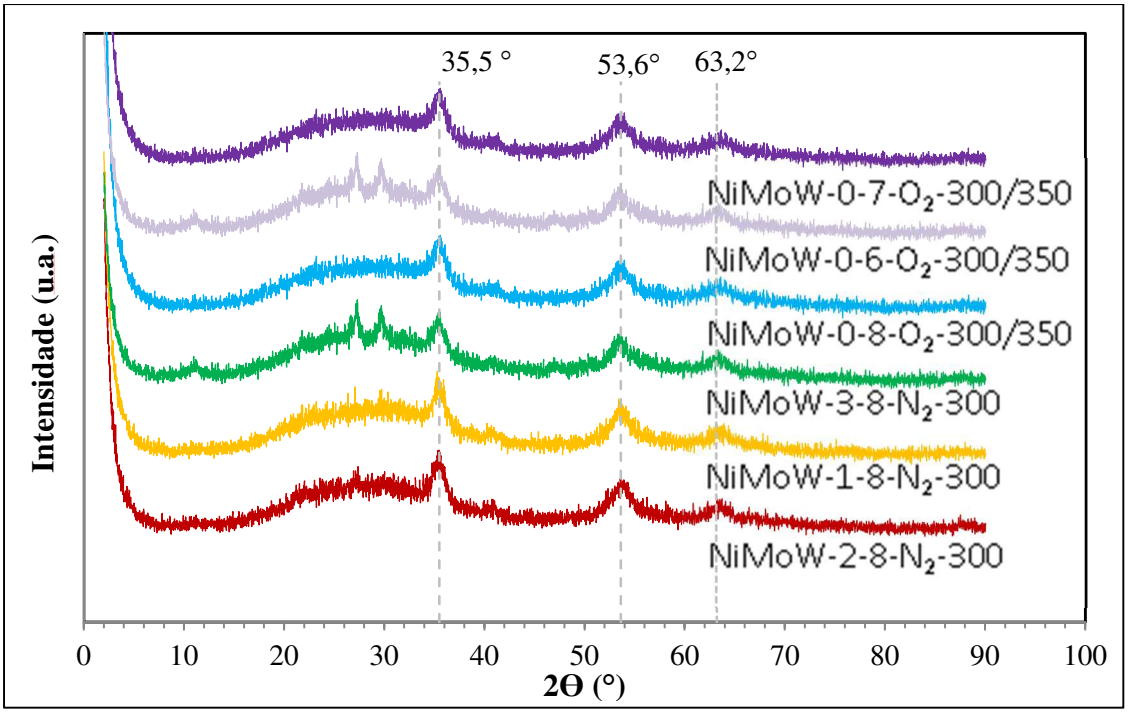


Figura V.4 Difratogramas dos catalisadores.

Nos difratogramas referentes aos catalisadores NiMoW-0-6-O_2-300/350 e NiMoW-3-8-N_2-300 observou-se a presença de picos adicionais em relação à dos demais catalisadores. Os picos em questão apresentam ângulos de difração iguais a 11°, 27,3° e 29,7 ° e podem ser atribuídos à presença de molibdato de níquel (ZÃVOIANU *et al.*, 2001). Esse fato sugere que a diminuição do pH e o aumento da razão molar DEG/Ni favorecem a formação do molibdato de níquel cristalino ($NiMoO_4$) e a presença desse sal pode estar associada à diminuição da área específica desses catalisadores.

Yin *et al.* (2013[b]) atribuíram as difrações em 2θ iguais a 35,4°, 38,7°, 40,5° e 53,4° à complexos NiW, enquanto as difrações em 2θ iguais a 12,1°, 17,4°, 23,5°, 26,5°, e 29,6° foram atribuídas ao molibdato de niquelamônio de baixa cristalinidade. É possível que os catalisadores sintetizados contenham uma mistura dessas espécies.

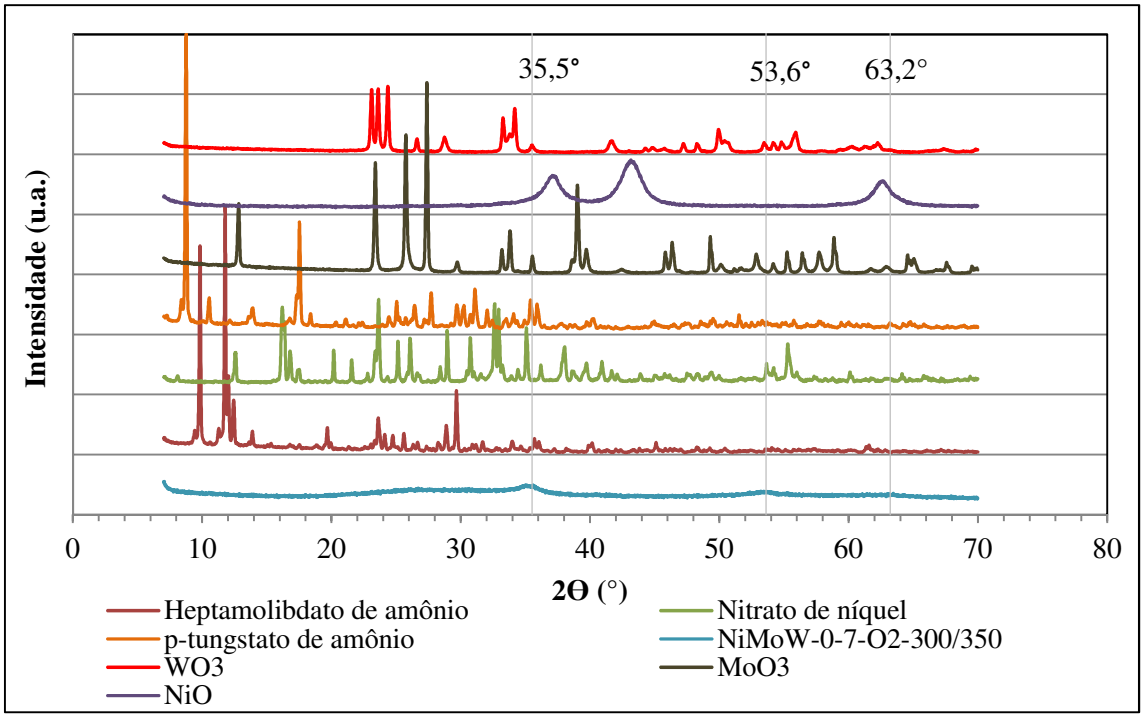


Figura V.5 Difratogramas dos reagentes utilizados no preparo e dos óxidos NiO, MoO_3 e WO_3.

V.1.3. Espectrometria de emissão óptica por plasma

Os resultados de análise elementar de metais nos catalisadores, obtidos através de espectrometria de emissão óptica por plasma, estão apresentados na Tabela V.2. Os valores teóricos de composição foram calculados considerando a conversão total dos reagentes nos óxidos dos seus respectivos metais. A incorporação de metais (I %) representa o percentual de metal adicionado ao preparo que foi incorporado ao catalisador, e foi calculada conforme segue:

$$I\ (\%) = \frac{m_c \cdot \frac{C\ (\%)}{100}}{m_R \cdot \frac{MM_m}{MM_R} \cdot n} \cdot 100 \qquad \text{(V.1)}$$

onde:

- C (%) é o percentual em massa do metal no catalisador;
- m_c é a massa de catalisador;
- m_R é a massa de reagente utilizada no preparo;
- MM_m é a massa molar do metal;
- MM_R é a massa molar do reagente utilizado no preparo;
- n é o coeficiente estequiométrico do metal no reagente.

Tabela V.2 Resultados de análise elementar para os catalisadores.

Catalisador (NiMoW-)	Composição (% m/m)			Incorporação de metais (%)		
	Ni	Mo	W	Ni	Mo	W
-2-8-N_2-300.1	28	9,9	59	86,4	37,5	120,9
-2-8-N_2-300.2	23	8,7	23	70,9	32,9	47,1
-1-8-N_2-300	27	9,6	20	83,5	36,4	41,1
-3-8-N_2-300	25	12	22	77,3	45,5	45,2
-0-8-O_2-300/350	26	11	30	80,4	41,7	61,6
-0-6-O_2-300/350	20	13	21	60,0	47,8	41,9
-0-7-O_2-300/350	28	10	23	84,0	36,8	45,9
Teórico (% m/m)	22,8	18,5	34,2			

De uma forma geral, a incorporação dos metais aos catalisadores foi baixa, sobretudo para o molibdênio e para o tungstênio. As composições dos catalisadores não foram próximas à composição teórica. Essas composições seriam próximas somente se houvesse totalidade da incorporação dos metais ou se as incorporações dos três metais fossem equivalentes. As condições utilizadas nos preparos não favoreceram a precipitação de toda a massa de metal utilizada, e, portanto, uma considerável quantidade de metal ficou em solução. Na Tabela V.3 estão apresentadas as quantidades de metal que permaneceram na solução e na água de lavagem.

Tabela V.3 Resultados de análise elementar para as águas do preparo.

Catalisador (NiMoW-)	Solução final (mg L^{-1})			Água de lavagem (mg L^{-1})		
	Ni	Mo	W	Ni	Mo	W
-2-8-N_2-300.1	780	3240	1540	72	815	560
-2-8-N_2-300.2	840	2815	1110	62	420	160
-1-8-N_2-300	530	2340	770	11	66	106
-3-8-N_2-300	550	1760	760	16	161	87
-0-8-O_2-300/350	420	2900	1260	9,1	170	140
-0-6-O_2-300/350	380	1010	1800	20	31	42
-0-7-O_2-300/350	2040	360	1730	1,9	28	36

Nota-se que a incorporação de tungstênio para o catalisador NiMoW-2-8-N_2-300.1 está acima de 100 %, o que não é possível. Esse resultado pode ser atribuído a erros experimentais, uma vez que a abertura das amostras envolve sucessivas etapas de digestão ácida e diluições. Em função do resultado inconsistente, esse catalisador não foi utilizado nas comparações apresentadas nessa seção.

Observou-se que o aumento do pH favoreceu a incorporação de tungstênio ao catalisador. A variação da razão molar DEG/Ni de 1 a 3 pouco interferiu na incorporação de W, contudo observou-se que a incorporação foi consideravelmente maior quando o DEG não foi adicionado.

Avaliando os valores de incorporação para o molibdênio não há uma tendência linear de variação em função das condições do preparo. O aumento global da razão molar DEG/Ni de 1 para 3 favoreceu a incorporação de molibdênio, enquanto o aumento para razão molar DEG/Ni igual a 2 favoreceu um tênue decréscimo. O aumento de pH de 6 para 7 favoreceu a diminuição da incorporação de molibdênio, enquanto um aumento de pH de 7 para 8 favoreceu o aumento da incorporação. Por outro lado, com base nos resultados de composição dos catalisadores é possível afirmar que a variação de pH e da razão molar DEG/Ni pouco influenciou no teor de molibdênio dos catalisadores. Zhao *et al.* (2010) também observaram que o aumento de pH (através de adição de base) pouco influenciou na quantidade de molibdênio precipitado.

O aumento de pH de 6 para 7 favoreceu a incorporação de níquel ao catalisador, entretanto elevando o pH para 8 não observou-se diferença significativa no teor de níquel. A razão molar DEG/Ni interferiu pouco no teor de níquel dos catalisadores.

V.1.4. Redução à temperatura programada (TPR)

Na Tabela V.4 estão apresentados os resultados de TPR dos catalisadores. A amostra NiMoW-1-8-N_2-300 não foi analisada, pois não havia massa de catalisador suficiente.

Tabela V.4 Resultados de TPR dos catalisadores.

Catalisador (NiMoW-)	**Consumo de H_2 ($\mu mol\ g^{-1}$)**	**Grau de redução (%)**	**Temperatura (°C)**	
			1º Pico	**2º Pico**
-2-8-N_2-300.1	10905	62	412	778
-2-8-N_2-300.2	10853	104	404	771
-3-8-N_2-300	10606	91	401	772
-0-8-O_2-300/350	8993	70	404	764
-0-6-O_2-300/350	9903	91	402	761
-0-7-O_2-300/350	11504	99	411	788

O grau de redução foi determinado através da razão entre os consumos experimental e teórico. Para determinação do consumo teórico, estimou-se o teor real de óxidos a partir do resultado de análise elementar e consideraram-se as reações de redução dos óxidos de Ni, Mo e W, de acordo com a estequiometria apresentada a seguir:

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O \quad (V.2)$$

$$MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo^0 + 3H_2O \quad (V.3)$$

$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W^0 + 3H_2O \quad (V.4)$$

O consumo de hidrogênio foi avaliado a partir da integração das áreas associadas aos picos de redução, normalizando-o pela massa de catalisador empregada na análise.

Os catalisadores NiMoW-2-8-N_2-300.1 e NiMoW-2-8-N_2-300.2 apresentaram consumos de hidrogênio muito próximos e perfis de redução similares, resultado que, de certa forma, é esperado, uma vez que esses preparos são repetições. Entretanto, o grau de redução desses catalisadores é diferente, pois os teores de metal desses catalisadores diferem. O grau de redução do catalisador NiMoW-2-8-N_2-300.2 está acima de 100%, o que não é fisicamente possível, contudo a estequiometria real dos óxidos presentes nos catalisadores pode ser diferente da que foi considerada nos cálculos e, por isso, é possível observar graus de redução dessa magnitude.

O catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 apresentou o maior consumo de hidrogênio, sugerindo que em pH 7 há formação de uma quantidade maior de espécies redutíveis. Observa-se também que o pH 7 favoreceu maior grau de redução nos catalisadores sem DEG.

Considerando os catalisadores preparados em pH 8, observa-se que a razão molar DEG/Ni igual a dois favoreceu maior consumo de hidrogênio e que não adicionar DEG ao preparo causou uma diminuição considerável do consumo de hidrogênio.

Na Figura V.6 estão apresentados os perfis de redução. Todos os catalisadores apresentaram picos de redução em torno de 400 °C e 770 °C. Alguns catalisadores apresentaram picos na região intermediária entre 500 °C e 700 °C.

Os picos em torno de 400 °C podem ser atribuídos ao óxido de níquel (NiO). Na literatura reporta-se a redução do óxido de níquel mássico na faixa de temperatura entre 300 e 425 °C (QU, 2003; LIU *et al.*, 2014; MARRERO-JEREZ *et al.*, 2014).

Na literatura reporta-se que a redução do óxido de tungstênio mássico ocorre em três etapas: $WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$. A primeira etapa ocorre a 696 °C, enquanto a segunda etapa apresenta picos em torno de 790 e 867 °C. A redução a tungstênio metálico ocorre somente acima de 1000 °C (ZAKI *et al.*, 2011; WANG, H. *et al.*, 2015). Os picos observados a 770 °C podem ser atribuídos às duas primeiras etapas de redução. É provável que a redução a tungstênio metálico não tenha sido observada, pois a análise foi concluída isotermicamente a 800 °C. Também é reportado na literatura que a redução dos cristalitos de WO_3 a WO_{3-x} ($0 < x < 1$) pode iniciar em torno de 539 °C (YIN *et al.*, 2015), os picos observados nessa faixa de temperatura para o catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 podem ser atribuídos a essas reduções parciais.

A redução do óxido de molibdênio ocorre em duas etapas: $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo$. A primeira etapa ocorre a 767 °C, enquanto a segunda etapa ocorre a 997 °C (CHARY, 2004; SHETTY *et al.*, 2015). Os picos em torno de 770 °C também podem ser atribuídos à redução do MoO_3 a MoO_2.

A hipótese de reduções parciais dos óxidos de tungstênio e molibdênio não é coerente com os graus de redução calculados. Todavia, não se sabe qual é de fato a estequiometria dos óxidos formados. Além disso, as temperaturas reportadas na literatura foram observadas em condições experimentais diferentes das condições do TPR, podendo ser utilizadas apenas como referência para discussão.

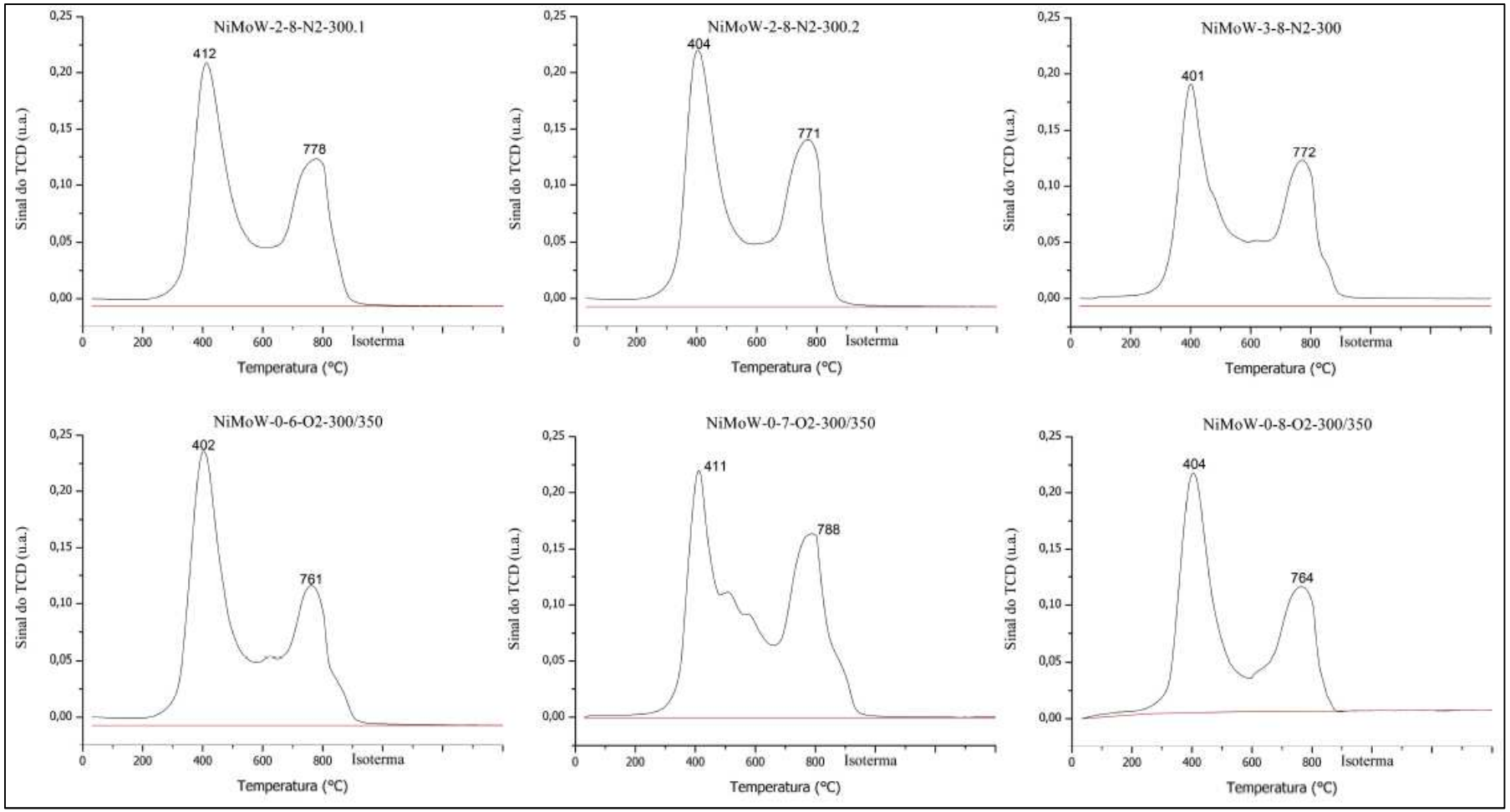


Figura V.6 Perfis de redução dos catalisadores.

V.1.5. Termogravimetria (TGA)

As Figuras V.7 e V.8 apresentam os perfis de perda de massa do catalisador não calcinado NiMoW-3-8, essa análise foi realizada apenas para esse catalisador. Através da curva que representa a derivada da análise termogravimétrica é possível uma melhor identificação dos picos de temperatura, permitindo discriminar a perda de massa por faixas de temperatura. As perdas de massa em função da temperatura estão apresentadas na Tabela V.5.

Tabela V.5 Perda de massa do catalisador NiMoW-3-8.

Catalisador	Perda de massa (%)			
	20-280 °C	280-520 °C	520-1000 °C	Total
NiMoW-3-8 (100 mL min^{-1} He)	8,3	3,3	0,1	11,8
NiMoW-3-8 (100 mL min^{-1} ar)	8,5	3,5	0,8	12,9

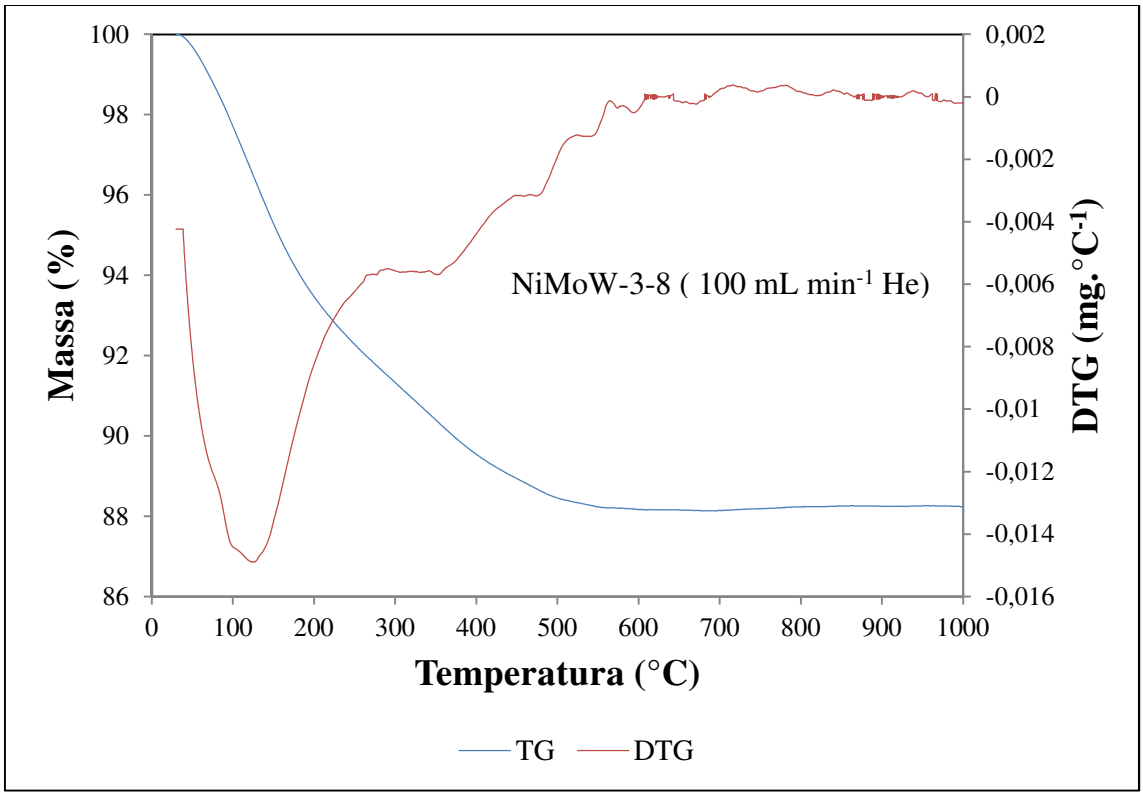


Figura V.7 Perfil de perda de massa do catalisador utilizando hélio como gás de arraste.

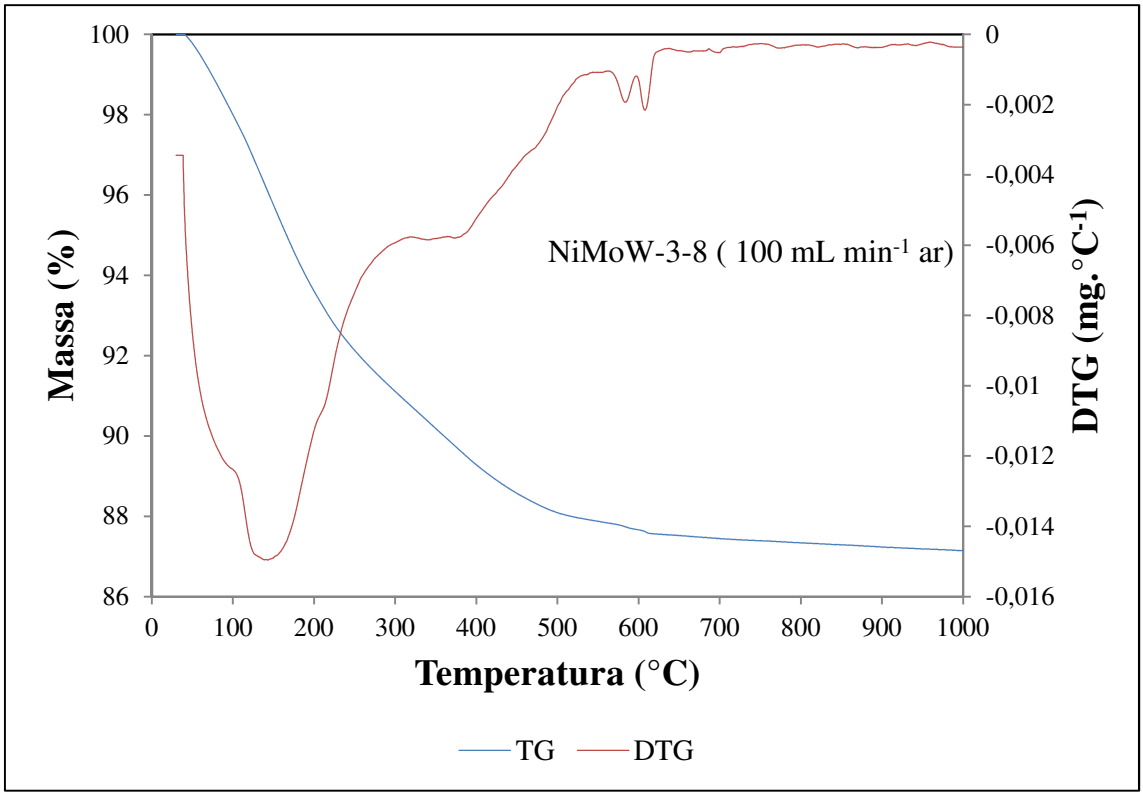


Figura V.8 Perfil de perda de massa do catalisador utilizando ar sintético como gás de arraste.

A mudança de gás de arraste pouco influenciou na decomposição do material, contudo observou-se um ligeiro aumento da perda de massa utilizando ar como gás de arraste, a maior diferença observada entre as análises foi a partir de 520 °C. Esse resultado corrobora o pequeno efeito da atmosfera de calcinação observado nas propriedades texturais dos catalisadores.

A perda de massa a baixas temperaturas (até 120 °C) pode ser atribuída à eliminação de água e amônia fisissorvidas (KLIMOVA *et al.*, 2013), enquanto em temperaturas superiores, a perda de massa pode estar relacionada à decomposição dos reagentes utilizados no preparo (JANKOVIĆ *et al.*, 2009; KLIMOVA *et al.*, 2013; BRACK *et al.*, 2014; FAIT *et al.*, 2016).

Portanto, a perda de massa que ocorre entre 20 °C e 280 °C pode ser atribuída, principalmente, à eliminação de água e amônia fisissorvidas e ao início da decomposição dos precursores. Nessa faixa de temperatura, ocorrem as perdas de massa mais significativas, utilizando ambos os gases de arraste.

A perda de massa observada entre 280 °C e 520 °C pode corresponder à eliminação de amônia, água e gás carbônico proveniente da decomposição dos precursores. A partir de 520 °C não há perdas significativas de massa.

É importante salientar que não se observou perda de massa em temperaturas iguais ou superiores a 750 °C. Isso pode ser um indicativo de que molibdênio não se encontra sob a forma de um óxido isolado na amostra, uma vez que MoO_3 sublima a 750°C (LEOCADIO *et al.*, 2004; TONIOLO *et al.*, 2008).

Relacionando as curvas de perda de massa com as temperaturas de calcinação utilizadas nos preparos, fica evidenciado que as temperaturas empregadas na calcinação foram adequadas, uma vez que até 300 °C favorece-se a maior parte da decomposição do material e que temperaturas superiores a 350 °C podem promover deterioração das propriedades texturais do material. Na Tabela V.6 apresenta-se a perda de massa nas faixas de temperatura utilizadas na calcinação dos catalisadores.

Tabela V.6 Perda de massa até 400 °C.

Catalisador	**Perda de massa (%)**			
	20-300 °C	**300-350 °C**	**350-400 °C**	**Total**
NiMoW-3-8 (100 mL min^{-1} He)	8,7	0,9	0,9	10,5
NiMoW-3-8 (100 mL min^{-1} ar)	8,9	0,9	0,9	10,7

V.1.6. Espectroscopia de infravermelho (IV-KBr)

Essa técnica foi empregada para uma maior compreensão da estrutura química do catalisador, uma vez que a DRX não permitiu uma associação direta aos óxidos metálicos e aos precursores utilizados no preparo. Supõe-se que a estrutura dos catalisadores seja muito similar, portanto essa análise foi realizada apenas para um catalisador. Escolheu-se o NiMoW-2-8-N_2-300.1, pois havia maior quantidade disponível desse catalisador.

A Figura V.9 apresenta o resultado de espectroscopia de infravermelho. No espectro é possível identificar bandas situadas a 3414 cm^{-1}, 1630 cm^{-1}, 1400 cm^{-1}, 1380 cm^{-1}, 802 cm^{-1} e 604 cm^{-1}.

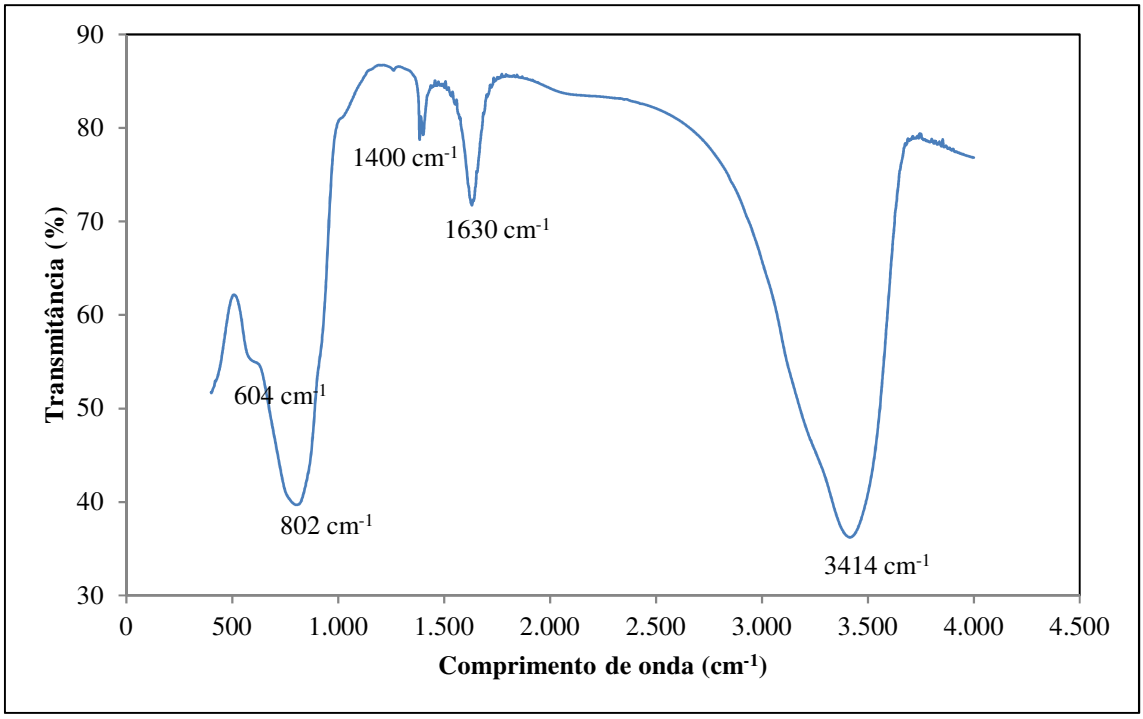


Figura V.9 Resultado de IV para o catalisador NiMoW-2-8-N_2-300.1.

É reportado na literatura que bandas entre 3050 e 3300 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico da ligação N-H, enquanto a banda a 1410 cm^{-1} corresponde à deformação das ligações H-N-H. Essas bandas são características de sais de amônio. A região entre 1600 e 2000 cm^{-1} é atribuída à vibração torcional do íon amônio. Isso pode ser um indicativo da presença de íons amônio na estrutura do catalisador (LEVIN *et al.*, 1996; BEZVERKHY *et al.*, 2000; YI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2014; YI *et al.*, 2014).

Na literatura, as bandas a 3438, 1631 e 1381 cm^{-1} foram atribuídas à água adsorvida (ZHU *et al.*, 2014; QING *et al.*, 2015). Embora o KBr utilizado no preparo da pastilha tenha sido submetido a uma etapa de secagem, é possível que houvesse absorção de umidade durante o manuseio da amostra e, também, é provável que o catalisador já apresentasse um pouco de água adsorvida.

As bandas características de estiramento das ligações Ni-O são reportadas a 433 e 649 cm^{-1} (DALVAND *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2014; QING *et al.*, 2015). Embora não seja possível visualizar com clareza essas bandas no espectro, é possível que o catalisador apresente ligações Ni-O em sua estrutura.

As ligações Mo-O-Mo apresentam bandas características a 873 e 557 cm^{-1}. Absorções a 873 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligações de Mo^{6+}, enquanto bandas a

557 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligações de oxigênio coordenado a três molibdênios (SUBBA REDDY *et al.*, 2008; BADOGA *et al.*, 2014; BAI *et al.*, 2015; SUI *et al.*, 2015; NADIMICHERLA *et al.*, 2016). Como nessa região observa-se uma banda larga com um ombro, há a possibilidade de que o catalisador possua ligações Mo-O-Mo em sua estrutura.

A região entre 900 e 500 cm^{-1} é atribuída a vibrações de ligações entre oxigênio e tungstênio, características do óxido de tungstênio. Bandas situadas a 807 e 744 cm^{-1} são atribuídas às ligações W-O-W, enquanto ombros em torno de 600 cm^{-1} podem ser atribuídos à ligação W-O. Na literatura as bandas em torno de 1620 cm^{-1} são associadas à vibração de ligações W-OH (GARDE, 2014; SAYED ABHUDHAHIR e KANDASAMY, 2015; GIANCATERINI *et al.*, 2016; HUNYADI *et al.*, 2016; PING WONG *et al.*, 2016; SHI *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2016). Portanto, é possível que o catalisador seja composto por algum óxido de tungstênio.

V.1.7. Espectroscopia de Laser Raman

Na Figura V.10 estão apresentados os espectros de Raman para os catalisadores. O resultado do catalisador NiMoW, que corresponde ao preparo em maior escala do catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 também é reportado nessa seção. No entanto, para fins didáticos, os demais resultados de caracterização desse catalisador serão apresentados nas seções referentes aos resultados dos catalisadores mássicos contendo componentes ácidos.

Os catalisadores apresentaram picos principalmente na região compreendida entre 700 e 1000 cm^{-1}. Picos nessa região indicam algumas espécies de tungstênio e molibdênio de diferentes simetrias; No entanto, considerando os teores de metal nos catalisadores, é provável que a maior contribuição para intensidade desses picos seja referente às espécies de molibdênio. A ausência de sinal na região entre 1040 e 1060 cm^{-1} indica que os íons nitrato, provenientes dos reagentes utilizados no preparo, foram eliminados através dos processos de lavagem, secagem e calcinação dos catalisadores (CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2012; MENDOZA-NIETO *et al.*, 2013; GÓMEZ-OROZCO *et al.*, 2017).

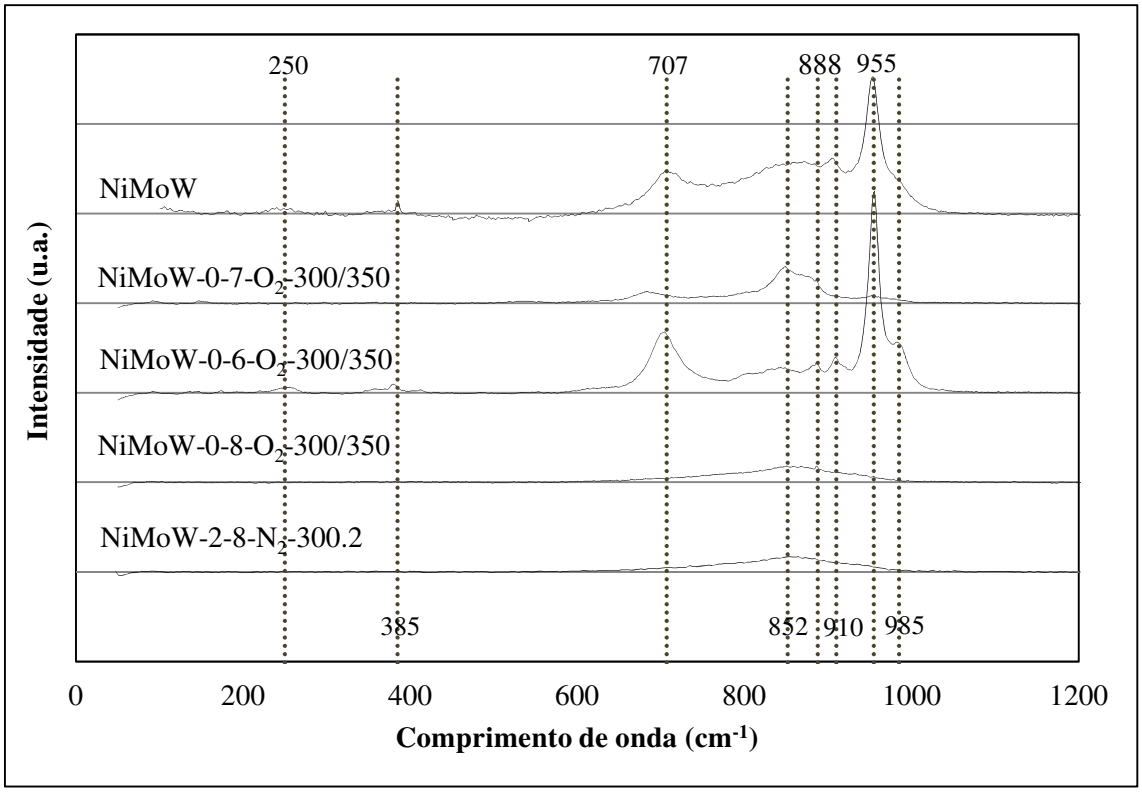


Figura V.10 Espectros de laser Raman dos catalisadores.

Os catalisadores NiMoW-0-8-O_2-300/350 e NiMoW-2-8-N_2-300.2 não apresentaram picos bem definidos, dificultando a interpretação do espectro. O catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 apresentou um pico largo com máximo em 852 cm^{-1} e um ombro em 888 cm^{-1}. Na literatura, espécies octaédricas de molibdênio são reportadas nessa região. O pico em 852 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento assimétrico de ligações O-Mo-O de molibdatos octaédricos ou a de MoO_3 ortorrômbico, enquanto o pico a 888 cm^{-1} pode ser atribuído ao MoO_4^{2-} (CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2012; CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2013; MENDOZA-NIETO *et al.*, 2013). Além desses picos, o catalisador também apresenta um pico largo em torno de 700 cm^{-1}, que pode ser atribuído ao WO_3 monoclínico (DANIEL *et al.*, 1987; CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2012; MENDOZA-NIETO *et al.*, 2013; BOSE *et al.*, 2016; GÓMEZ-OROZCO *et al.*, 2017; CAZZANELLI *et al.*, 1999).

Os catalisadores NiMoW-0-6-O_2-300/350 e NiMoW também apresentam picos que indicam a presença de WO_3 monoclínico e MoO_4^{2-}, conforme mencionado anteriormente. Além disso, apresentam um pico em 955 cm^{-1} e dois picos menos intensos em 250 e 385 cm^{-1}. Esses picos geralmente são associados a polimolibdatos, o

pico em 250 cm^{-1} é característico da deformação de ligações O-Mo-O na superfície dos polimolibdatos, enquanto o pico a 385 cm^{-1} pode ser atribuído a vibração da ligação Mo=O de polimolibdatos como $Mo_7O_{24}^{6-}$, $Mo_8O_{26}^{4-}$ e $Mo_2O_7^{2-}$ (MENDOZA-NIETO *et al.*, 2013; GÓMEZ-OROZCO *et al.*, 2017). Há a possibilidade desse pico na região de 385 cm^{-1} estar associado a vibração da ligação Mo-O_t, no qual o subscrito t se refere a terminal, característico de heptamolibdatos (CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2012; CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2013). Picos em 955 cm^{-1} são atribuídos na literatura a estiramento vibracional de ligações W=O em espécies de tungstênio com coordenação octaédrica, contudo não se pode descartar a possibilidade de contribuição de molibdatos como MoO_4^{2-} (CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2012; CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2013; MENDOZA-NIETO *et al.*, 2013; GÓMEZ-OROZCO *et al.*, 2017).

O catalisador NiMoW-0-6-O_2-300/350 apresenta um ombro em 985 cm^{-1}. Nessa região são reportados na literatura estiramento vibracional simétrico da ligação dioxo O=W=O, o pico observado pode ser um indicativo de presença do WO_3 (CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2013; MENDOZA-NIETO *et al.*, 2013).

V.1.8. Avaliação da atividade dos catalisadores para HDS de DBT

Na Tabela V.7 são apresentados os valores de conversão, seletividade e rendimento obtidos para os catalisadores em função da temperatura empregando pressão de H_2 de 50 bar, WHSV de 8 h^{-1} e relação H_2/carga de 700 NL L^{-1}. Para alguns catalisadores, observou-se pequena formação de diciclohexil, com seletividades inferiores a 1 %, que não foram reportadas na Tabela V.7.

Como observado em outros trabalhos, a conversão do DBT em fase líquida e sem a presença de compostos nitrogenados é relativamente fácil, requerendo condições brandas de temperatura e velocidade espacial (BOCARANDO *et al.*, 2009; CECILIA *et al.*, 2009; BAI *et al.*, 2012; AMAYA *et al.*, 2015; BRAGGIO *et al.*, 2017). As diferenças de atividade entre os catalisadores foram relativamente pequenas (entre 28 e 36% de conversão de DBT a 240 ºC), o que pode explicar algumas inversões de atividade relativa entre os catalisadores ao se variar a temperatura de reação, como mostrado na Figura V.11. De uma maneira geral, o catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 apresentou a maior conversão entre os catalisadores testados.

Tabela V.7 Resultado dos testes de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno.

Catalisador (NiMoW)		Temperatura (°C)		
		220	230	240
-2-8-N_2-300.1	***X_{DBT} (%)***	***12,9***	***20,4***	***30,2***
	R_{BF} (%)	4,1	6,7	9,4
	R_{CHB} (%)	8,8	13,7	20,8
	S_{BF} (%)	32,0	32,6	31,0
	S_{CHB} (%)	68,0	66,8	68,5
-2-8-N_2-300.2	***X_{DBT} (%)***	***11,4***	***21,3***	***32,4***
	R_{BF} (%)	2,8	5,2	8,0
	R_{CHB} (%)	8,6	16,1	24,4
	S_{BF} (%)	24,1	24,3	24,6
	S_{CHB} (%)	74,7	75,0	74,9
-0-8-O_2-300/350	***X_{DBT} (%)***	***10,0***	***18,4***	***34,5***
	R_{BF} (%)	2,6	6,0	8,4
	R_{CHB} (%)	7,5	12,3	26,1
	S_{BF} (%)	25,8	32,7	24,2
	S_{CHB} (%)	74,2	66,9	75,5
-0-6-O_2-300/350	***X_{DBT} (%)***	***12,4***	***20,0***	***28,0***
	R_{BF} (%)	3,3	5,6	7,4
	R_{CHB} (%)	9,1	14,4	20,6
	S_{BF} (%)	26,8	27,9	26,5
	S_{CHB} (%)	73,2	72,1	73,5
-0-7-O_2-300/350	***X_{DBT} (%)***	***11,3***	***23,0***	***36,3***
	R_{BF} (%)	2,8	5,6	8,7
	R_{CHB} (%)	8,5	17,4	27,6
	S_{BF} (%)	24,8	24,4	23,9
	S_{CHB} (%)	75,2	75,6	76,0

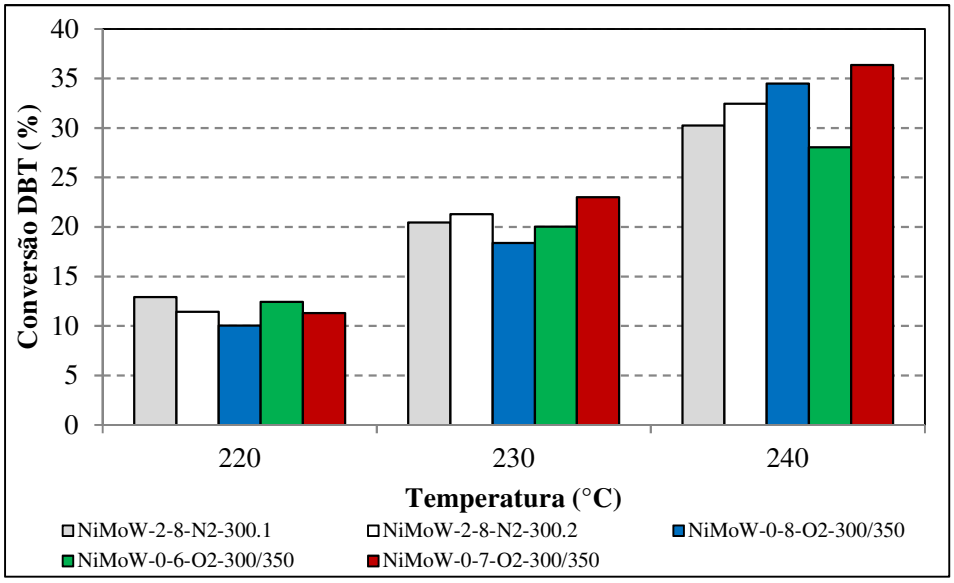


Figura V.11 Efeito da temperatura na conversão de DBT.

Na Figura V.12 é apresentado o gráfico de Arrhenius para a constante cinética de pseudoprimeira ordem para conversão de DBT e na Tabela V.8 apresentam-se as energias de ativação aparentes e os fatores pré-exponenciais correspondentes. Verifica-se um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, com coeficientes de determinação superiores a 0,99.

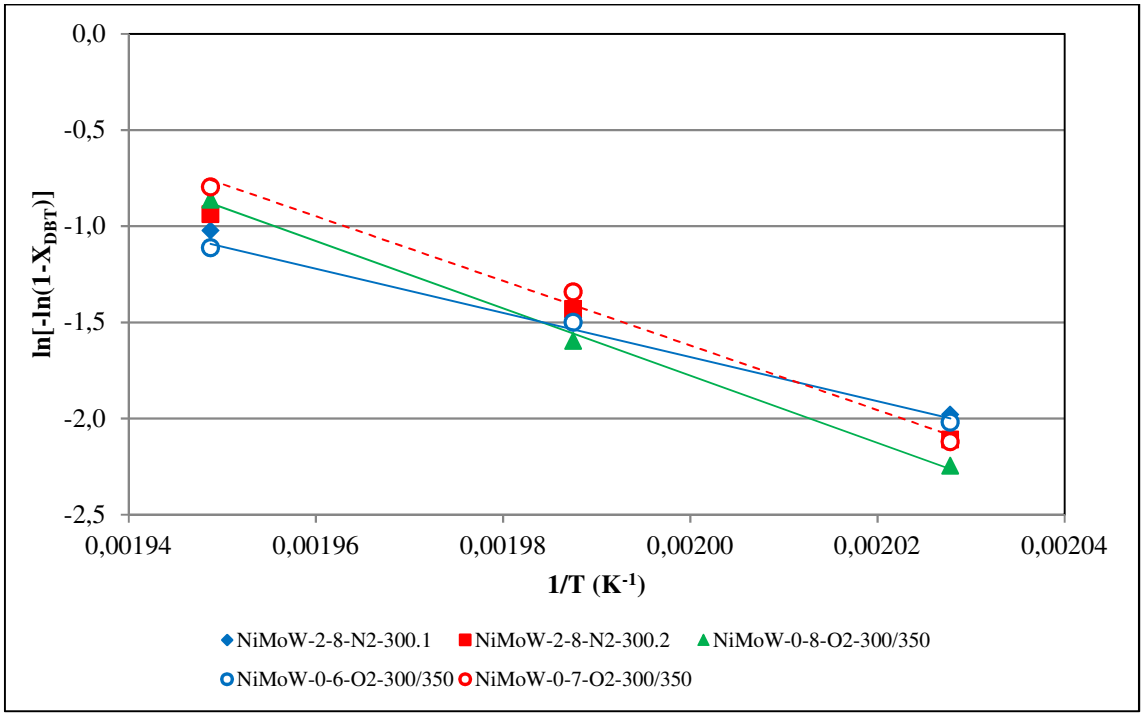


Figura V.12 Ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela V.8 Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores.

Catalisador (NiMoW-)	E (kJ mol^{-1})	ln k_0'	R^2
-2-8-N_2-300.1	101	24,7	0,9997
-2-8-N_2-300.2	123	30,1	0,9938
-0-8-O_2-300/350	145	35,3	0,9979
-0-6-O_2-300/350	95	23,4	0,9949
-0-7-O_2-300/350	140	34,0	0,9920

Há variações importantes nos valores de energia de ativação entre os catalisadores, em particular para as amostras NiMoW-2-8-N_2-300.1 e NiMoW-0-6-O_2-300/350 que apresentaram os menores valores. No entanto, não foi possível, com a

caracterização disponível até o momento, associar estas variações de atividade e energia de ativação com as propriedades dos catalisadores. A caracterização desses catalisadores na fase sulfetada poderia ajudar na compreensão desse fenômeno.

Braggio (2015) reportou menores energias de ativação, entre 75 e 85 kJ mol^{-1}, e conversões mais elevadas para as mesmas condições de reação utilizando catalisador $NiMo/Al_2O_3$ com quelante. Contudo os fatores pré-exponenciais reportados por Braggio (2015) são menores, fazendo com que um comparativo entre os valores de energia de ativação não seja adequado para conjecturar sobre as diferenças entre a atividade dos catalisadores e um catalisador $NiMo/Al_2O_3$ com quelante.

As velocidades específicas foram calculadas a partir dos dados experimentais para cada temperatura através da equação IV.13. Na Tabela V.9 estão apresentados os valores de velocidades específicas calculados para a temperatura de 230 ºC.

Tabela V.9 Velocidades específicas para o modelo de pseudoprimeira ordem (230 °C, 50 bar).

Catalisador (NiMoW-)	**k (L kg_{cat}^{-1} h^{-1})**
-2-8-N_2-300.1	2,35
-2-8-N_2-300.2	2,46
-0-8-O_2-300/350	2,09
-0-6-O_2-300/350	2,30
-0-7-O_2-300/350	2,69

O catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 apresenta a maior velocidade específica, indicando maior atividade específica (por massa de catalisador). Observa-se a existência de pH ótimo nos catalisadores preparados sem DEG. O catalisador em questão apresenta velocidade específica 7,5 vezes superior à de catalisadores Ni/SiAl e Pt/SiAl reportados na literatura (BARRIO *et al.*, 2003).

Por se tratar de catalisadores mássicos e por apresentarem diferenças significativas de área específica entre eles, é interessante normalizar as velocidades específicas pela área específica para comparar os catalisadores, cujos valores são apresentados na Tabela V.10.

Tabela V.10 Velocidades específicas intrínsecas (230 °C, 50 bar).

Catalisador (NiMoW-)	10^5x k (L m^{-2} h^{-1})
-2-8-N_2-300.1	1,80
-2-8-N_2-300.2	2,32
-0-8-O_2-300/350	1,62
-0-6-O_2-300/350	4,89
-0-7-O_2-300/350	2,14

Nesta comparação, a atividade do catalisador NiMoW-0-6-O_2-300/350 se destaca pois, apesar de apresentar menor área específica, sua atividade foi comparável à dos catalisadores mais ativos. Além da área específica, este catalisador se diferencia dos demais por apresentar uma distribuição de poros também diferenciada, com poros de maior diâmetro, como mostrado Figura V.2. A reação de HDS do DBT não deve ser, em princípio, uma reação limitada por difusão tendo em vista as dimensões da molécula reagente e dos poros dos catalisadores. É importante salientar que a área específica foi medida para os catalisadores na forma oxidada, podendo-se especular que a amostra NiMoW-0-6-O_2-300/350, após sulfetação, apresente área ativa similar às dos outros catalisadores.

Em relação à distribuição dos produtos de reação, como mostrado na Tabela V.7, há uma preponderância da formação de cicloexilbenzeno (CHB), sugerindo uma maior seletividade pela rota HID de conversão do DBT. Na Figura V.13 são apresentados os rendimentos em função da conversão de DBT, mostrando que este comportamento se mantém em toda a faixa de conversões analisada.

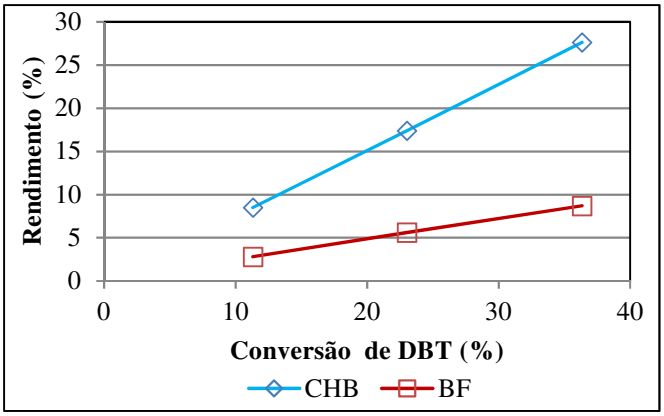


Figura V.13 Rendimento em produtos em função da conversão para o catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350.

Estes valores diferem ligeiramente dos obtidos para catalisadores NiMoP suportados em alumina (VILLETH, 2014), se observou maior rendimento de bifenil (BF) em relação ao CHB para uma ampla faixa de condições operacionais e conversões de DBT. Todavia, o resultado obtido é coerente com a literatura, uma vez que diferentes trabalhos sobre catalisadores mássicos NiMoW relatam maiores seletividades para rota HID do HDS do DBT (HUIRACHE-ACUÑA *et al.*, 2006; BOCARANDO *et al.*, 2009; AMAYA *et al.*, 2015). Isto, portanto, reforça a afirmação de que os catalisadores mássicos proporcionam maior atividade hidrogenante que os correspondentes suportados em alumina. Além do maior teor de metais, a associação de Mo e W num mesmo cristalito de sulfeto mássico favoreceria maiores atividades de hidrogenação, como proposto por Nikulshina *et al.* (2018).

A variação de temperatura não alterou significativamente a distribuição de produtos, como pode ser verificado na Tabela V.7, indicando que as duas reações são afetadas de forma similar pela temperatura. Além disso, para a faixa de conversões de DBT exploradas, a conversão de BF em CHB é pouco provável dada esta constância da seletividade de formação de DHB. As seletividades para CHB foram semelhantes para todos os catalisadores, exceto para o NiMoW-2-8-O_2-300.1, que apresentou menor seletividade para CHB. De forma geral, é possível inferir que a variação do pH do preparo não interfere na seletividade do catalisador, quando as atividades são comparadas em base mássica.

V.2. Caracterização e avaliação de catalisadores mássicos contendo componente ácido

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos catalisadores preparados pela coextrusão do precursor do sulfeto mássico NiMoW com alumina, sílica-alumina ou zeólita Y. Como etapa inicial, foi necessário o preparo em maior escala da formulação escolhida do precursor do sulfeto mássico e posterior caracterização.

V.2.1. Composição química

O preparo em maior escala favoreceu elevadas incorporações de metal, superiores as apresentadas na Tabela V.2. As incorporações dos três metais foram semelhantes em ordem de grandeza e, dessa forma, a composição do catalisador obtido

é muito próxima da composição teórica. Houve aumento, sobretudo, na incorporação do molibdênio e do tungstênio em relação aos preparos anteriores. Na Tabela V.11 apresenta-se um comparativo entre o resultado da análise de FRX para o catalisador NiMoW, preparado em maior escala, e o catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 adotado como referência. As incorporações de metal foram calculadas utilizando a equação V.1. Salvo mencionado, os resultados dessa seção foram obtidos através da análise de FRX.

Tabela V.11 Resultado de composição química.

Catalisador	Composição (% m/m)			Incorporação de metais (%)		
	Ni	Mo	W	Ni	Mo	W
NiMoW	22	18	35	78,3	78,6	82,8
NiMoW-0-7-O_2-300/350[(a)]	28	10	23	84,0	36,8	45,9
Teórico (% m/m)	22,8	18,5	34,2			

(a) – Resultado obtido através de espectrometria de emissão óptica por plasma

Segundo Pernicone (1997), o aumento de escala de processos de precipitação, embora pareça simples, na prática pode ser um procedimento complexo. Fatores como gradiente de temperatura e geometria de agitação podem influenciar as propriedades dos produtos formados. De fato, para aumentar a escala de preparo em 20 vezes foi necessário trocar o sistema de agitação e os transientes de temperatura foram diferentes, isso pode ter influenciado na composição do precipitado obtido. Além disso, Pernicone (1997) menciona que coprecipitações não são fáceis de reproduzir em larga escala, sendo necessário às vezes realizar a precipitação separadamente para posterior mistura dos precipitados.

Tabela V.12 Teor de sólido dos materiais e massas utilizadas no preparo dos catalisadores.

Material	Teor de sólidos[(a)]	NiMoW-A			NiMoW-B			NiMoW-C		
		BU (g)	BS (g)	% (m/m)	BU (g)	BS (g)	% (m/m)	BU (g)	BS (g)	% (m/m)
NiMoW	87,3	13,6	11,9	70	13,6	11,9	70	13,6	11,9	70
Alumina	66,8	7,6	5,1	30	-	-	-	2,4	1,6	10
Sílica-alumina	83,6	-	-	-	6,0	5,0	30	-	-	-
Zeólita Y	85,1	-	-	-	-	-	-	4,0	3,4	20

(a) – Refere-se aos precursores dos componentes do catalisador final

Na Tabela V.12 estão apresentados os teores de sólidos obtidos para o catalisador e os componentes utilizados, bem como as massas em base úmida (BU) e em base seca (BS) utilizadas no preparo dos catalisadores. As composições percentuais em massa são relativas à base seca.

Na Tabela V.13 estão apresentados os resultados de composição química dos catalisadores obtidos através de FRX e sua composição teórica. A composição teórica foi calculada de acordo com a equação V.5, em função das massas utilizadas no preparo e do resultado de FRX do catalisador NiMoW.

$$\%\,(m/m)_i = \frac{\%\,(m/m)_{i;catalisador} \times m_{catalisador}}{m_t} \qquad \text{(V.5)}$$

onde:

- $\%\,(m/m)_i$ é o percentual em massa de i, i: Ni, Mo ou W;
- $\%\,(m/m)_{i;catalisador}$ é o percentual em massa de i no catalisador NiMoW, i: Ni, Mo ou W;
- $m_{catalisador}$ é a massa de catalisador NiMoW em base úmida utilizada no preparo;
- m_t é a massa total (catalisador NiMoW+ componente) em base úmida utilizada no preparo.

Tabela V.13 Composição química dos catalisadores.

Catalisador	Composição FRX (% m/m)			Composição teórica (% m/m)		
	Ni	Mo	W	Ni	Mo	W
NiMoW-A	17	13	27	14	12	22
NiMoW-B	15	11	24	15	12	24
NiMoW-C	15	11	25	15	12	24

Os teores de metais obtidos através do FRX foram muito próximos dos teores calculados usando a equação V.5, o que indica que os processos de peptização e coextrusão foram bem- sucedidos.

V.2.2. Adsorção de nitrogênio

Na Figura V.14 apresenta-se isoterma do catalisador NiMoW. As isotermas do catalisador NiMoW e dos catalisadores NiMoW-A, NiMoW-B e NiMoW-C são do tipo

IV com *loop* de histerese do tipo H3, similares as isotermas apresentadas na seção V.1.1. Esse tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos com poros em formato de fenda (THOMMES *et al.*, 2015).

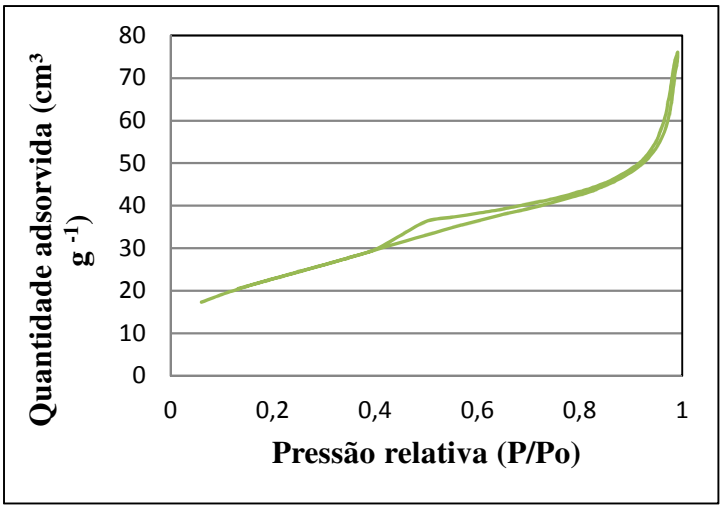


Figura V.14 Isoterma para o catalisador NiMoW calcinado a 300/350°C.

Na Tabela V.14 são apresentadas as propriedades texturais dos catalisadores mássicos contendo componente ácido, bem como do catalisador NiMoW e dos componentes. Os volumes indicados foram obtidos a partir da curva de dessorção, exceto para o catalisador NiMoW-C e a Zeólita Y, para reportados quais se apresenta o volume total de poros, que inclui o volume de microporos.

Tabela V.14 Propriedades texturais.

Catalisador	Área específica (m^2 g^{-1})	Volume de poros (cm^3 g^{-1})	Diâmetro de poros (ηm)
NiMoW (Calcinado 300/350 °C)	82	0,13	5,8
NiMoW (Calcinado 450 °C)	39	0,09	10,4
NiMoW-A	158	0,35	7,7
NiMoW-B	115	0,55	16,8
NiMoW-C	221	0,23	4,0
Alumina	348	0,69	5,8
Sílica-alumina	270	1,28	16,3
Zeólita Y	790	0,51	2,5

Nota: exceto indicação em contrário, amostras calcinadas a 450 °C.

Nota-se que as propriedades texturais do catalisador NiMoW diferem das propriedades do catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350 (Tabela V.1). Houve redução da área específica de 126 para 82 m^2/g, apesar da similaridade nos valores de volume de poros e diâmetro médio de poros. De forma similar ao descrito na seção V.1.1, o aumento de temperatura de calcinação causou redução da área específica e aumento do diâmetro de poros. No entanto, temperaturas de calcinação da ordem de 450 °C ou superiores são necessárias para transformar a pseudoboemita em alumina e proporcionar uma boa resistência mecânica aos extrudados.

Os diâmetros reportados na Tabela V.14 reafirmam que os catalisadores são materiais predominantemente mesoporosos. Observou-se, como esperado, elevadas áreas específicas para os catalisadores mássicos, sobretudo devido à influência da incorporação de alumina, sílica-alumina ou zeólita.

Na Figura V.15 estão apresentadas as distribuições de volume de poros para os catalisadores, na qual nota-se que estas estão diretamente relacionadas à distribuição do respectivo componente adicionado ao catalisador mássico.

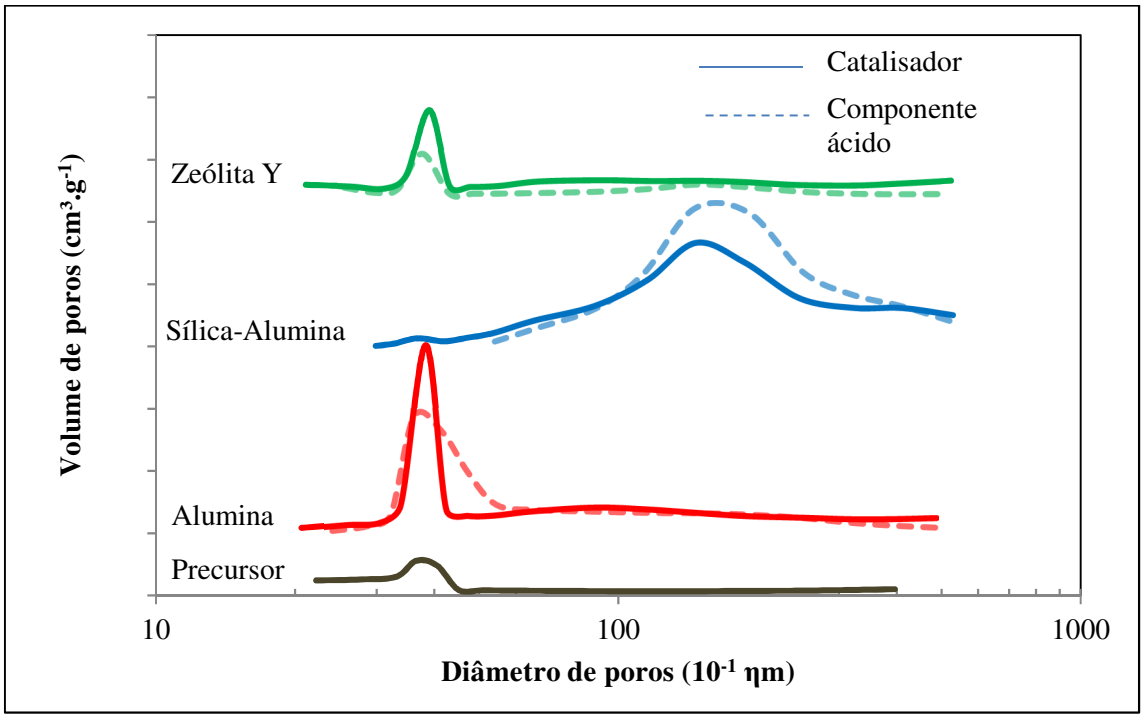


Figura V.15 Distribuição de volume de poros de catalisadores e componentes ácidos.

As propriedades texturais dos catalisadores mássicos estão coerentes com as proporções dos materiais empregados no preparo. Foi possível obter uma boa estimativa dessas propriedades em função das propriedades dos componentes e do catalisador NiMoW (calcinado a 450°C). Essa estimativa é apresentada na Tabela V.15 e foi calculada como segue.

$$P_c = \frac{P_P \times m_{P;BS} + P_S \times m_{S;BU}}{m_{t;BU} + m_{P;BS} - m_{P;BU}} \quad \text{(V.6)}$$

onde:

- P_c é a propriedade textural do catalisador, P: área específica, volume de poros ou diâmetro de poros;
- P_P e P_S são as propriedades texturais catalisador NiMoW e do componente, respectivamente;
- $m_{t;BU}, m_{P;BU}, m_{S;BU}, m_{P;BS}$ são a massa total, a massa de catalisador NiMoW e a massa de componente em base úmida e a massa de catalisador NiMoW em base seca.

Tabela V.15 Propriedades texturais estimadas.

Catalisador	Área específica (m^2 g^{-1})	Volume de poros (cm^3 g^{-1})	Diâmetro de poros (ηm)
NiMoW-A	160	0,33	8,2
NiMoW-B	117	0,49	16,9
NiMoW-C	244	0,26	4,3

V.2.3. Difração de raios X (DRX)

Na Figura V.16 estão apresentados os difratogramas dos componentes utilizados no preparo. Analisando-se os difratogramas da alumina e da sílica-alumina, verifica-se que estes materiais são praticamente amorfos, distinguindo-se apenas dois picos pouco intensos, característicos dos planos (4 0 0) e (1 1 4) da γ-alumina. A presença desta fase na sílica-alumina se deve ao fato de que o precursor (Siral 40 HT), provavelmente, foi obtido pela deposição de um precursor de sílica sobre pseudoboemita. Por outro lado, no difratograma da zeólita Y, observam-se picos intensos e bem definidos, indicando elevado grau de cristalinidade, como esperado.

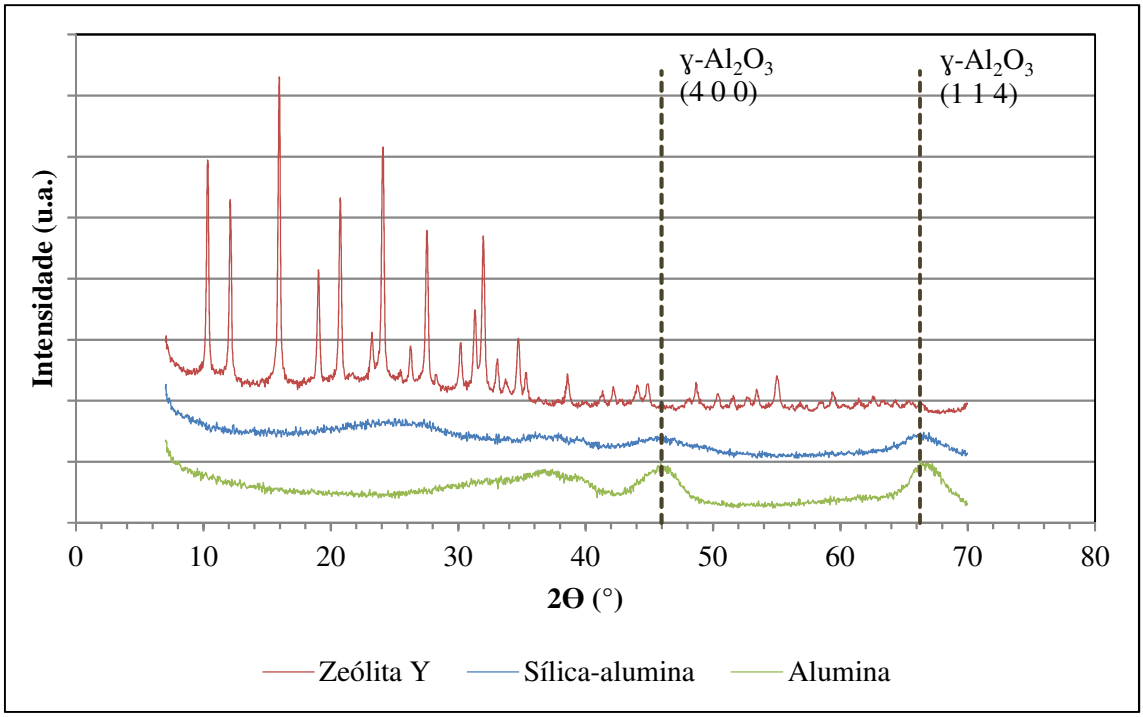


Figura V.16 Difratogramas dos componentes ácidos calcinados.

Na Figura V.17 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores mássicos e do catalisador NiMoW. O difratograma referente ao catalisador NiMoW calcinado a 300/350°C é bastante similar aos difratogramas apresentados na primeira parte deste trabalho. Contudo, verificaram-se alterações no difratograma quando o catalisador é calcinado em temperatura mais elevada, indicando uma mudança de fase cristalina. Os difratogramas dos catalisadores contendo componente ácido a 450°C são similares ao do catalisador NiMoW calcinado a 450°C, como esperado, uma vez que possuem 70 % em massa desse catalisador. Não há grandes diferenças entre os difratogramas dos catalisadores, apenas algumas difrações adicionais para o catalisador NiMoW-C em 10,4°, 12,1°, 16,0° e 20,8°, que podem ser atribuídas à zeólita Y. Observa-se que os catalisadores são pouco cristalinos.

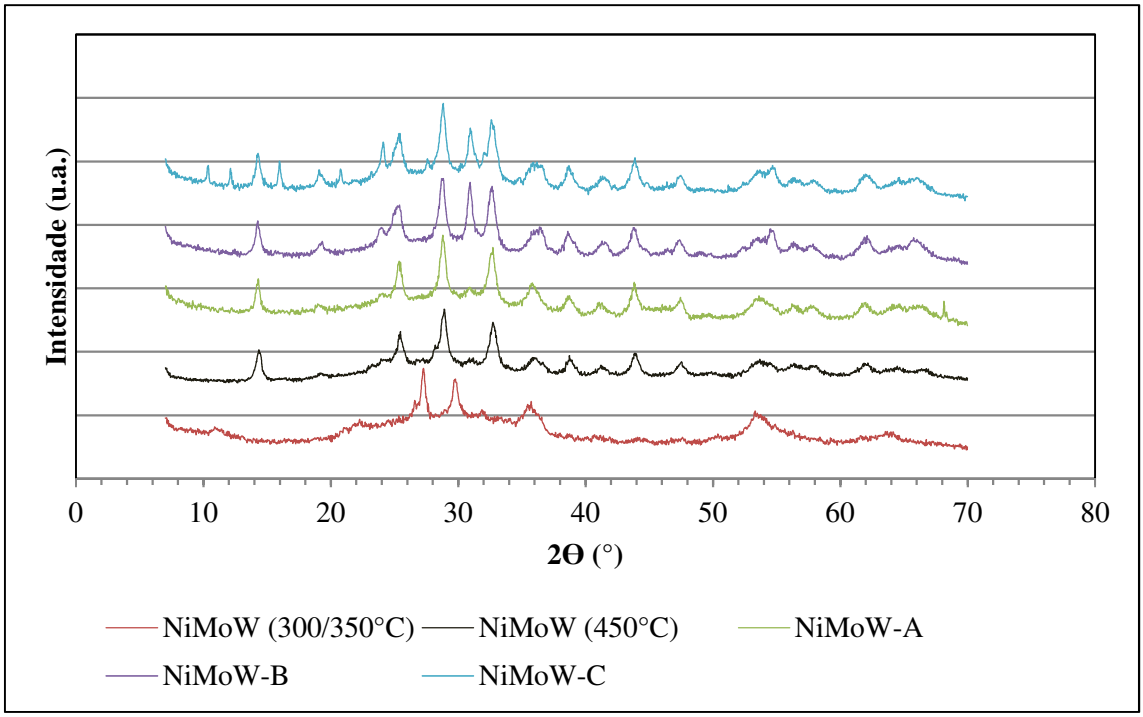


Figura V.17 Difratogramas dos catalisadores contendo componentes ácidos.

Observa-se que as principais difrações ocorrem em 14,3°, 19,1°, 24,1°, 25,5° 28,9°, 32,7°, 35,6°, 38,9°, 41,3°, 44,1° e 47,5 °. Mais uma vez, não foi possível relacionar os picos observados às difrações características dos óxidos de níquel, molibdênio e tungstênio e dos reagentes utilizados no preparo. Todavia, após busca no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), foi possível associar as difrações observadas às difrações do molibdato de níquel. Assim, após calcinação a 450 °C, é possível identificar molibdato de níquel de baixa cristalinidade, como uma fase segregada nos catalisadores. No entanto, outras fases cristalinas estão presentes uma vez que não foi possível associar alguns picos presentes nos difratogramas dos catalisadores aos do molibdato de níquel. A Figura V.18 apresenta o difratograma do molibdato de níquel com os respectivos planos cristalinos.

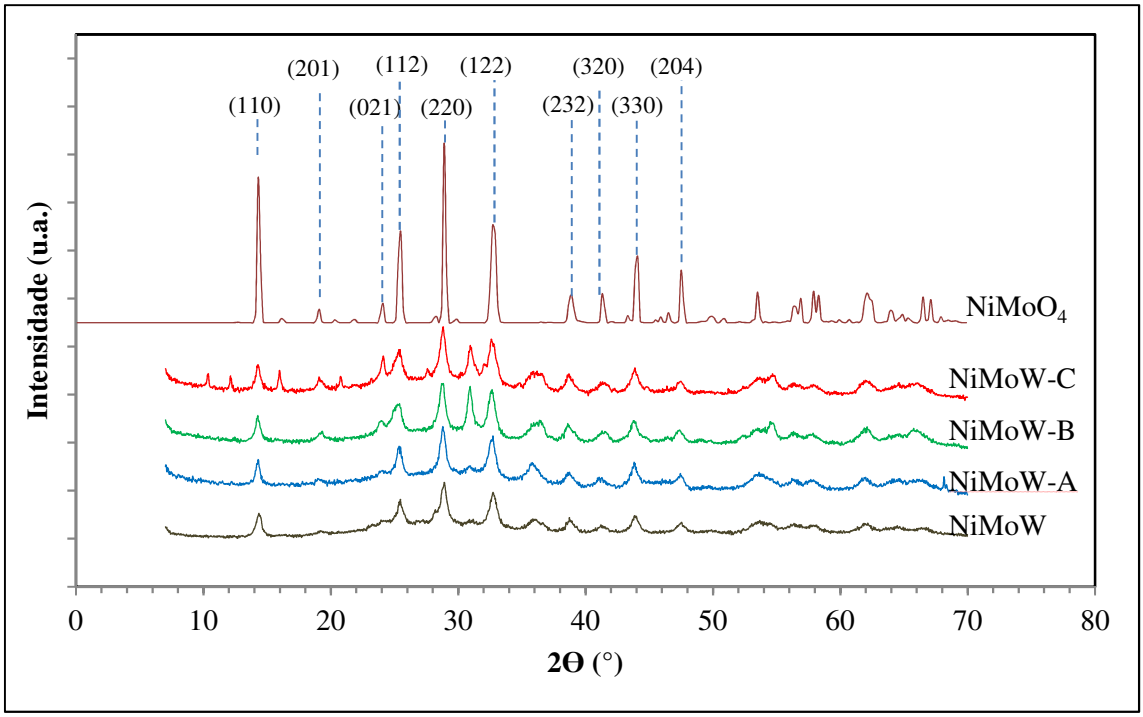


Figura V.18 Difratogramas do $NiMoO_4$ e dos catalisadores.

V.2.4. Redução à temperatura programada (TPR)

Na Tabela V.16 estão apresentados os resultados de TPR dos catalisadores. O grau de redução foi determinado através da razão entre os consumos experimental e teórico de hidrogênio.

Tabela V.16 Resultados de TPR.

Catalisador	Consumo de H_2 ($\mu mol\ g^{-1}$)	Grau de redução (%)	Temperatura (°C)	
			1º Pico	2º Pico
NiMoW	11444	76	435	615
NiMoW-A	8097	71	436	599
NiMoW-B	7477	75	446	603
NiMoW-C	7716	77	448	607

O consumo de hidrogênio do catalisador NiMoW está próximo ao consumo do catalisador NiMoW-0-7-O_2-300/350, no entanto há diferença no grau de redução e na temperatura do segundo pico de redução. O grau de redução está distinto devido às diferenças de composição entre os dois catalisadores. A diminuição da temperatura do

segundo pico de redução, sugere a formação de espécies com maior potencial de redução no catalisador NiMoW.

Na Figura V.19 estão apresentados os perfis de redução. Os perfis de redução dos catalisadores contendo componente ácido e do catalisador NiMoW são similares, o que sugere pouca interação entre esses materiais. Esse fato também sugere que o procedimento de extrusão, onde se emprega uma solução ácida para peptização dos componentes do sólido, não afetou as propriedades redutoras do precursor do sulfeto mássico.

Os valores dos graus de redução dos catalisadores são da mesma ordem de grandeza, fato que reitera a pequena influência do componente ácido nas propriedades redutoras do catalisador. Os consumos de hidrogênio dos catalisadores NiMoW-B, NiMoW-C e NiMoW-A corresponderam a 65,3%, 67,4% e 70,8% do consumo do catalisador NiMoW, respectivamente, valores coerentes com a proporção de catalisador NiMoW utilizada no preparo, 70 % em massa.

Foram observados dois picos principais, um deles em torno de 435 °C e o outro em torno de 615 °C. O primeiro pode ser atribuído a redução do níquel (QU, 2003; LIU *et al.*, 2014; MARRERO-JEREZ *et al.*, 2014), enquanto o segundo corresponde as reduções parciais dos óxidos de molibdênio e tungstênio (CHARY, 2004; ZAKI *et al.*, 2011; SHETTY *et al.*, 2015; WANG, W. *et al.*, 2015; YIN *et al.*, 2015). Observou-se um pequeno ombro em 718 °C no perfil de redução do catalisador NiMoW-A. Esse fenômeno pode estar associado a formação de espécies de óxidos de metais de transição em interação com a alumina, dificultando a redução parcial dos óxidos de molibdênio e tungstênio.

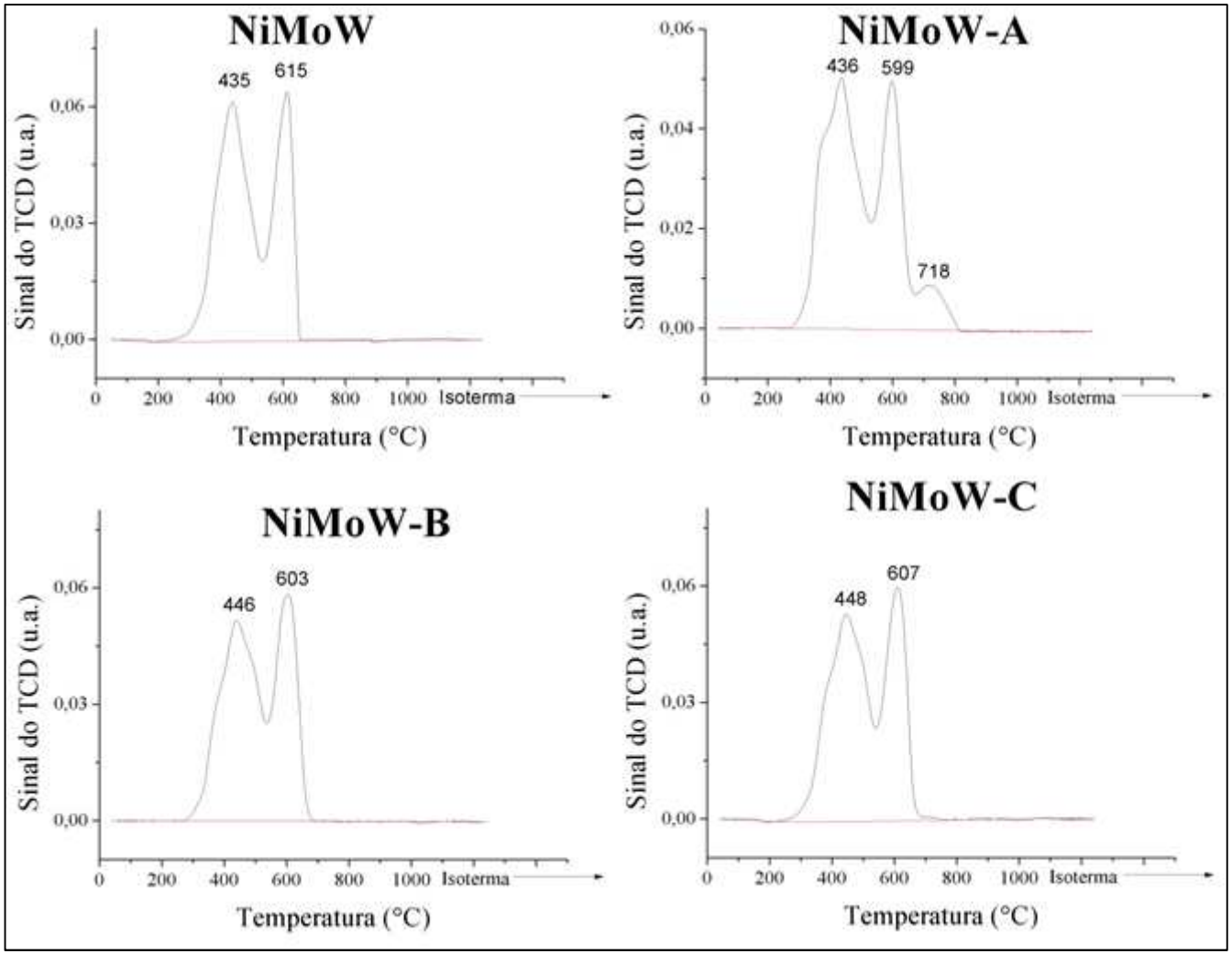


Figura V.19 Perfis de redução dos catalisadores mássicos contendo componentes ácidos.

V.2.5. Dessorção de n-propilamina à temperatura programada (TPD)

A TPD de n-propilamina foi utilizada conforme metodologia adaptada de Gorte *et al.* (1996). Após a adsorção de n-propilamina, o aumento da temperatura promove inicialmente a liberação da amina fracamente adsorvida e, em temperaturas acima de 250 °C, ocorre sua decomposição em sítios de Brönsted formando propeno e amônia. O propeno em contato com sítios ácidos, em altas temperaturas, pode ser readsorvido e formar precursores de coque. Dessa forma a razão propeno/amônia medida pode ser inferior à unidade e, portanto, é recomendável utilizar apenas o sinal relativo à amônia para a quantificação dos sítios de Brönsted (FERRAZ *et al.*, 2010). O objetivo de quantificar os sítios de Brönsted dos catalisadores se deve ao fato de que a maioria das reações de rearranjo e quebra de ligações C-C de hidrocarbonetos é associada a mecanismos envolvendo este tipo de sítios. Desenvolvida inicialmente para quantificação de sítios de Brönsted em zeolitas (sítios fortes), quando estendida para sólidos amorfos como alumina e sílica-alumina, esta metodologia quantifica também sítios fracos, eventualmente não envolvidos nas reações citadas (FERRAZ *et al.*, 2010; GOMES *et al.*, 2017). Na Tabela V.17 estão apresentados os resultados de TPD.

Tabela V.17 Resultados de TPD de n-propilamina.

Catalisador	Formação de NH_3 (μmol g^{-1})
NiMoW	139
NiMoW-A	237
NiMoW-B	224
NiMoW-C	280

Observou-se que a incorporação do componente promove um aumento da acidez em relação ao catalisador NiMoW. A maior formação de amônia foi observada para o catalisador NiMoW-C, indicando um maior número de sítios de Brönsted, como esperado. Comparando o catalisador NiMoW-C com o NiMoW-A, nota-se que a adição de 20 % de zeólita Y promoveu aumento de acidez, como esperado, em uma ordem de 18 %. Cabe ressaltar que além de possuir maior quantidade de sítios de Brönsted, a zeólita Y possui sítios com maior força ácida do que os sítios presentes na sílica-alumina e na alumina (CID *et al.*, 1987; DING *et al.*, 2007).

Não foi possível diferenciar a acidez dos catalisadores NiMoW-A e NiMoW-B através da formação de amônia. Os resultados sugerem quantidades muito similares de sítios ácidos para os dois catalisadores, contudo não se pode considerar que esses catalisadores tenham acidez similar. A n-propilamina é uma base muito forte e pode ser adsorvida em sítios de baixa acidez como as hidroxilas na superfície da alumina (FERRAZ *et al.*, 2010). Além disso, é bem estabelecido na literatura que a sílica alumina possui sítios com maior força ácida do que os sítios presentes na alumina (DING *et al.*, 2007).

Mesmo que a análise tenha sido realizada para os catalisadores na forma oxidada, não se esperam alterações na tendência apresentada após a sulfetação, pois as fases NiMo sulfetadas possuem sítios de baixa acidez e, além disso, as composições metálicas dos catalisadores são similares (TOPSØE *et al.*, 1989; BREYSSE *et al.*, 2001; FERRAZ *et al.*, 2015).

V.2.6. Avaliação catalítica

V.2.6.1 Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno

Na Tabela V.18 são apresentados os valores de conversão, seletividade e rendimento obtidos para os catalisadores em função da temperatura empregando pressão de H_2 de 50 bar, WHSV de 8 h^{-1} e relação H_2/carga de 700 NL L^{-1}. É importante salientar que os testes com o catalisador NiMoW foram realizados com 70% da massa dos demais catalisadores de forma a se ter a mesma massa de fase sulfeto no reator.

Os testes com o catalisador NiMoW-A não se mostraram reprodutíveis e por isso não serão considerados nesta análise.

Tabela V.18 Resultado dos testes de avaliação catalítica.

Catalisador		**Temperatura (°C)**		
		220	**230**	**240**
NiMoW	***X_{DBT} (%)***	***19,7***	***28,7***	***36,9***
	R_{BF} (%)	5,6	7,6	9,4
	R_{CHB} (%)	14,1	21,1	27,3
	S_{BF} (%)	28,6	26,6	25,5
	S_{CHB} (%)	71,4	73,4	73,9
NiMoW-B	***X_{DBT} (%)***	***22,9***	***31,7***	***45,6***
	R_{BF} (%)	13,1	16,9	23,3
	R_{CHB} (%)	9,8	14,8	22,4
	S_{BF} (%)	57,3	53,3	50,9
	S_{CHB} (%)	42,7	46,7	49,1
NiMoW-C	***X_{DBT} (%)***	***25,1***	***36,2***	***48,3***
	R_{BF} (%)	11,2	15,6	21,5
	R_{CHB} (%)	13,3	19,4	25,1
	R_{DCH} (%)	0,7	1,1	1,8
	S_{BF} (%)	44,4	43,3	44,4
	S_{CHB} (%)	52,9	53,6	51,9
	S_{DCH} (%)	2,7	3,1	3,6

O catalisador NiMoW apresentou maiores conversões para a HDS do DBT do que os demais catalisadores sem componente ácido, avaliados na primeira parte deste trabalho. Quanto à seletividade, observou-se uma tendência similar, maior seletividade para a rota HID e pouca variação da seletividade em função da temperatura. Além disso, os valores de seletividade se mantiveram na mesma ordem de grandeza, sugerindo pouca influência da composição metálica e das propriedades texturais na seletividade do catalisador.

A diferença entre a atividade do NiMoW e a dos demais catalisadores sem componente ácido pode estar relacionada à composição metálica. O catalisador NiMoW possui um átomo de promotor para cada átomo de molibdênio e tungstênio, essa composição metálica levou a um máximo de atividade, conforme mostrado na Figura V.20. De fato, na literatura foram observadas maiores atividades de HDS de DBT para a razão molar (1:1) em questão (BOCARANDO *et al.*, 2009). Os valores de velocidade específica foram calculados usando a equação IV.13 para a temperatura de 230 °C.

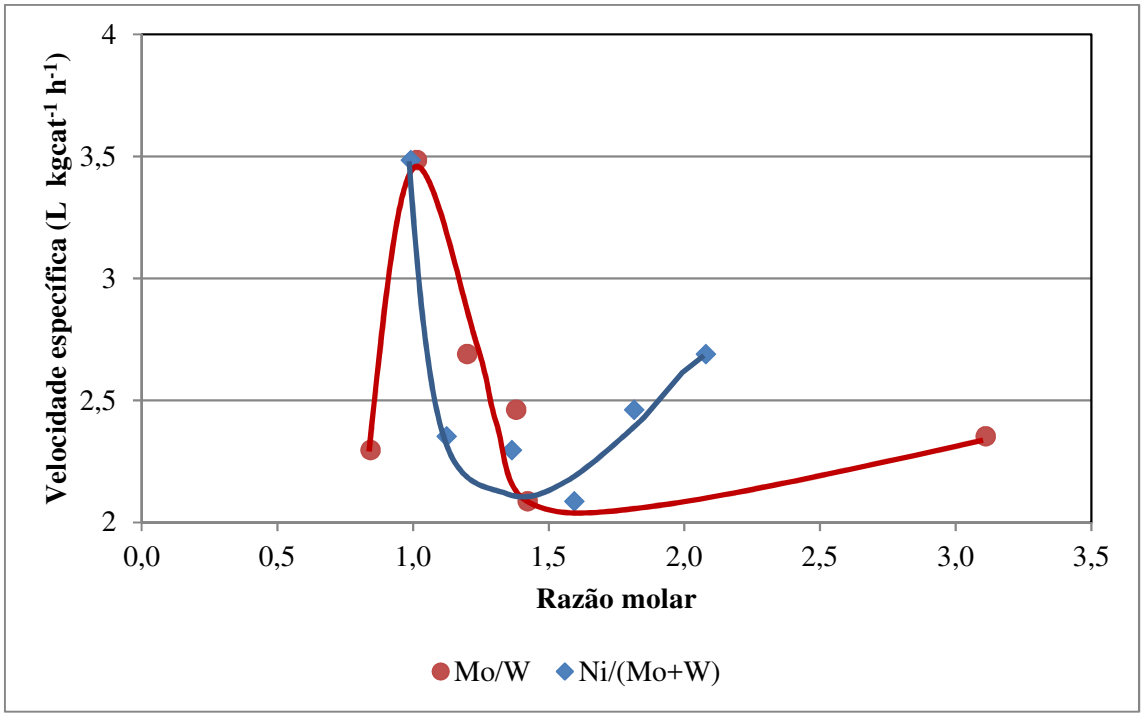


Figura V.20 Composição molar *versus* atividade para os catalisadores sem componente ácido.

Os catalisadores compostos de sulfetos mássicos e sílica-alumina ou zeólita apresentaram conversões superiores à do catalisador NiMoW em toda faixa de temperatura avaliada. As propriedades texturais e a acidez de cada componente podem ter contribuído para melhoria de atividade em relação ao catalisador NiMoW. Na Figura V.21, são apresentadas as conversões em função da temperatura para os catalisadores, bem como o rendimento em produtos.

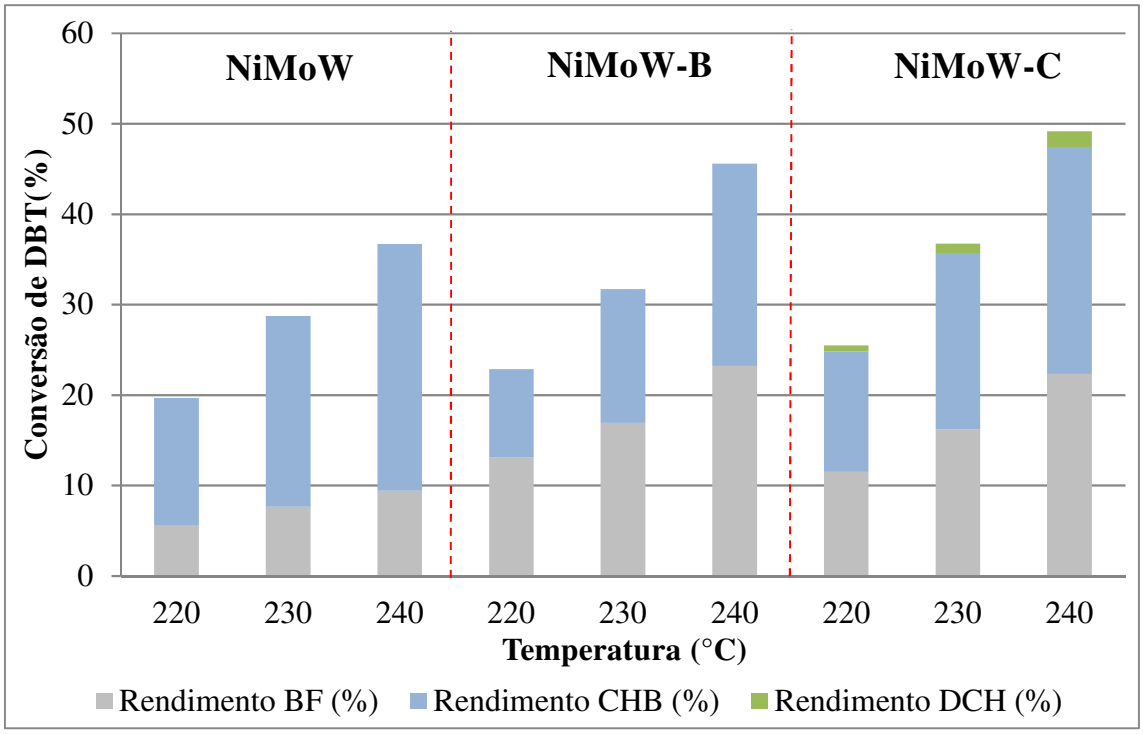


Figura V.21 Conversão de DBT (%) de catalisadores NiMoW puro e contendo alumina, sílica-alumina e zeólita.

Nota-se que o catalisador coextrudado com alumina-zeólita Y apresenta as maiores conversões. Comportamento similar é amplamente reportado na literatura, obtendo-se conversões superiores de HDS em catalisadores com zeólita em sua composição. Acredita-se que exista um efeito sinergético entre os sítios ácidos e as fases sulfetadas, alguns autores sugerem a ocorrência de *spillover* de hidrogênio sobre os sítios ácidos, causado pelas fases sulfetadas, aumentando a atividade de hidrogenação (PAWELEC *et al.*, 2003; HAN *et al.*, 2017). Aparentemente, a ordem de atividade dos catalisadores para a HDS do DBT seria NiMoW < NiMoW-B < NiMoW-C. Essa ordem de atividade está coerente com o resultado de TPD reportado anteriormente, no qual a ordem de acidez também é NiMoW < NiMoW-B < NiMoW-C.

Quanto à seletividade, comparando-se os catalisadores, observa-se que a adição de componente ácido diminuiu a seletividade para o CHB, sugerindo aumento da seletividade para a rota DDS. Na presença de sítios ácidos a ligação C-S pode ser quebrada mais facilmente (TREJO *et al.*, 2014) e, portanto, a rota DDS pode ter sido favorecida pela presença dos sítios ácidos do componente. Observou-se aumento de seletividade a BF na seguinte ordem NiMoW < NiMoW-C < NiMoW-B, dessa forma não há uma relação direta entre o aumento de sítios ácidos e o aumento da seletividade

para a rota DDS. Todavia, a maior acidez do catalisador NiMoW-C e a maior força ácida dos sítios da zeólita pode ter favorecido as etapas subsequentes de hidrogenação do BF, aumentando as concentrações de CHB e DCH e dessa forma, ainda é possível inferir que o aumento da acidez esteja relacionado ao aumento da seletividade para a rota DDS. De fato, o catalisador NiMoW-C foi o único que apresentou seletividade ao DCH.

Observou-se variação da seletividade aos produtos para os catalisadores em função da temperatura. Houve aumento da seletividade a CHB com aumento de temperatura para o catalisador NiMoW-B, enquanto para o NiMoW-C e para o catalisador NiMoW não houve variações significativas de seletividade. Não há dados suficientes para explicar a diferença de comportamento entre o catalisador NiMoW-B frente aos demais, contudo é possível que a maior acidez tenha contribuído para o comportamento observado. Pawelec *et al.* (2003) também observaram aumento da seletividade ao CHB em função do aumento de temperatura e sugeriram que o aumento de temperatura de reação favoreceria a formação de sítios brim, responsáveis pela hidrogenação, favorecendo então a rota HID.

Na Figura V.22 é apresentado o gráfico de Arrhenius para a constante cinética de pseudoprimeira ordem para conversão de DBT e na Tabela V.19 apresentam-se as energias de ativação aparentes e os fatores pré-exponenciais correspondentes. Verifica-se um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, com coeficientes de determinação superiores a 0,9, indicando que o modelo de pseudoprimeira ordem adotado descreve satisfatoriamente os dados obtidos.

Tabela V.19 Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem.

Catalisador	E (kJ mol^{-1})	ln k_0'	R^2
NiMoW	78	19,1	0,9922
NiMoW-B	89	22,8	0,9955
NiMoW-C	86	22,2	0,9993

As energias de ativação diferem das energias calculadas para os catalisadores sem componentes ácidos. Uma vez que não foi possível reproduzir as propriedades texturais e a composição química, é razoável que sejam observadas essas diferenças.

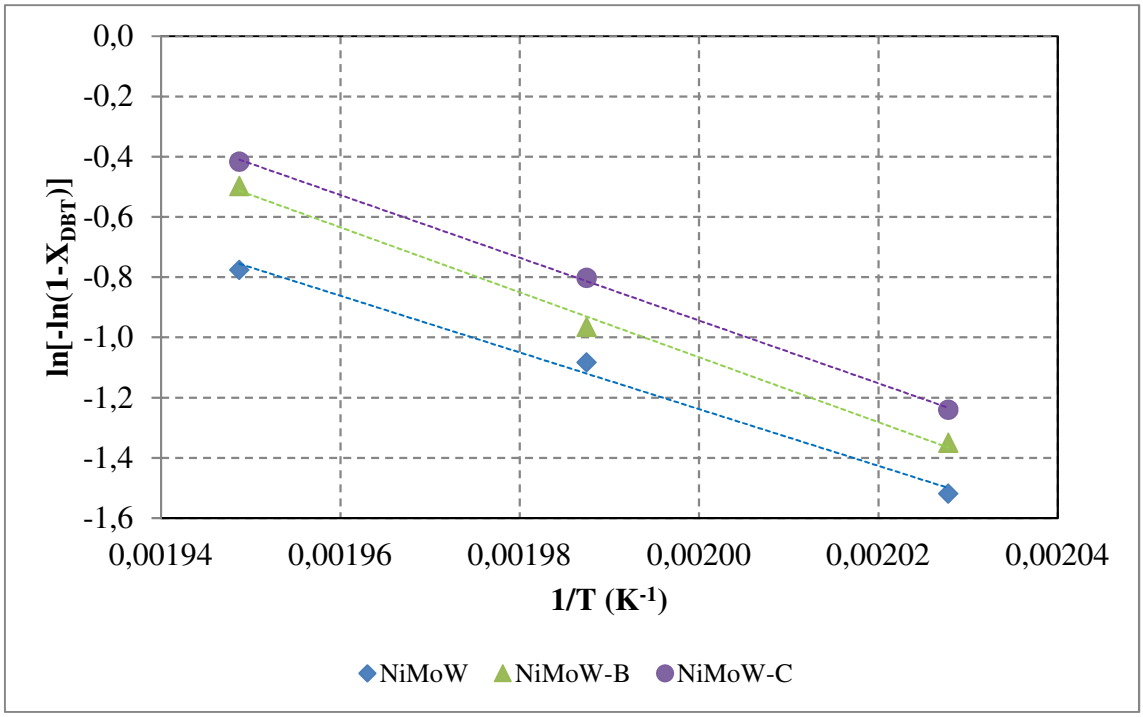


Figura V.22 Gráfico de Arrhenius para dados de HDS do DBT.

A energia de ativação dos catalisadores são muito similares, isso indica que ela independe do tipo de componente ácido presente na formulação do catalisador.

As velocidades específicas foram calculadas a partir dos dados experimentais para cada temperatura através da equação IV.13. Na Tabela V.20 estão apresentados os valores de velocidades específicas calculados a 230 ºC. Também estão reportadas na Tabela V.20 as velocidades específicas normalizadas pela área específica de cada catalisador.

Tabela V.20 Velocidades específicas mássicas e intrínsecas para o modelo de pseudoprimeira ordem (230 °C, 50 bar).

Catalisador	k (L kg_{cat}^{-1} h^{-1})	10^5.k (L m^{-2} h^{-1})
NiMoW	3,5	4,3
NiMoW-B	3,9	3,4
NiMoW-C	4,6	2,1

O catalisador coextrudado com alumina-zeólita Y possui a maior velocidade específica por massa de catalisador, os resultados apresentados na Tabela V.20 corroboram a ordem de atividade proposta anteriormente. Quanto à velocidade específica intrínseca, nota-se que o catalisador NiMoW aparenta ser ligeiramente mais ativo que o catalisador NiMoW-C. Todavia, cabe ressaltar que fazer essa comparação com base na área específica talvez não seja adequado nesse caso, pois o catalisador NiMoW-C contem zeólita em sua composição, o que contribui para o aumento da área específica e consequente diminuição da velocidade específica intrínseca. Portanto, para comparar os catalisadores contendo componentes ácidos com o catalisador NiMoW é mais adequado avaliar a velocidade específica por massa de catalisador.

V.2.6.2 Hidroconversão de tetralina

Os resultados de hidroconversão de tetralina e da análise de espectrometria de massas constam nos Anexos I e II, respectivamente.

A hidroconversão da tetralina é um processo complexo que envolve reações de hidrogenação, craqueamento e isomerização, ocorrendo através de mecanismo bifuncional em sítios ácidos e metálicos. Os sítios ácidos são responsáveis pelas reações de isomerização e craqueamento, enquanto os sítios metálicos são responsáveis pelas reações de hidrogenação (PICCOLO *et al.*, 2012; TREJO *et al.*, 2014). Nos cromatogramas dos produtos de hidroconversão foram detectados aproximadamente 250 compostos, que foram agrupados conforme descrito na metodologia.

Devido à grande variedade de produtos é necessário cautela na escolha do solvente utilizado no preparo da carga, pois os compostos do solvente podem coeluir com os produtos da reação e até mesmo reagir na presença do catalisador ácido. O solvente utilizado foi uma corrente contendo parafinas acima de 13 carbonos. Verificou-se que esses compostos eluem em tempos de retenção mais elevados do que os tempos de retenção dos produtos de reação, como indicado pela análise cromatográfica apresentada no Anexo II. Não houve craqueamento do solvente uma vez que o teor de compostos provenientes do solvente nos produtos é muito próximo ao teor dos compostos provenientes do solvente na carga, conforme mostrado no Anexo I. Portanto, o solvente não interferiu na identificação dos produtos de reação.

Distribuição de produtos

O perfil de distribuição de produtos pode ser visualizado na Figura V.23 e na Tabela V.21. Em uma ampla faixa de conversões, em diferentes condições operacionais, predomina a presença de compostos hidrogenados frente aos compostos aromáticos e provenientes de abertura de ciclo. Esse comportamento é amplamente reportado na literatura (AUGUSTO *et al.*, 2001; ROCHA *et al.*, 2008; BOTTAZZI *et al.*, 2011; VALLÉS *et al.*, 2017).

Observou-se, como esperado, diferenças na distribuição de produtos. O catalisador NiMoW e o catalisador NiMoW-A apresentam essencialmente produtos de hidrogenação, enquanto os catalisadores NiMoW-B e NiMoW-C apresentam maiores rendimentos em produtos de abertura de ciclo e craqueamento. O rendimento em produtos de abertura de ciclo e craqueamento aumenta em função da acidez. O catalisador NiMoW-C apresentou os maiores rendimentos, seguido pelo NiMoW-B. Embora o resultado de TPD do NiMoW-B tenha sido similar ao do NiMoW-A, espera-se que a força ácida dos sítios da sílica-alumina seja superior à dos sítios da alumina. A influência da acidez no aumento de rendimento de produtos de craqueamento e de abertura de ciclo é amplamente reportada na literatura e há indícios de maiores rendimentos para zeólitas frente à sílica-alumina, que por sua vez apresenta rendimentos superiores que a alumina (HERNÁNDEZ-HUESCA *et al.*, 2001; SATO *et al.*, 2001; ARRIBAS, M. A. *et al.*, 2004; FERRAZ, 2007; WANG *et al.*, 2010; YU *et al.*, 2012; TREJO *et al.*, 2014).

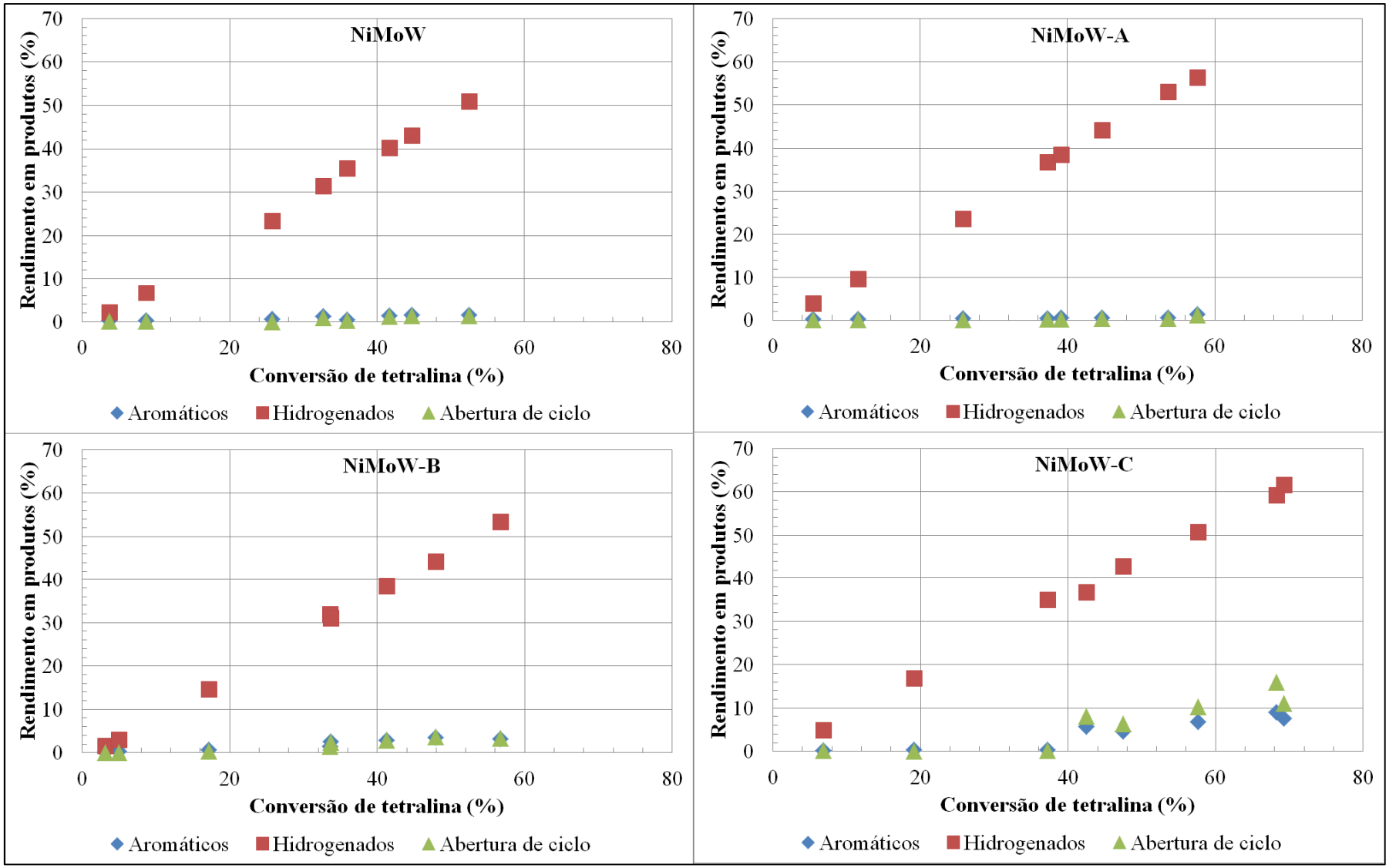


Figura V.23 Rendimento de produtos para a hidroconversão de tetralina.

Na Figura V.24 são comparados os rendimentos em produtos de abertura de ciclo, no qual é nítida a influência da acidez no aumento de produtos de abertura de ciclo. Cabe ressaltar que as curvas apresentadas foram traçadas sem ajuste matemático, apenas para demonstrar uma tendência de distribuição de produtos e facilitar a discussão.

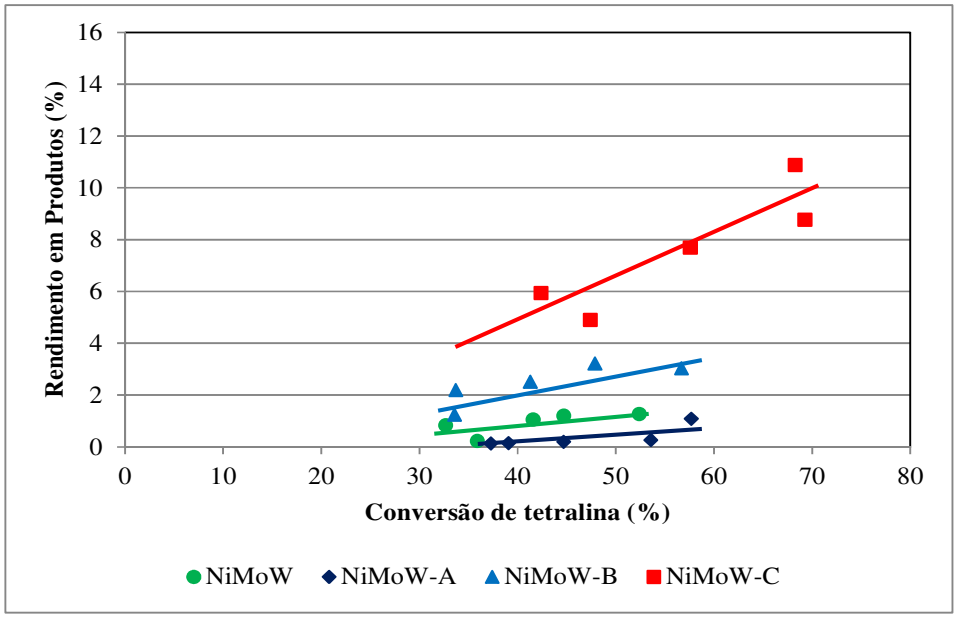


Figura V.24 Rendimento em produtos de abertura de ciclo em função da conversão de tetralina.

Na Figura V.25 estão apresentados os rendimentos em produtos hidrogenados para os catalisadores. Nota-se que os produtos primários, independente do catalisador utilizado, são os compostos hidrogenados sem craqueamento, ou seja, compostos dinaftênicos com ou sem contração de anel. Com o aumento da conversão de tetralina é possível observar um modesto aumento do rendimento em produtos de abertura de ciclo e craqueamento, mais pronunciado, como esperado, para o catalisador NiMoW-C, que contém zeólita Y.

Foram obtidas majoritariamente a cis e a trans-decalina, com razão cis/trans menor que 1 para todos os experimentos realizados. A formação de trans-decalina é favorecida termodinamicamente e por isso observou-se maiores concentrações desse isômero. Além disso, a trans-decalina é menos reativa para abertura de ciclo, isso explica os baixos rendimentos nessa classe de compostos nos experimentos realizados (WILLIAMS *et al.*, 2007; ROCHA *et al.*, 2008; BOTTAZZI *et al.*, 2011; VALLÉS *et*

al., 2017). Além de decalina, foram obtidos outros compostos dinaftênicos, provavelmente produtos de contração de anel, isomerizados na presença dos sítios ácidos.

Na Figura V.26 estão apresentados os rendimentos em produtos aromáticos para os catalisadores. Mais uma vez, nota-se que os produtos primários correspondem a produtos sem craqueamento, sendo que a curva de distribuição de compostos aromáticos sem craqueamento passa nitidamente por um máximo à medida que a conversão de tetralina aumenta. Já os compostos aromáticos com abertura de ciclo e com craqueamento, apresentam comportamento típico de produtos secundários, com inclinação nula a baixas conversões. A influência da acidez, mais uma vez, pode ser verificada na distribuição dos produtos, observou-se que os rendimentos em aromáticos com abertura de ciclo e craqueamento aumentaram na seguinte ordem: NiMoW ≈ NiMoW-A < NiMoW-B < NiMoW-C.

Pela análise do perfil de distribuição de compostos aromáticos e hidrogenados, é possível inferir que a abertura de ciclo de compostos naftenoaromáticos é mais fácil do que a abertura de compostos dinaftênicos, pois se observa maiores rendimentos de compostos aromáticos com abertura de ciclo do que compostos hidrogenados. Ferraz *et al.* (2015) observaram comportamento similar com catalisadores NiMo suportados na hidroconversão de tetralina em fase gasosa. No entanto, os catalisadores suportados apresentaram rendimentos em produtos craqueados consideravelmente superiores aos observados nesse trabalho. Esse fato pode sugerir maior atividade hidrogenante dos catalisadores mássicos sintetizados frente a um correspondente suportado ou que as reações de craqueamento são favorecidas em fase gasosa.

A distribuição de produtos sugere que a hidrogenação é a reação primária da rota de hidroconversão seguida pela isomerização dos dinaftênicos. A abertura de ciclo seria uma reação secundária, ocorrendo preferencialmente após a isomerização e contração de anel de compostos dinaftênicos. Somente após a abertura de ciclo ocorreriam as reações de craqueamento. Essa rota para a hidroconversão da tetralina é amplamente aceita na literatura, como indicado, por exemplo, na Figura II.10.

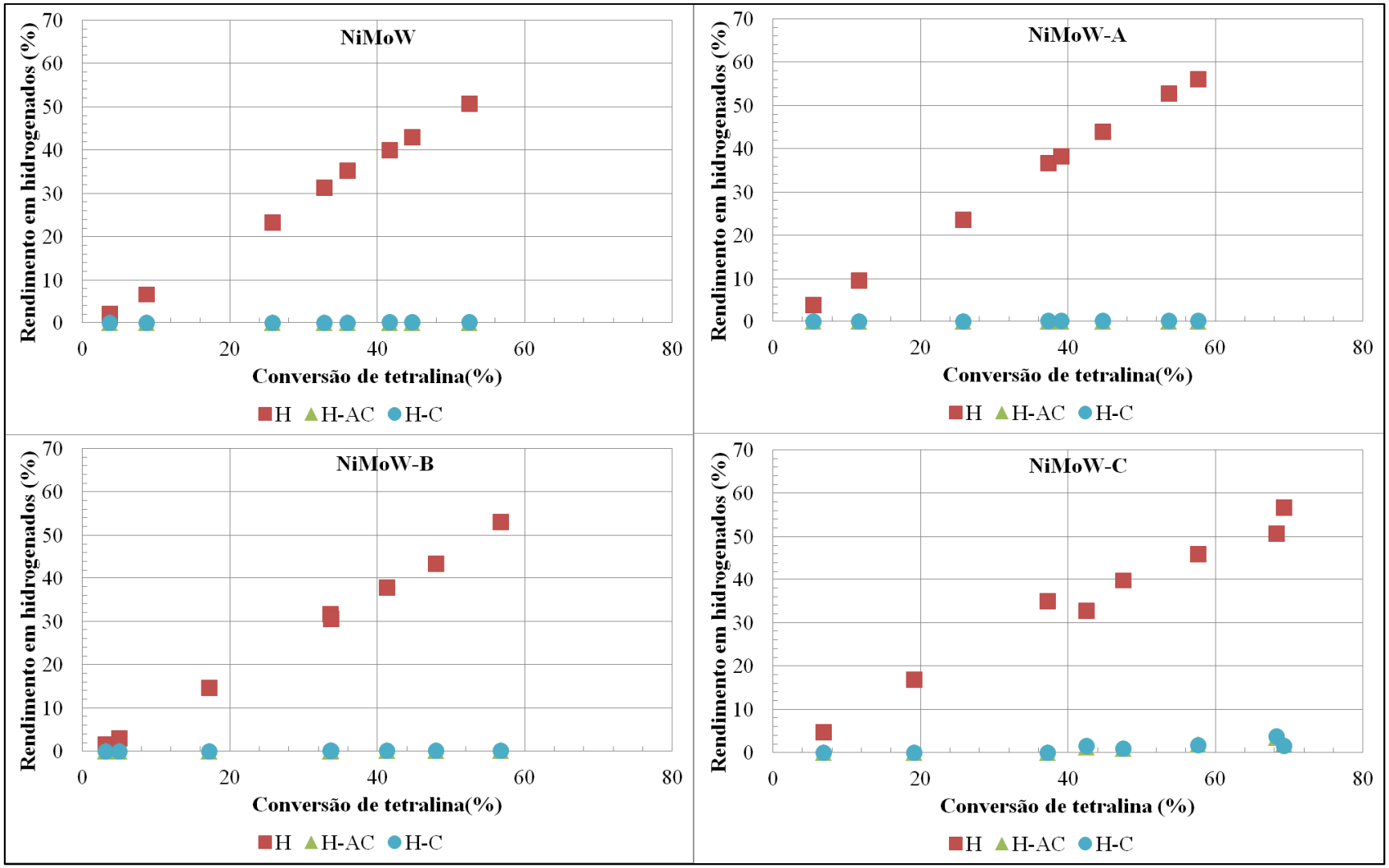


Figura V.25 Rendimento em hidrogenados para os catalisadores.

H: Hidrogenados sem craqueamento; H-AC: Hidrogenados com abertura de ciclo; H-C: Hidrogenados com craqueamento.

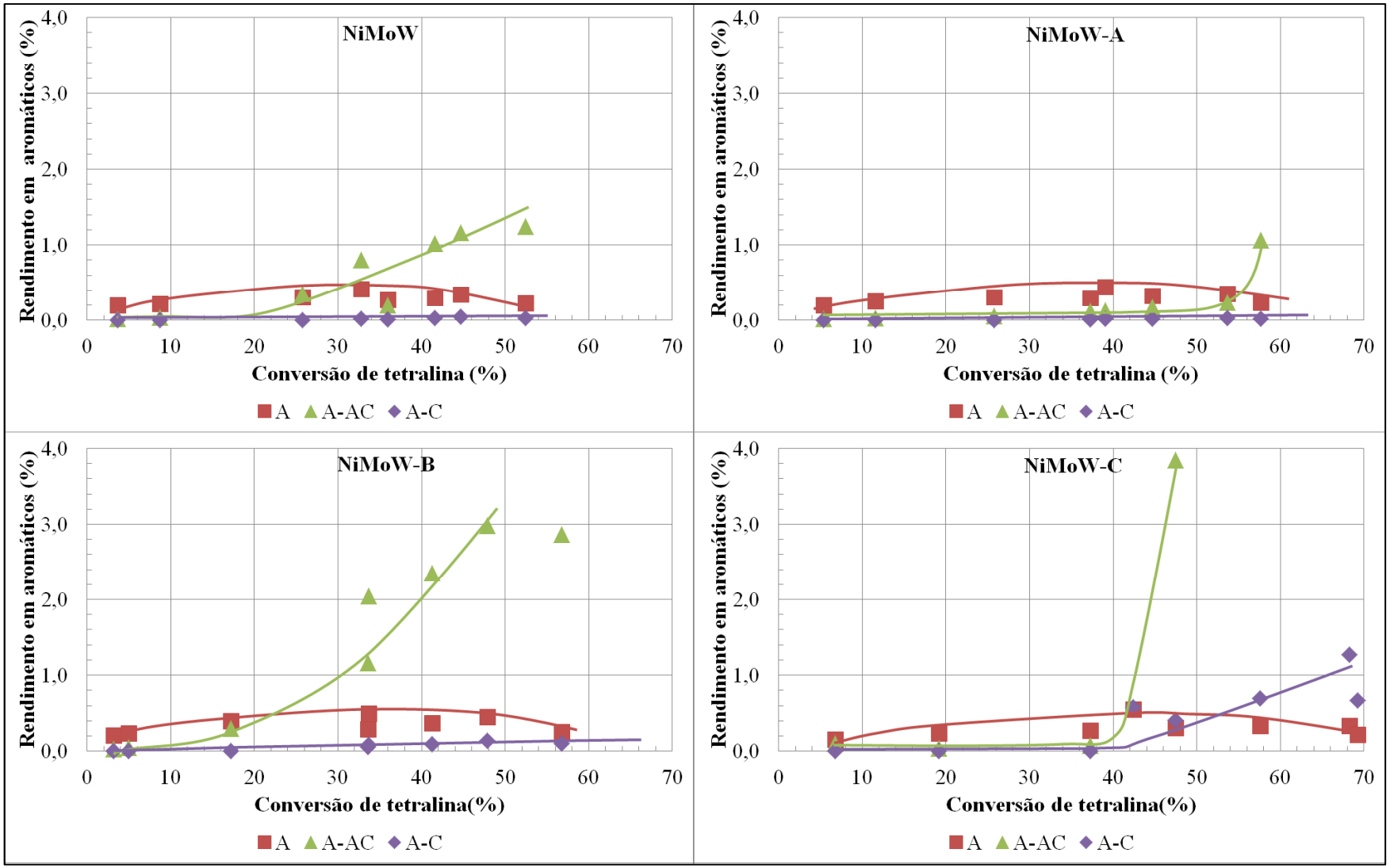


Figura V.26 Rendimento em aromáticos para os catalisadores.

A: Aromáticos sem craqueamento; A-AC: Aromáticos com abertura de ciclo; A-C: Aromáticos com craqueamento.

Na Tabela V.21 são comparadas as atividades dos catalisadores em uma mesma condição operacional (P = 80 bar, T = 300 °C e WHSV = 4,6 h^{-1}). Esta foi a condição do planejamento experimental que promoveu a maior conversão de tetralina. A presença de um componente ácido no catalisador proporcionou um aumento da atividade global de conversão da tetralina em relação ao catalisador NiMoW. Para os catalisadores contendo alumina e sílica-alumina este aumento foi pequeno, porém foi mais pronunciado no catalisador NiMoW-C contendo 10% de zeólita Y. A presença de sítios ácidos como os catalisadores contendo sílica-alumina e zeólita Y claramente aumenta a formação de produtos de abertura de ciclo e craqueamento, contribuindo assim para o aumento da conversão. Enquanto nos demais catalisadores a presença destes sítios não afeta sensivelmente a formação de produtos hidrogenados, é nítido o incremento do rendimento destes produtos para o catalisador NiMoW-C contendo sítios ácidos mais fortes.

Tabela V.21 Comparação da atividade dos catalisadores para a conversão da tetralina.

Catalisador	**NiMoW**	**NiMoW-A**	**NiMoW-B**	**NiMoW-C**
Teste	**4**	**4**	**4**	**4**
Conversão tetralina (%)	52,4	57,7	56,7	69,3
cis/trans decalina	0,39	0,32	0,37	0,58
Rendimento em produtos (%)				
Aromáticos totais	1,5	1,33	3,22	7,64
A	0,22	0,24	0,25	0,22
A-AC	1,24	1,06	2,87	6,75
A-C	0,03	0,02	0,1	0,67
Hidrogenados totais	50,9	56,3	53,5	61,6
H	50,8	56,2	53,1	56,7
H-AC	0,02	0,02	0,16	2,01
H-C	0,13	0,16	0,22	1,67
Abertura de ciclo	1,26	1,08	3,03	8,76
Craqueados totais	0,16	0,18	0,32	2,33

Embora o rendimento em produtos hidrogenados dinaftênicos (H) como catalisador NiMoW-C seja apenas ligeiramente superior ao do catalisador de referência NiMoW e o aumento do rendimento de produtos de hidrogenação esteja associado à presença de compostos hidrogenados de abertura de ciclo (H-AC) e de craqueamento (H-C), é importante salientar que estes últimos são produtos secundários formados a

partir de compostos dinaftênicos (decalinas e isômeros). Além disso, como mostrado no trabalho de Ferraz *et al.* (2015), a formação de produtos hidrogenados de abertura de ciclo e de craqueamento a partir da hidrogenação de compostos aromáticos de abertura de ciclo (A-AC) e craqueados (A-C) é muito baixa, uma vez que estes compostos apresentaram taxas de hidrogenação inferiores às observadas com a tetralina. Monteiro *et al.* (2015) e Ferraz *et al.* (2015) também observaram que as decalinas são muito reativas às reações de abertura de ciclo e craqueamento sobre sítios ácidos de zeólitas. Portanto, o aumento do rendimento destes produtos com o catalisador NiMoW-C pode ser considerado efetivamente decorrente de maior atividade de hidrogenação da tetralina deste catalisador.

Efeito da pressão de reação

Na Figura V.27 estão apresentados os perfis de distribuição de produtos em função da pressão de reação. Observou-se, como esperado, efeito positivo do aumento da pressão no rendimento em produtos hidrogenados e pouca influência no rendimento de produtos aromáticos e de craqueamento. O efeito positivo da pressão total, sobretudo da pressão parcial de hidrogênio, na cinética de hidrogenação é amplamente conhecido na literatura. Em contrapartida, também é reportado na literatura comportamento inverso para reações de abertura de ciclo.

Efeito da temperatura de reação

Na faixa de temperatura avaliada (290 − 310 °C) nos experimentos não foram observados indícios de que o equilíbrio termodinâmico da reação de hidrogenação da tetralina tenha sido alcançado, pois não houve diminuição da conversão com o aumento de temperatura. Além disso, produtos característicos de reversibilidade, como o naftaleno, foram formados em quantidades desprezíveis. O emprego de catalisadores bifuncionais, como os usados nesse trabalho, promove reações de isomerização, abertura de ciclo e craqueamento dos compostos naftênicos formados, deslocando naturalmente o equilíbrio da reação de hidrogenação no sentido dos produtos hidrogenados, prevenindo a reversibilidade.

Na Figura V.28 estão apresentados os perfis de distribuição de produtos em função da temperatura de reação. Observou-se, como esperado, aumento da conversão

com aumento de temperatura. O rendimento em produtos hidrogenados é majoritário e praticamente se confunde com a conversão total de tetralina. Apenas para os catalisadores NiMoW-B e NiMoW-C, observa-se uma maior sensibilidade a formação de produtos de abertura de ciclo frente a variação de temperatura.

A modelagem cinética do processo de hidroconversão de tetralina é bastante complexa, devido à grande variedade de reações paralelas. Contudo, para fins de comparação dos catalisadores foi proposto um modelo de pseudoprimeira ordem. Os dados experimentais foram bem descritos pelo modelo de pseudoprimeira ordem, com coeficientes de determinação superiores a 0,9. Na Tabela V.22 são apresentados os valores de energia de ativação aparente obtidos, bem como as velocidades específicas calculadas para condição de 310 °C e 65 bar.

Tabela V.22 Energias de ativação aparentes e velocidades específicas para a hidroconversão da tetralina considerando-se cinética de pseudoprimeira ordem.

Catalisador	E (kJ mol^{-1})	ln k_0'	R^2	k (L kg_{cat}^{-1} h^{-1})
NiMoW	39	7,5	0,9685	3,4
NiMoW-A	68	13,8	0,9989	4,4
NiMoW-B	64	12,7	0,9956	3,8
NiMoW-C	79	16,5	0,9998	6,6

Observou-se que os valores de energia de ativação aparente para os catalisadores são bem semelhantes, indicando que ela independe do componente empregado. Nota-se que a energia de ativação aparente para o catalisador NiMoW é menor dentre os catalisadores, contudo os valores de fator pré-exponencial são mais elevados para os catalisadores contendo componentes ácidos, levando a maiores taxas. Considerando as taxas estimadas a 310 °C, observa-se ordem de atividade semelhante a proposta anteriormente: NiMoW < NiMoW-B < NiMoW-A < NiMoW-C.

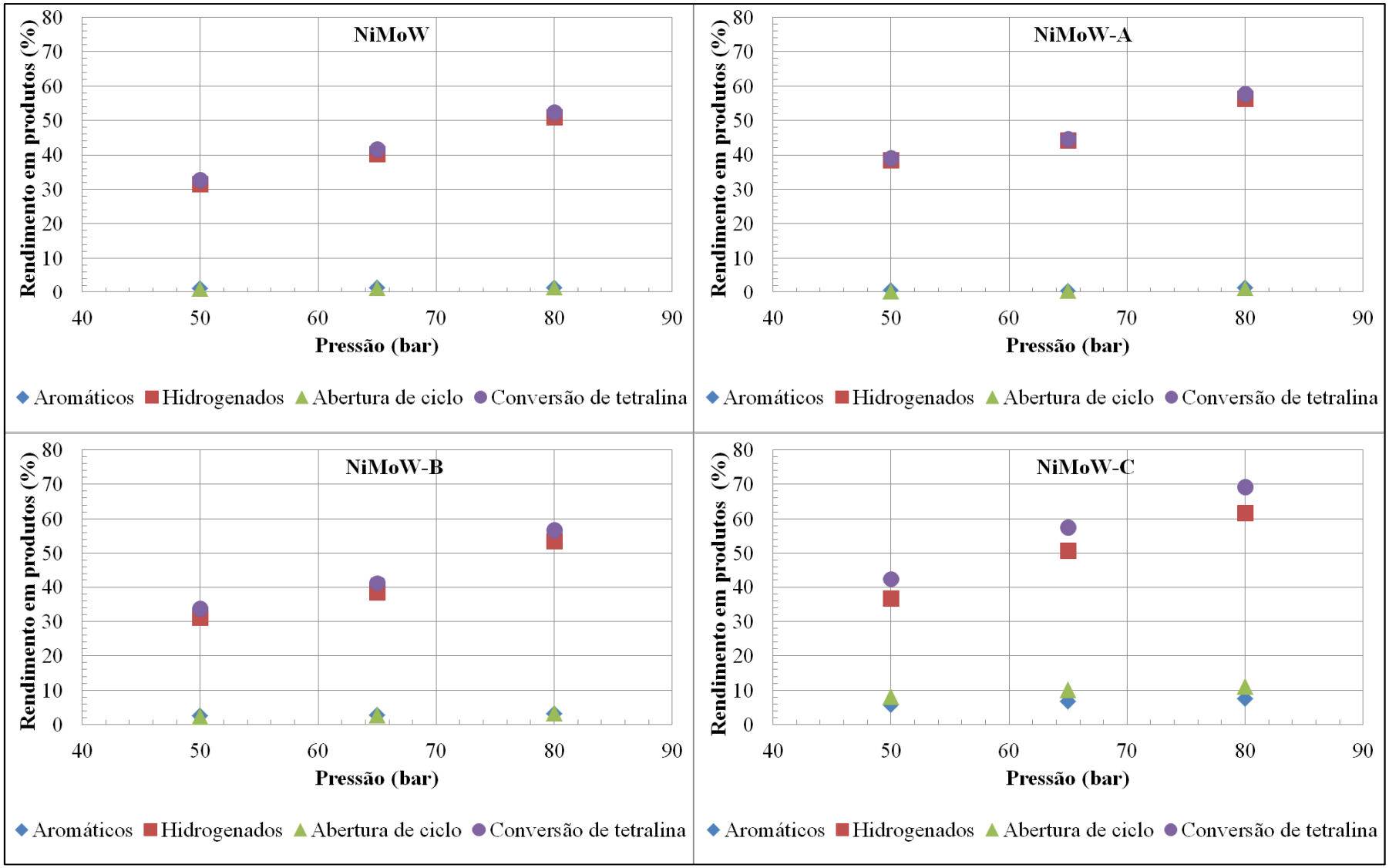


Figura V.27 Distribuição de produtos em função da pressão.

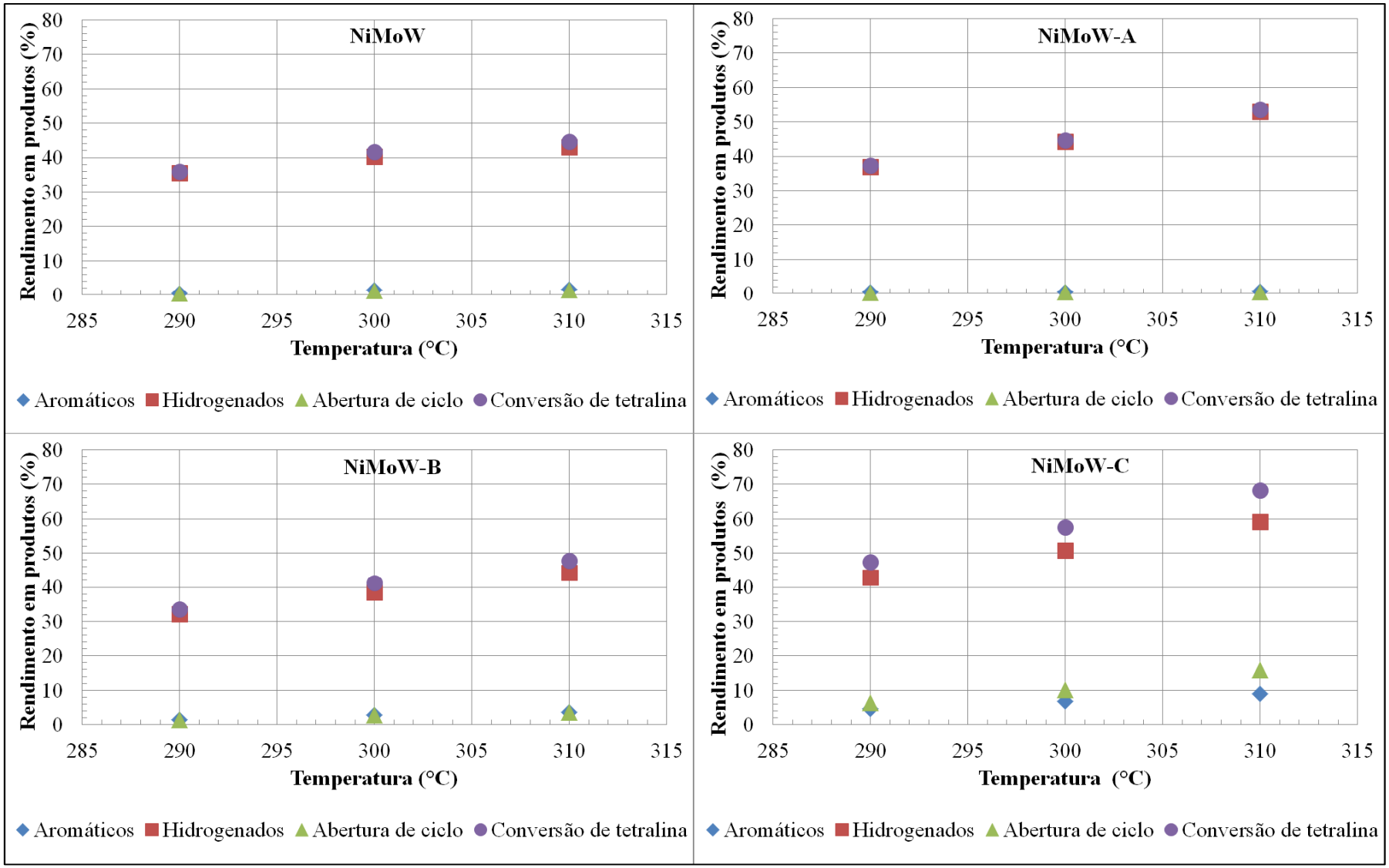


Figura V.28 Distribuição de produtos em função da temperatura.

Efeito de inibição de tetra-hidroquinolina

Sabe-se que a inibição por compostos nitrogenados ocorre através de adsorção competitiva nos sítios ativos. Além disso, os compostos nitrogenados apresentam forte interação com os sítios de Brönsted (BELTRAMONE *et al.*, 2008; BOTTAZZI *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2012; VALLÉS *et al.*, 2017).

Os resultados dos testes com efeito de inibição constam no Anexo I (testes 6, 7 e 8). Na Tabela V.23 são comparadas as atividades e distribuições de produtos para os testes realizados sem e com tetra-hidroquinolina, a 65 bar, 310 °C e WHSV de 4,6 h^{-1}.

Primeiramente, a adição de 300 mg kg^{-1} de nitrogênio, causa um decréscimo sensível na atividade de hidrogenação dos catalisadores e, principalmente, na atividade para abertura de ciclo e craqueamento. Nestas condições, a formação destes produtos é praticamente nula, mesmo na condição operacional onde o efeito de inibição foi menos pronunciado para a reação de hidrogenação (ver Tabela V.24). Alguns autores também reportaram esse comportamento para inibição da hidroconversão da tetralina por compostos nitrogenados (AUGUSTO *et al.*, 2001; BOTTAZZI *et al.*, 2011; VALLÉS *et al.*, 2017).

Tabela V.23 Conversão da tetralina: testes de inibição por tetra-hidroquinolina.

Catalisador	**NiMoW**		**NiMoW-A**		**NiMoW-B**		**NiMoW-C**	
Teste	**3**	**8**	**3**	**8**	**3**	**8**	**3**	**8**
Tetra-hidroquinolina (mg kg^{-1})	0	300	0	300	0	300	0	300
Conversão tetralina (%)	44,7	25,8	53,6	25,8	47,9	17,2	68,3	37,2
cis/trans decalina	0,37	0,33	0,32	0,29	0,36	0,33	0,47	0,31
Rendimento em produtos (%)								
Aromáticos totais	1,55	0,65	0,61	0,37	3,58	0,69	9,05	0,34
A	0,34	0,31	0,35	0,31	0,45	0,4	0,34	0,27
A-AC	1,17	0,35	0,23	0,06	2,98	0,3	7,44	0,07
A-C	0,04	0	0,03	0	0,14	0	1,27	0
Hidrogenados totais	43,1	23,3	53	23,7	44,3	14,7	59,2	35,1
H	43	23,3	52,8	23,6	43,6	14,6	50,7	35
H-AC	0,03	0,01	0,02	0,02	0,24	0,01	3,43	0
A-C	0,13	0,03	0,18	0,05	0,27	0,02	3,76	0,07
Abertura de ciclo	1,20	0	0,25	0,08	3,22	0,31	10,87	0,07
Craqueados totais	0,18	0,03	0,2	0,05	0,41	0,02	5,03	0,07

Na Tabela V.24 são apresentados os fatores de inibição, calculados a partir da equação IV.17, e as velocidades específicas com inibição de conversão da tetralina, considerando-se um modelo de pseudoprimeira ordem.

Excetuando-se o catalisador NiMoW-B, contendo sílica-alumina, os demais catalisadores apresentaram reduções similares de atividade de hidrogenação na faixa de temperaturas estudada. Dessa forma, o catalisador NiMoW-C se manteve o mais ativo em presença de composto nitrogenado entre os catalisadores testados.

Outro ponto a destacar é que o efeito de inibição se reduz com o aumento da temperatura de reação, como mostrado na Tabela V.24. A 290 °C, a presença de 300 mg kg^{-1} de nitrogênio causa uma perda de aproximadamente 90% da atividade catalítica, ao passo que para temperatura de 310 °C esta perda diminui para 50 a 70%, aproximadamente. Isto pode ser explicado pelo fato de que o aumento de temperatura favorece a dessorção dos compostos nitrogenados do catalisador, liberando os sítios ativos para a reação de hidrogenação. Além disso, como mostrado na Tabela V.25, o aumento de temperatura favorece o aumento da conversão de THQ e, principalmente, a formação de compostos de HDN (completamente desnitrogenados). Dessa forma, tanto a concentração de THQ como de intermediários nitrogenados parcialmente nitrogenados decrescem com o aumento da temperatura. Como comentado anteriormente, de acordo com os trabalhos de Vopa e Satterfield (1988) os nitrogenados orgânicos apresentam maior força de adsorção que a amônia e os hidrocarbonetos formados na reação de HDN.

Analisando-se a distribuição de produtos de reação da conversão da THQ, verifica-se que a formação de produtos de HDN foi muito similar entre os catalisadores, sendo que se observa um ligeiro aumento na seletividade para PCH (e redução de PB e PCHE) para o catalisador NiMoW-C contendo zeólita Y em sua formulação.

Tabela V.24 Inibição da tetra-hidroquinolina na hidroconversão de tetralina: Valores do fator de inibição e da velocidade específica em presença de nitrogenado.

Catalisador	Fator de inibição			Velocidade específica ($L\ kg^{-1}\ h^{-1}$)		
	290 °C	300 °C	310 °C	290 °C	300 °C	310 °C
NiMoW	0,92	0,83	0,50	0,20	0,58	1,61
NiMoW-A	0,88	0,79	0,61	0,31	0,73	1,67
NiMoW-B	0,92	0,90	0,71	0,16	0,39	0,93
NiMoW-C	0,89	0,75	0,59	0,42	1,10	2,80

Tabela V.25 Resultado dos testes de HDN de THQ.

Catalisador		Temperatura (°C)		
		290	300	310
NiMoW	***X_{THQ} (%)***	***83,5***	***93,3***	***97,4***
	R_{PCH} (%)	38,6	66,0	81,0
	R_{PB} (%)	6,4	6,3	4,8
	S_{PCHE} (%)	11,8	10,6	7,3
	S_{DHQ} (%)	25,5	10,5	4,4
	X_{HDN} (%)	***56,8***	***82,9***	***93,1***
NiMoW-A	***X_{THQ} (%)***	***88,0***	***94,4***	***97,0***
	R_{PCH} (%)	60,1	78,7	85,8
	R_{PB} (%)	4,4	3,5	3,2
	S_{PCHE} (%)	7,5	5,6	4,5
	S_{DHQ} (%)	16,9	7,3	3,9
	X_{HDN} (%)	***71,9***	***87,8***	***93,5***
NiMoW-B	***X_{THQ} (%)***	***88,6***	***97,4***	***99,2***
	R_{PCH} (%)	32,9	67,1	84,0
	R_{PB} (%)	8,3	7,8	5,2
	S_{PCHE} (%)	15,4	13,4	7,5
	S_{DHQ} (%)	30,8	9,1	2,5
	X_{HDN} (%)	***56,6***	***88,3***	***96,7***
NiMoW-C	***X_{THQ} (%)***	***100,0***	***100,0***	***100,0***
	R_{PCH} (%)	53,1	80,7	93,4
	R_{PB} (%)	5,0	3,3	0,8
	S_{PCHE} (%)	8,5	4,8	2,7
	S_{DHQ} (%)	33,4	11,2	3,1
	X_{HDN} (%)	66,6	88,8	96,9

Os resultados obtidos neste trabalho indicam o potencial de se associar sítios ácidos fortes, em particular os presentes em zeólitas, para aumentar a atividade de hidrogenação de aromáticos em catalisadores à base de sulfetos de metais de transição. Como comentado anteriormente, este comportamento já havia sido observado com catalisadores NiMo suportado em alumina-zeólita para a hidrogenação da tetralina em

fase gasosa (FERRAZ *et al.*, 2010; 2015), onde havia fortes evidências de que a fase sulfeto estava majoritariamente depositada sobre a alumina e, portanto, a função hidrogenante separada da função ácida associada aos sítios de Brönsted da zeólita. No presente trabalho, através do uso de misturas de catalisadores mássicos e zeólita, a separação das funções fica mais evidente e a contribuição da função ácida para a atividade de hidrogenação também foi observada.

O mecanismo associado a este processo ainda não é bem compreendido. Propôs-se, em trabalhos anteriores com catalisadores suportados, a possibilidade de cooperação dos sítios ácidos da zeólita, que protonariam a tetralina, reduzindo a estabilidade do anel aromático, favorecendo a hidrogenação nos sítios do sulfeto metálico. Mecanismo similar pode ser proposto para os catalisadores do presente trabalho, para os experimentos conduzidos em ausência de compostos nitrogenados.

A adição de THQ, composto nitrogenado básico e que se adsorve fortemente na superfície do catalisador, tanto em sítios ácidos quanto em sítios de hidrogenação, indicou uma forte inibição das duas funções. Efetivamente, a formação de produtos de abertura de ciclo e craqueamento foram drasticamente reduzidas no catalisador NiMoW-C porém este ainda continua apresentando um rendimento em produtos de hidrogenação, em presença de nitrogenados, maior que os demais catalisadores, o que não seria esperado com base nos resultados anteriores. Neste caso, pode-se especular que a presença de sítios ácidos fortes favorece à adsorção preferencial dos nitrogenados nestes sítios reduzindo a interação com a fase sulfeto e o efeito de inibição na atividade de hidrogenação.

VI. Conclusões

Foram obtidos catalisadores mássicos com elevada área específica. As espécies formadas apresentam baixa cristalinidade, conforme evidenciado pelos difratogramas, e há o indicativo da presença de óxidos de níquel, molibdênio e tungstênio, conforme verificado pelas espectroscopias de IV e de laser Raman, contudo a estequiometria desses óxidos não foi estabelecida. O resultado de IV também sugere a presença de íons amônio na amostra, todavia não foi possível associá-los a uma espécie química ou estrutura cristalina específica, provavelmente a temperatura de calcinação utilizada não foi suficiente para promover a total decomposição dos compostos provenientes dos reagentes empregados no preparo.

Os catalisadores preparados sem componentes ácidos apresentaram maior seletividade para a rota de hidrogenação da hidrodessulfurização do dibenzotiofeno, sendo a distribuição de produtos independente da temperatura de reação e do pH utilizado no preparo dos catalisadores. O catalisador preparado em pH 7 e sem adição de DEG foi o mais ativo, enquanto o catalisador que apresentou maior atividade intrínseca foi o catalisador preparado em pH 6 e sem adição de DEG. No entanto, este resultado pode estar influenciado pelo fato de que as medidas de área específica foram realizadas para os catalisadores na forma oxidada e não na forma sulfetada.

Os resultados de caracterização mostraram que o aumento de escala da síntese do catalisador preparado em pH 7 e sem adição de DEG não foi reprodutível quanto a composição química e propriedades texturais, contudo o catalisador obtido apresentou maior atividade de hidrodessulfurização, além de uma melhor incorporação de metais em sua composição, frente aos catalisadores preparados em menor escala.

Verificou-se que os catalisadores mássicos contendo componentes ácidos apresentaram menores rendimentos em cicloexilbenzeno, indicando menor seletividade para a rota de hidrogenação da hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. Entretanto, foram observadas maiores conversões em relação aos catalisadores sem componente ácido, portanto houve efeito positivo da incorporação de componente ácido ao catalisador. Verificou-se que a acidez é determinante para a melhoria da atividade de hidrodessulfurização, observou-se aumento de atividade com aumento do número de sítios ácidos.

A quantidade de sítios ácidos também é determinante na hidroconversão de tetralina. O catalisador com maior acidez (obtido através de coextrusão com zeólita Y) apresentou maior atividade, além de maior rendimento em produtos de abertura de ciclo e craqueamento. A maior acidez também contribuiu para maior atividade de hidrogenação.

Aparentemente, os produtos hidrogenados são produtos primários no processo de hidroconversão de tetralina. Foram obtidos essencialmente produtos dinaftênicos, indicando que os catalisadores têm maior seletividade para hidrogenação frente a abertura de ciclo e craqueamento. A formação de produtos de craqueamento foi desprezível, sugerindo que a acidez do componente contribuiu principalmente para promover reações de isomerização de dinaftênicos, deslocando o equilíbrio no sentido de formação de decalina, consequentemente facilitando a hidrogenação da tetralina.

VII. Sugestões para trabalhos futuros

Quanto ao preparo do catalisador, sugere-se realizar testes para verificar a reprodutibilidade, uma vez que isso não foi alcançado nesse trabalho. Também seria interessante avaliar o procedimento de calcinação e sua influência nas espécies formadas.

No âmbito da caracterização dos catalisadores, seria conveniente realizar caracterização mais extensa para viabilizar maior compreensão da estrutura, morfologia e comportamento catalítico desses catalisadores, utilizando técnicas como espectroscopia de refletância difusa, e se possível uma microscopia eletrônica. Além disso, realizar caracterização dos catalisadores sulfetados.

Quanto à avaliação catalítica, sugere-se a exploração de faixas de parâmetros como WHSV, concentração de inibidor, além do uso de faixas mais amplas de temperatura e pressão, obtendo um conjunto maior de dados para uma avaliação cinética da hidroconversão da tetralina. Além disso, a utilização de outros compostos modelo, como decalinas e alquilbenzenos, contribuiria para um melhor entendimento das rotas reacionais envolvidas nesse complexo processo.

Por fim, uma investigação mais detalhada sobre os efeitos da relação entre as funções hidrogenante e ácida de catalisadores, empregando diferentes zeólitas (Y, Beta, ZSM-5) na composição do catalisador, na hidroconversão de compostos aromáticos e naftênicos.

VIII. Referências Bibliográficas

ADAM, F.; BERTONCINI, F.; DARTIGUELONGUE, C.; MARCHAND, K.; THIÉBAUT, D.; HENNION, M.-C. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates. *Fuel*, v. 88, n. 5, p. 938-946, 2009.

AFANASIEV, P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. *Comptes Rendus Chimie*, v. 11, n. 1-2, p. 159-182, 2008.

AFANASIEV, P. The influence of reducing and sulfiding conditions on the properties of unsupported MoS_2-based catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 269, n. 2, p. 269-280, 2010.

Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis - ANP. Resolução n° 50. Publicado no D.O.U de 24/12/2013.

AL-DALAMA, K.; STANISLAUS, A. Temperature programmed reduction of SiO_2–Al_2O_3 supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA. *Thermochimica Acta*, v. 520, n. 1-2, p. 67-74, 2011.

AL-DAOUS, M. A.; ALI, S. A. Deep desulfurization of gas oil over NiMo catalysts supported on alumina–zirconia composites. *Fuel*, v. 97, p. 662-669, 2012.

AMAYA, S. L.; ALONSO-NÚÑEZ, G.; CRUZ-REYES, J.; FUENTES, S.; ECHAVARRÍA, A. Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure $(NH_4)Ni_2OH(H_2O)(MoO_4)_2$. *Fuel*, v. 139, p. 575-583, 2015.

ARIAS, S.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO, A. C. Unsupported NiMoAl hydrotreating catalysts prepared from NiAl-terephthalate hydrotalcites exchanged with heptamolybdate. *Catalysis Today*, v. 213, p. 198-205, 2013.

ARRIBAS, M. A.; CONCEPCIÓN, P.; MARTÍNEZ, A. The role of metal sites during the coupled hydrogenation and ring opening of tetralin on bifunctional Pt(Ir)/USY catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 267, n. 1-2, p. 111-119, 2004.

ARRIBAS, M. A.; CORMA, A.; DÍAZ-CABAÑAS, M. J.; MARTÍNEZ, A. Hydrogenation and ring opening of Tetralin over bifunctional catalysts based on the new ITQ-21 zeolite. *Applied Catalysis A: General*, v. 273, n. 1-2, p. 277-286, 2004.

AUGUSTO, C. C. C.; ZOTIN, J. L.; FARO JR., A. D. C. Effect of sulfur or nitrogen poisoning on the activity and selectivity of Y-zeolite-supported Pt–Pd catalysts in the hydrogenation of tetralin. *Catalysis Letters*, v. 75, p. 37-43, 2001.

BADOGA, S.; MOULI, K. C.; SONI, K. K.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, p. 67-84, 2012.

BADOGA, S.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA. *Fuel*, v. 128, p. 30-38, 2014.

BAI, J.; LI, X.; WANG, A.; PRINS, R.; WANG, Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk MoP. *Journal of Catalysis*, v. 287, p. 161-169, 2012.

BAI, S.; CHEN, C.; LUO, R.; CHEN, A.; LI, D. Synthesis of MoO_3/reduced graphene oxide hybrids and mechanism of enhancing H_2S sensing performances. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 216, p. 113-120, 2015.

Balanço Energético Nacional, 2017. Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2017_Web.pdf >. Acesso em: 16 de setembro de 2017.

BARRIO, V. L.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F.; GÜEMEZ, M. B.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G. Evaluation of silica-alumina-supported nickel catalysts in dibenzothiophene hydrodesulphurisation. *Applied Catalysis A: General*, v. 248, n. 1-2, p. 211-225, 2003.

BELTRAMONE, A. R.; CROSSLEY, S.; RESASCO, D. E.; ALVAREZ, W. E.; CHOUDHARY, T. V. Inhibition of the Hydrogenation and Hydrodesulfurization Reactions by Nitrogen Compounds over NiMo/Al_2O_3. *Catalysis Letters*, v. 123, n. 3-4, p. 181-185, 2008.

BEZVERKHY, I.; AFANASIEV, P.; LACROIX, M. Aqueous Preparation of Highly Dispersed Molybdenum Sulfide. *Inorganic Chemistry*, v. 39, p. 5416-5417, 2000.

BOCARANDO, J.; HUIRACHE-ACUÑA, R.; BENSCH, W.; HUANG, Z. D.; PETRANOVSKII, V.; FUENTES, S.; ALONSO-NÚÑEZ, G. Unsupported Ni-Mo-W sulphide HDS catalysts with the varying nickel concentration. *Applied Catalysis A: General*, v. 363, n. 1-2, p. 45-51, 2009.

BOSE, R. J.; KAVITHA, V. S.; SUDARSANAKUMAR, C.; PILLAI, V. P. M. Phase modification and surface plasmon resonance of Au/WO_3 system. *Applied Surface Science*, v. 379, p. 505-515, 2016.

BOTTAZZI, G. S. B.; MARTÍNEZ, M. L.; COSTA, M. B. G.; ANUNZIATA, O. A.; BELTRAMONE, A. R. Inhibition of the hydrogenation of tetralin by nitrogen and

sulfur compounds over Ir/SBA-16. *Applied Catalysis A: General*, v. 404, p. 30-38, 2011.

BRACK, W.; HEINE, B.; BIRKHOLD, F.; KRUSE, M.; SCHOCH, G.; TISCHER, S.; DEUTSCHMANN, O. Kinetic modeling of urea decomposition based on systematic thermogravimetric analyses of urea and its most important by-products. *Chemical Engineering Science*, v. 106, p. 1-8, 2014.

BRAGGIO, F. A. **Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al_2O_3 para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno**. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BRAGGIO, F. A.; MELLO, M. D.; MAGALHÃES, B. C.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M. A. P. Effect of pH on Activity of NiMo/Al_2O_3 Catalysts Prepared with Citric Acid in Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions. *Catalysis Letters*, v. 147, n. 5, p. 1104-1113, 2017.

BREYSSE, M.; AFANASIEV, P.; GEANTET, C.; VRINAT, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, v. 86, n. 1-4, p. 5-16, 2003.

BREYSSE, M.; BERHAULT, G.; KASZTELAN, S.; LACROIX, M.; MAUGÉ, F.; PEROT, G. New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts. *Catalysis Today*, v. 66, p. 15–22, 2001.

BUSCA, G. **Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour**. Primeira Edição. Oxford: Elsevier, 2014. 463 p.

CARRIÓN, M. C.; MANZANO, B. R.; JALÓN, F. A.; MAIRELES-TORRES, P.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Hydrogenation of tetralin over mixed PtMo supported on zirconium doped mesoporous silica: Use of polynuclear organometallic precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 252, n. 1-2, p. 31-39, 2006.

CASTELLANOS, A. M. **Efectos cinéticos por el carbazol en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en un catalizador de NiMoP/Al_2O_3 y catalizadores soportados con base en platino.** 2002. 163 Dissertação (Mestrado). Departamento de Ingenierìa de Procesos e Hidraulica, Universidad Autonoma Metropolitana Iztapalapa, México.

CAZZANELLI, E.; VINEGONI, C.; MARIOTTO, G.; KUZMIN, A.; PURANS, J. Low-Temperature Polymorphism in Tungsten Trioxide Powders and Its Dependence on Mechanical Treatments. *Journal of Solid State Chemistry* v. 143, p. 24-32, 1999.

CECILIA, J. A.; INFANTES-MOLINA, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over cobalt phosphide

catalysts prepared through a new synthetic approach: Effect of the support. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 92, n. 1-2, p. 100-113, 2009.

CERVANTES-GAXIOLA, M. E.; ARROYO-ALBITER, M.; MAYA-YESCAS, R.; RICO-CERDA, J. L.; GUEVARA-LARA, A.; ESPINO-VALENCIA, J. Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on AlTi mixed oxides modified with MgO. *Fuel*, v. 100, p. 57-65, 2012.

CERVANTES-GAXIOLA, M. E.; ARROYO-ALBITER, M.; PÉREZ-LARIOS, A.; BALBUENA, P. B.; ESPINO-VALENCIA, J. Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AlTiMg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Fuel*, v. 113, p. 733-743, 2013.

CHADWICK, D.; OEN, A.; SIEWE, C. Influence of water and ammonia on hydrotreating catalysts and activity for tetralin hydrogenation. *Catalysis Today*, v. 29 p. 229-233, 1996.

CHARY, K. Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. *Journal of Catalysis*, v. 226, n. 2, p. 283-291, 2004.

CHEN, T.-M.; WANG, C.-M.; WANG, I.; TSAI, T.-C. Promoter effect of vanadia on Co/Mo/Al_2O_3 catalyst for deep hydrodesulfurization via the hydrogenation reaction pathway. *Journal of Catalysis*, v. 272, n. 1, p. 28-36, 2010.

CHEN, Y.; WANG, L.; LIU, X.; LIU, T.; HUANG, B.; LI, P.; JIANG, Z.; LI, C. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on multi-metallic bulk catalyst NiAlZnMoW: Effect of Zn. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 319–327, 2015.

CHEN, Y.; WANG, L.; ZHANG, Y.; LIU, T.; LIU, X.; JIANG, Z.; LI, C. A new multi–metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6–DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates. *Applied Catalysis A: General*, v. 474, p. 69-77, 2014.

CHEREMISINOFF, N. P.; ROSENFELD, P. **Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production. Best Practices in the Petroleum Industry**. Primeira Edição. Oxford: William Andrew, 2009. 368 p.

CHIANELLI, R. R.; DAAGE, M. Structure/Function Relations in Transition Metal Sulfide Catalysts. v. 50, p. 1-19, 1989.

CID, R.; ORELLANA, F.; AGUDO, A. L. Effect of cobalt on stability and hydrodesulfurization activity of molybdenum containg Y zeolites. *Applied Catalysis*, v. 32, p. 327-336, 1987.

Conselho nacional do meio Ambiente - CONAMA. Resolução n° 18. Publicado no D.O.U de 17/06/1986.

CORMA, A.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. V. Decalin and Tetralin as Probe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil. *Journal of Catalysis*, v. 200, n. 1, p. 34-44, 2001.

DALVAND, H.; REZA KHAYATI, G.; DAREZERESHKI, E.; IRANNEJAD, A. A facile fabrication of NiO nanoparticles from spent Ni–Cd batteries. *Materials Letters*, v. 130, p. 54-56, 2014.

DANIEL, M. F.; DESBAT, B.; LASSEGUES, J. C.; GERAND, B.; FJGLARZ, M. Infrared and Raman Study of WO_3 Tungsten Trioxides and $WO_3.xH_2O$ Tungsten Trioxide Hydrates. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 67, p. 235-247, 1987.

DELMON, B. The control of selectivity and stability of catalysts by spillover processes. *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*, v. 77, p. 1-8, 1993a.

DELMON, B. New technical challenges and recent advances in hydrotreatment catalysis. A critical updating review. *Catalysis Letters*, v. 22, p. 1-32, 1993b.

DING, L.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z.; RING, Z.; CHEN, J. HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities. *Applied Catalysis A: General*, v. 319, p. 25-37, 2007.

DO BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUZA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

EGOROVA, M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al_2O_3, CoMo/γ-Al_2O_3, and Mo/γ-Al_2O_3 catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 225, n. 2, p. 417-427, 2004.

EIJSBOUTS, S. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 158, p. 53-92, 1997.

EIJSBOUTS, S.; GRUIJTHUIJSEN, L. V.; VOLMER, J.; DE BEER, V. H. J.; PRINS, R. The Effect of Phosphate on the Hydrodenitrogenation Activity and Selectivity of Alumina–Supported Sulfided Mo, Ni and Ni–Mo Catalysts. *Advances in Hydrotreating Catalysts*, v. 50, p. 79-90, 1989.

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

FAIT, M. J. G.; MOUKHINA, E.; FEIST, M.; LUNK, H.-J. Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate: New insights by a combined thermal and kinetic analysis. *Thermochimica Acta***,** v. 637, p. 38-50, 2016.

FARAG, H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: kinetic modeling approach for estimating selectivity. *J Colloid Interface Sci***,** v. 348, n. 1, p. 219-226, 2010.

FARAG, H.; MOCHIDA, I.; SAKANISHI, K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General***,** v. 194 –195, n. 147–157, 2000.

FERRAZ, S.; SANTOS, B.; ZOTIN, F. M.; ARAUJO, L.; ZOTIN, J. L. Influence of support acidity of NiMoS catalysts in the activity for hydrogenation and hydrocracking of tetralin. *Applied Catalysis A: General***,** v. 384, p. 51-57, 2010.

FERRAZ, S.; SANTOS, B.; ZOTIN, F. M.; ARAUJO, L.; ZOTIN, J. L. Influence of support acidity of sulfide NiMo catalysts in the activity for hydrogenation and hydrocracking of tetralin and reaction intermediates. *Industrial & Engineering Chemistry Research***,** v. 54, p. 2646–2656, 2015.

FERRAZ, S. G. D. A. **A influencia da acidez do suporte de catalisadores NiMo sobre a atividade da reação de hidrogenação de aromáticos e abertura de ciclo naftênico**. 2007. 155 Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Quarta edição. LTC, 2012.

GAO, Q.; OFOSU, T. N. K.; MA, S.-G.; KOMVOKIS, V. G.; WILLIAMS, C. T.; SEGAWA, K. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. *Catalysis Today***,** v. 164, n. 1, p. 538-543, 2011.

GARDE, A. S. Humidity sensing properties of WO_3 thick film resistor prepared by screen printing technique. *Journal of Alloys and Compounds***,** v. 617, p. 367-373, 2014.

GATES, B. C.; TOPSØE, H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron***,** v. 16, p. 3213-3217, 1997.

GENUIT, D.; AFANASIEV, P.; VRINAT, M. Solution syntheses of unsupported Co(Ni)–Mo–S hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis***,** v. 235, n. 2, p. 302-317, 2005.

GIANCATERINI, L.; EMAMJOMEH, S. M.; DE MARCELLIS, A.; PALANGE, E.; RESMINI, A.; ANSELMI-TAMBURINI, U.; CANTALINI, C. The influence of thermal and visible light activation modes on the NO_2 response of WO_3 nanofibers prepared by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 229, p. 387-395, 2016.

GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 2021-2058, 1991.

GOMES, L. C.; ROSAS, D. D. O.; CHISTONE, R. C.; ZOTIN, F. M. Z.; ARAUJO, L. R. R.; ZOTIN, J. L. Hydroisomerization of n-hexadecane using Pt/alumina-Beta zeolite catalysts for producing renewable diesel with low pour point. *Fuel*, v. 209, p. 521-528, 2017.

GÓMEZ-OROZCO, S. Y.; HUIRACHE-ACUÑA, R.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; RIVERA-MUÑOZ, E. M.; LARA-ROMERO, J.; ALONSO-NUÑEZ, G. Characterizations and HDS performances of sulfided NiMoW catalysts supported on mesoporous titania-modified SBA-15. *Catalysis Today*, 2017.

GORTE, R. J. Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 28, n. 4, p. 405-414, 1996.

GRANGE, P.; VANHAEREN, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. *Catalysis Today*, v. 36, p. 375-391, 1997.

HAN, W.; NIE, H.; LONG, X.; LI, M.; YANG, Q.; LI, D. Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogention activity of sulfided NiMo/Al_2O_3 catalysts. *Catalysis Today*, v. 292, p. 58-66, 2017.

HERNÁNDEZ-HUESCA, R.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MAIRELES-TORRES, P.; RODRíGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Hydrogenation and Ring-Opening of Tetralin on Ni and NiMo Supported on Alumina-Pillared α-Zirconium Phosphate Catalysts. A Thiotolerance Study. *Journal of Catalysis*, v. 203, n. 1, p. 122-132, 2001.

HUIRACHE-ACUÑA, R.; ALBITER, M. A.; ESPINO, J.; ORNELAS, C.; ALONSO-NUÑEZ, G.; PARAGUAY-DELGADO, F.; RICO, J. L.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, R. Synthesis of Ni–Mo–W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors. *Applied Catalysis A: General*, v. 304, p. 124-130, 2006.

HUIRACHE-ACUÑA, R.; ALONSO-NÚÑEZ, G.; PARAGUAY-DELGADO, F.; LARA-ROMERO, J.; BERHAULT, G.; RIVERA-MUÑOZ, E. M. Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors. *Catalysis Today*, v. 250, p. 28-37, 2015.

HUNYADI, D.; SZILÁGYI, I. M.; TÓTH, A. L.; DROTÁR, E.; IGRICZ, T.; POKOL, G. Investigating the solid–gas phase reaction between WO_3 powder, NH_3 and H_2O vapors to prepare ammonium paratungstate. *Inorganica Chimica Acta*, v. 444, p. 29-35, 2016.

IWATA, Y.; SATO, K.; YONEDA, T.; MIKI, Y.; SUGIMOTO, Y.; NISHIJIMA, A.; SHIMADA, H. Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods. *Catalysis Today*, v. 45, p. 353-359, 1998.

JANKOVIĆ, B.; MENTUS, S.; JELIĆ, D. A kinetic study of non-isothermal decomposition process of anhydrous nickel nitrate under air atmosphere. *Physica B: Condensed Matter*, v. 404, n. 16, p. 2263-2269, 2009.

JARULLAH, A. T.; MUJTABA, I. M.; WOOD, A. S. Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 5, p. 859-871, 2011.

JIAN, M.; PRINS, R. Mechanism of the Hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMo(P)/Al_2O_3 Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 179, p. 18–27, 1998.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; ZHANG, Q. Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfkrization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, v. 97, p. Ll-L9, 1993.

KLIMOVA, T. E.; VALENCIA, D.; MENDOZA-NIETO, J. A.; HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P. Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, v. 304, p. 29-46, 2013.

KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSØE, H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General*, v. 189, p. 205–215, 1999.

KOKAYEFF, P.; ANTOS, G. J. Saturation of Aromatics in Diesel Fuels: The Catalytic Toxicities of Sulfur and Nitrogen Compounds. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 106, p. 463-468, 1997.

KUN, L.; FLORA, T. T. N. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. *Catalysis Today*, v. 149, n. 1-2, p. 28-34, 2010.

LAI, W.-C.; SONG, C. Conformational isomerization of cis-decahydronaphthalene over zeolite catalysts. *Catalysis Today*, v. 31, p. 171-181, 1996.

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

LAREDO, G. C.; DE LOS REYES, J. A.; CANO, J. L.; CASTILLO, J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, v. 207, p. 103–112, 2001.

LAREDO, G. C.; VEGA-MERINO, P. M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILLO, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 21-32, 2013.

LAURITSEN, J.; KIBSGAARD, J.; OLESEN, G.; MOSES, P.; HINNEMANN, B.; HELVEG, S.; NORSKOV, J.; CLAUSEN, B.; TOPSOE, H.; LAGSGAARD, E. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS_2-based hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 249, n. 2, p. 220-233, 2007.

LAURITSEN, J. V.; BESENBACHER, F. Atom-resolved scanning tunneling microscopy investigations of molecular adsorption on MoS_2 and CoMoS hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 328, p. 49-58, 2015.

LAURITSEN, J. V.; BOLLINGER, M. V.; LÆGSGAARD, E.; JACOBSEN, K. W.; NØRSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS_2 nanoclusters in hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 221, n. 2, p. 510-522, 2004.

LAURITSEN, J. V.; HELVEG, S.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 197, n. 1, p. 1-5, 2001.

LE, Z.; AFANASIEV, P.; DADONG, L.; XIANGYUN, L.; VRINAT, M. Solution synthesis of unsupported Ni–W–S hydrotreating catalysts. *Catalysis Communications*, v. 8, n. 12, p. 2232-2237, 2007.

LE, Z.; XIANGYUN, L.; DADONG, L.; XIAODONG, G. Study on high-performance unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalyst. *Catalysis Communications*, v. 12, n. 11, p. 927-931, 2011.

LEOCADIO, I.; BRAUN, S.; SCHMAL, M. Diesel soot combustion on Mo/Al_2O_3 and V/Al_2O_3 catalysts: investigation of the active catalytic species. *Journal of Catalysis*, v. 223, n. 1, p. 114-121, 2004.

LEOFANTI, G.; TOZZOLA, G.; PADOVAN, M.; PETRINI, G.; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today*, v. 34, p. 307-327, 1997.

LEVIN, D.; SOLED, S. L.; YING, J. Y. Crystal Structure of an Ammonium Nickel Molybdate Prepared by Chemical Precipitation. *Inorganic Chemistry*, v. 35, p. 4191-4197, 1996.

LICEA, Y. E.; AMAYA, S. L.; ECHAVARRÍA, A.; BETTINI, J.; EON, J. G.; PALACIO, L. A.; FARO, A. C. Simultaneous tetralin HDA and dibenzothiophene HDS reactions on NiMo bulk sulphide catalysts obtained from mixed oxides. *Catalysis Science & Technology*, v. 4, n. 5, p. 1227, 2014.

LICEA, Y. E.; GRAU-CRESPO, R.; PALACIO, L. A.; FARO, A. C. Unsupported trimetallic Ni(Co)-Mo-W sulphide catalysts prepared from mixed oxides: Characterisation and catalytic tests for simultaneous tetralin HDA and dibenzothiophene HDS reactions. *Catalysis Today*, v. 292, p. 84-96, 2017.

LIPSCH, J. M. J. G.; SCHUIT, G. C. A. The CoO-MoO_3-Al_2O_3 Catalyst II. The Structure of the Catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 15, p. 174-178, 1969.

LIU, H.; LIU, C.; YIN, C.; CHAI, Y.; LI, Y.; LIU, D.; LIU, B.; LI, X.; WANG, Y.; LI, X. Preparation of highly active unsupported nickel–zinc–molybdenum catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 174-175, p. 264-276, 2015.

LIU, H.; YIN, C.; LI, H.; LIU, B.; LI, X.; CHAI, Y.; LI, Y.; LIU, C. Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel–copper–molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel. *Fuel*, v. 129, p. 138-146, 2014.

MACIEL, C. G.; SILVA, T. D. F.; PROFETI, L. P. R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Study of CuO/CeO2 catalyst with for preferential CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). *Applied Catalysis A: General*, v. 431-432, p. 25-32, 2012.

MAITY, S. K.; LEMUS, M.; ANCHEYTA, J. Effect of Preparation Methods and Content of Boron on Hydrotreating Catalytic Activity. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 7, p. 3100-3107, 2011.

MARRERO-JEREZ, J.; CHINARRO, E.; MORENO, B.; COLOMER, M. T.; JURADO, J. R.; NÚÑEZ, P. TPR studies on NiO–CGO composites prepared by combustion synthesis. *Ceramics International*, v. 40, n. 2, p. 3469-3475, 2014.

MATAR, S.; HATCH, L. F. **Chemistry of petrochemical processes**. Segunda edição. Woburn: Gulf Professional Publishing, 2001. 356 p.

MCVICKER, G. Selective Ring Opening of Naphthenic Molecules. *Journal of Catalysis*, v. 210, n. 1, p. 137-148, 2002.

MEILLE, V.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; VRINAT, M. Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a $NiMo/Al_2O_3$ Catalyst: Kinetics and Mechanism. *Journal of Catalysis*, v. 170, p. 29–36, 1997.

MENDOZA-NIETO, J. A.; VERA-VALLEJO, O.; ESCOBAR-ALARCÓN, L.; SOLÍS-CASADOS, D.; KLIMOVA, T. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization. *Fuel*, v. 110, p. 268-277, 2013.

MOHANTY, S. **Effect of citric acid on hydrotreating activity of NiMo catalysts**. 2011. 206 Dissertação (Mestrado). Department of Chemical and Biological Engineering, University of Saskatchewan, Canada.

MORGADO, E.; ZOTIN, J. L.; DE ABREU, M. A. S.; ROSAS, D. D. O.; JARDIM, P. M.; MARINKOVIC, B. A. Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate. *Applied Catalysis A: General*, v. 357, n. 2, p. 142-149, 2009.

NADIMICHERLA, R.; ZHA, R.; WEI, L.; GUO, X. Single crystalline flowerlike α-MoO_3 nanorods and their application as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 687, p. 79-86, 2016.

NAVA, H.; ESPINO, J.; BERHAULT, G.; ALONSO-NUÑEZ, G. Effect of phosphorus addition on unsupported Ni–Mo–W sulfide catalysts prepared by the in situ activation of nickel/tetramethylammonium thiomolybdotungstate. *Applied Catalysis A: General*, v. 302, n. 2, p. 177-184, 2006.

NIKULSHIN, P. A.; MINAEV, P. P.; MOZHAEV, A. V.; MASLAKOV, K. I.; KULIKOVA, M. S.; PIMERZIN, A. A. Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176-177, p. 374-384, 2015.

NIKULSIHINA, M.; MOZHAEV, A.; LANCELOT, C.; MARINOVA, M.; BLANCHARD, P.; PAYEN, E.; LAMONIER, C.; NIKULSHIN, P. MoW synergetic effect supported by HAADF for alumina based catalysts prepared from mixed $SiMo_nW_{12-n}$ heteropolyacids. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, p. 951-959, 2018.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R. M.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; LÓPEZ AGUDO, A.; VASUDEVAN, P. T.; FIERRO, J. L. G. Silica–alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization. *Catalysis Today*, v. 86, n. 1-4, p. 73-85, 2003.

PERNICONE, N. Scale-up of catalyst production. *Catalysis Today*, v. 34, p. 535-547, 1997.

PEROT, G. The reactions involved in hydrodenitrogenation. *Catalysis Today*, v. 10, p. 447-472, 1991.

PICCOLO, L.; NASSREDDINE, S.; AOUINE, M.; ULHAQ, C.; GEANTET, C. Supported Ir–Pd nanoalloys: Size–composition correlation and consequences on tetralin hydroconversion properties. *Journal of Catalysis*, v. 292, p. 173-180, 2012.

PIMERZIN, A.; MOZHAEV, A.; VARAKIN, A.; MASLAKOV, K.; NIKULSHIN, P. Comparison of citric acid and glycol effects on the state of active phase species and catalytic properties of $CoPMo/Al_2O_3$ hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 205, p. 93-103, 2017.

PING WONG, C. P.; LAI, C. W.; LEE, K. M.; JUAN, J. C.; ABD HAMID, S. B. Synthesis of reduced graphene oxide/tungsten trioxide nanocomposite electrode for high electrochemical performance. *Ceramics International*, v. 42, n. 11, p. 13128-13135, 2016.

POLCK, D. G. **Estudo cinético da reação de hidrodessulfurização de moléculas modelo de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno e efeitos de inibição de compostos nitrogenados** 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

QING, Z.; HAIXIA, L.; HUALI, L.; YU, L.; HUAYONG, Z.; TIANDUO, L. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of NiO ultrathin nanosheets with porous structure. *Applied Surface Science*, v. 328, p. 525-530, 2015.

QU, L. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. *Journal of Catalysis*, v. 215, n. 1, p. 7-13, 2003.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BRUNET, S.; PEROT, G.; DIEHL, F. Effect of H_2S 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*, v. 306, p. 34-44, 2006.

RANGA, C.; LØDENG, R.; ALEXIADIS, V. I.; RAJKHOWA, T.; BJØRKAN, H.; CHYTIL, S.; SVENUM, I. H.; WALMSLEY, J.; DETAVERNIER, C.; POELMAN, H.; VAN DER VOORT, P.; THYBAUT, J. W. Effect of composition and preparation of supported MoO_3 catalysts for anisole hydrodeoxygenation. *Chemical Engineering Journal*, v. 335, p. 120-132, 2018.

ROCHA, A. S.; MORENO, E. L.; DA SILVA, G. P. M.; ZOTIN, J. L.; FARO, A. C. Tetralin hydrogenation on dealuminated Y zeolite-supported bimetallic Pd-Ir catalysts. *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 394-399, 2008.

SALAMANCA, M.; LICEA, Y. E.; ECHAVARRIA, A.; FARO, A. C., JR.; PALACIO, L. A. Hydrothermal synthesis of new wolframite type trimetallic materials and their use in oxidative dehydrogenation of propane. *Phys Chem Chem Phys*, v. 11, n. 41, p. 9583-91, Nov 7 2009.

SANTANA, R. C.; DO, P. T.; SANTIKUNAPORN, M.; ALVAREZ, W. E.; TAYLOR, J. D.; SUGHRUE, E. L.; RESASCO, D. E. Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels. *Fuel*, v. 85, p. 643-656, 2006.

SATO, K.; IWATA, Y.; YONEDA, T.; NISHIJIMA, A.; MIKI, Y.; SHIMADA, H. Hydrocracking of diphenylmethane and tetralin over bifunctional NiW sulfide catalysts supported on three kinds of zeolites. *Catalysis Today*, v. 45, p. 367-374, 1998.

SATO, K.; NISHIMURA, Y.; HONNA, K.; MATSUBAYASHI, N.; SHIMADA, H. Role of HY Zeolite Mesopores in Hydrocracking of Heavy Oils. *Journal of Catalysis*, v. 200, n. 2, p. 288-297, 2001.

SAYED ABHUDHAHIR, M. H.; KANDASAMY, J. Synthesis and characterization of Manganese doped Tungsten oxide by Microwave irradiation method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 40, p. 695-700, 2015.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catalysis Today*, v. 59, p. 423–442, 2000.

SHAW, J. E. Hydrodenitrogenation of aromatic nitrogen compounds with reduced hydrogen consumption using a rhenium catalyst. *Fuel*, v. 67, p. 1706-1707, 1988.

SHETTY, M.; MURUGAPPAN, K.; PRASOMSRI, T.; GREEN, W. H.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol. *Journal of Catalysis*, v. 331, p. 86-97, 2015.

SHI, J.; CHENG, Z.; GAO, L.; ZHANG, Y.; XU, J.; ZHAO, H. Facile synthesis of reduced graphene oxide/hexagonal WO_3 nanosheets composites with enhanced H_2S sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 230, p. 736-745, 2016.

SHUMAN, S. C.; SHALIT, H. Hydrodesulfurization. *Catal.Rev*, v. 4, 1970.

STANISLAUS, A.; COOPER, B. H. Aromatic hydrogenation catalysis: A review. *Science Engineering*, v. 36, p. 75-123, 1994.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, v. 153, n. 1-2, p. 1-68, 2010.

STEINER, P.; BLEKKAN, E. A. Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over a NiMo catalyst: kinetics of selected sulfur components. *Fuel Processing Technology*, v. 79, p. 1 – 12, 2002.

SUBBA REDDY, C. V.; WALKER, E. H.; WEN, C.; MHO, S.-I. Hydrothermal synthesis of MoO_3 nanobelts utilizing poly(ethylene glycol). *Journal of Power Sources*, v. 183, n. 1, p. 330-333, 2008.

SUI, L.-L.; XU, Y.-M.; ZHANG, X.-F.; CHENG, X.-L.; GAO, S.; ZHAO, H.; CAI, Z.; HUO, L.-H. Construction of three-dimensional flower-like α-MoO_3 with hierarchical structure for highly selective triethylamine sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 208, p. 406-414, 2015.

SUPOTHINA, S.; SEEHARAJ, P.; YORIYA, S.; SRIYUDTHSAK, M. Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method. *Ceramics International*, v. 33, n. 6, p. 931-936, 2007.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, 2015.

TONIOLO, F. S.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SCHWAAB, M.; LEOCADIO, I. C. L.; ADERNE, R. S.; SCHMAL, M.; PINTO, J. C. Kinetics of the catalytic combustion of diesel soot with MoO_3/Al_2O_3 catalyst from thermogravimetric analyses. *Applied Catalysis A: General*, v. 342, n. 1-2, p. 87-92, 2008.

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

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S. Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis*, v. 25, p. 273-293, 1986.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; CANDIA, R.; WIVEL, C.; MØRUP, S. In Situ Miissbauer and Supported Emission Spectroscopy Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Studies of Unsupported Catalysts: Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase. *Journal of Catalysis*, v. 68, p. 433-452, 1981.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. **Hydrotreating Catalysis:** Science and Technology. Springer-Verlag Heidelberg, 1996. 310 p.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, N.-Y.; ZEUTHEN, P. Progress in the Design of Hydrotreating Catalysts Based on Fundamental Molecular Insight. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 53, p. 77-102, 1989.

TOPSØE, H.; HINNEMANN, B.; NØRSKOV, J. K.; LAURITSEN, J. V.; BESENBACHER, F.; HANSEN, P. L.; HYTOFT, G.; EGEBERG, R. G.; KNUDSEN, K. G. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 12-22, 2005.

TOPSØE, H.; KNUDSEN, K. G.; BYSKOV, L. S.; NORSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S. Advances in Deep Desulfurization. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 121, p. 13-22, 1999.

TREJO, F.; RANA, M. S.; ANCHEYTA, J.; CHÁVEZ, S. Influence of support and supported phases on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts. *Fuel*, v. 138, p. 104-110, 2014.

VALLÉS, V. A.; LEDESMA, B. C.; PECCHI, G. A.; ANUNZIATA, O. A.; BELTRAMONE, A. R. Hydrogenation of tetralin in presence of nitrogen using a noble-bimetallic couple over a Ti-modified SBA-15. *Catalysis Today*, v. 282, p. 111-122, 2017.

VAN VEEN, J. A. R.; COLIJN, H. A.; HENDRIKS, P. A. J. M.; VAN WELSENES, A. J. On the formation of type I and type II NiMoS phases in $NiMo/Al_2O_3$ hydrotreating catalysts and its catalytic implications. *Fuel Processing Technology*, v. 35, p. 137-157, 1993.

VILLARREAL, A.; RAMÍREZ, J.; CAERO, L. C.; VILLALÓN, P. C.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active $NiMo/SiO_2/Al_2O_3$ hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today*, v. 250, p. 60-65, 2015.

VILLETH, J. A. **Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores $NiMoP/Al_2O_3$**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VOORHOEVE, R. J. H.; STUIVER, J. C. M. The Mechanism of the Hydrogenation of Cyclohexene and Benzene on Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 23, p. 243-252, 1971.

VOPA, V.; SATTERFIELD, C. N. Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. . *Journal of Catalysis*, v. 110, p. 375-387, 1988.

VRINAT, M.; BACAUD, R.; LAURENTI, D.; CATTENOT, M.; ESCALONA, N.; GAMEZ, S. New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 570-577, 2005.

WANG, H.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni–MoS_2/γ-Al_2O_3. *Journal of Catalysis*, v. 264, n. 1, p. 31-43, 2009.

WANG, H.; YAO, Z.; ZHAN, X.; WU, Y.; LI, M. Preparation of highly dispersed W/ZrO2–Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts at high WO_3 loading via a microwave hydrothermal method. *Fuel*, v. 158, p. 918-926, 2015.

WANG, J.; ZHONG, L.; LU, J.; CHEN, R.; LEI, Y.; CHEN, K.; HAN, C.; HE, S.; WAN, G.; LUO, Y. A solvent-free method to rapidly synthesize CuO-CeO_2 catalysts to enhance their CO preferential oxidation: Effects of Cu loading and calcination temperature. *Molecular Catalysis*, v. 443, p. 241-252, 2017.

WANG, L.; SHEN, B.; FANG, F.; WANG, F.; TIAN, R.; ZHANG, Z.; CUI, L. Upgrading of light cycle oil via coupled hydrogenation and ring-opening over NiW/Al_2O_3-USY catalysts. *Catalysis Today*, v. 158, n. 3-4, p. 343-347, 2010.

WANG, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; JIANG, Z.; LI, C. Ultra-deep hydrodesulfurization of diesel fuels on trimetallic NiMoW sulfide catalysts. *Chemistry*, v. 15, n. 46, p. 12571-5, 2009.

WANG, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; LIU, P.; HAN, H.; YANG, M.; JIANG, Z.; LI, C. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on a multi-metallic sulfide catalyst with layered structure. *Applied Catalysis A: General*, v. 394, n. 1-2, p. 18-24, 2011.

WANG, W.; LI, L.; WU, K.; ZHANG, K.; JIE, J.; YANG, Y. Preparation of Ni–Mo–S catalysts by hydrothermal method and their hydrodeoxygenation properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 495, p. 8-16, 2015.

WANG, W.; ZHANG, K.; QIAO, Z.; LI, L.; LIU, P.; YANG, Y. Hydrodeoxygenation of p-cresol on unsupported Ni–W–Mo–S catalysts prepared by one step hydrothermal method. *Catalysis Communications*, v. 56, p. 17-22, 2014.

WILLIAMS, M.; FONFE, B.; WOLTZ, C.; JENTYS, A.; VANVEEN, J.; LERCHER, J. Hydrogenation of tetralin on silica–alumina-supported Pt catalysts II. Influence of the support on catalytic activity. *Journal of Catalysis*, v. 251, n. 2, p. 497-506, 2007.

WILSON, M. F.; FISHER, I. P.; KRIZ, J. F. Hydrogenation of Aromatic Compounds in Synthetic Crude Distillates Catalyzed by Sulfided Ni-W/ɣ-Al_2O_3. *Journal of Catalysis*, v. 95, p. 155-166, 1985.

XU, H.; ZHAO, H.; XU, Y.; CHEN, Z.; HUANG, L.; LI, Y.; SONG, Y.; ZHANG, Q.; LI, H. Three-dimensionally ordered macroporous WO_3 modified Ag3PO4 with enhanced visible light photocatalytic performance. *Ceramics International*, v. 42, n. 1, p. 1392-1398, 2016.

YI, Y.; WILLIAMS, C. T.; GLASCOCK, M.; XIONG, G.; LAUTERBACH, J.; LIANG, C. Transformation of Mo and W thiosalts into unsupported sulfide catalysts: A temperature dependent in-situ spectroscopic investigation. *Materials Research Bulletin*, v. 56, p. 54-64, 2014.

YI, Y.; ZHANG, B.; JIN, X.; WANG, L.; WILLIAMS, C. T.; XIONG, G.; SU, D.; LIANG, C. Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 351, p. 120-127, 2011.

YIN, C.; LIU, H.; ZHAO, L.; LIU, B.; XUE, S.; SHEN, N.; LIU, Y.; LI, Y.; LIU, C. Study for the production of ultra-low sulfur gas oils on a highly loaded NiMoW catalyst. *Catalysis Today*, v. 259, p. 409-416, 2015.

YIN, C.; WANG, Y.; XUE, S.; LIU, H.; LI, H.; LIU, C. Influence of sulfidation conditions on morphology and hydrotreating performance of unsupported Ni–Mo–W catalysts. *Fuel*, v. 175, p. 13-19, 2016.

YIN, C.; ZHAI, X.; ZHAO, L.; LIU, C. Mechanism of Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on unsupported NiMoW catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 41, n. 8, p. 991-997, 2013a.

YIN, C.; ZHAO, L.; BAI, Z.; LIU, H.; LIU, Y.; LIU, C. A novel porous ammonium nickel molybdate as the catalyst precursor towards deep hydrodesulfurization of gas oil. *Fuel*, v. 107, p. 873-878, 2013b.

YOOSUK, B.; KIM, J. H.; SONG, C.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; PRASASSARAKICH, P. Highly active MoS_2, $CoMoS_2$ and $NiMoS_2$ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today*, v. 130, n. 1, p. 14-23, 2008.

YU, Y.; FONFÉ, B.; JENTYS, A.; HALLER, G. L.; ROB VAN VEEN, J. A.; GUTIÉRREZ, O. Y.; LERCHER, J. A. Bimetallic Pt–Pd/silica–alumina hydrotreating catalysts. Part II: Structure–activity correlations in the hydrogenation of tetralin in the presence of dibenzothiophene and quinoline. *Journal of Catalysis*, v. 292, p. 13-25, 2012.

ZAKI, M. I.; FOUAD, N. E.; MANSOUR, S. A. A.; MUFTAH, A. I. Temperature-programmed and X-ray diffractometry studies of hydrogen-reduction course and products of WO_3 powder: Influence of reduction parameters. *Thermochimica Acta*, v. 523, n. 1-2, p. 90-96, 2011.

ZÃVOIANU, R.; DIAS, C. R.; PORTELA, M. F. Stabilization of β-$NiMoO_4$ in TiO2 catalysts. *Catalysis Communications*, v. 2, p. 37-42, 2001.

ZEUTHEN, P.; KNUDSEN, K. G.; WHITEHURST, D. D. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. *Catalysis Today*, v. 65, p. 307–314, 2001.

ZHAO, Z.; CAO, C.; CHEN, X.; HUO, G. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by selective precipitation. *Hydrometallurgy*, v. 108, n. 3-4, p. 229-232, 2011.

ZHOU, T.-N.; YIN, H.-L.; HAN, S.-N.; CHAI, Y.-M.; LIU, Y.-Q.; LIU, C.-G. Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al_2O_3 hydrotreating catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 27, p. 330-334, 2009.

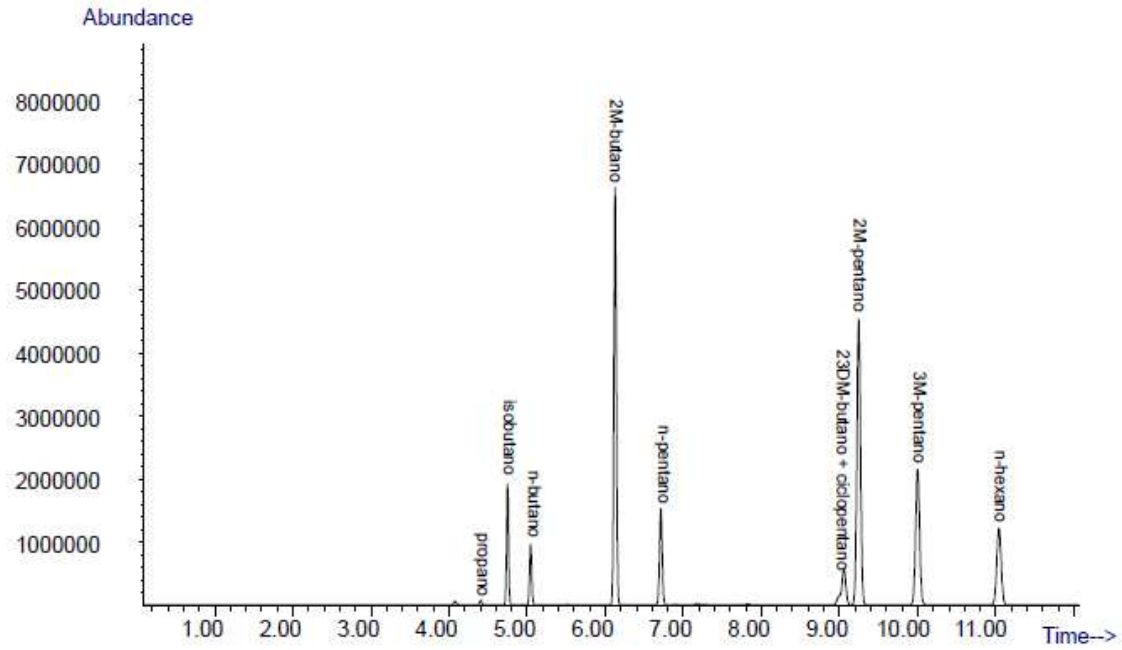
ZHU, W.; SHUI, A.; XU, L.; CHENG, X.; LIU, P.; WANG, H. Template-free sonochemical synthesis of hierarchically porous NiO microsphere. *Ultrason Sonochem*, v. 21, n. 5, p. 1707-13, Sep 2014.

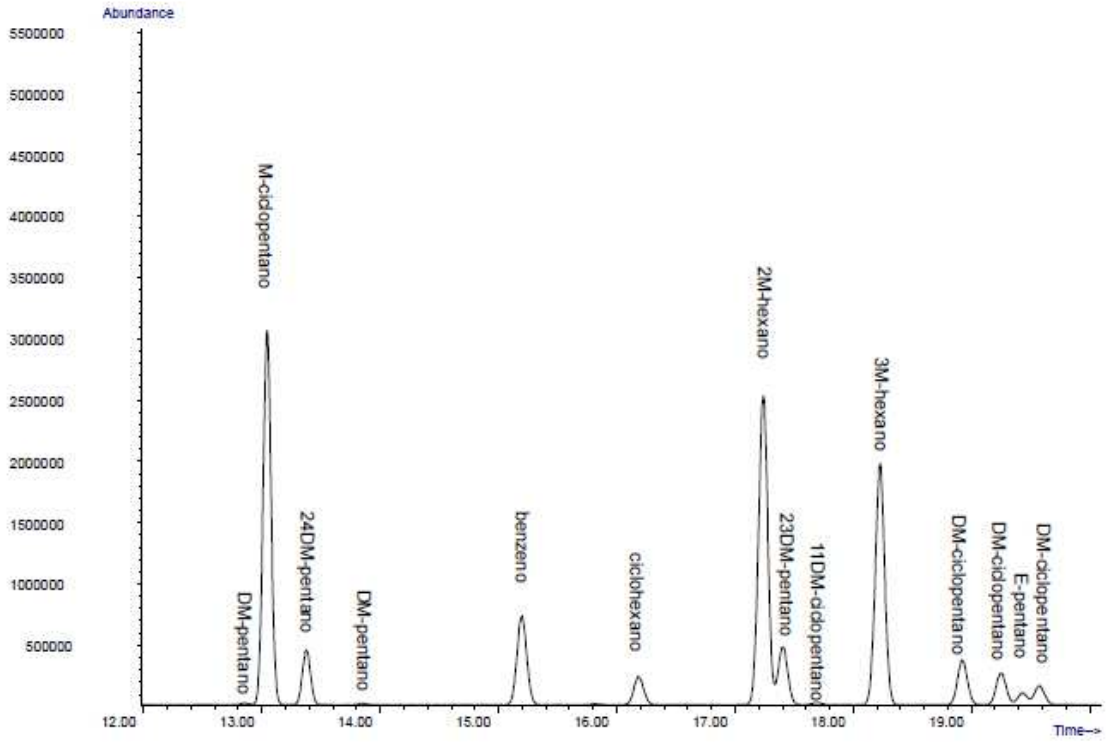
Apêndice I: Resultados de hidroconversão de tetralina

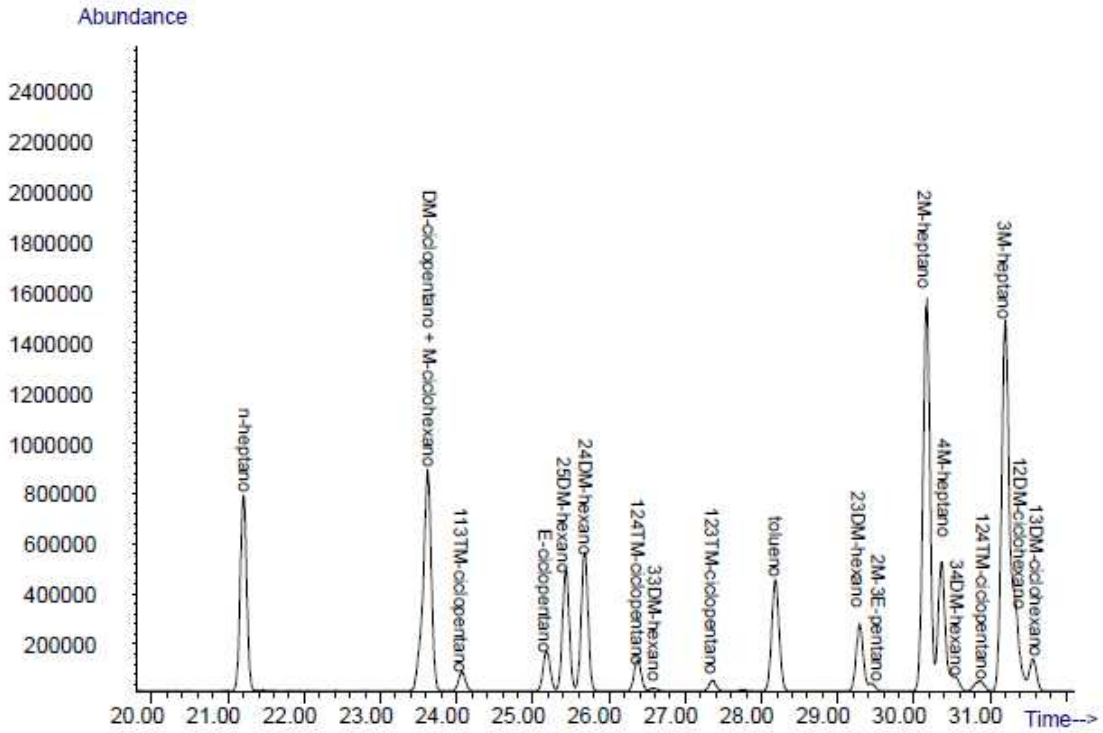
Catalisador	NiMoW								NiMoW-A							
Teste	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Temperatura (°C)	290	300	310	300	300	290	300	310	290	300	310	300	300	290	300	310
Pressão (bar)	65	65	65	80	50	65	65	65	65	65	65	80	50	65	65	65
Conversão tetralina (%)	35,9	41,6	44,7	52,4	32,7	3,7	8,7	25,8	37,3	44,7	53,6	57,7	39,1	5,4	11,6	25,8
cis/trans decalina	0,41	0,39	0,37	0,39	0,38	0,43	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,35	0,30	0,29
Rendimento solvente (%)	99	99	99	99	99	98	98	98	98	98	98	98	98	97	97	97
Rendimento em produtos (%)																
Aromáticos totais	0,49	1,35	1,55	1,50	1,24	0,22	0,25	0,65	0,44	0,51	0,61	1,33	0,59	0,22	0,28	0,37
A	0,27	0,30	0,34	0,22	0,41	0,20	0,22	0,31	0,30	0,33	0,35	0,24	0,44	0,20	0,25	0,31
A-AC	0,2	1,02	1,17	1,24	0,81	0,02	0,03	0,35	0,12	0,17	0,23	1,06	0,13	0,02	0,03	0,06
A-C	0,01	0,02	0,04	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
Hidrogenados totais	35,5	40,3	43,1	50,9	31,5	2,1	6,8	23,3	36,8	44,2	53,0	56,3	38,5	3,8	9,7	23,7
H	35,3	40,1	43,0	50,8	31,4	2,1	6,7	23,3	36,7	44,0	52,8	56,2	38,3	3,8	9,6	23,6
H-AC	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02
A-C	0,10	0,13	0,13	0,13	0,10	0,03	0,03	0,03	0,14	0,15	0,18	0,16	0,15	0,05	0,04	0,05
Abertura de ciclo	0,22	1,04	1,2	1,26	0,83	0,02	0,03	0,36	0,13	0,18	0,25	1,08	0,14	0,02	0,04	0,08
Craqueados totais	0,11	0,15	0,18	0,16	0,12	0,03	0,03	0,03	0,15	0,17	0,20	0,18	0,17	0,05	0,04	0,05
Leves	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

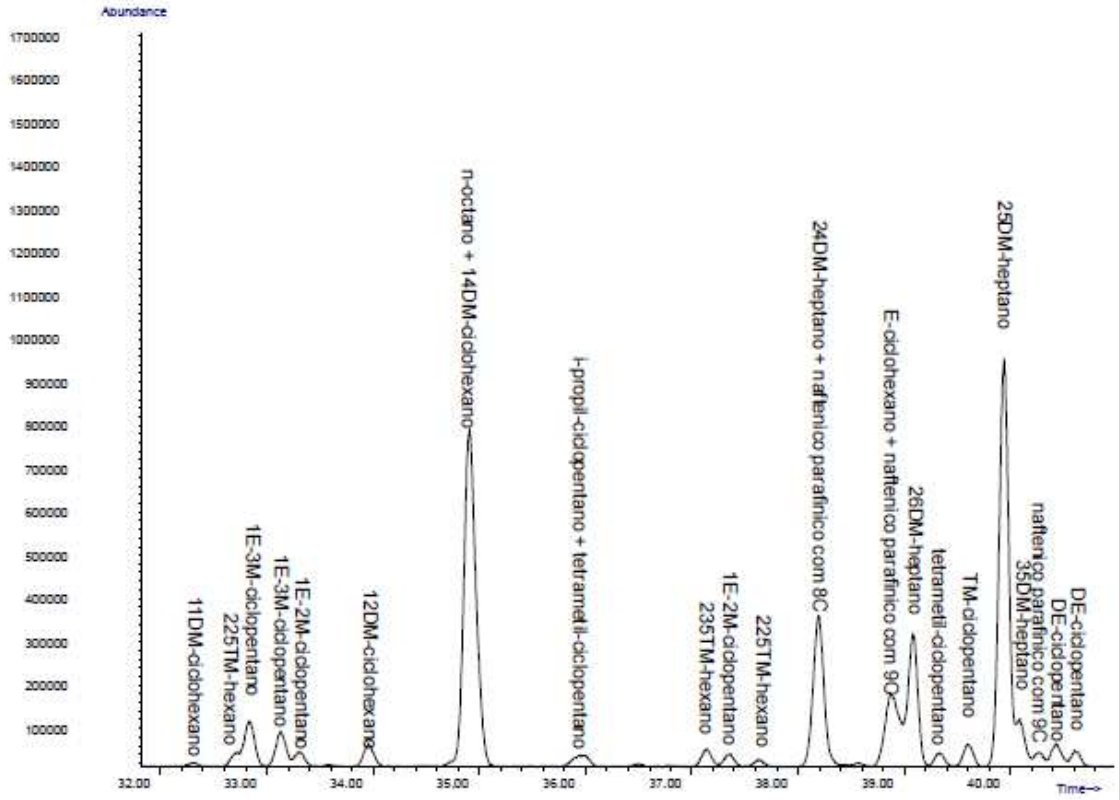
Catalisador	NiMoW-B								NiMoW-C							
Teste	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
Temperatura (°C)	290	300	310	300	300	290	300	310	290	300	310	300	300	290	300	310
Pressão (bar)	65	65	65	80	50	65	65	65	65	65	65	80	50	65	65	65
Conversão tetralina (%)	33,6	41,3	47,9	56,7	33,7	3,1	5,0	17,2	47,4	57,6	68,3	69,3	42,4	6,8	19,1	37,2
cis/trans decalina	0,42	0,39	0,36	0,37	0,39	0,48	0,40	0,33	0,68	0,58	0,47	0,58	0,70	0,33	0,30	0,31
Rendimento solvente (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	100	100	99	99	99
Rendimento em produtos (%)																
Aromáticos totais	1,51	2,81	3,58	3,22	2,63	0,24	0,29	0,69	4,56	6,80	9,05	7,64	5,72	0,26	0,28	0,34
A	0,29	0,37	0,45	0,25	0,50	0,21	0,24	0,40	0,31	0,34	0,34	0,22	0,55	0,16	0,24	0,27
A-AC	1,16	2,35	2,98	2,87	2,04	0,03	0,05	0,30	3,84	5,77	7,44	6,75	4,59	0,10	0,04	0,07
A-C	0,05	0,09	0,14	0,10	0,08	0,00	0,00	0,00	0,41	0,69	1,27	0,67	0,58	0,00	0,00	0,00
Hidrogenados totais	32,1	38,5	44,3	53,5	31,1	1,6	3,1	14,7	42,9	50,8	59,2	61,6	36,7	4,8	16,9	35,1
H	31,7	37,9	43,6	53,1	30,6	1,6	3,0	14,6	39,9	46,0	50,7	56,7	32,9	4,8	16,9	35,0
H-AC	0,08	0,16	0,24	0,16	0,14	0,00	0,00	0,01	1,05	1,92	3,43	2,01	1,34	0,00	0,00	0,00
A-C	0,18	0,22	0,27	0,22	0,20	0,03	0,02	0,02	1,04	1,83	3,76	1,67	1,63	0,04	0,03	0,07
Abertura de ciclo	1,24	2,51	3,22	3,03	2,18	0,03	0,05	0,31	4,89	7,69	10,87	8,76	5,93	0,1	0,04	0,07
Craqueados totais	0,24	0,31	0,41	0,32	0,28	0,03	0,02	0,02	1,44	2,52	5,03	2,33	2,21	0,04	0,03	0,07
Leves	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

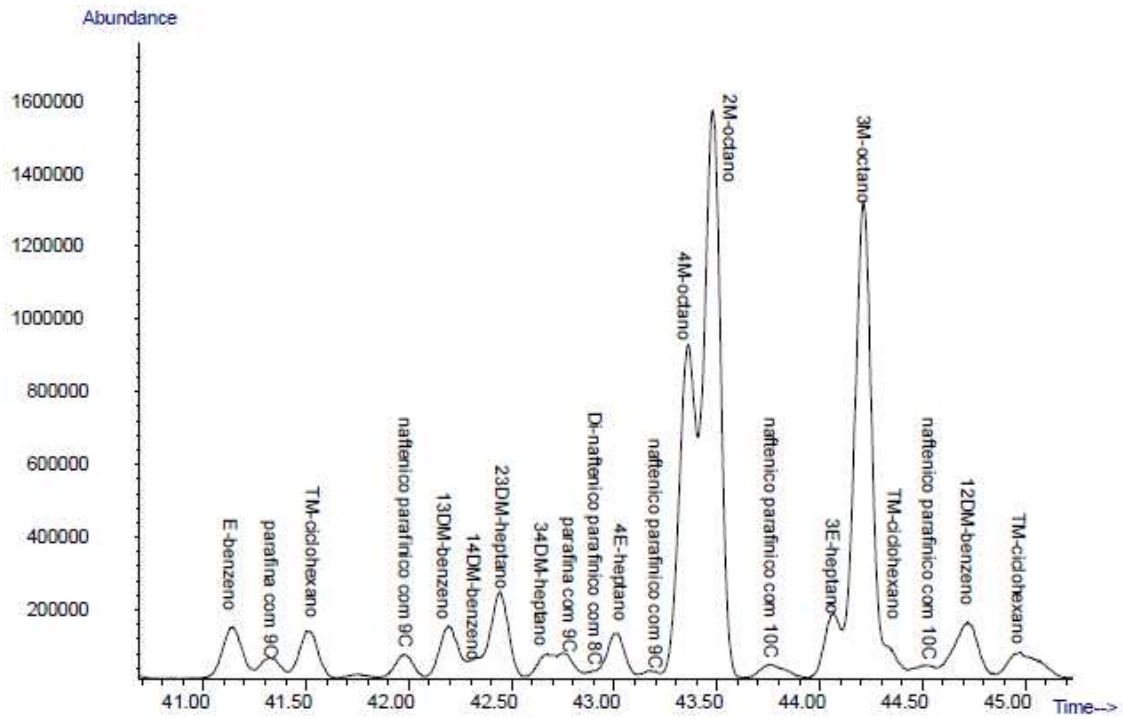
Apêndice II: Resultado de espectrometria de massas para o produto de hidroconversão de tetralina.

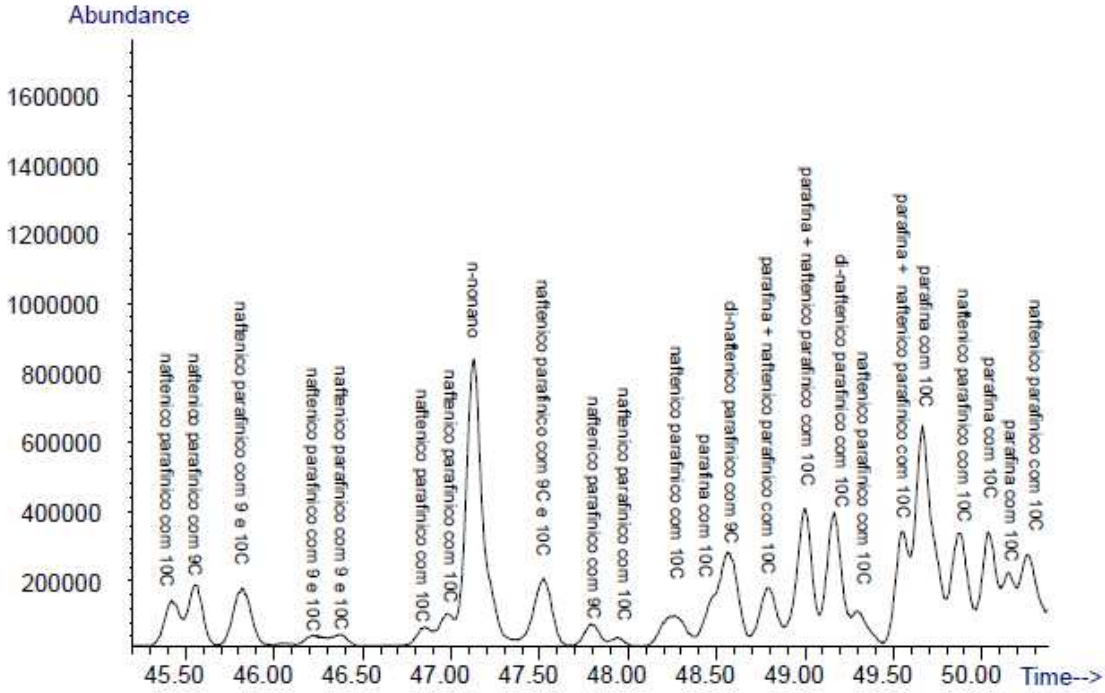


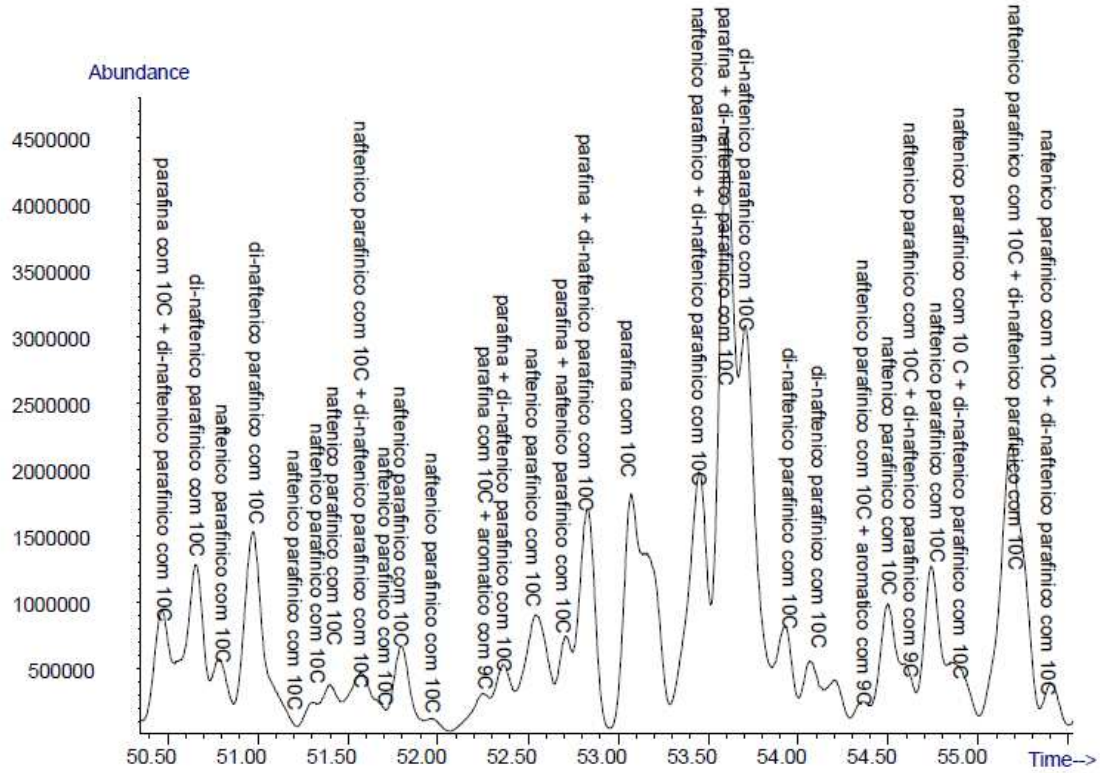


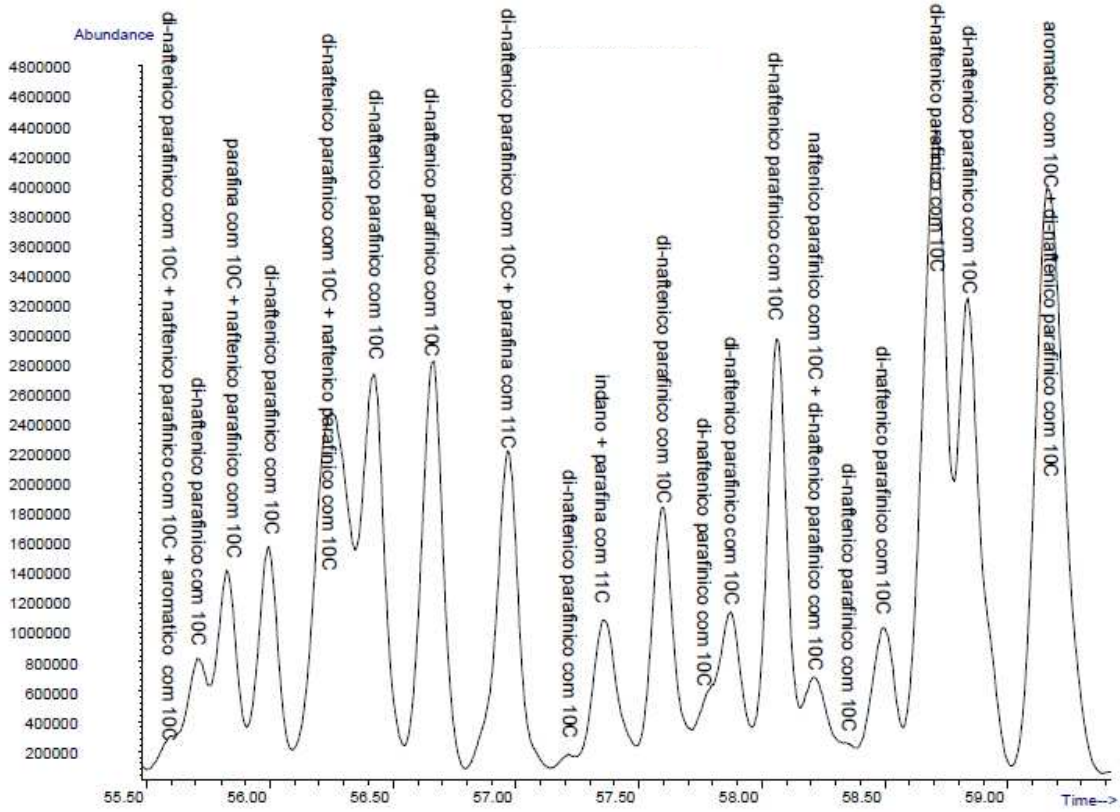

Abundance
2400000
2200000
2000000
1800000
1600000
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
n-heptano
DM-ciclopentano + M-ciclohexano
113TM-ciclopentano
E-ciclopentano
25DM-hexano
24DM-hexano
124TM-ciclopentano
33DM-hexano
123TM-ciclopentano
tolueno
23DM-hexano
2M-3E-pentano
2M-heptano
4M-heptano
34DM-hexano
124TM-ciclopentano
3M-heptano
12DM-ciclohexano
13DM-ciclohexano
20.00
21.00
22.00
23.00
24.00
25.00
26.00
27.00
28.00
29.00
30.00
31.00
Time-->

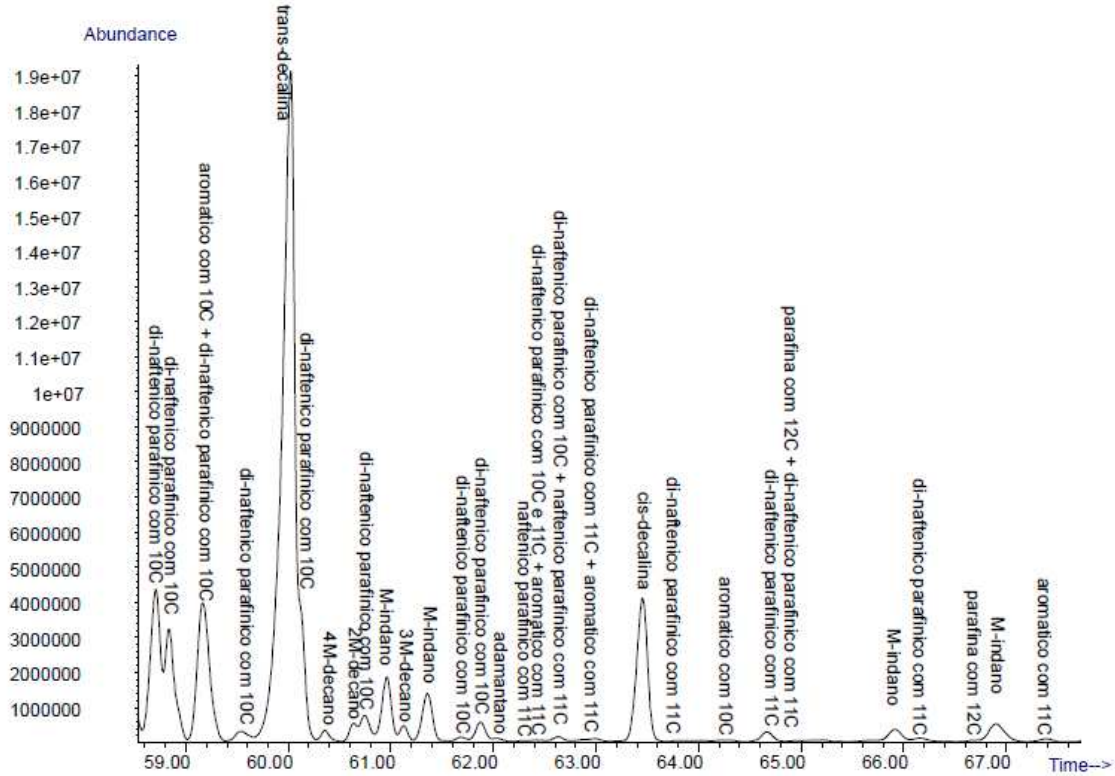

Abundance
1700000
1600000
1500000
1400000
1300000
1200000
1100000
1000000
900000
800000
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
11DM-ciclohexano
225TM-hexano
1E-3M-ciclopentano
1E-3M-ciclopentano
1E-2M-ciclopentano
12DM-ciclohexano
n-octano + 14DM-ciclohexano
i-propil-ciclopentano + tetrametil-ciclopentano
235TM-hexano
1E-2M-ciclopentano
225TM-hexano
24DM-heptano + nafftenico parafinico com 8C
E-ciclohexano + nafftenico parafinico com 9C
26DM-heptano
tetrametil-ciclopentano
TM-ciclopentano
25DM-heptano
35DM-heptano
nafftenico parafinico com 9C
DE-ciclopentano
DE-ciclopentano
32.00
33.00
34.00
35.00
36.00
37.00
38.00
39.00
40.00
Time-->

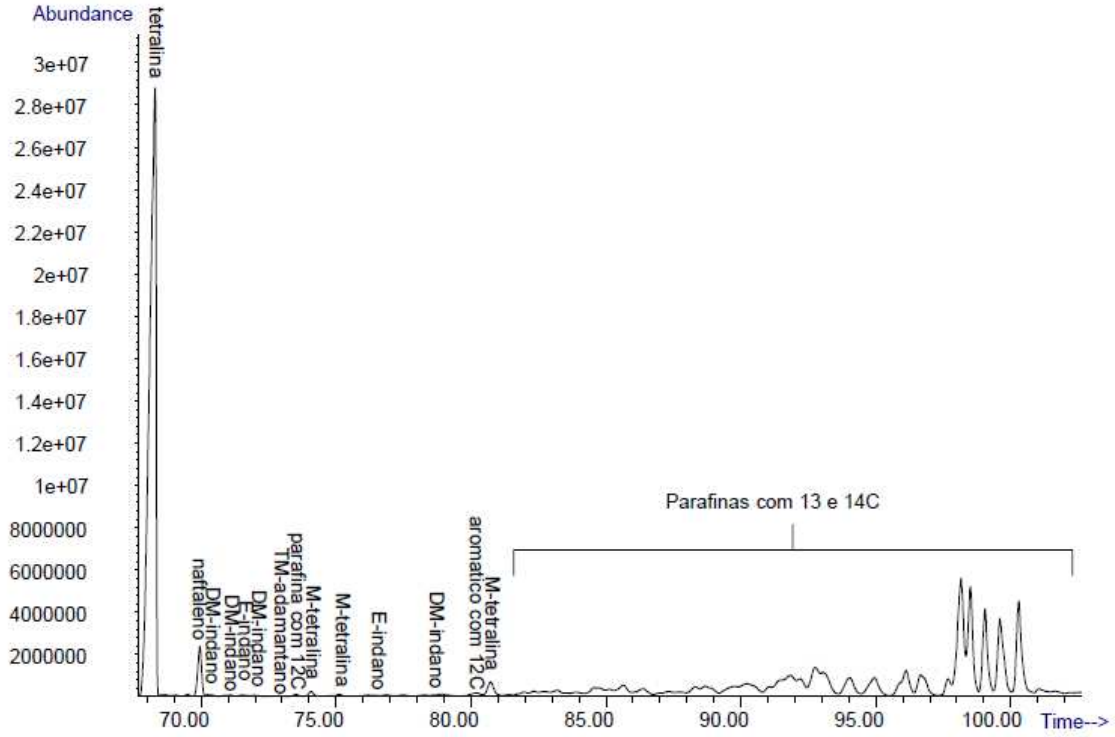

Abundance
1600000
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
E-benzeno
parafina com 9C
TM-ciclohexano
naftenico parafinico com 9C
13DM-benzeno
14DM-benzeno
23DM-heptano
34DM-heptano
parafina com 9C
Di-naftenico parafinico com 8C
4E-heptano
naftenico parafinico com 9C
4M-octano
2M-octano
naftenico parafinico com 10C
3E-heptano
3M-octano
TM-ciclohexano
naftenico parafinico com 10C
12DM-benzeno
TM-ciclohexano
41.00
41.50
42.00
42.50
43.00
43.50
44.00
44.50
45.00
Time-->

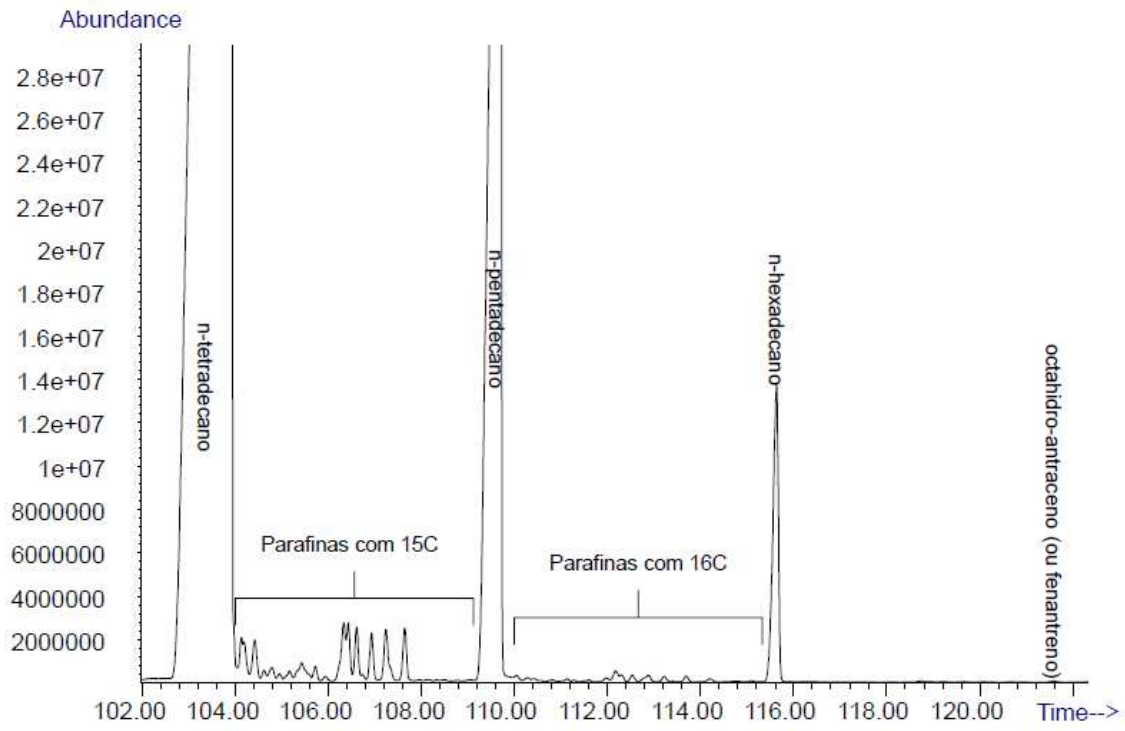

Abundance
1600000
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 9C
naftenico parafinico com 9 e 10C
naftenico parafinico com 9 e 10C
naftenico parafinico com 9 e 10C
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
n-nonano
naftenico parafinico com 9C e 10C
naftenico parafinico com 9C
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
parafina com 10C
di-naftenico parafinico com 9C
parafina + naftenico parafinico com 10C
parafina + naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
parafina + naftenico parafinico com 10C
parafina com 10C
naftenico parafinico com 10C
parafina com 10C
parafina com 10C
naftenico parafinico com 10C
45.50
46.00
46.50
47.00
47.50
48.00
48.50
49.00
49.50
50.00
Time-->


Abundance
4500000
4000000
3500000
3000000
2500000
2000000
1500000
1000000
500000
parafina com 10C + di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C + di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
parafina com 10C + aromatico com 9C
parafina + di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
parafina + naftenico parafinico com 10C
parafina + di-naftenico parafinico com 10C
parafina com 10C
naftenico parafinico com 10C + di-naftenico parafinico com 10C
parafina + di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C + aromatico com 9C
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C + di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10 C + di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C + di-naftenico parafinico com 10C
50.50
51.00
51.50
52.00
52.50
53.00
53.50
54.00
54.50
55.00
Time-->


Abundance
4800000
4600000
4400000
4200000
4000000
3800000
3600000
3400000
3200000
3000000
2800000
2600000
2400000
2200000
2000000
1800000
1600000
1400000
1200000
1000000
800000
600000
400000
200000
di-naftenico parafinico com 10C + naftenico parafinico com 10C + aromatico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
parafina com 10C + naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C + naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C + parafina com 11C
di-naftenico parafinico com 10C
indano + parafina com 11C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
naftenico parafinico com 10C + di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
aromatico com 10C + di-naftenico parafinico com 10C
55.50
56.00
56.50
57.00
57.50
58.00
58.50
59.00
Time-->


Abundance
1.9e+07
1.8e+07
1.7e+07
1.6e+07
1.5e+07
1.4e+07
1.3e+07
1.2e+07
1.1e+07
1e+07
9000000
8000000
7000000
6000000
5000000
4000000
3000000
2000000
1000000
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
aromatico com 10C + di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C
trans-decalina
di-naftenico parafinico com 10C
4M-decano
di-naftenico parafinico com 10C
2M-decano
M-indano
3M-decano
M-indano
di-naftenico parafinico com 10C
adamantano
di-naftenico parafinico com 10C
di-naftenico parafinico com 10C e 11C + aromatico com 11C
di-naftenico parafinico com 10C + naftenico parafinico com 11C
di-naftenico parafinico com 11C + aromatico com 11C
cis-decalina
di-naftenico parafinico com 11C
aromatico com 10C
parafina com 12C + di-naftenico parafinico com 11C
di-naftenico parafinico com 11C
M-indano
di-naftenico parafinico com 11C
parafina com 12C
M-indano
aromatico com 11C
59.00
60.00
61.00
62.00
63.00
64.00
65.00
66.00
67.00
Time-->


Abundance
3e+07
2.8e+07
2.6e+07
2.4e+07
2.2e+07
2e+07
1.8e+07
1.6e+07
1.4e+07
1.2e+07
1e+07
8000000
6000000
4000000
2000000
tetralina
naftaleno
DM-indano
DM-indano
DM-indano
DM-indano
TM-adamantano
parafina com 12C
M-tetralina
M-tetralina
E-indano
DM-indano
aromatico com 12C
M-tetralina
Parafinas com 13 e 14C
70.00
75.00
80.00
85.00
90.00
95.00
100.00
Time-->


Abundance
2.8e+07
2.6e+07
2.4e+07
2.2e+07
2e+07
1.8e+07
1.6e+07
1.4e+07
1.2e+07
1e+07
8000000
6000000
4000000
2000000
n-tetradecano
n-pentadecano
n-hexadecano
octahidro-antraceno (ou fenantreno)
Parafinas com 15C
Parafinas com 16C
102.00
104.00
106.00
108.00
110.00
112.00
114.00
116.00
118.00
120.00
Time-->

Apêndice III: Avaliação das limitações difusionais para hidroconversão de tetralina e hidrodessulfurização do dibenzotiofeno

Os efeitos de limitação de transferência de massa foram avaliados através do critério de Mears e o critério de Weisz-Prater, apresentados nas equações A.1 e A.2 (FOGLER, 2012).

$$C_M = \frac{-r'_A \rho_b R_p n}{k_c C_{Ab}} = \frac{-r'_A (1-\varepsilon) \rho_c R_p n}{k_c C_{Ab}} \ll 0{,}15 \quad \text{(A.1)}$$

$$C_{WP} = \frac{-r'_A \rho_c R_p^2}{D_{eA} C_{As}} = \frac{-r'_A \rho_c R_p^2}{\frac{D_{AB}\varepsilon}{\tau} C_{As}} \ll 1 \quad \text{(A.2)}$$

onde:

- $-r'_A$ é a taxa de reação observada em kmol kg^{-1} s^{-1};
- R_p é o raio da partícula em m;
- ρ_b é a densidade do leito catalítico em kg m^{-3};
- ρ_c é a densidade do catalisador em kg m^{-3};
- ε é a porosidade;
- τ é a tortuosidade;
- k_c é o coeficiente de transferência de massa em m s^{-1};
- C_{Ab} e C_{As} são as concentrações de soluto em kmol m^3 presentes no *bulk* e na superfície externa do catalisador, respectivamente;
- D_{eA} é a difusividade efetiva em m^2 s^{-1}.

O coeficiente de transferência de massa foi calculado conforme as equações a seguir:

$$k_c = \frac{D_{AB} Sh}{d_p} \quad \text{(A.3)}$$

$$Re_p = \frac{d_p u \rho_{carga}}{\mu} \quad \text{(A.4)}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_{carga} D_{AB}} \quad \text{(A.5)}$$

$$Sh = 2 + 0{,}6 {Re_p}^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{(A.6)}$$

$$D_{AB} = \frac{7{,}4x10^{-8} T \sqrt{MM_s}}{\mu V^{0{,}6}} \quad \text{(A.7)}$$

onde:

- Sc, Sh e Re_p são os números de Schmidt, Sherwood e Reynolds, respectivamente;
- d_p é o diâmetro da partícula em m;
- ρ_{carga} é a densidade da carga em kg m^{-3};
- u é a velocidade de carga em m s^{-1};
- μ é a viscosidade em cP;
- MM_s é a massa molecular do solvente;
- V é o volume molar do soluto.

Considerou-se $C_{Ab} \approx C_{As}$.

Para o catalisador NiMoW-C, considerando a reação de hidroconversão de tetralina a 310 °C e 65 bar, tem-se:

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
R_p	6,4x10^{-5} m	MM_s	200,8 g mol^{-1}	$C_{Ab} \approx C_{As}$	1,2 kmol m^{-3}
D_{reator}	9,1x10^{-3} m	V	177,4 cm^3 mol^{-1}	Sh	2
ρ_{carga}	799,8 kg m^{-3}	ε	0,19	Re_p	1,2x10^{-5}
ρ_c	832,3 kg m^{-3}	τ	4	Sc	9,3x10^{-1}
ρ_b	676,1 kg m^{-3}	D_{AB}	1,9x10^{-4} m^2 s^{-1}	k_c	1,2x10^{-1} m s^{-1}
u	1,7x10^{-5} m s^{-1}	D_{eA}	9,0x10^{-6} m^2 s^{-1}	μ	1,4x10^{-1} cP

$$C_M = \frac{-r_A' \rho_b R_p n}{k_c C_{Ab}} = 2{,}8x10^{-9} \ll 0{,}15$$

$$C_{WP} = \frac{-r_A' \rho_c R_p^2}{D_{eA} C_{As}} = 2{,}9x10^{-7} \ll 1$$

Para o catalisador NiMoW-C, considerando a reação de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno a 240 °C e 50 bar, tem-se:

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
R_p	6,4x10^{-5} m	MM_s	226 g mol^{-1}	$C_{Ab} \approx C_{As}$	2,5x10^{-2} kmol m^{-3}
D_{reator}	9,1x10^{-3} m	V	191,3 cm^3 mol^{-1}	Sh	2
ρ_{carga}	775,2 kg m^{-3}	ε	0,19	Re_p	8,4x10^{-6}
ρ_c	832,3 kg m^{-3}	τ	4	Sc	3,6
ρ_b	676,1 kg m^{-3}	D_{AB}	9,3x10^{-5} m^2 s^{-1}	k_c	5,8 m s^{-1}
u	2,2x10^{-5} m s^{-1}	D_{eA}	4,4x10^{-6} m^2 s^{-1}	μ	2,6x10^{-1} cP

$$C_M = \frac{-r'_A \rho_b R_p n}{k_c C_{Ab}} = 6{,}2x10^{-9} \ll 0{,}15$$

$$C_{WP} = \frac{-r'_A \rho_c R_p^2}{D_{eA} C_{As}} = 6{,}5x10^{-7} \ll 1$$

Portanto, limitações difusionais podem ser desconsideradas.