



Programa de
Recursos
Humanos



anp
Agência
Nacional do
Petróleo



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



CINÉTICA DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO

Luciana Barros Bastos

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva (EQ-UFRJ), D.Sc.

José Luiz Zotin (CENPES - PETROBRAS), D.Sc.

Leonardo Travalloni (EQ-UFRJ), M.Sc.

Dezembro de 2011

CINÉTICA DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO

Luciana Barros Bastos

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

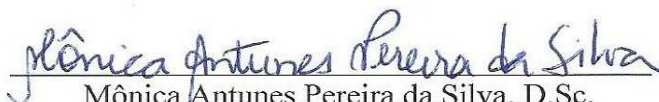
Aprovado por:

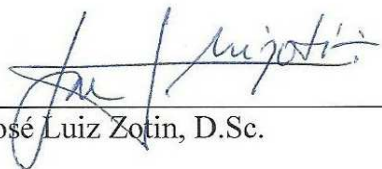

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.


Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.


Carmen Lúcia Tavares da Silva, M.Sc.

Orientado por:


Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.


José Luiz Zotin, D.Sc.


Leonardo Travalloni, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2011

Bastos, Luciana Barros.

Cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno / Luciana Barros Bastos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

xii, 64 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, José Luiz Zotin e Leonardo Travalloni.

1. Hidrodessulfurização. 2. Dibenzotiofeno. 3. NiMoP/ γ -Al₂O₃. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Mônica Antunes Pereira da Silva, José Luiz Zotin e Leonardo Travalloni. I. Título.

Dedico esta monografia à minha família pela compreensão e apoio ao longo de toda a
graduação.

“O homem é do tamanho do seu sonho”

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo – ANP** – e da **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

A Deus por tudo; à minha família pela paciência e apoio; à minha irmã Heloisa pelo companheirismo; aos meus orientadores pela dedicação; à Roberta, Sidônio, Alexandre e Mario César pelo convívio e pela ajuda na superação das dificuldades que todo trabalho experimental possui. A Jorge D'Olhaberriague, fabricante da unidade PID Eng&Tech, pelo suporte e pelas dúvidas esclarecidas. Aos participantes do PRH-13 pelo apoio.

Ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da EQ-UFRJ pela infraestrutura, ao CENPES - PETROBRAS pelo fornecimento do catalisador e da carga reacional de n-parafinas e ao Departamento de Processos Inorgânicos (EQ-UFRJ) pelo empréstimo do agitador de peneiras.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

CINÉTICA DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO

Luciana Barros Bastos

Dezembro, 2011

Orientadores: Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

José Luiz Zotin, D.Sc.

Leonardo Travalloni, M.Sc.

Apesar do forte apelo existente pela substituição de combustíveis fósseis pelos renováveis, o petróleo ainda ocupa uma importante posição na composição da matriz energética brasileira e mundial. A poluição do ar gerada hoje nas cidades é resultado, principalmente, da queima de combustíveis como gasolina e óleo diesel. No Brasil, o óleo diesel é o derivado de petróleo mais usado no setor de transportes. A diminuição das emissões veiculares é alcançada pela evolução da tecnologia de motores e pela minimização do teor de enxofre presente nos combustíveis. A preocupação mundial com o desenvolvimento sustentável evidenciou a necessidade da definição de limites de emissão para os combustíveis. Dessa forma, a melhoria da qualidade de combustíveis é um tema de enorme interesse para a indústria de petróleo e automotiva. Neste contexto, a hidrodessulfurização (HDS) profunda de destilados médios de petróleo tem atraído a atenção tanto da indústria quanto da academia. A produção de óleo diesel com baixíssimos teores de enxofre ($< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$) é crítica e fortemente influenciada pela presença de outros contaminantes no óleo diesel. Assim, a compreensão da cinética e dos mecanismos das reações de HDS fornece subsídios para a produção de combustíveis isentos de enxofre, atendendo às futuras normas ambientais de emissões veiculares. No presente trabalho, o dibenzotiofeno foi adotado para representar os compostos sulfurados presentes no óleo diesel, pois é uma das moléculas mais refratárias ao processo de HDS. No estudo de inibição da HDS por compostos nitrogenados foi utilizada a quinolina como molécula modelo. As reações foram realizadas em um reator de leito gotejante, utilizando-se um catalisador comercial NiMoP/ γ -Al₂O₃. O sistema reacional foi bem representado por dois tipos de modelos cinéticos, cujos parâmetros foram estimados a partir dos dados experimentais. Foram consideradas a reação global e as reações individuais da HDS (hidrogenólise e hidrogenação). Além disso, o fator de inibição da quinolina foi calculado.

Abstract of the Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

HYDRODESULFURIZATION KINETICS OF DIBENZOTHIOPHENE

Luciana Barros Bastos

December, 2011

Supervisors: Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

José Luiz Zotin, D.Sc.

Leonardo Travalloni, M.Sc.

Despite the strong appeal for the substitution of fossil fuels by renewable ones, petroleum still occupies an important position in the energy matrix in Brazil and worldwide. Air pollution generated in the cities today is primarily a result of burning fuels such as gasoline and diesel oil. In Brazil, diesel oil is the most widely used petroleum product in the transport sector. Reduction of vehicle emissions is achieved by the evolution of engine technology and by minimizing the amount of sulfur in fuels. The worldwide concern with sustainable development highlighted the need for setting emission limits for fuels. Thus, the improvement of fuel quality is a theme of great interest to the oil and automotive industries. In this context, the deep hydrodesulfurization (HDS) of petroleum middle distillates has attracted attention both from industry and academia. Production of diesel oil with very low sulfur content ($< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$) is critical and strongly influenced by the presence of other contaminants in diesel oil. Thus, understanding the kinetics and mechanisms of the HDS reactions provides subsidies for the production of sulfur-free fuels, taking into account future environmental standards for vehicle emissions. In the present work, dibenzothiophene was adopted to represent the sulfur compounds present in diesel oil because it is one of the most refractory molecules to the HDS process. In the study of HDS inhibition by nitrogen compounds, quinoline was used as a model molecule. The reactions were carried out in a trickle bed reactor, using a commercial NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst. The reaction system was well represented by two types of kinetic models, whose parameters were estimated from experimental data. It was considered the HDS overall reaction and the individual reactions (hydrogenolysis and hydrogenation). Moreover, quinoline inhibition factor was calculated.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. REAÇÕES DE HDS	5
2.2. CATALISADORES DE HDS	7
2.3. EFEITOS DE INIBIÇÃO	9
2.4. MODELAGEM CINÉTICA	10
2.4.1. MODELOS E TAXAS DE REAÇÃO PARA AS ROTAS DDS E HID	11
2.4.2. EFEITO DE INIBIÇÃO POR NITROGENADOS	17
3. OBJETIVOS	21
4. MATERIAIS	22
4.1. REAGENTES	22
4.2. UNIDADE DE TESTES CATALÍTICOS	22
4.3. CROMATOGRAFIA GASOSA	25
4.4. PENEIRAMENTO DO CATALISADOR E DO SiC	26
5. METODOLOGIA	27
5.1. CARREGAMENTO DO REATOR	27
5.2. TESTE DE PRESSÃO	28
5.3. SECAGEM E SULFETAÇÃO	28
5.4. REAÇÕES	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6.1. REAÇÕES DE HDS	31
6.2. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A HDS DO DBT	34
6.2.1. HDS GLOBAL DO DBT	36
6.2.2. REAÇÕES INDIVIDUAIS DA HDS DO DBT	39
6.3. EFEITO DE INIBIÇÃO DA QUINOLINA	43
6.3.1. FATOR DE INIBIÇÃO DA QUINOLINA	45
6.3.2. PARÂMETROS DA ADSORÇÃO DA QUINOLINA	47
7. CONCLUSÕES	54
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
9. ANEXO	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reação geral do processo de HDS.	5
Figura 2. Moléculas de (a) DBT e (b) 4,6-DMDBT.	6
Figura 3. Rotas de HDS para DBT (adaptado de CÁRDENAS-GUERRA <i>et al.</i> , 2010).	7
Figura 4. Estrutura do catalisador $Ni_xMo_{10-x}S_{18}$ para $x = 1$ (SONG <i>et al.</i> , 2006).	8
Figura 5. Esquema de reação paralelo-consecutivo proposto por FARAG (2010).	11
Figura 6. Esquema reacional proposto por SINGHAL <i>et al.</i> (1981 ^a , 1981 ^b).	12
Figura 7. Esquema reacional série-paralelo das rotas DDS e HID (POLCK <i>et al.</i> , 2010).	12
Figura 8. Esquema reacional da HDN da quinolina (adaptado de KOZAI <i>et al.</i> , 2000).	18
Figura 9. Unidade de testes catalíticos PID Eng & Tech.	23
Figura 10. Reator da unidade de hidrodessulfurização.	23
Figura 11. Diagrama da unidade de hidrodessulfurização.	24
Figura 12. Programação de temperatura para o forno do cromatógrafo.	25
Figura 13. Peneiras utilizadas no trabalho experimental.	26
Figura 14. Preenchimento do reator.	28
Figura 15. Perfil de rendimentos em produtos a 31 bar.	34
Figura 16. Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais – HDS global.	37
Figura 17. Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood aos dados experimentais – HDS global.	39
Figura 18. Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais.	40
Figura 19. Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood aos dados experimentais.	42
Figura 20. Distribuição de produtos da HDS do DBT na presença de quinolina a 51 bar.	45
Figura 21. Fatores de inibição da quinolina na HDS do DBT.	47
Figura 22. k_{global}/k'_{global} versus concentração inicial de quinolina para diferentes expoentes ajustáveis: a) $n = 0,25$, b) $n = 0,5$, c) $n = 0,7$ e d) $n = 1$, para as reações conduzidas a 260 °C e 31 bar.	49
Figura 23. k_{global}/k'_{global} versus concentração inicial de quinolina para diferentes expoentes ajustáveis: a) $n = 0,25$, b) $n = 0,5$, c) $n = 0,7$ e d) $n = 1$, para as reações conduzidas a 300 °C e 71 bar.	51
Figura 24. Cromatograma típico obtido para HDS de DBT.	62
Figura 25. Cromatograma típico obtido para a HDS de DBT na presença de quinolina.	63
Figura 26. Comportamento típico dos produtos de HDN da quinolina ao longo da reação de HDS do DBT, nas condições experimentais empregadas.	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Limites das emissões nas fases do PROCONVE para veículos pesados movidos a óleo diesel.....	2
Tabela 2. Mecanismo de reação da HDS proposto por VANRYSELBERGHE e FROMENT (1996).....	16
Tabela 3. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas por LAREDO <i>et al.</i> (2001).	20
Tabela 4. Conversão e rendimentos para a HDS do DBT.....	32
Tabela 5. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências - HDS global.....	36
Tabela 6. Parâmetros estimados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood - HDS global.....	38
Tabela 7. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências.	40
Tabela 8. Velocidades específicas calculadas a 350 °C.....	41
Tabela 9. Parâmetros estimados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	42
Tabela 10. Conversão e rendimentos para a HDS do DBT conduzida na presença de quinolina.....	44
Tabela 11. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas para a HDS do DBT.....	46
Tabela 12. Constantes de adsorção obtidas para a quinolina.	52
Tabela 13. Constantes de velocidade experimentais <i>versus</i> calculadas para a HDS do DBT na presença de quinolina.....	53

NOMENCLATURA

- 1,2,3,4-THQ → 1,2,3,4-tetrahydroquinolina
4,6-DMDBT → 4,6-dimetildibenzotiofeno
 Al_2O_3 → alumina
B5 → mistura de 5% de biodiesel e 95% de óleo diesel
BF → bifenil
C → carbono
CHB → ciclohexilbenzeno
Co → cobalto
CO → monóxido de carbono
CONAMA → Conselho Nacional do Meio Ambiente
 CS_2 → dissulfeto de carbono
DBT → dibenzotiofeno
DCH → dicitclohexil
DDS → rota de dessulfurização direta ou hidrogenólise
DHQ → decahydroquinolina
EURO → normas européias de emissões
 H_2 → hidrogênio
 H_2S → sulfeto de hidrogênio
HC → hidrocarbonetos
HDN → hidrodessulfurização
HDS → hidrodessulfurização
HDT → hidrotratamento
HHDBT → 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno
HID → rota de dessulfurização com hidrogenação prévia
LHSV → velocidade espacial horária de líquido (*liquid hourly space velocity*)
Mo → molibdênio
MP → material particulado
N → nitrogênio
Ni → níquel
 NO_x → óxidos de nitrogênio
OPA → o-propilanilina
P → fósforo

PB → propilbenzeno
PCH → propilciclohexano
PCHA → propilciclohexilanilina
PROCONVE → Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
R → constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$)
RPM → rotações por minuto
S → enxofre
SiC → carbeto de silício
SO_x → óxidos de enxofre
THDBT → 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno
WHSV → velocidade espacial mássica (*weight hourly space velocity*)

LETRAS GREGAS

γ → alumina do tipo gama
 θ → sítio ativo onde ocorrem as reações de hidrogenação
 Θ → fator de inibição
 μ → prefixo micro- (10^{-6})
 σ → sítio ativo onde ocorrem as reações de dessulfurização direta
 τ → tempo espacial

1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel é o principal combustível utilizado em veículos pesados, que são utilizados em uma variedade de aplicações, como transporte de carga em grandes caminhões e de passageiros em ônibus. Devido a este fato, esses veículos desempenham um papel importante no setor de transportes de bens e materiais, sendo um elemento fundamental da economia.

O consumo de óleo diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores (Balanço Energético Nacional, 2010): o de transformação, que utiliza o produto na geração de eletricidade e corresponde a cerca de 4% do consumo total; o agropecuário, representando 14% do consumo; e o de transportes, representando 79% do total consumido. Dentro do setor de transportes, 97% do óleo diesel são consumidos pelo setor rodoviário. Isto ocorre devido ao formato da matriz de transporte brasileira.

O óleo diesel é constituído pela mistura de compostos com faixa de destilação entre 150 e 400 °C, contendo hidrocarbonetos (HC), compostos nitrogenados e sulfurados. A combustão do óleo diesel leva à emissão de gases poluentes, como os óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x), e material particulado (MP). Assim, o enxofre (S) é um elemento químico extremamente indesejável para o meio ambiente e um dos principais problemas da utilização do óleo diesel.

O equacionamento desta questão não é trivial, pois a adoção de um óleo diesel com baixo teor de enxofre pode envolver elevados custos, tanto em função da necessidade de instalar e/ou ampliar as unidades de remoção de enxofre nas refinarias, bem como em função dos preços elevados do petróleo e do óleo diesel de baixo teor de enxofre no mercado.

Para reduzir a emissão de poluentes atmosféricos gerados pelo uso de combustíveis fósseis, foram criadas normas de controle. Dentre as mais aplicadas mundialmente estão as normas da Comunidade Européia, conhecidas como normas EURO. No Brasil, a norma instituída pelos órgãos de controle ambiental é o PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, criado em 06 de junho de 1986 através da Resolução nº 18 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Os objetivos principais do PROCONVE são reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores; promover o desenvolvimento tecnológico nacional; criar programas de inspeção e manutenção dos veículos em uso; promover a conscientização da população

quanto à poluição veicular; estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados e promover a melhoria das características técnicas dos combustíveis.

Nos primeiros oito anos do PROCONVE, foi efetuado apenas o controle da emissão de fumaça dos caminhões e ônibus, denominado por PROCONVE Fase I (P1). Em 1994, entrou em vigor a Fase II (P2), que estabelecia limites máximos para a emissão de poluentes dos veículos de passeio, carga e passageiros. Os limites foram sendo drasticamente reduzidos nas Fases III (P3) e IV (P4).

Atualmente, em relação aos veículos pesados, o Brasil está na fase P5. A P6 não entrou em vigor e a P7 deverá vigorar a partir de 2012. Com a P7, as emissões dos veículos brasileiros serão equivalentes às emissões dos veículos de países europeus (fase Euro 5, em vigor para todos os veículos pesados desde outubro de 2009). Esta fase, assim como algumas das anteriores, envolve modificações tanto na tecnologia de motores como nas especificações dos combustíveis.

Existe uma estreita relação entre as normas EURO, que regulamentam as emissões nos países da Comunidade Européia, e as fases do PROCONVE, porém existe uma defasagem temporal em relação às normas em vigência na Europa. Na Tabela 1, encontram-se as fases do PROCONVE, sua vigência e sua relação com as normas EURO.

Tabela 1. Limites das emissões nas fases do PROCONVE para veículos pesados movidos a óleo diesel.

PROCONVE	EURO	CO	HC	NOx	MP	Norma (CONAMA)	Vigência	Teor de S (mg.kg ⁻¹)
		(g.kW ⁻¹ .h ⁻¹)						
Fase P1	-	14,00 ¹	3,50 ¹	18,00 ¹	-	Res. 18/85	1989 a 1993	-
Fase P2	Euro 0	11,20	2,45	14,40	0,60 ¹	Res. 08/93	1994 a 1995	3.000 a 10.000
Fase P3	Euro 1	4,90	1,23	9,00	0,40 ou 0,70 ²	Res. 08/93	1996 a 1999	3.000 a 10.000
Fase P4	Euro 2	4,00	1,10	7,00	0,15	Res. 08/93	2000 a 2005	3.000 a 10.000
Fase P5	Euro 3	2,10	0,66	5,00	0,10 ou 0,13 ³	Res. 315/02	2006 a 2008	500 a 2.000
Fase P6 ⁴	Euro 4	1,50	0,46	3,50	0,02	Res. 315/02	2009 a 2012	50
Fase P7	Euro 5	1,50	0,46	2,00	0,02	Res. 403/08	a partir de 2012	10

CO = monóxido de carbono

¹Não foram exigidos legalmente.

²0,70 para motores com até 85 kW e 0,40 para motores com mais de 85 kW.

³Motores com cilindrada unitária inferior a 0,75 dm³ e rotação à potência nominal superior a 3.000 RPM.

⁴Não entrou em vigor na data prevista.

Fonte: A fase P7 do PROCONVE e o impacto no setor de transporte – Brasília: CNT: Sest/Senat, 2011.

A única vantagem da presença de enxofre no óleo diesel é a lubricidade do combustível, característica importante para auxiliar a diminuição do atrito entre as partes móveis do motor. No Brasil, a perda de lubricidade observada com a diminuição do teor de enxofre no óleo diesel é plenamente compensada pela adição do biodiesel, que, atualmente, é obrigatória em 5% em volume (B5).

O processo de retirada de enxofre do diesel é conhecido como dessulfurização. A remoção de enxofre através do hidrotreatamento (HDT), também utilizado no pré-tratamento de correntes de outros processos de refinaria (reforma catalítica, craqueamento catalítico fluido, etc.), é conhecida como hidrodessulfurização (HDS). Embora este seja um processo presente nas refinarias, as restrições impostas pelas legislações ambientais acerca dos teores máximos de enxofre permitidos nos combustíveis têm atraído atenção à HDS profunda, a qual consiste na transformação dos compostos de enxofre mais refratários ao processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O óleo diesel é extensivamente utilizado como combustível nos transportes rodoviários (carros, ônibus e caminhões) e não rodoviários (locomotivas, navios, equipamentos utilizados em fazendas, etc.). Os motores a diesel são 25-40% mais eficientes em termos de consumo de combustível quando comparados com veículos movidos a gasolina. Entretanto, emitem MP, NO_x e SO_x, que são prejudiciais à saúde humana (STANISLAUS *et al.*, 2010). Traços de enxofre presentes no óleo diesel também envenenam os catalisadores de oxidação presentes no sistema de controle de emissões dos veículos e reduzem sua capacidade de oxidação de CO, HC e MP orgânico, os quais também são nocivos.

O enxofre, um componente natural do óleo diesel combustível, é uma das causas-chave da emissão de MP e fuligem. Embora as novas legislações ambientais, que restringem a presença de enxofre no óleo diesel e em outros combustíveis de transporte a níveis muito baixos, sejam benéficas para o meio ambiente, elas representam um grande desafio operacional e econômico para a indústria de refino de petróleo. Os processos de HDT convencionais devem ser modificados e atualizados para a produção de óleo diesel com teores de S ultrabaixos.

BREYSSE *et al.* (2003^a) sugerem que várias considerações devem ser feitas para reduzir o teor de compostos de enxofre nos combustíveis para os níveis baixíssimos requeridos pelas novas legislações. Os autores afirmam que, para reduzir a concentração de 500 para 10 mg.kg⁻¹ de S, é necessário: melhorar consideravelmente a atividade dos catalisadores existentes por um fator de 4-5, o que corresponderia a uma conversão bastante alta (maior do que 99,9% para muitos gasóleos); aumentar a severidade do processo, especialmente aumentar a pressão de hidrogênio (H₂) de 1,5 a 2 vezes; e encontrar novas combinações de catalisadores e sinergias com processos não catalíticos através do melhor conhecimento das reações nas condições do processo.

A segunda consideração, o aumento na severidade das condições de processo, é eficiente no curto prazo, mas é considerada cara para as refinarias porque isto implica na construção de novas unidades trabalhando sob alta pressão - o que leva a um aumento no consumo de hidrogênio, cuja disponibilidade é agora limitada, e a construção de novas unidades de produção de hidrogênio é muito dispendiosa. Além disso, a mudança da HDS normal para a ultraprofunda envolve uma abordagem mais complexa, uma vez que vários fatores, como o catalisador, parâmetros de processo, qualidade da carga, reatividade dos

compostos sulfurados e efeitos de inibição por sulfeto de hidrogênio (H_2S), compostos nitrogenados e aromáticos presentes na carga, podem ter influência significativa no grau de dessulfurização do diesel.

2.1. REAÇÕES DE HDS

A HDS é um processo catalítico bem conhecido na indústria do refino, no qual átomos de enxofre são removidos das moléculas sulfuradas presentes no petróleo por reações de hidrogenação e hidrogenólise, produzindo compostos dessulfurados (hidrocarbonetos) e H_2S sem alterar significativamente o peso molecular médio da carga (FARAG, 2010). A reação de HDS pode ser expressa de maneira geral conforme a Figura 1.

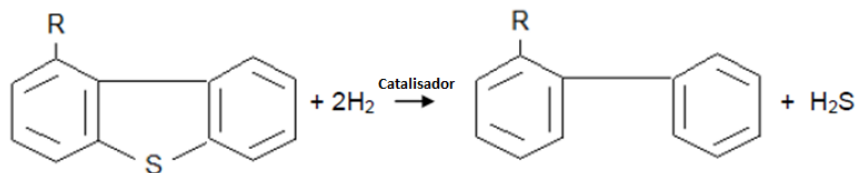


Figura 1. Reação geral do processo de HDS.

O processo de HDS catalítico convencional tem sido utilizado ao longo de muitos anos para remover o enxofre dos destilados de petróleo. Esse processo se mostrou eficaz na remoção dos chamados compostos de enxofre não refratários, os quais incluem tiofenos e benzotiofenos. Entretanto, quantidades consideráveis dos compostos refratários (0,2 a 0,3% em peso) são encontradas nas frações de diesel após a HDS convencional (MACAUD *et al.*, 2000).

Assim, condições operacionais mais drásticas (HDS profunda) têm sido empregadas e esforços significativos têm sido feitos nos últimos anos para desenvolver catalisadores mais ativos, baseados em novos suportes ou novas fases ativas. A HDS profunda se refere a processos que reduzem os níveis de enxofre para menos de 15 mg.kg^{-1} (SONG, 2003).

Dibenzotiofeno (DBT), Figura 2a, e seus derivados têm se mostrado compostos sulfurados refratários à HDS e são frequentemente utilizados como moléculas modelo nos estudos de HDS (FARAG, 2010). O grupo de moléculas dos alquildibenzotiofenos, mais precisamente os β -alquildibenzotiofenos, como o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), Figura 2b, tem sido reconhecido como altamente resistente à HDS. A reatividade do 4,6-

DMDBT sobre catalisador promovido por Co ou Ni é 5-10 vezes menor que a do DBT (EGOROVA e PRINS, 2004). Os grupamentos metila nas posições 4 e 6, adjacentes ao átomo de enxofre, exercem impedimento estérico e dificultam a interação do enxofre com o sítio catalítico ativo (FARAG, 2010; EGOROVA e PRINS, 2004).



Figura 2. Moléculas de (a) DBT e (b) 4,6-DMDBT.

De acordo com a literatura (CÁRDENAS-GUERRA *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2010; BALDOVINO-MEDRANO *et al.*, 2009; EGOROVA e PRINS, 2004), já é consolidado que as moléculas de DBT e de alquil-DBTs reagem através de duas rotas paralelas: a de dessulfurização direta ou hidrogenólise (DDS) e a de hidrogenação (HID). Estas reações estão ilustradas na Figura 3 para o DBT.

A primeira rota (DDS) leva à formação de bifenil (BF), que posteriormente reage com H₂, produzindo ciclohexilbenzeno (CHB). A segunda rota (HID) envolve a hidrogenação de um dos anéis benzênicos do DBT, produzindo uma mistura em equilíbrio de 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) e 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). A HDS desses dois intermediários ocorre rapidamente, formando CHB (STANISLAUS *et al.*, 2010; EGOROVA e PRINS, 2004).

Alguns autores citam a hidrogenação do CHB, com formação de dicitclohexil (DCH) (WANG e PRINS, 2008; EGOROVA e PRINS, 2004; VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996). Segundo WANG e PRINS (2008), este comportamento é típico do catalisador Mo/ γ -Al₂O₃, por exemplo. O DCH não é observado quando se utilizam os catalisadores CoMo/ γ -Al₂O₃ e NiMo/ γ -Al₂O₃.

Já está consolidado na literatura que a HDS do DBT ocorre principalmente pela rota DDS e que a HDS do 4,6-DMDBT ocorre majoritariamente pela rota HID (STANISLAUS *et al.*, 2010; NIQUILLE-RÖTHLISBERGER e PRINS, 2006; KIM *et al.*, 2005; EREGOVA e PRINS, 2004; KIM *et al.*, 2004; STEINER e BLEKKAN, 2002; SHAFI e HUTCHINGS, 2000).

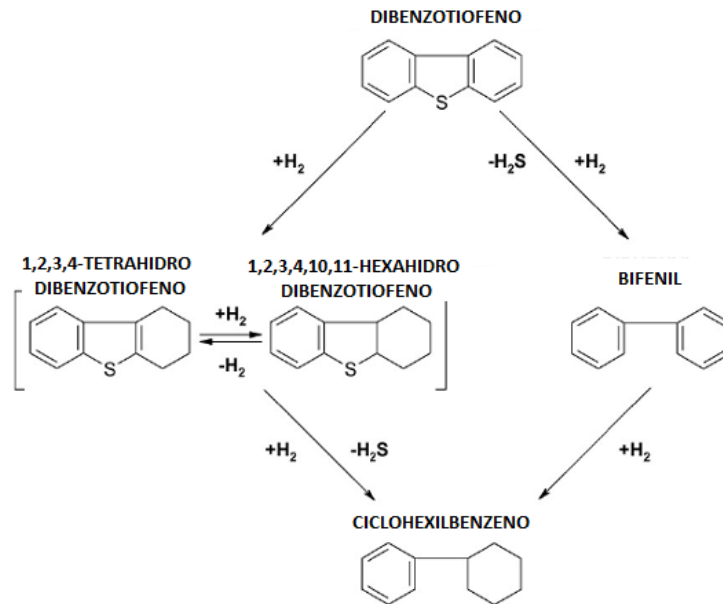


Figura 3. Rotas de HDS para DBT (adaptado de CÁRDENAS-GUERRA *et al.*, 2010).

2.2. CATALISADORES DE HDS

Catalisadores de HDT industrial tipicamente consistem em compostos de sulfeto de molibdênio (ou sulfeto de tungstênio) suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, promovido por cobalto ou níquel. Os catalisadores são sulfetados antes de serem utilizados, formando os clássicos catalisadores $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Existem muitos modelos propostos para a estrutura dos catalisadores promovidos CoMo e NiMo. Dentre eles, o modelo “fase NiMoS”, desenvolvido por Topsøe e colaboradores, ganhou grande reconhecimento (SONG *et al.*, 2006). De acordo com os autores, este modelo sugere que, no catalisador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a fase NiMoS está associada à presença de átomos de Ni em coordenação com S e Mo nas bordas da estrutura lamelar do sulfeto de molibdênio. Acredita-se que as estruturas Ni-Mo-S são as principais responsáveis pela atividade do catalisador. Uma camada única $\text{Ni}_x\text{Mo}_{10-x}\text{S}_{18}$ com os sítios insaturados coordenativamente na “aresta” Ni-Mo está representada na Figura 4.

A atratividade do refino de petróleos de menor qualidade (mais pesados e/ou contendo maior teor de contaminantes) e as legislações ambientais mais restritivas têm motivado intensas pesquisas para a melhoria da atividade de catalisadores existentes e a produção de novos catalisadores de HDT. Além disso, desafios adicionais podem surgir, tais como

condições de operação mais severas (temperatura, pressão), maior corrosão nas instalações das refinarias, envenenamento e desativação do catalisador.

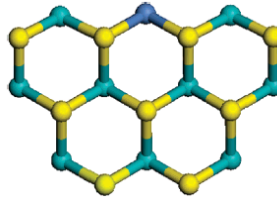


Figura 4. Estrutura do catalisador $\text{Ni}_x\text{Mo}_{10-x}\text{S}_{18}$ para $x = 1$ (SONG *et al.*, 2006).

O uso quase exclusivo da alumina como suporte de catalisadores de HDT é atribuído às suas boas propriedades mecânicas e texturais e ao seu custo relativamente baixo. Outro importante fator é a possibilidade de regenerar a atividade do catalisador depois de uso intensivo sob as condições de HDT (BREYSSE *et al.*, 2003^b).

Entretanto, sabe-se que a alumina não é um suporte inerte e que o íon promotor (Co ou Ni) pode reagir com o suporte e ocupar sítios octaédricos ou tetraédricos em camadas externas ou até mesmo formar fases inativas como CoAl_2O_4 (ou NiAl_2O_4). Assim, a quantidade de promotor envolvida na formação da fase “CoMoS” (ou “NiMoS”, ou “NiWS”), reconhecida por ser a fase ativa, pode ser diminuída (DÍAZ DE LEÓN *et al.*, 2010). Evitar tal perda de promotor dentro do suporte tem sido objeto de vários estudos, os quais reportaram a influência de aditivos ou modificadores como Mg, Ca, Ti, Fe, Mn, Zn e Ga, por exemplo.

DÍAZ DE LEÓN *et al.* (2010) modificaram o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pela adição de gálio antes da impregnação com tungstênio e posterior calcinação a 723 K. A forte afinidade do gálio com os sítios de coordenação tetraédricos da alumina diminuiu a formação de CoAl_2O_4 (ou NiAl_2O_4). Assim, um dos focos das pesquisas atuais é também o uso de novos suportes, além da convencional alumina, como os materiais de sílica mesoporosos MCM-41 e SBA-15, além de zircônia, titânia, zeólitas e carbono (DÍAZ DE LEÓN *et al.*, 2010; BREYSSE *et al.*, 2003^a).

Além disso, condições de operação severas no HDT de petróleos mais pesados requerem uma resistência térmica maior. Devido a isso, carbetos de metais de transição, como Mo_2C e W_2C , têm sido propostos como uma alternativa em relação aos sulfetos de CoMo e NiMo suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SUNDARAMURTHY *et al.*, 2006), embora ainda sem utilização comercial.

O uso de diferentes promotores também é investigado nos estudos envolvendo as reações de HDS. Os promotores são substâncias químicas que se agregam ao catalisador com o objetivo de melhorar suas qualidades. Estas substâncias são muito pouco ativas cataliticamente e, quando adicionadas a um agente ativo, aumentam significativamente sua eficiência. Em geral, são agregadas em uma proporção muito inferior à do material ativo.

Nas últimas décadas, o elemento químico fósforo tem sido especialmente incorporado na formulação de catalisadores bimetálicos sulfetados NiMo/ γ -Al₂O₃, visto que um efeito promocional importante nas reações de HDS e hidrodessulfurização (HDS) tem sido demonstrado. Este efeito é tipicamente explicado em termos da dispersão dos sais do metal no suporte, da modificação de sítios ácidos ou da formação de uma nova fase ativa (SUNDARAMURTHY *et al.*, 2006).

2.3. EFEITOS DE INIBIÇÃO

Uma forte inibição dos sítios ativos dessulfurizantes presentes na superfície do catalisador pode ser provocada por várias espécies presentes durante a HDS de cargas reais. O composto H₂S (um dos produtos da reação de HDS), por exemplo, inibe a hidrodessulfurização devido à competição pelos sítios ativos identificados como vacâncias de enxofre nas “arestas” de MoS₂ presentes nos catalisadores de HDT (ALVAREZ *et al.*, 2007). O H₂S compete com vantagem com as moléculas sulfuradas por causa de sua energia de adsorção. A eliminação do S através da rota de dessulfurização direta é mais afetada do que a correspondente eliminação pela via de pré-hidrogenação. No entanto, os sítios de hidrotreatamento são afetados por espécies aromáticas e nitrogenadas presentes em cargas reais (ALVAREZ *et al.*, 2007; KABE *et al.*, 2001).

YANG *et al.* (2004) realizaram experimentos de HDT de óleo leve de reciclo contendo diferentes teores de compostos nitrogenados, acompanhada pela identificação dos compostos de enxofre presentes nas cargas e produtos. As reações foram conduzidas a 70 atm, com temperaturas entre 330 e 400 °C e velocidade espacial horária de líquido (LHSV) variando entre 1,0 e 3,5 h⁻¹. Os resultados mostraram que as taxas da reação de HDS de alquil substituídos do DBT nas posições 4 ou 6 foram significativamente maiores quando foi utilizada carga com nível de nitrogênio (N) ultrabaixo; contudo, a melhora foi maior para o DBT com substituintes nas posições 4 e 6. Estas descobertas indicam que a rota de hidrogenação é mais fortemente inibida pelos compostos nitrogenados do que a rota de

hidrogenólise (STANISLAUS *et al.*, 2010; NIQUILLE-RÖTHLISBERGER e PRINS, 2006; KIM *et al.*, 2005; EREGOVA e PRINS, 2004; KIM *et al.*, 2004; KWAK *et al.*, 2001; SHAFI e HUTCHINGS, 2000), pois sabe-se que, para dibenzotiofenos com grupos alquila nas posições 4 e 6, a rota de hidrogenação é a que predomina.

A remoção do nitrogênio ocorre de forma similar, requerendo uma pré-hidrogenação antes da remoção do heteroátomo. Assim, os compostos nitrogenados, particularmente os básicos, se adsorvem mais fortemente na superfície do catalisador e competem com as moléculas sulfuradas pelos sítios ativos do catalisador (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Os compostos de nitrogênio presentes nos gasóleos são constituídos por moléculas com estruturas tipo quinolina, indol e carbazol. O efeito negativo das espécies organo-nitrogenadas é notável até em concentrações de nitrogênio muito baixas ($< 10 \text{ mg.kg}^{-1}$). Assim, a remoção profunda de espécies nitrogenadas é certamente muito favorável à dessulfurização ultraprofunda. Para atingir este objetivo, várias abordagens utilizando diversas condições de operação e catalisadores têm sido avaliadas.

Melhorias progressivas na HDS com catalisador NiMo foram observadas pela diminuição da concentração de compostos organo-nitrogenados nos gasóleos. Entretanto, este comportamento depende da severidade da operação.

Em geral, a ordem de inibição na HDS profunda é a seguinte: compostos nitrogenados $>$ compostos orgânicos sulfurados $>$ poliaromáticos \approx compostos oxigenados \approx H_2S $>$ monoaromáticos (STANISLAUS *et al.*, 2010). Entre os compostos nitrogenados presentes em gasóleos, a ordem de reatividade para hidrodesnitrogenação é: indol $>$ anilinas metiladas \geq indol monometilado $>$ quinolina $>$ carbazol $>$ carbazol metilado (LIU e NG, 2010).

2.4. MODELAGEM CINÉTICA

Os estudos cinéticos de HDS são uma ferramenta poderosa para um melhor entendimento do comportamento do sistema reacional e catalítico, fornecendo subsídios importantes para a produção de combustíveis isentos de enxofre, atendendo às futuras normas ambientais de emissões veiculares.

2.4.1. MODELOS E TAXAS DE REAÇÃO PARA AS ROTAS DDS E HID

Conforme comentado anteriormente, a HDS do DBT pode ser descrita através de uma rede de reações que envolvem tanto reações paralelas como reações em série. Essas reações são conhecidas como dessulfurização direta (quebra da ligação C-S para formar bifenil) e dessulfurização com hidrogenação prévia (na qual a molécula é hidrogenada, formando intermediários ainda sulfurados, sendo o enxofre removido em reações sequenciais).

Modelos cinéticos têm sido propostos com o objetivo de avaliar as contribuições parciais dos intermediários nas reações de HDS. Estes modelos permitem a estimação das constantes cinéticas aparentes de todas as etapas reacionais. FARAG (2010), ao conduzir a HDS de DBT em reator batelada a 340 °C e 3 MPa de H₂ sobre catalisadores NiMo e CoMo sulfetados e não suportados, obteve uma cinética de pseudo-primeira ordem com relação ao DBT. Os principais produtos observados foram bifenil, dibenzotiofenos hidrogenados (principalmente 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno) e ciclohexilbenzeno. De acordo com as curvas de seletividade obtidas pelo autor, BF e THDBT foram os produtos primários e, por isso, foram considerados como intermediários das reações. Assim, foi adotado um esquema de reação paralelo-consecutivo para a HDS do DBT, conforme a Figura 5.

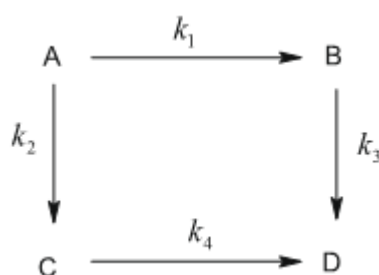


Figura 5. Esquema de reação paralelo-consecutivo proposto por FARAG (2010).

Neste esquema reacional, A denota o reagente sulfurado, B e C denotam os intermediários da HDS (BF e THDBT, respectivamente) e D representa o CHB e k_i representa as constantes cinéticas de cada etapa reacional.

SINGHAL *et al.* (1981^a, 1981^b) propuseram um esquema reacional de rotas paralelas (Figura 6). De acordo com este esquema, o CHB não é formado apenas por reação sequencial de hidrogenação do produto BF. Os autores realizaram experimentos partindo de DBT, BF e CHB e as reações de HDS foram conduzidas a 300-325 °C, 3,1 MPa e LHSV de 6 h⁻¹ sobre catalisador CoMo/Al₂O₃. Com base nos resultados destes experimentos, os autores

propuseram que o CHB é formado majoritariamente através de uma rota na qual há a formação de um intermediário reativo, o qual é posteriormente dessulfurizado. Este intermediário foi denominado de A*. Há ainda uma contribuição da reação sequencial do BF para a formação de CHB, a qual aumenta com o aumento da temperatura, de acordo com o reportado pelos autores.

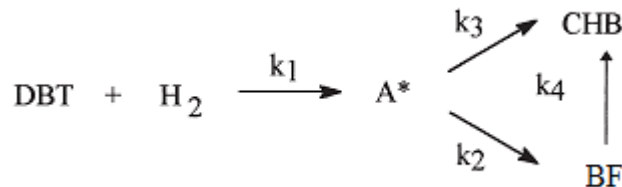


Figura 6. Esquema reacional proposto por SINGHAL *et al.* (1981^a, 1981^b).

Assim, o esquema reacional usualmente aceito para a HDS de DBT é aquele no qual o BF é o produto representativo da rota DDS e o CHB é o produto majoritário da rota de hidrogenação (ELAZARIFI *et al.*, 2004). POLCK *et al.* (2010) utilizaram um esquema reacional série-paralelo adaptado de SINGHAL *et al.* (1981^a, 1981^b), conforme a Figura 7, para determinar os modelos das taxas reacionais das rotas DDS e HID na HDS do DBT.

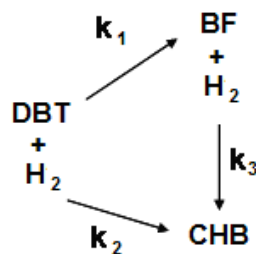


Figura 7. Esquema reacional série-paralelo das rotas DDS e HID (POLCK *et al.*, 2010).

Para muitas cargas industriais, é adotado o modelo de lei de potências para a reação de HDS em reator de fluxo empistonado (DENG *et al.*, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010):

$$-\frac{dC_s}{d\tau} = k_{\text{HDS}} C_s^n \quad (1)$$

onde C_s é a concentração molar do reagente sulfurado, k_{HDS} é a constante cinética da reação, n é a ordem da reação com relação ao composto sulfurado e τ é o tempo espacial ($\tau = W/v$, sendo W a massa de catalisador e v a vazão mássica de alimentação do sulfurado). Esta equação relaciona a concentração total de enxofre na carga com a taxa de reação de HDS e é

frequentemente utilizada para ajustar dados experimentais e obter parâmetros cinéticos. Esse tipo de modelo é usualmente adotado no processo de HDS de diesel devido à complexidade da carga reacional. A cinética de reação de destilados com faixa de destilação estreita é comumente considerada como sendo de primeira ordem, enquanto a conversão de destilados com faixa de destilação mais abrangente é tratada como sendo de ordem n por causa da grande diferença de reatividade das várias classes de compostos sulfurados presentes (DENG *et al.*, 2010).

Em processos industriais, há um significativo excesso de hidrogênio em relação ao consumo químico (3 a 6 vezes, em geral), de forma a garantir uma concentração adequada dissolvida na fase líquida e minimizar a desativação do catalisador. Dessa forma, pode-se considerar, com boa aproximação, que a pressão de hidrogênio ao longo do reator se mantém constante. Assim, considerando uma cinética de primeira ordem em relação ao reagente sulfurado, conforme reportado por vários autores (CHEN *et al.*, 2010; SHAFI e HUTCHINGS, 2000), ao integrar a equação anterior, obtemos:

$$k_{\text{HDS}} = -\frac{v}{W} \ln(1-x) \quad \text{com} \quad k_{\text{HDS}} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

onde x é a conversão global de sulfurado, k_0 é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação aparente e R é a constante universal dos gases perfeitos.

As rotas HID e DDS são reações que competem entre si. Assim, CHEN *et al.* (2010) definem a constante cinética da reação global (k_{HDS}) como a soma de k_{HID} e k_{DDS} . Segundo os autores, essas constantes podem ser determinadas através de k_{HDS} e da razão HID/DDS, conforme as equações abaixo:

$$k_{\text{HID}} = k_{\text{HDS}} \frac{\frac{\text{HID}}{\text{DDS}}}{1 + \frac{\text{HID}}{\text{DDS}}}, \quad k_{\text{DDS}} = k_{\text{HDS}} - k_{\text{HID}}, \quad \frac{\text{HID}}{\text{DDS}} = \frac{1 - \text{seletividade de BF}}{\text{seletividade de BF}} \quad (3)$$

É importante salientar que esta abordagem pode ser válida para conversões baixas a moderadas de DBT, onde as rotas HID e DDS podem ser consideradas paralelas. Entretanto, para conversões elevadas, a razão HID/DDS tal como definida deixa de ser constante em função da conversão de BF em CHB (POLK *et al.*, 2010).

Além do modelo de lei de potências, a cinética de reação de muitos compostos sulfurados, tais como tiofeno, benzotiofenos, dibenzotiofenos e alquil-dibenzotiofenos, tem sido representada pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, considerando as diferentes etapas de adsorção, dessorção e reação bem como as várias formas de adsorção competitiva e não competitiva.

BRODERICK e GATES (1981), ao conduzirem reações de hidrodessulfurização de DBT em hexadecano a 275-325 °C, 1,8 MPa e com catalisador CoMo/ γ -Al₂O₃, propuseram as seguintes equações de taxa do tipo Langmuir-Hinshelwood para a DDS e para a HID:

$$r_{\text{DDS}} = \frac{kK_{\text{DBT}}K_{\text{H}_2}C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}}C_{\text{H}_2\text{S}})^2(1 + K_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2})} \quad (4)$$

$$r_{\text{HID}} = \frac{k'K'_{\text{DBT}}K'_{\text{H}_2}C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{1 + K'_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}}} \quad (5)$$

onde k é a constante cinética; K_{DBT} , K_{H_2} e $K_{\text{H}_2\text{S}}$ são as constantes de adsorção do DBT, do H₂ e do H₂S, respectivamente; C_{DBT} , C_{H_2} e $C_{\text{H}_2\text{S}}$ são os graus de cobertura da superfície do catalisador por DBT, H₂ e H₂S, respectivamente, e o índice (') identifica parâmetros relativos à rota HID. Estas equações de velocidade de reação supõem a existência de dois tipos de sítios de adsorção, um para a hidrogenação e outro para a hidrogenólise. Além disso, de acordo com este modelo, o H₂S atua como único inibidor da reação e só inibe a rota DDS (conforme já mencionado, o sulfeto de hidrogênio inibe principalmente esta rota). Assim, um incremento em sua concentração provoca uma diminuição na velocidade da rota DDS.

A equação 4 representa a taxa de formação de BF enquanto a equação 5 representa a taxa global de formação de CHB, THDBT e HHDBT. Estas equações também consideram que a adsorção do hidrogênio ocorre em um tipo de sítio e a adsorção do DBT em outro, e que a etapa limitante do processo são as reações superficiais.

FROMENT *et al.* (1994) empregaram modificações das equações de BRODERICK e GATES (1981):

$$r_{\text{DBT} \rightarrow \text{BF}} = \frac{k_1 K_{\text{DBT},\sigma} K_{\text{H}_2,\sigma} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{\left(1 + K_{\text{DBT},\sigma} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2,\sigma} C_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{S},\sigma} \frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}_2}}\right)^3} \quad (6)$$

$$r_{\text{DBT} \rightarrow \text{CHB}} = \frac{k_2 K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3} \quad (7)$$

VANRYSELBERGHE e FROMENT (1996) realizaram experimentos com DBT em uma mistura de n-parafinas de composição conhecida, sobre catalisador CoMo/Al₂O₃, a pressões totais de 5-8 MPa, temperaturas de 240-300 °C e com razões molares H₂/HC de 1,1-4,1. Estes autores avaliaram 174 modelos cinéticos, baseados em diferentes hipóteses (relativas ao mecanismo de adsorção do H₂, à etapa limitante da taxa global de reação, etc.), e o modelo que melhor ajustou os dados experimentais se refere ao mecanismo reacional descrito na Tabela 2. Deste mecanismo, foram derivadas as seguintes equações cinéticas, que também consideram a adsorção de BF e a hidrogenação de CHB a DCH:

$$r_{\text{DBT},\sigma} = \frac{k_{\text{DBT},\sigma} K_{\text{DBT},\sigma} K_{\text{H},\sigma} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\sigma} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H},\sigma} C_{\text{H}_2}} + K_{\text{BF},\sigma} C_{\text{BF}} + K_{\text{H}_2\text{S},\sigma} C_{\text{H}_2\text{S}})^3} \quad (8)$$

$$r_{\text{DBT},\theta} = \frac{k_{\text{DBT},\theta} K_{\text{DBT},\theta} K_{\text{H},\theta} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H},\theta} C_{\text{H}_2}} + K_{\text{BF},\theta} C_{\text{BF}})^3} \quad (9)$$

$$r_{\text{BF},\theta} = \frac{k_{\text{BF},\theta} K_{\text{BF},\theta} K_{\text{H},\theta} C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H},\theta} C_{\text{H}_2}} + K_{\text{BF},\theta} C_{\text{BF}})^3} \quad (10)$$

$$r_{\text{CHB},\theta} = \frac{k_{\text{CHB},\theta} K_{\text{CHB},\theta} K_{\text{H},\theta} C_{\text{CHB}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H},\theta} C_{\text{H}_2}} + K_{\text{BF},\theta} C_{\text{BF}})^3} \quad (11)$$

No modelo descrito pelas equações 8-11, a existência de dois tipos de sítios catalíticos foi considerada: sítios que realizam a hidrogenação dos anéis aromáticos (θ) e sítios que promovem a eliminação do átomo de enxofre através de hidrogenólise (σ).

Estas mesmas equações também foram utilizadas por FROMENT (2004) ao fazer um estudo aprofundado da modelagem cinética de HDS. De acordo com o autor, estas equações de taxa são intrínsecas, ou seja, são livres de efeitos de transferência de massa. Além disso, a potência de terceira ordem no denominador das equações indica que três sítios estão

envolvidos na reação entre o composto sulfurado adsorvido e o hidrogênio, a qual é considerada a etapa limitante.

Tabela 2. Mecanismo de reação da HDS proposto por VANRYSELBERGHE e FROMENT (1996).

<p>a. Dessulfurização de DBT em BF e H₂S nos sítios σ:</p> $\text{DBT} + \sigma \rightleftharpoons \text{DBT}.\sigma$ $\text{H}_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2\text{H}.\sigma$ $\text{DBT}.\sigma + 2\text{H}.\sigma \rightarrow \text{BF}.\sigma + \text{S}.\sigma + \sigma (*)$ $\text{S}.\sigma + 2\text{H}.\sigma \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}.\sigma + 2\sigma$ $\text{BF}.\sigma \rightleftharpoons \text{BF} + \sigma$ $\text{H}_2\text{S}.\sigma \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \sigma$	<p>b. Hidrogenação de DBT em THDBT e HHDBT nos sítios θ, seguida da hidrogenólise em CHB e H₂S nos sítios σ:</p> $\text{DBT} + \theta \rightleftharpoons \text{DBT}.\theta$ $\text{H}_2 + 2\theta \rightleftharpoons 2\text{H}.\theta$ $\text{DBT}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightleftharpoons \text{DHDBT}.\theta + 2\theta (*)$ $\text{DHDBT}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightleftharpoons \text{THDBT}.\theta + 2\theta$ $\text{THDBT}.\theta \rightleftharpoons \text{THDBT} + \theta$ $\text{THDBT}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightleftharpoons \text{HHDBT}.\theta + 2\theta$ $\text{HHDBT}.\theta \rightleftharpoons \text{HHDBT} + \theta$ $\text{THDBT} + \sigma \rightleftharpoons \text{THDBT}.\sigma$ $\text{HHDBT} + \sigma \rightleftharpoons \text{HHDBT}.\sigma$ $\text{H}_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2\text{H}.\sigma$ $\text{THDBT}.\sigma + 2\text{H}.\sigma \rightarrow \text{PHCH}.\sigma + \text{S}.\sigma + \sigma$ $\text{PHCH}.\sigma + 2\text{H}.\sigma \rightleftharpoons \text{CHB}.\sigma + 2\sigma$ $\text{HHDBT}.\sigma + 2\text{H}.\sigma \rightarrow \text{CHB}.\sigma + \text{S}.\sigma + \sigma$ $\text{S}.\sigma + 2\text{H}.\sigma \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}.\sigma + 2\sigma$ $\text{CHB}.\sigma \rightleftharpoons \text{CHB} + \sigma$ $\text{H}_2\text{S}.\sigma \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \sigma$
<p>c. Hidrogenação de BF em CHB nos sítios θ:</p> $\text{BF} + \theta \rightleftharpoons \text{BF}.\theta$ $\text{H}_2 + 2\theta \rightleftharpoons 2\text{H}.\theta$ $\text{BF}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightarrow \text{PHCHD}.\theta + 2\theta (*)$ $\text{PHCHD}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightleftharpoons \text{PHCH}.\theta + 2\theta$ $\text{PHCH}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightleftharpoons \text{CHB}.\theta + 2\theta$ $\text{CHB}.\theta \rightleftharpoons \text{CHB} + \theta$	
<p>d. Hidrogenação de CHB em DCH nos sítios θ:</p> $\text{CHB} + \theta \rightleftharpoons \text{CHB}.\theta$ $\text{H}_2 + 2\theta \rightleftharpoons 2\text{H}.\theta$ $\text{CHB}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightarrow \text{CHCHD}.\theta + 2\theta (*)$ $\text{CHCHD}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightleftharpoons \text{CHCH}.\theta + 2\theta$ $\text{CHCH}.\theta + 2\text{H}.\theta \rightleftharpoons \text{DCH}.\theta + 2\theta$ $\text{DCH}.\theta \rightleftharpoons \text{DCH} + \theta$	

(*) Etapa limitante.

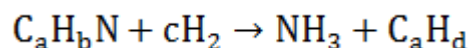
O composto sulfurado é adsorvido através do átomo de enxofre em um sítio e o hidrogênio é adsorvido em dois sítios de forma competitiva e dissociativa, o que leva à raiz quadrada nos produtos ($K_{H,\sigma}C_{H2}$) e ($K_{H,\theta}C_{H2}$) nos denominadores das equações. Deve-se destacar que, ainda de acordo com estas equações, o produto H_2S é adsorvido apenas nos sítios do tipo σ (sítios de hidrogenólise).

2.4.2. EFEITO DE INIBIÇÃO POR NITROGENADOS

As especificações recentes para níveis de enxofre ultrabaixos nos combustíveis requerem a hidrodessulfurização profunda dos compostos organo-sulfurados mais refratários ao processo, como dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Entretanto, para este nível de remoção de enxofre, os teores destes compostos mais resistentes se tornam baixos e outras moléculas polinucleares, especialmente as nitrogenadas, apresentam efeito de inibição na HDS devido à adsorção competitiva nos sítios ativos na superfície do catalisador via doação do par de elétrons isolado do nitrogênio aos sítios do tipo Lewis ou por interação com os prótons dos sítios ácidos de Brønsted (LIU e NG, 2010).

Os compostos nitrogenados não básicos, como por exemplo, os indóis e carbazóis, em geral estão presentes em maior proporção no diesel oriundo de destilação atmosférica. Em menor proporção estão os compostos básicos (do tipo quinolina), os quais têm sido caracterizados como os inibidores mais fortes da HDS. Assim, é necessário investigar o efeito dos nitrogenados na HDS dos compostos sulfurados mais refratários para se atingir as especificações requeridas pelas legislações (STANISLAUS *et al.*, 2010; LAREDO *et al.*, 2001).

Nas reações de HDN, a hidrogenação dos anéis insaturados precede a quebra da ligação C-N, a qual libera hidrocarbonetos e amônia, segundo a reação geral (LAREDO *et al.*, 2001; ANGELICI, 1997):



A quinolina tem sido frequentemente utilizada como molécula modelo nos estudos de inibição da reação de HDS por compostos nitrogenados. A reação de HDN é descrita na literatura conforme a Figura 8.

A quinolina é hidrogenada para formar 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1,2,3,4-THQ) ou decahydroquinolina (DHQ). Uma das ligações C-N na 1,2,3,4-THQ e na DHQ é rompida para

formar o-propilanilina (OPA) e propilciclohexilanilina (PCHA), respectivamente. A ligação C-N conectando o grupamento NH₂ aos anéis é quebrada para formar propilbenzeno (PB) e propilciclohexano (PCH) (KOZAI *et al.*, 2000).

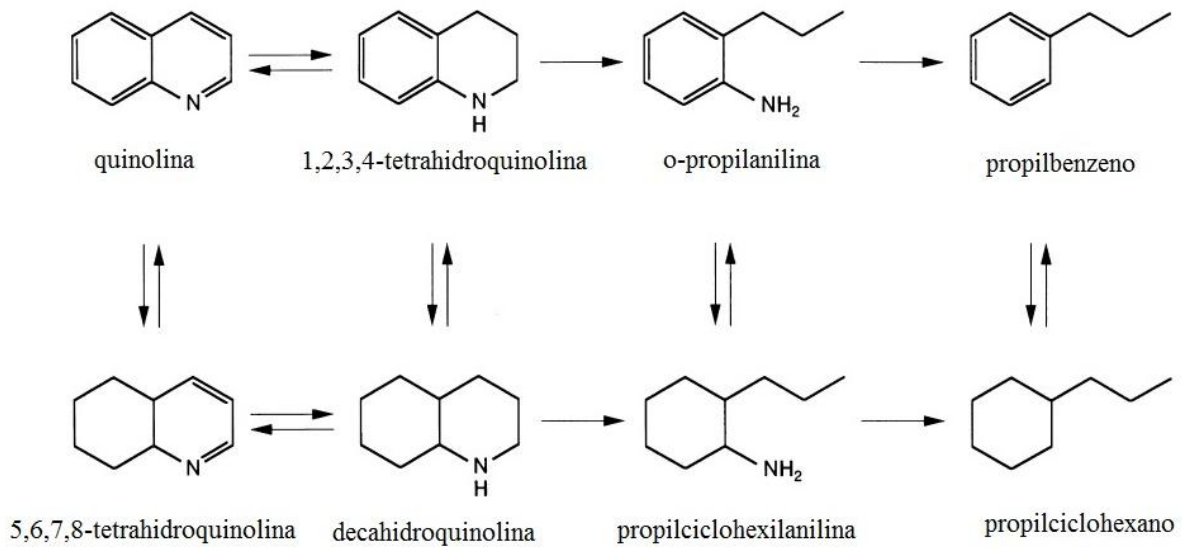


Figura 8. Esquema reacional da HDN da quinolina (adaptado de KOZAI *et al.*, 2000).

Equações cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood têm sido utilizadas no estudo do efeito de inibição dos compostos nitrogenados nas reações de HDS. BELTRAMONE *et al.* (2008) estudaram o efeito individual de inibição de quinolina, 1,2,3,4-tetraidroquinolina, indol, indolina e amônia na hidrogenação de compostos aromáticos assim como na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre catalisador comercial de NiMo e utilizaram a seguinte equação generalizada para ajuste dos dados experimentais:

$$r_{ij} = \frac{k_{ij} K_i K_{H_2} \left(P_i^{n_1} P_{H_2}^{n_2} - \frac{P_j}{K_{eq}} \right)}{\left(1 + \sum_m K_m P_m^{n_3} \right)^Z} \quad (12)$$

onde r_{ij} é a taxa de conversão do composto i no composto j , k_{ij} é a constante cinética, P é a pressão parcial, K_{eq} é a constante de equilíbrio, K_m é a constante de adsorção dos compostos individuais, Z representa o número de sítios superficiais necessários para a reação e n_1 , n_2 e n_3 são expoentes ajustáveis.

LAREDO *et al.* (2001) estudaram o efeito de inibição de indol, carbazol e de uma mistura de compostos nitrogenados básicos (quinolina) e não básicos (indol e carbazol), a 5–194 mg.kg⁻¹ de N, na HDS de DBT (980 mg.kg⁻¹ de S) conduzida a 320 °C e 5,3 MPa, empregando-se catalisador CoMo/ γ -Al₂O₃. Para a hidrodessulfurização do composto sulfurado, os autores utilizaram a seguinte equação cinética simplificada a partir de um modelo de Langmuir, visto que seus cálculos mostraram um comportamento de primeira ordem para a taxa de reação com relação à concentração de DBT:

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} \quad (13)$$

onde r_{HDS} é a taxa de reação da HDS do DBT, k_{DBT} é o produto $k_{\text{HDS}} K_{\text{DBT}}$, sendo k_{HDS} a constante cinética da reação e K_{DBT} a constante de adsorção do DBT, e C_{DBT} é a concentração de dibenzotiofeno.

Nas reações de HDS realizadas na presença dos nitrogenados, foi utilizada a equação de taxa:

$$r_{\text{HDS}} = k'_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} \quad (14)$$

onde k'_{DBT} é a constante cinética de pseudo-primeira ordem para as reações de HDS de DBT inibidas por compostos nitrogenados.

Assim, um fator de inibição (Θ) foi calculado com a finalidade de mostrar o grau de inibição de cada experimento:

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

Este fator de inibição é igual a 1 para a reação completamente inibida e 0 na ausência de inibidores. Os resultados reportados por estes autores mostraram um efeito de inibição forte da reação de HDS para concentrações iniciais de nitrogênio tão baixas quanto 5 mg.kg⁻¹. Este efeito também se mostrou maior com o aumento da concentração dos nitrogenados.

LAREDO *et al.* (2001) avaliaram os efeitos de inibição da quinolina na cinética de HDS do DBT. Os autores adotaram um modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood com um expoente fracionário para a concentração do composto nitrogenado, o qual foi ajustado aos dados experimentais:

$$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{N}}^n C_{\text{N}}^n} \quad (16)$$

onde K_{N} é a constante de adsorção aparente do composto nitrogenado, C_{N} é a concentração inicial do composto nitrogenado e n é o expoente ajustável aos dados experimentais. O valor de $n = 0,5$ indica que a adsorção do composto nitrogenado ocorre em dois sítios catalíticos adjacentes. A equação 16 decorre da hipótese de que a primeira etapa a ocorrer é o estabelecimento do equilíbrio de adsorção do reagente sulfurado com a superfície do catalisador e, conseqüentemente, a inibição pelo composto nitrogenado é devida a sua adsorção competitiva nos sítios catalíticos.

O cálculo da constante cinética de pseudo-primeira ordem, k'_{DBT} , para a HDS do DBT na presença de quinolina, indol e carbazol é dado, então, por:

$$k'_{\text{DBT}} = \frac{k_{\text{DBT}}}{1 + K_{\text{N}}^n C_{\text{N}}^n} \quad (17)$$

Os valores obtidos pelos autores estão na Tabela 3. Ao ajustarem a variação de $k_{\text{DBT}}/k'_{\text{DBT}}$ versus a concentração inicial de quinolina (C_{QUINO}) utilizando expoentes de 0,25, 0,5 e 1, os autores verificaram que o expoente 1 não era o mais adequado para representar os dados experimentais. O melhor ajuste foi obtido para $n = 0,25$.

Tabela 3. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas por LAREDO *et al.* (2001).

C_{QUINO} (mmol.L ⁻¹)	k'_{DBT} (h ⁻¹)	$k_{\text{DBT}}/k'_{\text{DBT}}$ *
0,28	34,56	1,00
1,37	31,32	1,83
2,76	30,24	2,02
5,48	27,36	2,10

* $k_{\text{DBT}} = 63,36 \text{ h}^{-1}$

KWAK *et al.* (2001) também estudaram o efeito de inibição de compostos nitrogenados (quinolina e carbazol) na HDS de DBT e seus alquil derivados sobre catalisador CoMo/Al₂O₃ a 320 °C e 4,0 MPa de hidrogênio. Estes autores constataram que a rota de hidrogenação (HID) é mais fortemente inibida do que a dessulfurização direta, quando o composto sulfurado é o DBT. Entretanto, comportamento oposto foi verificado para a molécula de 4,6-DMDBT, por exemplo.

3. OBJETIVOS

- Estudar a cinética de hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno em reator de leito gotejante empregando-se um catalisador comercial de NiMoP/ γ -Al₂O₃.
- Avaliar os efeitos das seguintes variáveis: temperatura, pressão de hidrogênio, velocidade espacial mássica e concentração de enxofre na HDS do DBT.
- Avaliar modelos cinéticos para descrever a HDS do DBT.
- Avaliar o efeito de inibição de um composto nitrogenado representativo, quinolina, na reação de hidrodessulfurização do DBT.

4. MATERIAIS

4.1. REAGENTES

- Dibenzotiofeno 98% (Sigma-Aldrich)
- Bifenil 99,5% (Sigma-Aldrich)
- Ciclohexilbenzeno 97% (Sigma-Aldrich)
- Dicciclohexil 99% (Sigma-Aldrich)
- Quinolina 96% (Acros Organics)
- 1,2,3,4-tetrahydroquinolina 98% (Sigma-Aldrich)
- 2-propilanilina 97% (Sigma-Aldrich)
- Decahidroquinolina 97% (Sigma-Aldrich)
- Propilciclohexano 99% (Sigma-Aldrich)
- Propilbenzeno > 99% (Sigma-Aldrich)
- Dissulfeto de carbono P.A. (Vetec)
- n-hexano 97% (Vetec)
- Mistura de n-parafinas (C13 - C18)¹
- Hidrogênio U.P. (Linde Gás)
- Nitrogênio U.P. (Linde Gás)
- Catalisador NiMoP/ γ -Al₂O₃²

4.2. UNIDADE DE TESTES CATALÍTICOS

Trata-se de uma unidade *PID Eng &Tech* (Figura 9), a qual consiste de um reator tubular de leito fixo (Autoclave Engineers), com o leito catalítico localizado acima de uma placa porosa (Figura 10). O fluxo dentro do reator é descendente, isto é, os reagentes são alimentados através da parte superior do reator e os produtos de reação são obtidos pela parte inferior.

¹Mistura de hidrocarbonetos C13 - C18 fornecida pelo CENPES-PETROBRAS, oriunda de petróleo baiano e previamente hidrotratada para remoção dos compostos sulfurados (teor de enxofre menor que 10 mg.kg⁻¹).

²Catalisador fornecido pelo CENPES-PETROBRAS na forma de *pellets*. O catalisador contém aproximadamente 3,8% de NiO e 20% de MoO₃, apresentando uma área específica de 152 m².g⁻¹.



Figura 9. Unidade de testes catalíticos PID Eng & Tech.

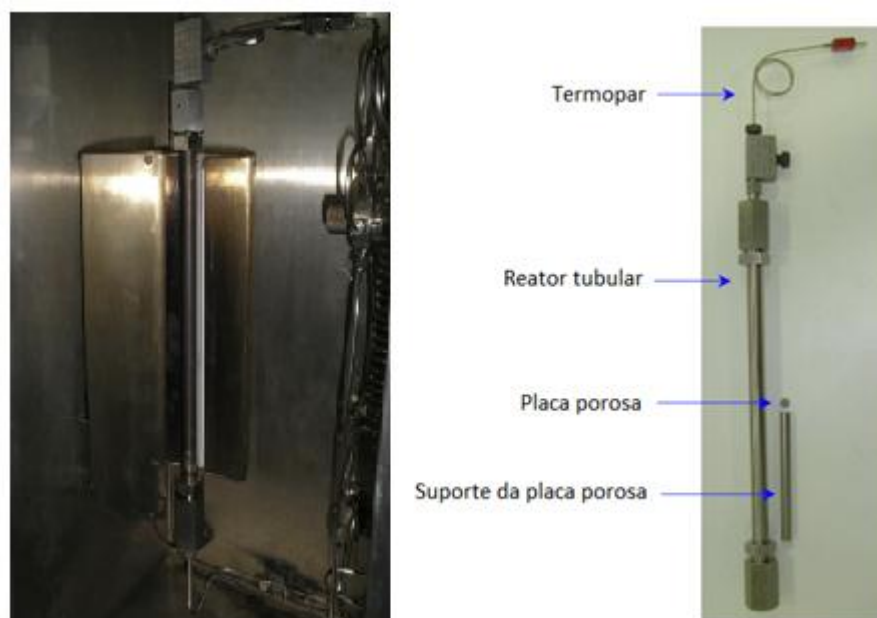


Figura 10. Reator da unidade de hidrodessulfurização.

As soluções utilizadas nos testes catalíticos (solução para sulfetação do catalisador ou solução com o composto sulfurado) são armazenadas em dois tanques de aço inox com capacidade de 1,5 L. A escolha da solução a ser empregada é feita através de uma válvula de três vias. A corrente de entrada é bombeada para a unidade através de uma bomba de deslocamento positivo alternativo HPLC (GILSON modelo 307HPLC), com vazões que podem variar de $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e é conduzida à câmara de aquecimento (*hotbox*) através de uma válvula de retenção, conforme pode ser visto no fluxograma da unidade (Figura 11).

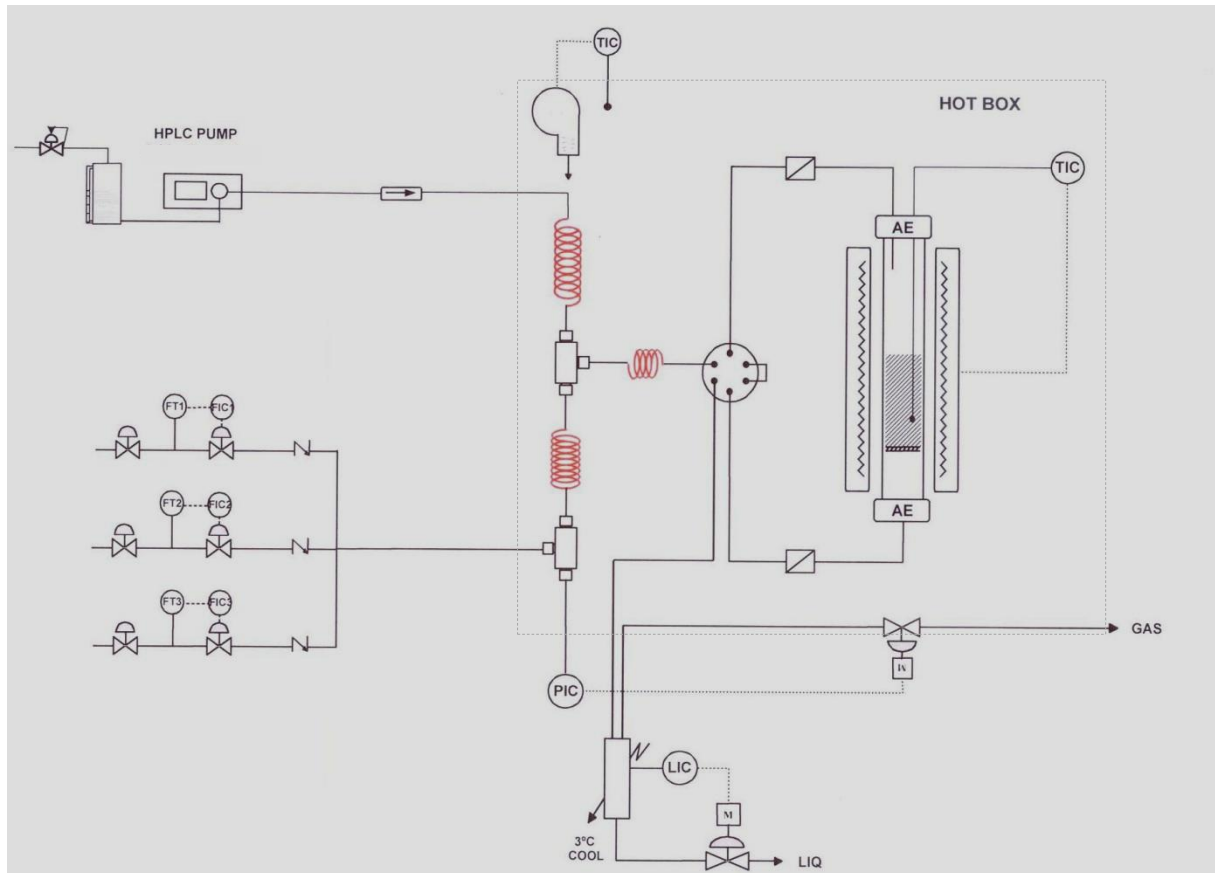


Figura 11. Diagrama da unidade de hidrodessulfurização.

Já o reagente gasoso, após passar por uma válvula de bloqueio em linha, é alimentado no reator através de controladores de fluxo mássico, os quais controlam e fornecem o valor da vazão. Esses controladores também são protegidos por válvulas de retenção.

Na *hotbox*, as correntes de líquido e de gás são aquecidas (através de um aquecedor de convecção forçada) a 150 °C. Essas correntes se juntam e passam através de uma válvula de seis vias, a qual é operada eletronicamente e permite selecionar duas possíveis alternativas de fluxo: em direção ao reator ou a um *by-pass*. Na entrada e na saída do reator há filtros (10 µm) para impedir o entupimento das válvulas por material sólido.

Na saída do reator, após passar pela válvula de seis vias, os produtos da reação saem da *hotbox* para o separador gás-líquido, o qual apresenta um sistema de controle de nível com sensor por diferencial de pressão. Assim, o líquido que se acumula dentro do reservatório do condensador por um período relativamente curto é removido de forma automática.

Na parte superior do separador localiza-se a saída de gases, os quais são reintroduzidos na *hotbox* e direcionados para o sistema de controle de pressão, que consiste de uma válvula reguladora micrométrica e fornece uma vazão de gás contínua e constante na saída.

O efluente gasoso é analisado em cromatógrafo a gás (HP6890N) provido de válvula de injeção automática. Além disso, a unidade de testes catalíticos possui alarme sonoro e intertravamento, o qual é acionado quando pressão, temperatura ou nível de líquido ultrapassam valores de segurança previamente especificados para o experimento. A interface com o sistema supervisor é feita através de uma tela tátil (*touch screen*).

4.3. CROMATOGRAFIA GASOSA

Para a identificação e a quantificação dos reagentes e produtos das reações de HDS e HDN (DBT, BF, CHB, quinolina, decahidroquinolina, 2-propil-anilina, propilciclohexano, propilbenzeno, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina), utilizou-se o cromatógrafo a gás Agilent 6890N com detector de ionização por chama (300 °C) e coluna capilar DB-1 (60,0 m x 320 µm x 5,00 µm). As curvas de calibração dos referidos compostos foram obtidas em trabalho anterior (POLCK, 2010), bem como a determinação dos tempos de retenção para os hidrocarbonetos presentes no solvente (mistura de n-parafinas). No presente trabalho, as faixas de concentrações das curvas de calibração foram ampliadas, pois foram empregadas concentrações mais elevadas de dibenzotiofeno.

O método cromatográfico utilizado nas análises apresenta a programação de temperatura para o forno mostrada na Figura 12, resultando em um tempo total de análise de 19,5 min.

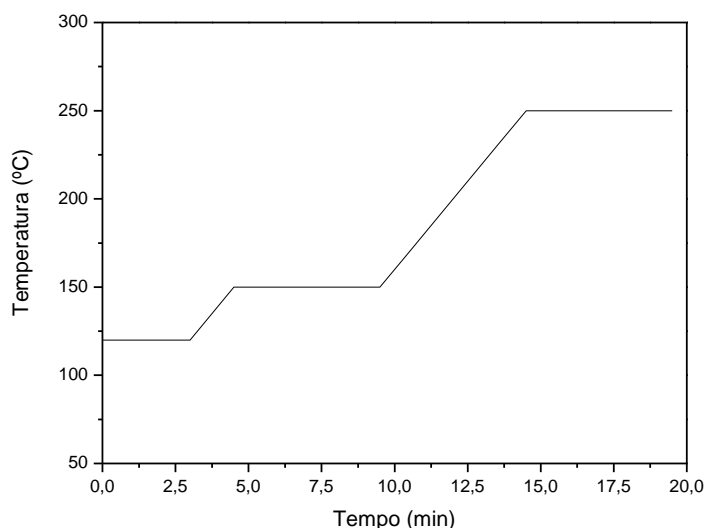


Figura 12. Programação de temperatura para o forno do cromatógrafo.

Acoplado ao cromatógrafo encontra-se um injetor automático de amostras líquidas (modelo 7683B). O volume de amostra injetado é de 1 μL e o injetor foi operado a 280 $^{\circ}\text{C}$ e 0,7 bar, com uma vazão total de 53,6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e empregando uma razão de *split* de 30:1. Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste com vazão constante de 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.4. PENEIRAMENTO DO CATALISADOR E DO SiC

Como o catalisador foi fornecido na forma de *pellets* e o carbeto de silício (SiC) precisa ser de mesma granulometria do catalisador, ambos foram moídos e peneirados. As peneiras de 60 (0,250 mm), 65 (0,212 mm), 80 (0,180 mm), 100 (0,150 mm), 115 (0,125 mm), 170 (0,090 mm) e 200 (0,075 mm) *mesh* Tyler foram utilizadas (Figura 13).



Figura 13. Peneiras utilizadas no trabalho experimental.

5. METODOLOGIA

Apesar do catalisador comercial NiMoP/ γ -Al₂O₃ ser estável, para cada concentração de reagente sulfurado foi utilizada uma nova amostra de catalisador de forma a minimizar possíveis efeitos de desativação a longo prazo, visto que a unidade e os procedimentos adotados são reprodutíveis. Assim, o procedimento descrito abaixo (carregamento do reator → teste de pressão → secagem → sulfetação → reações) também foi feito para cada conjunto de reações que utilizavam uma determinada concentração de S.

5.1. CARREGAMENTO DO REATOR

Inicialmente, o catalisador NiMoP/ γ -Al₂O₃ e o carvão de silício foram moídos e peneirados separadamente. A faixa granulométrica de interesse foi a de +80 -100 *mesh* Tyler para ambos.

O catalisador e o SiC constituem o leito catalítico e devem ter a mesma granulometria para se evitar escoamento preferencial. O SiC é o material inerte mais adequado para preenchimento do reator por ter uma melhor condutividade térmica quando comparado com esferas de vidro, por exemplo (POLCK, 2010).

Em seguida, cerca de 1,5 g de catalisador foi calcinado a 300 °C (com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹) em mufla por 1 h para remoção de umidade e precursores. Após resfriamento em dessecador, foi pesado cerca de 1,0 g de catalisador e também cerca de 1,5 g de SiC. Os materiais foram misturados e o catalisador diluído em SiC foi inserido no reator no espaço em torno do poço que contém o termopar. Antes, sobre a placa porosa que pertence ao reator, foi colocada uma fina camada de lã de quartzo para garantir que nenhum sólido passaria pela mesma e para facilitar a limpeza do reator, garantindo que o catalisador não ficaria aderido na placa após o uso.

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

entupimentos e proteger válvulas e conexões. O desenho esquemático do preenchimento do reator está mostrado na Figura 14.

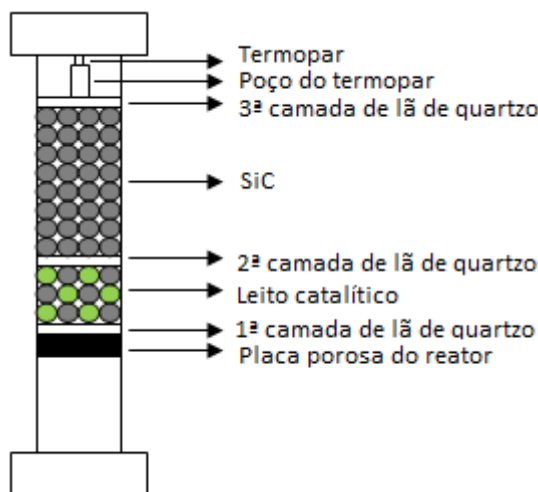


Figura 14. Preenchimento do reator.

5.2. TESTE DE PRESSÃO

O teste de pressão foi feito para que fosse verificada a existência de vazamentos após a conexão do reator à unidade, visto que os experimentos foram realizados utilizando-se pressões elevadas. O teste foi conduzido à pressão de hidrogênio de 85 bar, valor 20% maior do que a maior pressão utilizada nas reações de HDS (71 bar). A unidade estava apta para prosseguir para as próximas etapas se ela, estando com a saída de gás fechada, apresentasse vazamento de H_2 de no máximo 1 bar em 3 horas.

Para detectar a presença de vazamentos grosseiros, entretanto, utilizou-se o gás nitrogênio a uma pressão menor, devido à periculosidade do gás hidrogênio. Além disso, por se tratar de uma molécula menor, pequenos vazamentos só são detectados a pressões maiores de H_2 . Para isso, foi utilizado um sensor de gases inflamáveis (Mirico).

5.3. SECAGEM E SULFETAÇÃO

Após o teste de pressão, a secagem do sistema foi feita utilizando-se $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 com o reator e a *hotbox* a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e 6 bar. A temperatura do reator foi elevada com uma taxa de aquecimento de $4,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (mesma taxa utilizada nas reações). A unidade

permaneceu nestas condições por 30 min. Este procedimento é necessário para remover a umidade do sistema.

Em sequência foi feita a sulfetação, para que fosse formada a fase ativa do catalisador. Este processo foi feito com uma solução de dissulfeto de carbono (CS_2) em n-hexano (4% em massa). A pressão foi elevada até 30 bar para, posteriormente, a alimentação da carga de sulfetação ser iniciada e a vazão de H_2 ser ajustada em $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Espera-se o tempo necessário para garantir que o sistema esteja totalmente saturado com a carga, determinado através da presença de líquido no separador gás-líquido na saída da unidade, e, a partir deste momento, inicia-se o aumento da temperatura do reator até $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de aquecimento de $2,0 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). O sistema permaneceu nestas condições por duas horas. Esse procedimento evita a redução dos óxidos de Ni e de Mo.

5.4. REAÇÕES

Para as reações de HDS, foram preparadas soluções com 500, 1000 e $3500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de enxofre em uma mistura de hidrocarbonetos (n-parafinas de C13 a C18). Entretanto, nas reações de hidrodessulfurização onde se avaliou o efeito de inibição da quinolina, foram utilizadas as concentrações de 1000, 3300 e $3700 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de S e 20, 150, 300 e $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de N.

As reações foram realizadas a $200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$, 31-71 bar, velocidades espaciais (WHSV) de $4\text{-}16 \text{ h}^{-1}$ e relação H_2 /carga de $400 \text{ NL}\cdot\text{L}^{-1}$. Nessas condições, a maior parte da carga permanece em fase líquida, de forma a haver um escoamento gás-líquido sobre o catalisador sólido. Estudos preliminares mostraram que efeitos difusionais intra e interpartículas não são significativos nas condições experimentais empregadas (POLCK *et al.*, 2009). Um ensaio em branco (sem catalisador), utilizando apenas SiC, foi realizado. Não foi observada a conversão de DBT ou qualquer alteração das características iniciais da carga, sem a presença de catalisador no sistema (POLCK, 2010).

Assim, cada reação foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: inicialmente a unidade foi pressurizada até a pressão desejada; em seguida a vazão de H_2 foi ajustada no valor de reação, iniciou-se a alimentação da carga e as temperaturas da *hotbox* e do reator foram ajustadas em $150 \text{ }^\circ\text{C}$; posteriormente, após o gotejamento constante na saída de líquido da unidade, a temperatura do reator foi elevada para a temperatura desejada.

O instante em que a temperatura do reator atingiu o valor desejado foi considerado como o tempo zero. A partir deste momento, amostras foram coletadas a cada 30 min até o regime permanente ser atingido, o que levava um intervalo de 5 a 6 horas de reação. Então, quando era obtida uma variação da conversão de DBT inferior a 0,2%, dava-se início ao resfriamento do sistema para posterior despressurização.

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa. Cromatogramas típicos são mostrados nas Figuras 24 e 25, no Anexo. O maior erro do balanço de carbono foi de 10%. Com relação às amostras gasosas, as análises mostraram que os hidrocarbonetos presentes na fase vapor são constituídos essencialmente por parafinas mais leves presentes na mistura de HC utilizada como solvente.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. REAÇÕES DE HDS

As condições experimentais de temperatura (T), pressão (P), concentração de hidrogênio na fase líquida (C_{H_2}) e WHSV são apresentadas na Tabela 4 para cada concentração inicial de reagente utilizada (C_{DBT_0}), bem como as concentrações finais de DBT, BF e CHB (C_{DBT} , C_{BF} e C_{CHB} , respectivamente), a conversão de DBT (X_{DBT}) e os rendimentos dos produtos (R_{BF} e R_{CHB}).

A conversão de DBT foi calculada da seguinte forma:

$$X_{DBT}(\%) = \left(\frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} \right) * 100 \quad (18)$$

Os rendimentos nos produtos foram calculados com base na concentração inicial do reagente sulfurado (DBT), de acordo com a equação:

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{DBT_0}} \right) * 100, \quad i = BF \text{ ou } CHB \quad (19)$$

As concentrações de hidrogênio na fase líquida foram obtidas a partir de cálculos de *flash* isotérmico utilizando-se o software PETROX[®]. A partir dos dados de temperatura, pressão, quantidades relativas de hidrogênio e da carga líquida (solução do composto sulfurado) e composição desta, foi possível estimar a concentração do gás na fase líquida. Esta foi considerada constante no meio reacional por ser muito maior que a concentração inicial de DBT. Utilizou-se a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, a qual é recomendada para misturas contendo hidrocarbonetos e/ou gases leves. Esta equação, assim como a de Peng-Robinson, é amplamente utilizada nos cálculos de processos na descrição de misturas de compostos não polares.

Tabela 4. Conversão e rendimentos para a HDS do DBT³.

Exp.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	C _{H2} (mmol.L ⁻¹)	C _{DBT0} (mmol.L ⁻¹)	C _{DBT} (mmol.L ⁻¹)	C _{BF} (mmol.L ⁻¹)	C _{CHB} (mmol.L ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _{BF} (%)	R _{CHB} (%)
1	200	31	8	155	24,7	21,8	1,1	0,5	11,7	4,6	2,2
2					11,9	9,1	1,8	0,6	23,3	15,0	5,1
3					83,5	78,8	2,9	0,5	5,6	3,4	0,5
4		71	4	311	11,9	7,4	2,3	1,7	38,2	19,7	14,5
5					24,7	19,3	1,8	2,1	21,8	7,3	8,3
6					83,5	75,5	4,1	2,2	9,5	4,9	2,7
7	205	31	8	157	11,9	8,8	1,9	0,7	25,9	16,1	5,8
8	210	31	4	158	11,9	5,4	4,3	1,8	54,9	35,9	14,9
9	215	31	8	160	24,7	15,7	5,5	1,9	36,5	22,3	7,6
10			4		11,9	4,3	5,0	2,1	63,8	42,1	17,5
11			8		12,7	6,7	3,5	1,2	47,3	27,3	9,5
12	220	31	8	161	81,2	69,6	8,1	2,1	14,3	9,9	2,6
13				61	330	12,7	5,3	3,9	2,4	58,3	30,3
14		71	4	386	12,7	2,4	4,8	4,4	81,0	37,4	34,4
15	225	56	8	306	11,9	3,8	4,9	2,7	68,0	41,1	22,9
16	230	31	8	163	12,7	3,0	6,3	2,1	76,1	49,2	16,6
17			4		24,7	4,7	12,8	5,6	81,1	51,7	22,5
18			8		24,7	9,5	10,2	3,4	61,6	41,1	13,9
19			4		83,5	59,2	16,6	7,3	29,1	19,9	8,7
20			8		83,5	66,6	11,8	3,7	20,3	14,1	4,4
21		51	6	280	12,7	1,7	6,2	3,8	86,9	48,3	29,8
22					11,9	1,8	6,0	3,6	84,7	50,1	30,5
23					11,9	2,0	5,9	3,6	83,5	49,7	30,4
24					11,9	2,7	5,6	3,4	77,3	46,6	28,7
25					11,9	2,7	5,6	3,5	77,4	46,8	29,1
26	83,5				63,2	12,3	6,5	24,2	14,7	7,8	
27	81,2				61,6	12,3	6,6	24,2	15,1	8,1	
28	81,2				61,0	12,0	6,5	24,9	14,8	8,0	
29	81,2				61,3	12,4	6,7	24,5	15,3	8,2	
30	71	4	397	24,7	3,4	9,7	9,5	86,3	39,4	38,6	
31				81,2	56,6	12,8	10,6	30,3	15,8	13,1	
32		8		24,7	10,2	7,1	5,3	58,5	28,7	21,6	
33				83,5	64,1	11,1	6,5	23,2	13,3	7,7	
34	245	51	6	288	24,7	1,3	12,2	9,3	94,6	49,6	37,5
35					24,7	1,5	12,7	8,8	93,7	51,3	35,6
36					24,7	1,9	12,4	8,4	92,5	50,1	34,1
37					24,7	2,5	12,0	8,2	89,9	48,4	33,1
38	250	31	4	164	83,5	31,9	35,3	16,6	61,8	42,3	19,9
39			8		81,2	47,1	25,4	9,1	42,1	31,2	11,2

³ Os dados dos experimentos 1, 5, 9, 17, 18, 30, 32, 34-37, 40-43, 45, 47 e 49 foram extraídos de POLCK (2010).

Tabela 4. Conversão e rendimentos para a HDS do DBT (continuação).

Exp.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	C _{H2} (mmol.L ⁻¹)	C _{DBT0} (mmol.L ⁻¹)	C _{DBT} (mmol.L ⁻¹)	C _{BF} (mmol.L ⁻¹)	C _{CHB} (mmol.L ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _{BF} (%)	R _{CHB} (%)	
40	260	31	4	162	24,7	0,1	12,5	10,2	99,7	50,8	41,4	
41			8		24,7	0,7	15,5	6,6	97,2	62,9	26,5	
42			10		24,5	0,8	15,3	6,0	96,7	62,4	24,6	
43			12		24,5	1,9	15,2	4,8	92,2	62,1	19,7	
44		51	4	294	81,2	15,5	38,3	28,2	80,9	47,1	34,8	
45			8		24,5	0,6	12,2	9,7	97,7	49,7	39,7	
46		71	4	427	12,7	0,0	0,9	10,5	100,0	7,2	82,3	
47					24,7	0,1	3,9	17,8	99,7	15,9	72,2	
48					83,5	13,8	34,0	34,8	83,4	40,7	41,7	
49					24,7	0,2	9,4	12,8	99,2	38,2	52,0	
50			8		81,2	33,3	26,8	20,3	59,0	33,0	25,0	
					81,2	33,3	26,8	20,3	59,0	33,0	25,0	
51		275	51	4	298	81,2	2,3	39,6	39,8	97,1	48,7	49,0

Com relação às reações envolvendo o composto sulfurado (Tabela 4), nota-se que uma ampla faixa de conversões foi obtida. Além disso, na maioria das condições reacionais empregadas, o BF foi formado como produto majoritário, indicando que, para a HDS do DBT, a rota que prevalece é a DDS (STANISLAUS *et al.*, 2010; NIQUILLE-RÖTHLISBERGER e PRINS, 2006; KIM *et al.*, 2005; EREGOVA e PRINS, 2004; KIM *et al.*, 2004; STEINER e BLEKKAN, 2002; SHAFI e HUTCHINGS, 2000).

Entretanto, em alguns testes de conversão elevada, como a de 100% que foi obtida a 260 °C e 71 bar para a concentração inicial de DBT de 12,7 mmol.L⁻¹, foram observados elevados rendimentos em CHB, indicando que parte do BF formado foi convertido a CHB por reação em série, apesar de esta segunda reação ocorrer tipicamente a uma taxa menor (BRODERICK e GATES, 1981). Esse comportamento pode ser verificado na Figura 15, que apresenta o rendimento nos produtos em função da conversão de DBT a 31 bar.

Isso se deve à elevada concentração de H₂ no meio reacional e à maior capacidade de hidrogenação dos catalisadores NiMo em relação aos catalisadores CoMo (KIM *et al.*, 2005; KNUDSEN *et al.*, 1999), explicando o fato de o produto da rota DDS sofrer posterior hidrogenação para elevadas conversões de DBT.

Houve testes em que a soma dos rendimentos nos produtos dessulfurizados foi inferior à conversão total de DBT, o que provavelmente está associado à formação de produtos parcialmente hidrogenados, cuja identificação por cromatografia gasosa foi dificultada por coeluirem com picos do solvente (n-parafinas). Deve-se destacar também que há os efeitos de inibição por H₂S nas reações, entretanto, o mesmo não foi estudado no presente trabalho.

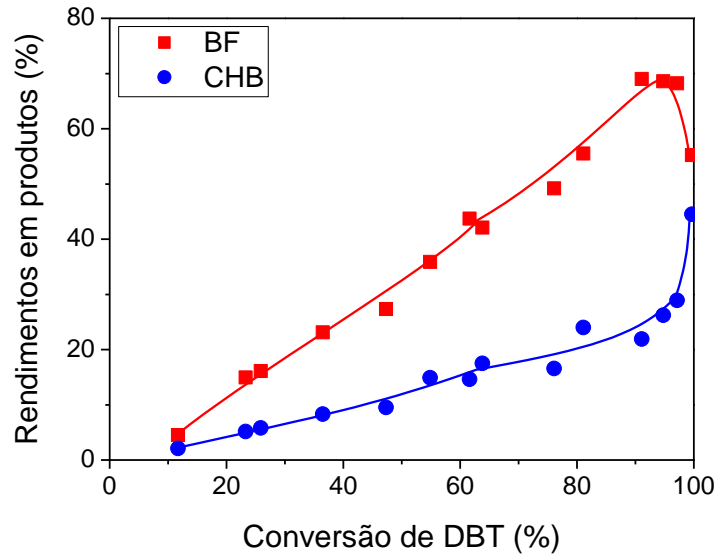


Figura 15. Perfil de rendimentos em produtos a 31 bar.

6.2. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A HDS DO DBT

No presente trabalho, dois tipos de modelos cinéticos foram avaliados: lei de potências e Langmuir-Hinshelwood. Como uma primeira aproximação, determinou-se a taxa global da reação de HDS utilizando-se os dois modelos. Para isso, as reações foram consideradas como sendo de pseudo-primeira ordem em relação ao DBT, conforme reportado por vários autores (CHEN *et al.*, 2010; FARAG, 2010; VARGA *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2005; STEINER e BLEKKAN, 2002; FARAG *et al.*, 2000; EDVINSSON e IRANDOUST, 1993).

Em seguida, foram obtidas as velocidades específicas para cada rota da reação de HDS: DDS e HID. Isto é necessário, visto que as velocidades específicas globais apenas consideram a conversão de DBT, não avaliando a distribuição de produtos. De acordo com KIM *et al.* (2005), a distribuição de produtos das reações de HDS conduzidas sobre catalisadores NiMo e CoMo indica que há contribuições diferentes oriundas de cada rota. Uma maior quantidade de produtos hidrogenados é formada sobre catalisador NiMo sulfetado do que sobre CoMo sulfetado. Isto destaca a necessidade de obter as velocidades específicas para cada rota de reação.

Para determinação da taxa global de reação, a seguinte equação de balanço molar do DBT, para reator de fluxo empistonado operando em regime permanente, foi adotada:

$$-\frac{dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = r_{\text{HDS}} \quad (20)$$

onde τ é o tempo espacial e r_{HDS} é a taxa global de reação.

Entretanto, para obtenção das velocidades específicas de cada rota de reação, o balanço foi resolvido para reagente e produtos:

$$-\frac{dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = r_1 + r_2, \quad \frac{dC_{\text{BF}}}{d\tau} = r_1 - r_3, \quad \frac{dC_{\text{CHB}}}{d\tau} = r_2 + r_3 \quad (21)$$

onde r_i é a taxa da reação i .

A reação do DBT formando BF foi chamada de reação 1, a do DBT formando CHB foi chamada de reação 2 e a de hidrogenação do BF a CHB foi chamada de reação 3. Adotou-se o esquema de reação série-paralelo da Figura 7 para determinar os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação/adsorção de cada reação individual.

Em ambos os casos, as equações de balanço foram resolvidas considerando os dois tipos de modelos de taxa de reação (lei de potências e Langmuir-Hinshelwood) e as seguintes hipóteses foram adotadas: escoamento empistonado em condições isotérmicas, pressão total equivalente à pressão de hidrogênio e constante ao longo do reator.

O efeito da temperatura sobre as velocidades específicas de reação e constantes de adsorção foi representado pela equação de Arrhenius parametrizada na forma:

$$\kappa_i, K_i = \exp\left(-a_i + b_i \left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right), \quad E_i, Q_i = RT_R b_i, \quad \kappa_{0i}, K_{0i} = \exp(b_i - a_i) \quad (22)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, T_R é uma temperatura de referência (230 °C) e a_i e b_i são parâmetros ajustáveis, relacionados aos fatores pré-exponenciais (κ_{0i}, K_{0i}), às energias de ativação (E_i) e aos calores de adsorção (Q_i).

Os parâmetros dos modelos cinéticos foram estimados a partir dos dados experimentais das Tabelas 4 e 10 através de um procedimento numérico híbrido (SCHWAAB *et al.*, 2008; NORONHA *et al.*, 1993), empregando a função objetivo de mínimos quadrados ponderados. Tomando como base os três conjuntos de réplicas mostrados na Tabela 4, foram calculados erros relativos das medidas de concentração de cada composto no efluente do

reator, os quais foram extrapolados para as demais condições experimentais. Os intervalos de confiança dos parâmetros estimados foram calculados para um nível de confiança de 95%.

6.2.1. HDS GLOBAL DO DBT

A) LEI DE POTÊNCIAS

Para a estimação dos parâmetros globais de reação, o seguinte modelo foi substituído na equação de balanço (equação 20):

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^n \quad (23)$$

onde r_{HDS} é a taxa global de reação, k_{global} é a velocidade específica da reação global e n é a ordem de reação em relação ao hidrogênio. Porém, uma estimação de parâmetros preliminar indicou que o efeito da concentração de H_2 sobre a taxa global de reação não é estatisticamente significativo. Isso se deve ao fato de a concentração de H_2 na fase líquida ser muito maior que a concentração de DBT. Então, a estimação foi refeita considerando ordem 1 em relação ao DBT e ordem zero em relação ao H_2 , o que corresponde à seguinte equação de taxa: $r_{\text{HDS}} = k_{\text{global}} C_{\text{DBT}}$. Os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a partir desta nova estimação são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências - HDS global.

	a	b		$\ln(k_0)$ *	E [kJ/mol]
k_{global}	$-0,83 \pm 0,03$	$33,2 \pm 0,7$	k_{global}	34,1	139,0

* $k_{\text{global}} = [\text{h}^{-1}]$

Para o modelo de lei de potências, a energia de ativação obtida é próxima do valor reportado por KALLINIKOS *et al.* (2010). Estes autores obtiveram uma energia de ativação de 129 kJ.mol^{-1} para a HDS do DBT realizada a 290-350 °C, pressão total de 5 MPa e LHSV de 0,7-3 h^{-1} , empregando catalisador comercial $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para catalisador CoMo, a energia de ativação obtida para a HDS do DBT também é próxima do valor obtido neste trabalho. KIM *et al.* (2005), a partir dos dados de FARAG *et al.* (2000), obtiveram o valor de 139 kJ.mol^{-1} , realizando reações a 300-380 °C e 2,9 MPa de hidrogênio.

Com relação à constante de velocidade, obteve-se um valor de k_{global} a 330 °C igual a 566,20 h⁻¹, cerca de quatro vezes maior comparado com a constante de velocidade obtida por SAIH *et al.* (2005). Estes autores conduziram reações de HDS de DBT e seus alquil derivados a 330 °C e 3 MPa sobre catalisador NiMo suportado em TiO₂-Al₂O₃ e reportaram um k_{global} de 127,30 h⁻¹. Tal diferença pode estar associada a diferentes fatores, como teor de fase ativa e sua dispersão, tipo de suporte e à presença do promotor fósforo no catalisador comercial NiMo utilizado neste trabalho.

A qualidade do ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais é mostrada na Figura 16. Observa-se um ajuste razoável, uma vez que uma ampla faixa de concentrações do reagente sulfurado foi empregada nas reações (500, 1000 e 3500 mg.kg⁻¹) e o ajuste envolveu apenas dois parâmetros em um modelo de natureza empírica.

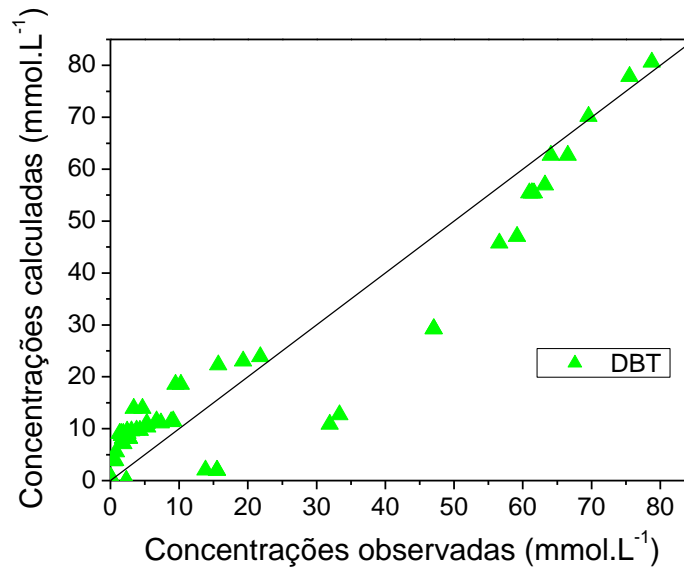


Figura 16. Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais – HDS global.

B) LANGMUIR-HINSHELWOOD

Para a estimação dos parâmetros cinéticos para a HDS global do DBT utilizando-se um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood, a equação 24 foi utilizada:

$$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}})^3} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}})^3} \quad (24)$$

onde k_{global} é a velocidade específica da reação global, K_{DBT} é a constante de equilíbrio de adsorção do DBT e K_{H_2} é a constante de adsorção do H_2 . Para a estimação dos parâmetros deste modelo, as constantes multiplicadas no numerador da equação 24 foram agrupadas, resultando no parâmetro κ_{global} . Os resultados da estimação são mostrados na Tabela 6.

Para o modelo de Langmuir-Hinshelwood, foi considerado que o reagente sulfurado se adsorve em apenas um tipo de sítio ativo e que o hidrogênio se adsorve dissociativamente. Este modelo foi baseado nos trabalhos de FROMENT *et al.* (1994) e VANRYSELBERGHE e FROMENT (1996).

Tabela 6. Parâmetros estimados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood - HDS global.

	a	b		$\ln(k_o)$ *	E (Q) [kJ/mol]
κ_{global}	-10 ± 1	104 ± 20	κ_{global}	10,4	42,5
K_{DBT}	$-4,8 \pm 0,4$	32 ± 7	K_{DBT}	37,2	135,8
K_{H_2}	$-5,4 \pm 0,9$	62 ± 13	K_{H_2}	67,4	259,0

* $k_1 = [\text{mol} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}]$, $K_{\text{DBT}} = K_{\text{H}_2} = [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}]$

Com relação ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, a energia de ativação da reação global é próxima dos valores obtidos por EDVINSSON e IRANDOUST (1993), 56-60 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Estes autores conduziram a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno sobre catalisador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a pressões de hidrogênio de 6-8 MPa e temperaturas de 270-300 °C.

Na Figura 17, é mostrada a qualidade do ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood. Observa-se que este modelo apresentou melhor ajuste com relação ao modelo de lei de potências, entretanto, deve-se destacar que o modelo de Langmuir apresenta seis parâmetros, contra dois do modelo de lei de potências, e isso favorece um ajuste melhor. Assim, o modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood proporciona uma melhor estimativa da cinética de HDS do DBT.

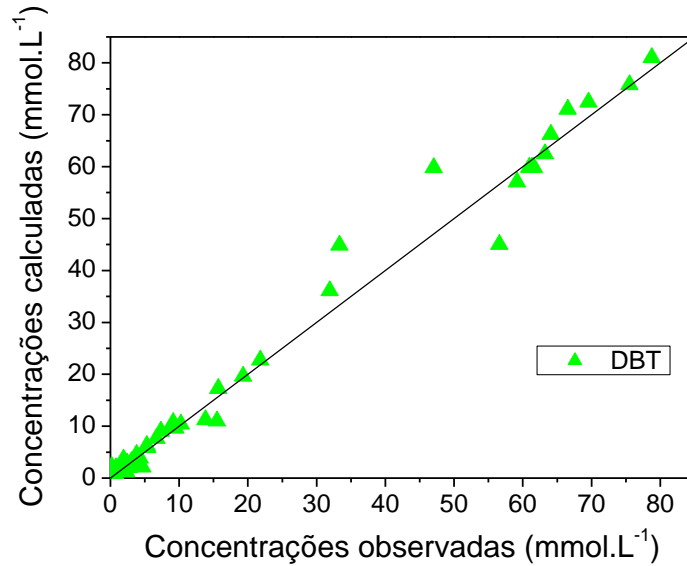


Figura 17. Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood aos dados experimentais – HDS global.

6.2.2. REAÇÕES INDIVIDUAIS DA HDS DO DBT

A) LEI DE POTÊNCIAS

De acordo com o esquema reacional série-paralelo mostrado na Figura 7, para a obtenção dos parâmetros cinéticos do modelo do tipo lei de potências para cada reação individual, foi considerada ordem um em relação ao reagente sulfurado e, para a concentração de hidrogênio, ordem zero no caso da rota DDS e ordem um para a rota HID e para a hidrogenação do BF, obtendo-se as seguintes equações de taxa:

$$r_1 = k_1 C_{DBT}, \quad r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2}, \quad r_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2} \quad (25)$$

A Figura 18 apresenta a qualidade do ajuste deste modelo cinético aos dados experimentais. Observa-se um bom ajuste, indicando que o modelo do tipo lei de potências é adequado ao sistema reacional para as condições experimentais investigadas. Observa-se um maior desvio para conversões moderadas a altas através do modelo de conversão global de DBT (Figura 16). Assim, é importante salientar que o tratamento cinético envolvendo as diferentes etapas reacionais, embora simplificado, proporcionou melhor estimativa da conversão de DBT, quando comparado com o modelo aplicado somente à conversão global do reagente sulfurado.

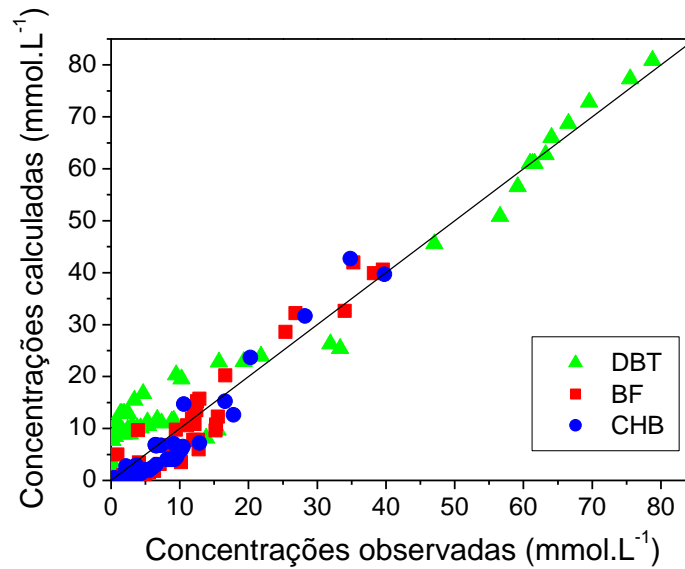


Figura 18. Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros estimados para o modelo de lei de potências. Os valores de E_1 e E_2 são similares aos obtidos por CHEN *et al.* (2010), que assumiram uma cinética de primeira ordem e encontraram os valores de $129,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para E_1 e $92,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para E_2 na HDS do DBT conduzida a $280\text{-}340 \text{ }^\circ\text{C}$, $3,43 \text{ MPa}$ e WHSV de 3 h^{-1} , sobre catalisador CoMo.

Tabela 7. Parâmetros estimados para o modelo de lei de potências.

	a	b		$\ln(k_0)$ *	E [kJ.mol^{-1}]
k_1	$-0,29 \pm 0,01$	$28,8 \pm 0,3$	k_1	29,1	120,4
k_2	$-0,31 \pm 0,03$	$26,4 \pm 0,6$	k_2	26,7	110,4
k_3	$-1,84 \pm 0,06$	$2,8 \pm 0,8$	k_3	4,7	12,1

$$* k_1 = [\text{L} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}]; k_2 = k_3 = [\text{L}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{h})^{-1}]$$

A Tabela 8 apresenta a velocidade específica de cada reação a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, calculada a partir dos parâmetros da Tabela 7. Constata-se que a relação k_1/k_2 é de 1,55, de magnitude similar ao valor de 1,54 reportado por KAGAMI *et al.* (2005), que conduziram reações de HDS de DBT a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e 5 MPa de hidrogênio, com catalisador NiMo.

Através da relação k_1/k_2 , vemos que a rota que predomina para a HDS do DBT é a DDS. Além disso, ela explica porque, com catalisador NiMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, quantidades expressivas de CHB são formadas diretamente por hidrogenação prévia de um ciclo aromático do DBT.

A velocidade específica da reação 3, k_3 , é bem menor que k_2 . Isto pode estar associado à maior dificuldade de hidrogenação de um anel aromático isolado, presente no BF, em comparação com os anéis conjugados presentes na molécula de DBT.

Tabela 8. Velocidades específicas calculadas a 350 °C.

i	k_i^*
1 (DDS)	340,3
2 (HID)	219,7
3	10,9

$$^* k_1 = [\text{L} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}]; k_2 \text{ e } k_3 = [\text{L}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{h})^{-1}]$$

B) LANGMUIR-HINSHELWOOD

Utilizou-se o modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood, baseado nos trabalhos de FROMENT *et al.* (1994) e VANRYSELBERGHE e FROMENT (1996). De acordo com esse modelo, as rotas de hidrogenólise e hidrogenação ocorrem em sítios ativos diferentes (σ e θ , respectivamente), a adsorção do H_2 é dissociativa e as reações superficiais das espécies adsorvidas são irreversíveis e as etapas limitantes do esquema reacional série-paralelo mostrado na Figura 7. Além disso, o efeito de inibição do H_2S formado foi desprezado. As equações de taxa resultantes dessas hipóteses são:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{DBT},\sigma} K_{\text{H}_2,\sigma} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\sigma} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2,\sigma} C_{\text{H}_2}})^3} = \frac{\kappa_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\sigma} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2,\sigma} C_{\text{H}_2}})^3} \quad (26)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3} = \frac{\kappa_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3} \quad (27)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{\text{BF},\theta} C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3} = \frac{\kappa_3 C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3} \quad (28)$$

onde k_1 , k_2 e k_3 são as constantes cinéticas das reações, $K_{\text{DBT},\sigma}$ e $K_{\text{DBT},\theta}$ são as constantes de equilíbrio de adsorção do DBT, $K_{\text{H}_2,\sigma}$ é a constante de adsorção do H_2 e $K_{\text{BF},\theta}$ é a constante de adsorção do BF. Para a estimação dos parâmetros deste modelo cinético, as constantes

multiplicadas nos numeradores das equações de taxa foram agrupadas, resultando nos parâmetros κ_1 , κ_2 e κ_3 .

A Figura 19 apresenta a qualidade do ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood aos dados experimentais. Observa-se um bom ajuste, indicando que o modelo é adequado ao sistema reacional para as condições experimentais investigadas e que as rotas da HDS do DBT sobre catalisador NiMo também ocorrem sobre dois tipos de sítio ativo (VOGELAAR *et al.*, 2009), assim como ocorre sobre catalisador CoMo (VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996; FROMENT *et al.*, 1994).

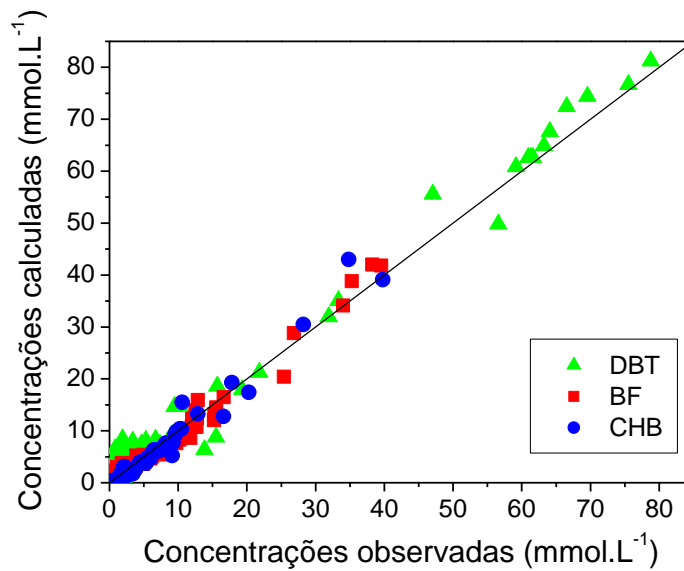


Figura 19. Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood aos dados experimentais.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros estimados para o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. O parâmetro b relacionado à constante $K_{H_2,\sigma}$ não apresentou significância estatística, de modo que o calor de adsorção do hidrogênio não pode ser obtido a partir dos dados experimentais disponíveis, assim como foi reportado por FROMENT *et al.* (1994).

Tabela 9. Parâmetros estimados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

	a	b		$\ln(k_0)$ *	E (Q) [kJ.mol ⁻¹]
κ_1	-10,5 ± 0,5	12,2 ± 0,4	k_1	18,0	76,3
κ_2	-0,70 ± 0,07	47 ± 1	k_2	18,3	77,9
κ_3	-2,59 ± 0,02	-0,6 ± 0,5	κ_3	2,0	-2,6
$K_{DBT,\sigma}$	-4,7 ± 0,2	-6,1 ± 0,4	$K_{DBT,\sigma}$	-1,3	-25,5
$K_{DBT,\theta}$	-1,02 ± 0,07	28 ± 1	$K_{DBT,\theta}$	29,5	119,1
$K_{H_2,\sigma}$	-6,0 ± 0,4	-	$K_{H_2,\sigma}$	403,4	

* $k_1 = [\text{mol} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}]$, $k_2 = [\text{L} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}]$, $\kappa_3 = [\text{L}^2 \cdot (\text{mol} \cdot \text{h} \cdot \text{g})^{-1}]$, $K_{DBT,\sigma} = K_{DBT,\theta} = K_{H_2,\sigma} = [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}]$

As constantes de adsorção $K_{DBT,\theta}$ e $K_{H_2,\sigma}$ estimadas foram significativamente maiores do que o reportado na literatura para a HDS de DBT conduzida sobre catalisador CoMo. Isso possivelmente se deve à maior capacidade hidrogenante do catalisador NiMo (KIM *et al.*, 2005; KNUDSEN *et al.*, 1999).

FROMENT *et al.* (1994) obtiveram $K_{H_2,\sigma}$ igual a $4,02 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor cerca de 100 vezes menor do que o obtido neste trabalho. Os mesmos autores obtiveram $K_{DBT,\theta}$ calculada a $230 \text{ }^\circ\text{C}$ igual a $1,39 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor duas vezes menor que a constante calculada com os dados da Tabela 9 na mesma temperatura ($2,78 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$).

EDVINSSON e IRANDOUST (1993) reportaram a adsorção do DBT nos dois tipos de sítios como sendo exotérmica, o que só foi obtido, neste trabalho, para os sítios do tipo σ . Para catalisadores CoMo, a adsorção do DBT em sítios do tipo θ já foi apontada como endotérmica (FROMENT *et al.*, 1994; BRODERICK e GATES, 1981) ou exotérmica (VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996). Porém, neste último caso, isto pode ser somente um artifício de modelagem cinética, uma vez que não se tem a medida experimental destes calores de adsorção individualmente.

Para E_2 , energia de ativação da reação 2, FROMENT *et al.* (1994) obtiveram $99,10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor próximo do obtido nas condições experimentais empregadas neste trabalho ($77,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Por outro lado, as velocidades específicas das reações 1 e 2 e a energia de ativação da reação 1 são bem diferentes dos valores obtidos para catalisadores CoMo. As constantes k_1 e k_2 deste trabalho apresentaram valores maiores, enquanto E_1 apresentou um valor menor.

6.3. EFEITO DE INIBIÇÃO DA QUINOLINA

Dois conjuntos de experimentos são mostrados na Tabela 10, que apresenta as condições usadas em cada experimento, a conversão e os rendimentos em produtos para as reações de HDS do DBT conduzidas na presença do composto nitrogenado (C_{QUIN_0} é a concentração inicial de quinolina).

Estes experimentos foram realizados para que fossem avaliados os efeitos: da concentração de quinolina na HDS do DBT, da pressão de hidrogênio no efeito de inibição do composto nitrogenado, e da regeneração do catalisador. Com relação a este último item, após a realização dos cinco primeiros experimentos de cada conjunto, a unidade e o sistema

catalítico foram “rinsados” com o solvente puro (mistura de n-parafinas) para que os nitrogenados fossem removidos do sistema e a capacidade de regeneração do catalisador pudesse ser avaliada.

Tabela 10. Conversão e rendimentos para a HDS do DBT conduzida na presença de quinolina⁴.

Exp.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	C _{H2} (mmol.L ⁻¹)	C _{DBTo} (mmol.L ⁻¹)	C _{QUINO} (mmol.L ⁻¹)	C _{DBT} (mmol.L ⁻¹)	C _{BF} (mmol.L ⁻¹)	C _{CHB} (mmol.L ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _{BF} (%)	R _{CHB} (%)
52	260	31	8	162	24,7	0,0	0,7	15,5	6,6	97,2	62,9	26,5
53					24,8	1,1	0,4	19,1	3,2	98,5	77,2	13,1
54					24,9	8,2	2,4	20,6	0,1	90,5	82,5	0,4
55		71		427	3,6	19,2	0,3	85,4	77,2	1,2		
56		31		162	24,7	15,6	2,8	20,0	0,0	88,5	80,7	0,0
57					21,2	0,0	1,1	19,4	2,4	95,0	91,5	11,5
58					300	16	290	87,0	0,0	8,4	50,0	31,0
59	87,3	9,4	11,9	74,5				2,5	86,4	85,3	2,9	
60	87,8	17,7	11,6	76,0				1,5	86,8	86,6	1,8	
61	71	455	13,3	73,9			1,8	84,9	84,1	2,0		
62	51	290	88,4	21,7			13,9	72,9	0,9	84,3	82,5	1,1
63			78,7	0,0			6,0	48,6	26,0	92,4	61,8	33,0

Inicialmente, verificou-se que a presença de quinolina provocou uma alteração na distribuição dos produtos da HDS do DBT. O rendimento no produto da rota de hidrogenação, CHB, diminuiu consideravelmente e o rendimento em BF, produto da rota DDS, aumentou (Figura 20). Consta-se que a presença de quinolina afeta as duas rotas da HDS do DBT, entretanto, a inibição é maior para a rota HID, conforme reportado por vários autores (STANISLAUS *et al.*, 2010; NIQUILLE-RÖTHLISBERGER e PRINS, 2006; KIM *et al.*, 2005; EREGOVA e PRINS, 2004; KIM *et al.*, 2004; KWAK *et al.*, 2001; SHAFI e HUTCHINGS, 2000).

Observando-se os dois conjuntos de experimentos, pode se dizer que, em geral, o efeito de inibição da quinolina é maior quanto maior for sua concentração. Para os experimentos onde se variou apenas a pressão – caso dos experimentos 54 e 55, no primeiro conjunto, e 60 e 61, no segundo conjunto de experimentos – o rendimento em CHB aumentou ligeiramente com a pressão e aquele em BF diminuiu, em particular para temperaturas mais baixas de reação. Isto pode estar relacionado à maior concentração de hidrogênio no meio reacional, a qual aumenta a taxa de hidrogenação do DBT, apesar da inibição.

⁴ Os dados dos experimentos 52-57 foram extraídos de POLCK (2010).

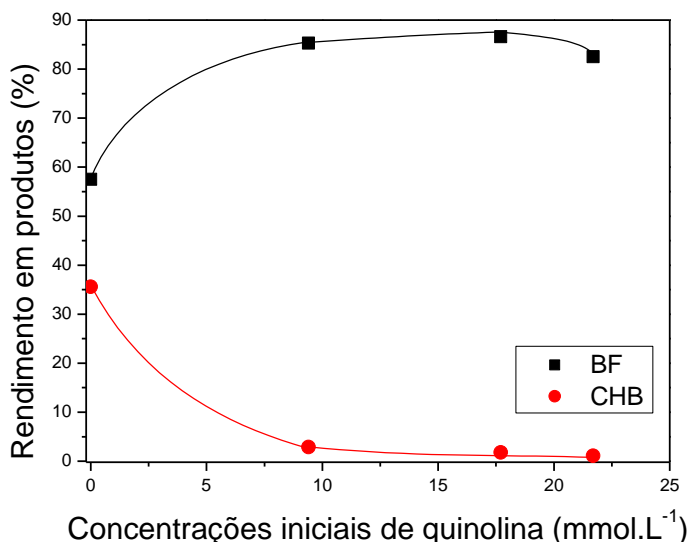


Figura 20. Distribuição de produtos da HDS do DBT na presença de quinolina a 51 bar.

Entretanto, nestes experimentos onde se variou apenas a pressão, a conversão global do DBT diminuiu com o aumento da pressão, indicando um aumento no efeito de inibição. Mas este comportamento não está claro e foi observado em dois conjuntos independentes de resultados. Com o aumento da pressão, espera-se uma maior conversão da quinolina e, eventualmente, de seus intermediários parcialmente hidrogenados. Se estes (ou a amônia formada) apresentarem uma maior constante de adsorção que a quinolina, pode-se esperar uma redução da conversão. No entanto, de acordo com a literatura, quinolina e tetra-hidroquinolinas proporcionariam um efeito de inibição similar para reações de HDT e superior à amônia (SATTERFIELD e YANG, 1984).

O último teste realizado em cada conjunto de experimentos, principalmente no primeiro conjunto, mostrou que o catalisador NiMoP/ γ -Al₂O₃ não é regenerado totalmente, devido à retenção da quinolina nos sítios catalíticos. Esta retenção é mais intensa nos sítios de hidrogenação, pois o rendimento em CHB foi menor após o procedimento de regeneração.

6.3.1. FATOR DE INIBIÇÃO DA QUINOLINA

A partir dos dados da Tabela 10, foram calculadas as velocidades específicas para as reações de HDS na ausência (k_{global}) e na presença de quinolina (k'_{global}). Os resultados são apresentados na Tabela 11. Para isso, resolveu-se o balanço molar para o DBT em reator de fluxo empistonado, considerando-se a HDS global com cinética de primeira ordem em relação ao composto sulfurado, o qual resulta na seguinte equação:

$$X_{DBT} = 100 \left[1 - \exp \left(\frac{k_{global}}{WHSV} \right) \right] \quad (28)$$

Tabela 11. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem obtidas para a HDS do DBT.

T (°C)	P (bar)	C _{QUINo} (mmol.L ⁻¹)	Parâmetros cinéticos (h ⁻¹)	
260	31	0,0	28,41	k _{global}
		1,1	35,45	k' _{global}
		8,2	18,73	
		15,6	17,31	
300	51	0,0	37,34	k _{global}
		9,4	31,94	k' _{global}
		17,7	32,39	
		21,7	29,58	

A partir destes dados, foi possível calcular os fatores de inibição (Θ) de acordo com a equação utilizada por LAREDO *et al.*(2001):

$$\Theta = \frac{k_{global} - k'_{global}}{k_{global}} \quad (28)$$

Os resultados obtidos estão na Figura 21. Observa-se um aumento no fator de inibição à medida que a concentração de quinolina aumenta. Entretanto, para concentrações maiores, este aumento se dá a uma taxa menor, atingindo um comportamento assintótico, o qual também foi verificado por LAREDO *et al.* (2001). Deve-se destacar que os experimentos realizados a 71 bar e 300 °C apresentaram fatores de inibição menores do que os experimentos conduzidos a 31 bar e 260 °C. Isto ocorre, pois a maior temperatura favorece a dessorção da quinolina e, juntamente com a pressão mais elevada, maior conversão, o que contribui para reduzir a inibição.

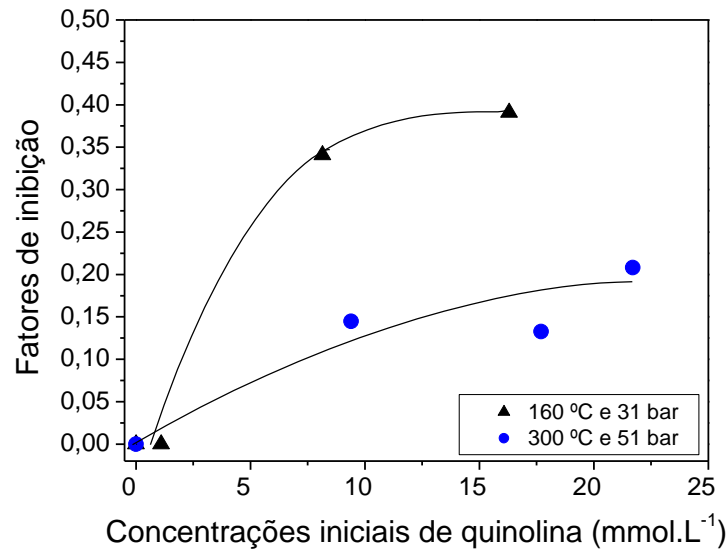


Figura 21. Fatores de inibição da quinolina na HDS do DBT.

6.3.2. PARÂMETROS DA ADSORÇÃO DA QUINOLINA

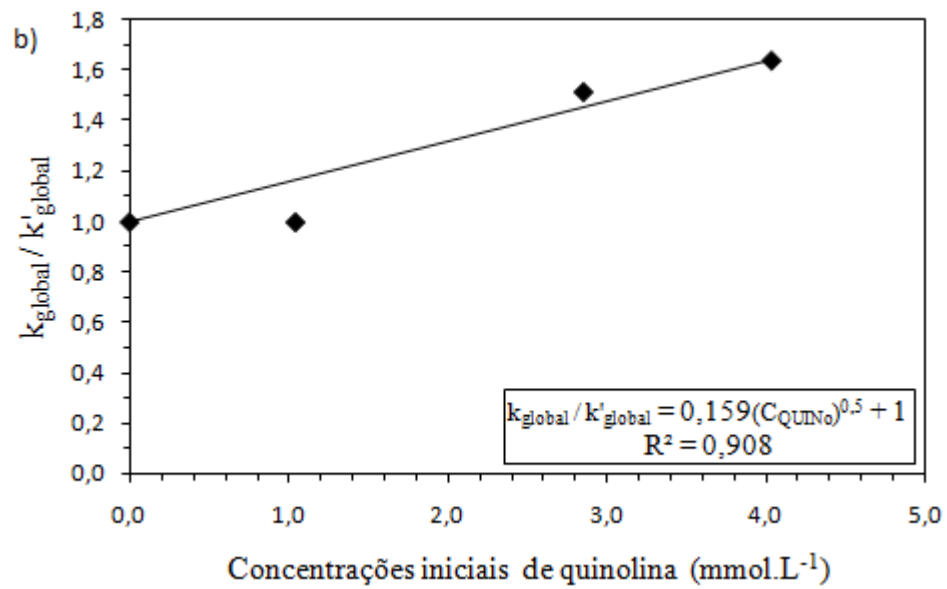
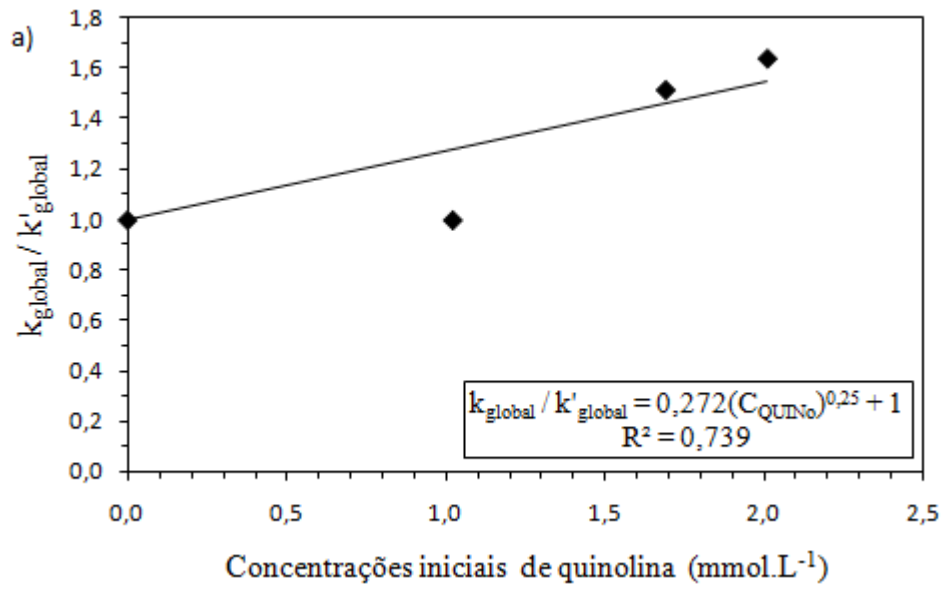
Para a obtenção da constante de adsorção da quinolina, também foi utilizada a equação reportada por LAREDO *et al.* (2001):

$$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}}}{1 + (K_{\text{N}} C_{\text{QUINO}})^n} \quad (29)$$

Na presença de quinolina, sabe-se que $r_{\text{HDS}} = k'_{\text{global}} C_{\text{DBT}}$, assim define-se:

$$k'_{\text{global}} = \frac{k_{\text{global}}}{1 + (K_{\text{N}} C_{\text{QUINO}})^n} \quad (30)$$

Linearizando a equação acima, é possível obter K_{N} a partir de vários valores do expoente ajustável n . Para isso, foi feita a regressão linear da razão $k_{\text{global}}/k'_{\text{global}}$ versus a concentração inicial de quinolina, utilizando-se diferentes expoentes n para os dois conjuntos de experimentos mostrados na Tabela 10. Explorou-se o intervalo de n de 0 a 1. As Figuras 22 e 23 apresentam alguns dos ajustes para os diferentes valores de n testados.



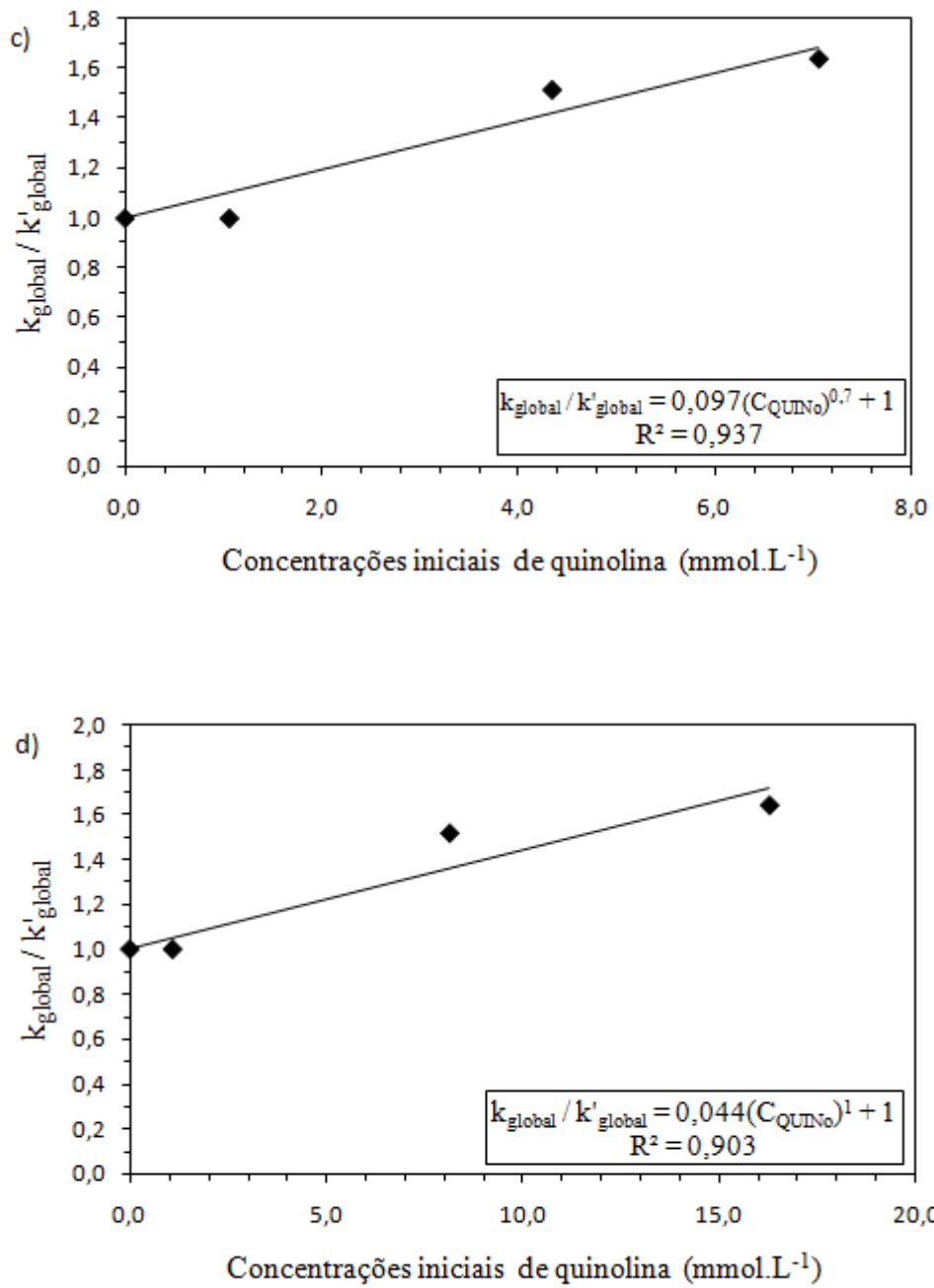
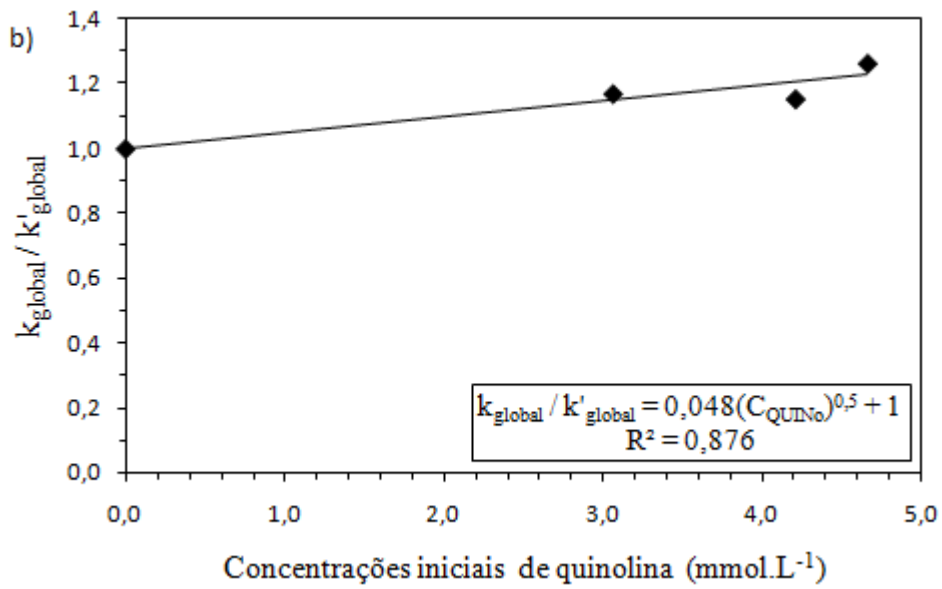
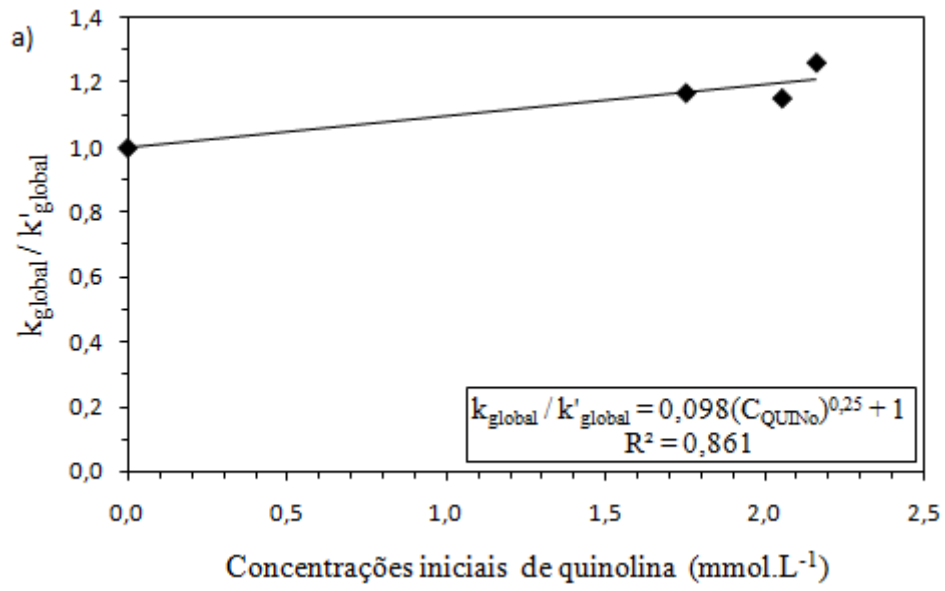


Figura 22. $k_{\text{global}}/k'_{\text{global}}$ versus concentração inicial de quinolina para diferentes expoentes ajustáveis: a) $n = 0,25$, b) $n = 0,5$, c) $n = 0,7$ e d) $n = 1$, para as reações conduzidas a 260°C e 31 bar .



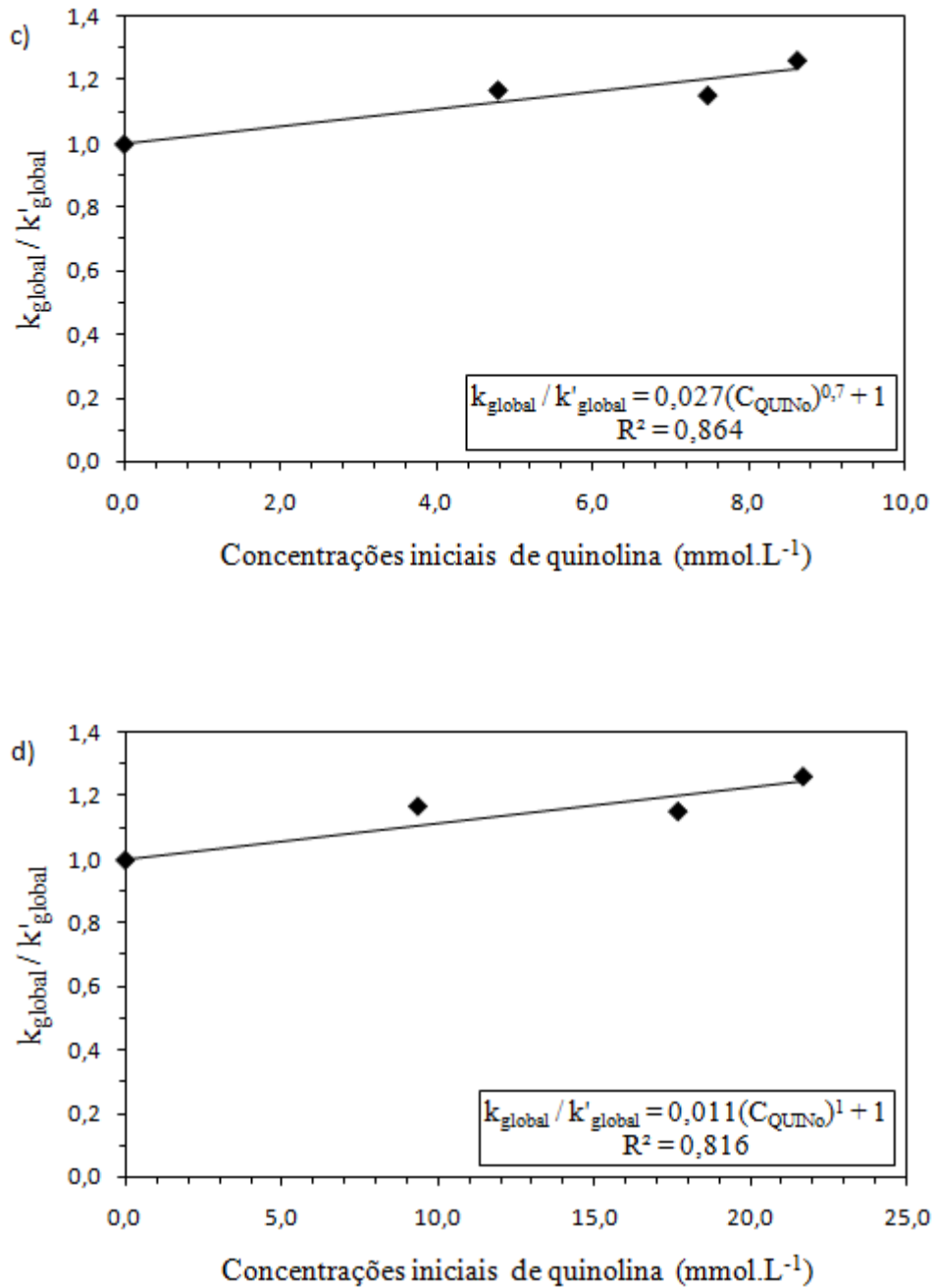


Figura 23. $k_{\text{global}}/k'_{\text{global}}$ versus concentração inicial de quinolina para diferentes expoentes ajustáveis: a) $n = 0,25$, b) $n = 0,5$, c) $n = 0,7$ e d) $n = 1$, para as reações conduzidas a 300 °C e 71 bar.

Pode se observar que o melhor ajuste depende da temperatura de reação. Para os experimentos realizados a 260 °C e 31 bar, o melhor ajuste foi obtido para $n = 0,7$. Entretanto, para os experimentos realizados a 300 °C e 71 bar, o melhor ajuste foi obtido para $n = 0,5$. A partir das equações do ajuste linear dos pontos experimentais foi possível calcular o valor da constante de adsorção K_N (Tabela 13).

Tabela 12. Constantes de adsorção obtidas para a quinolina.

T (°C)	n	K_N (L.mol ⁻¹)
260	0,7	35,69
300	0,5	2,30

Observa-se que a adsorção da quinolina nos sítios do catalisador diminui com o aumento da temperatura. A partir dos dados da Tabela 12, esta comparação não pode ser feita de modo direto, uma vez que tratam-se de expoentes diferentes. No entanto, ao comparar constantes de adsorção com o mesmo n, mesmo que o ajuste não tenha sido o melhor, como por exemplo, para $n = 7$, veremos que $K_N (260 \text{ °C}) = 35,69 \text{ L.mol}^{-1}$ e $K_N (300 \text{ °C}) = 5,74 \text{ L.mol}^{-1}$. Assim, o aumento da temperatura favorece a dessorção da quinolina.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 12 e da expressão de Arrhenius, foi possível calcular o calor de adsorção da quinolina: $-174,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valor próximo do reportado na literatura para a HDN deste composto, $-171,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (COCCHETTO e SATTERFIELD, 1981, *apud* GIRGIS e GATES, 1991; COCCHETTO e SATTERFIELD, 1976).

Além disso, observa-se que os expoentes obtidos são números fracionários. LAREDO *et al.* (2001) constataram em seus estudos que o expoente igual a 1 para a concentração do composto nitrogenado em um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood não é adequado para representar os dados experimentais.

Através dos parâmetros mostrados na Tabela 12 e da equação 30, foram calculados os valores de k'_{global} . A comparação destes valores com os dados experimentais é feita na Tabela 13. Observa-se uma boa correlação. Assim, o modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood (equação 29), utilizado para representar o fenômeno de inibição na reação de HDS, é adequado. Além disso, foram obtidos bons resultados de ajuste para esta equação cinética utilizando-se a concentração inicial de quinolina, indicando que o efeito inibitório é aproximadamente constante ao longo do experimento e que a cobertura dos sítios ativos do catalisador se dá nos momentos iniciais da reação. Tal comportamento pode ser visto na Figura 26, no Anexo, que apresenta a distribuição de produtos da HDN da quinolina, ao longo da reação de HDS do DBT.

Tabela 13. Constantes de velocidade experimentais *versus* calculadas para a HDS do DBT na presença de quinolina.

T (°C)	P (bar)	C _{QUINo} (mmol.L ⁻¹)	k' _{global} observado (h ⁻¹)	k' _{global} calculado (h ⁻¹)
260	31	1,1	35,45	25,74
		8,2	18,73	19,96
		15,6	17,31	17,08
300	51	9,4	31,94	34,96
		17,7	32,39	33,75
		21,7	29,58	33,26

7. CONCLUSÕES

A cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno foi estudada sobre catalisador comercial de NiMo suportado em alumina. Foram avaliados dois tipos de modelos cinéticos: lei de potências e Langmuir-Hinshelwood para as reações global e individuais (rotas DDS e HID). Assim, foi possível ampliar a base experimental de POLCK (2010) não só com relação a modelos cinéticos, mas também com relação às concentrações do reagente sulfurado.

Nas reações de HDS, observou-se que o BF foi formado como produto majoritário, indicando que a rota que prevalece é a DDS. Isto também pôde ser verificado através da razão entre as velocidades específicas das rotas DDS e HID, a qual apresentou um valor maior do que 1. Entretanto, para conversões elevadas, o rendimento em BF diminuiu gradativamente e aumentou proporcionalmente o rendimento em CHB. Esse comportamento foi explicado pela hidrogenação de BF a CHB via reação em série.

O esquema reacional série-paralelo descrito pelos modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood se adequou bem aos dados experimentais. O bom ajuste do segundo modelo indicou que as rotas da HDS do DBT sobre catalisador NiMo ocorrem sobre dois tipos de sítios ativos, um para hidrogenação e outro para hidrogenólise, assim como ocorre para catalisadores CoMo.

O efeito de inibição da HDS do DBT por um composto nitrogenado representativo, a quinolina, também foi avaliado. A inibição provocou uma alteração na distribuição dos produtos da reação de HDS. A presença de quinolina afetou as duas rotas da HDS do DBT, entretanto, a inibição foi maior para a rota HID, indicando que a quinolina compete pelos mesmos sítios de hidrogenação envolvidos na formação do CHB. Constatou-se também que o efeito inibitório é aproximadamente constante ao longo do experimento e que a cobertura dos sítios ativos do catalisador se dá nos momentos iniciais da reação. Um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood foi utilizado para representar o efeito não linear de inibição da quinolina, apresentando boa capacidade preditiva.

Para trabalhos futuros, sugere-se fazer o mesmo estudo realizado neste trabalho, utilizando o 4,6-DMDBT como molécula representativa dos compostos sulfurados presentes no diesel. Esta molécula também é uma das mais refratárias à reação de HDS, devido ao impedimento estérico dos grupamentos metila ao redor do átomo de enxofre, impedindo sua adsorção no catalisador. Além disso, sugere-se estudar o efeito de inibição por outros compostos nitrogenados, como carbazol e indol, que são compostos não básicos, e por H₂S.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, A.; ESCOBAR, J.; TOLEDO, J.A.; PÉREZ, V.; CORTÉS, M.A.; PÉREZ, M.; RIVERA, E. HDS of straight-run gas oil at various nitrogen contents. Comparison between different reaction systems. **Fuel**, v. 86, p. 1240-1246, 2007.

ANGELICI, R. J. An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis. **Polyhedron**, v. 16, no. 18, p. 3073-3088, 1997.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2010. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2010.pdf. Acesso em: 08/08/2011.

BALDOVINO-MEDRANO, V. G.; GIRALDO, S. A.; CENTENO, A. Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 301, p. 127–133, 2009.

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/Al₂O₃. **Catalysis Letters**, v. 123, p. 181-185, 2008.

BREYSSE, M.; DJEGA-MARIADASSOU, G.; PESSAYRE, S.; GEANTET, C.; VRINAT, M.; PÉROT, G.; LEMAIRE, M. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. **Catalysis Today**, v. 84, p. 129–138, 2003^a.

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

BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co–Mo/Al₂O₃: the reaction kinetics. **AIChE Journal**, v. 27, p. 663–673, 1981.

CÁRDENAS-GUERRA, J. C.; LÓPEZ-ARENAS, T.; LOBO-OEHMICHEN, R.; PÉREZ-CISNEROS, E. S. A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel:

Multiplicity and operation aspects. **Computers and Chemical Engineering**, v. 34, p. 196–209, 2010.

CHEN, T.; WANG, C.; WANG, I.; TSAI, T. Promoter effect of vanadia on Co/Mo/Al₂O₃ catalyst for deep hydrodesulfurization via the hydrogenation reaction pathway. **Journal of Catalysis**, v. 272, p. 28–36, 2010.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. A fase P7 do PROCONVE e o impacto no setor de transporte, 2011. Disponível em: <http://www.cntdespoluir.org.br/Downloads/A%20Fase%20P7%20do%20Proconve%20e%20o%20impacto%20no%20Setor%20de%20Transporte.pdf>. Acesso em: 08/08/2011.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. Estudo técnico: A Qualidade do Diesel no Brasil - Programa Ambiental do Transporte: Despoluir, 2008. Disponível em: http://www.cntdespoluir.org.br/Downloads/A%20qualidade%20do%20Diesel%20no%20Brasil_TAC_Res403CONAMA.pdf. Acesso em: 20/02/2011.

DENG, Z.; WANG, T.; WANG, Z. Hydrodesulfurization of diesel in a slurry reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 480- 486, 2010.

DÍAZ DE LEÓN, J.N.; PICQUART, M.; VILLARROEL, M.; VRINAT, M.; GILLAMBIAS, F.J.; MURRIETA, F.; DE LOS REYES, J.A. Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS₂/γ-Al₂O₃ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 323, p. 1–6, 2010.

EDVINSSON, R.; IRANDOUST, S. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene in a monolithic catalyst reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 391-395, 1993.

EGOROVA, M.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃, and Mo/γ-Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 417–427, 2004.

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

FARAG, H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, 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, p. 147–157, 2000.

FROMENT, G. F. Modeling in the development of hydrotreatment processes. **Catalysis Today**, v. 98, p. 43–54, 2004.

FROMENT, G. F.; DEPAUW, G. A.; VANRYSELBERGHE, V. Kinetic Modeling and Reactor Simulation in Hydrodesulfurization of Oil Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 2975-2988, 1994.

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.

KABE, T.; AOYAMA, Y.; WANG, D.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; HOSOYA, M.; ZHANG, Q. Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, p. 237–247, 2001.

KAGAMI, N.; VOGELAAR, B. M.; DICK VAN LANGEVELD, A.; MOULIJN, J. A. Reaction pathways on NiMo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel. **Applied Catalysis A: General**, v. 293, p. 11-23, 2005.

KALLINIKOS, L. E.; JESS, A.; PAPAYANNAKOS, N. P. Kinetic study and H₂S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil. **Journal of Catalysis**, v. 269, p. 169–178, 2010.

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

KIM, H.; LEE, J. J.; KOH, J. H.; MOON, S. H. Effect of fluorine addition on the poisoning of NiMo/Al₂O₃ catalysts by nitrogen compounds during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 50, p. 17–24, 2004.

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.

KOZAI, S.; KABASHIMA, H.; HATTORI, H. Participation of acidic sites on catalyst in hydrodenitrogenation of quinoline. **Fuel**, v. 79, p. 305–310, 2000.

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.

LIU, K.; NG, F. T.T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using *in situ* hydrogen and a dispersed Mo catalyst. **Catalysis Today**, v. 149, p. 28-34, 2010.

MACAUD, M.; MILENKOVIC, A.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; VRINAT, M. Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes: Evidence of Highly Unreactive Aromatic Sulfur Compounds. **Journal of Catalysis**, v. 193, p. 255–263, 2000.

MARTINS, O. A. R. D. S.; SOUZA, G. F. M. Motores Diesel Eletrônicos: Contribuição Ambiental e Confiabilidade. Disponível em: http://www.automotiva-poliusp.org.br/mest/banc/pdf/martins_otavio.pdf. Acesso em: 08/08/2011.

NIQUILLE-RÖTHLISBERGER, A.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 242, p. 207–216, 2006.

NORONHA, F. B.; PINTO, J. C.; MONTEIRO, J. L.; LOBÃO, M. W.; SANTOS, T. J. **ESTIMA: um pacote computacional para estimação de parâmetros e projeto de experimentos**. Relatório Interno, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1993.

POLCK, D. G. **Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno**. Dissertação de Mestrado, EQ-UFRJ, Rio de Janeiro, p. 139, 2010.

POLCK, D. G.; TANNURI-BRANDÃO, I.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M. A. P. Estudo cinético da reação de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno com catalisador NiMoP/ γ -Al₂O₃. In: XXII Congresso Ibero-Americano de Catálise, Chile, v. 1, p. 1-6, 2010.

POLCK, D. G.; COSTA, R. S.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M. A. P. Hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno com catalisador NiMoP/alumina. In: 15o Congresso Brasileiro de Catálise / 5o Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios, v. 1, p. 1-6, 2009.

SAIH, Y.; NAGATA, M.; FUNAMOTO, T.; MASUYAMA, Y.; SEGAWA, K. Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 11–22, 2005.

SATTERFIELD, C. N.; YANG, S. H. Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline in a Trickle-Bed Reactor. Comparison with Vapor Phase Reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, p. 11-19, 1984.

SCHWAAB, M.; BISCAIA JR., E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 1542-1552, 2008.

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

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

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

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

SONG, T.; ZHANG, Z.G; CHEN, J.; RING, Z.; YANG, H.; ZHENG, Y. Effect of Aromatics on Deep Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ Catalyst. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2344-2349, 2006.

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, p. 1-68, 2010.

SUNDARAMURTHY, V.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. HDN and HDS of different gas oils derived from Athabasca bitumen over phosphorus-doped NiMo/ γ -Al₂O₃ carbides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68 , p. 38-48, 2006.

SZWARCFITER, L. **Opções para o aprimoramento do controle de emissões de poluentes atmosféricos por veículos leves no Brasil: uma avaliação do potencial de programas de inspeção e manutenção e de renovação acelerada da frota.** Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, p. 261, 2004.

VANRYSELBERGHE, V.; FROMENT, G. F. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ - Catalyst: Reaction Network and Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 3311-3318, 1996.

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

WANG, H.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/ γ -Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 258, p. 153–164, 2008.

YANG, H.; CHEN, J.; FAIRBRIDGE, C.; BRIKER, Y.; ZHU, Y. J.; RING, Z. Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1415–1429, 2004.

9. ANEXO

As Figuras 24 e 25 apresentam cromatogramas típicos do produto de reação da HDS do DBT, na ausência e na presença de quinolina, respectivamente. A Figura 26 apresenta a distribuição de produtos da HDN da quinolina, ao longo da reação de HDS do DBT.

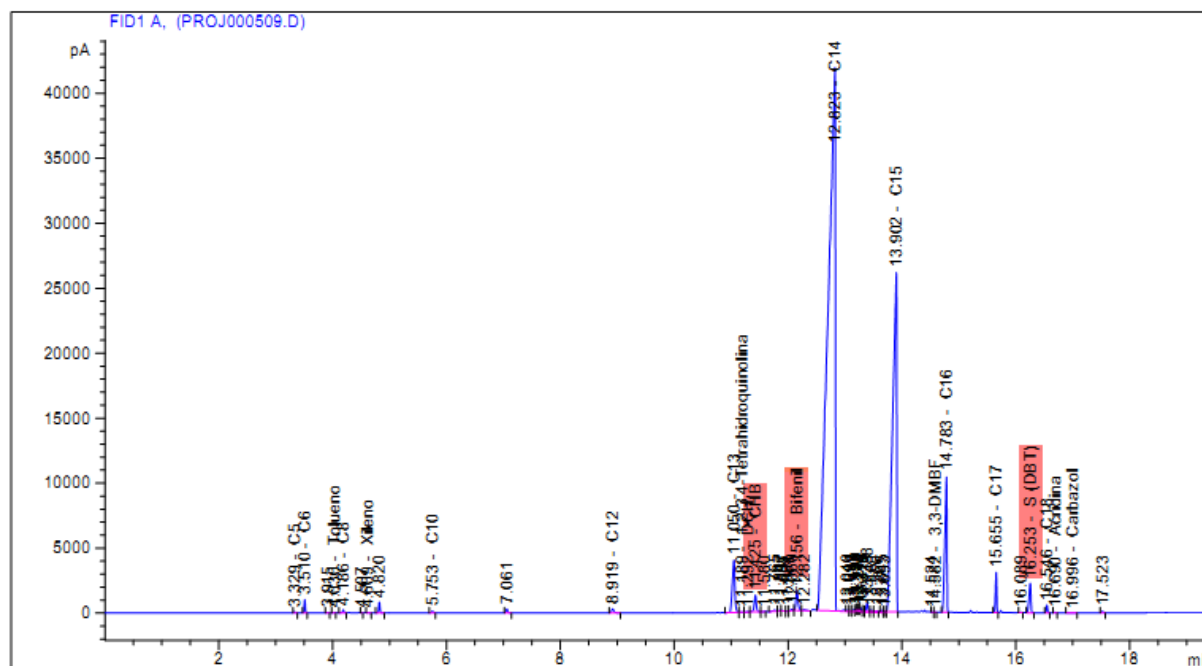


Figura 24. Cromatograma típico obtido para HDS de DBT.

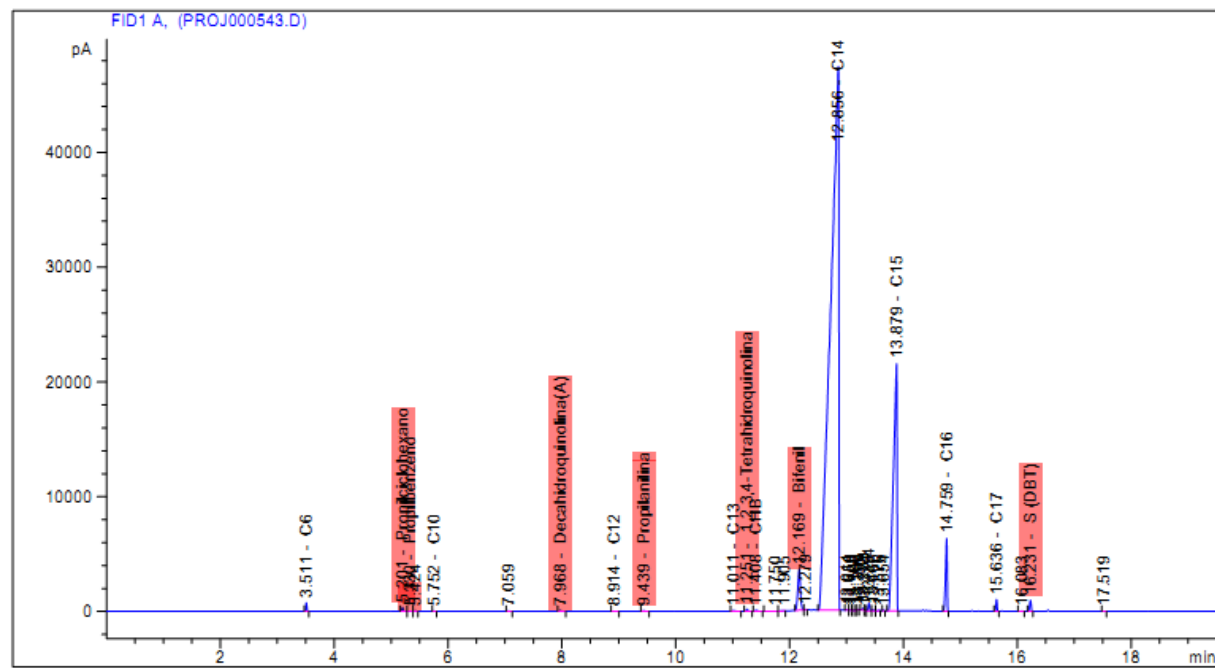


Figura 25. Cromatograma típico obtido para a HDS de DBT na presença de quinolina.

