



Estudo de reações de hidrotratamento de
destilados médios de petróleo utilizando
 $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$

William de Rezende Locatel

Projeto Final de Curso

Orientador

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

Fevereiro de 2018

**ESTUDO DE REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO DE
DESTILADOS MÉDIOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO
NiMoP/Al₂O₃**

William de Rezende Locatel

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico

Aprovado por:

Prof^a Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Daniel Machado Thomaz, M. Sc.

João Paulo da Silva Queiroz Menezes

Orientado por:

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

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2018

CIP - Catalogação na Publicação

L811e Locatel, William de Rezende
Estudo de reações de hidrotreatamento de
destilados médios de petróleo utilizando NiMoP/Al2O3
/ William de Rezende Locatel. -- Rio de Janeiro,
2018.
68 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2018.

1. Hidrodessulfurização . 2. Dibenzotiofeno . 3.
Competição . 4. Quinolina . I. da Silva, Mônica
Antunes Pereira, orient. II. Título.

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Jair e Maria Lúcia, à minha família e à Tatiana,
minha companheira.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter colocado as pessoas certas no meu caminho, que me ajudaram a chegar onde estou e a ser quem eu sou.

Agradeço aos meus pais Jair e Maria Lúcia, por todo o apoio e incentivo que me foi dado, sem vocês nada disso seria possível. Suas histórias de vida muito me inspiraram e motivaram, me ensinando que com simplicidade e dedicação longe se vai.

Agradeço também à minha família, por compreender minha ausência em todos os momentos em que precisei me dedicar aos estudos.

À Tatiana, minha namorada, companheira, amiga e confidente, não poderia deixar de agradecer. Esteve comigo desde o início da faculdade, sempre me apoiando, me dando força e me fazendo rir nos momentos difíceis.

Aos amigos que embarcaram nesse projeto comigo, Bruno Magalhães e Idia Nascimento, por estarem sempre presentes, seja para dar boas risadas ou para solucionar problemas. Sem vocês não chegaria até aqui.

Agradeço aos amigos do laboratório, Anna Danielli, Flávia Braggio, Matheus Mello, Raquel Massad, Roberta Costa, sempre dispostos a ajudar, conversar, rir, não poderia estar em equipe melhor. Agradeço especialmente à Flávia e Matheus, que mesmo de longe, sempre tiveram paciência para responder as mensagens e tirar minhas dúvidas.

Agradeço à minha orientadora, Mônica Antunes, que sempre acreditou no meu potencial, até mesmo quando eu não acreditava. Sempre presente, dedicada, atenciosa, fez o possível para ajudar no desenvolvimento do projeto. Agradeço também à Jose Luiz Zotin, pelas pontuais e valiosas contribuições.

Ao CENPES - PETROBRAS pelo fornecimento de gama alumina extrudada, de carga reacional de n-parafinas e pelas análises de fluorescência de raios X, redução à temperatura programada, adsorção física de N₂ e difração de raios X. À Rosana, do LabTer/EQ/UFRJ, pela realização das análises térmicas e à Professora Verônica Calado, que permitiu a realização das mesmas.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico

ESTUDO DE REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO DE DESTILADOS MÉDIOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO NiMoP/Al₂O₃

William de Rezende Locatel
Fevereiro, 2018

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

Devido à preocupação com os impactos ambientais causados pela emissão de poluentes, as especificações dos combustíveis têm se tornado progressivamente mais rigorosas, principalmente com relação ao teor de enxofre no óleo diesel. Assim, o processo de hidrodessulfurização (HDS) profunda passou a ter um papel cada vez mais significativo na obtenção de combustíveis limpos. No caso do petróleo brasileiro, que possui um teor de compostos nitrogenados elevado, é ainda mais difícil atingir essas especificações devido ao significativo efeito de inibição destes compostos. Portanto, para atingir as especificações empregando condições menos severas, faz-se necessário conhecer os efeitos das variáveis de processo e da presença de contaminantes nitrogenados na reação de remoção de enxofre. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos das variáveis de processo (temperatura, pressão de hidrogênio e velocidade espacial) bem como da competição da quinolina na HDS do dibenzotiofeno (DBT) empregando como catalisador NiMoP/ γ -Al₂O₃. O catalisador foi sintetizado através da técnica de impregnação ao ponto úmido de modo a obter Mo (13% m/m), Ni (3,5% m/m) e P (1,7% m/m). Para a caracterização foram empregadas técnicas de fluorescência de raios X, redução à temperatura programada, adsorção de N₂ e difração de raios X e análise termogravimétrica. Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo e a carga líquida utilizada possuía DBT com teor de 3500 mg/kg de S em uma mistura de hidrocarbonetos de C13 a C18. Para avaliar o efeito de compostos nitrogenados, adicionou-se quinolina com teor de 50, 100, 200 e 300 mg/kg de N. Utilizando os critérios de Mears e Weisz-Prater verificou-se a ausência de limitações difusionais. A pressão de H₂ exerce baixa influência na conversão do DBT e na distribuição de produtos, porém o aumento da pressão favoreceu levemente a rota de hidrogenação prévia (HID). A redução da velocidade espacial favorece a formação de produtos hidrogenados (cicloexilbenzeno). Apesar de a temperatura exercer grande influência na conversão e rendimento de produtos, a distribuição de produtos não se modifica. Para elevadas conversões o bifenil (BF) é convertido em cicloexilbenzeno (CHB) mais facilmente, o que sugere um efeito de competição entre o DBT e o BF pela adsorção nos sítios catalíticos. O modelo cinético de lei de potências de 1ª ordem em relação ao DBT se ajustou bem aos dados. A energia de ativação aparente global para a HDS do DBT foi de 86 kJ/mol. Para as reações na presença de quinolina obteve-se um bom ajuste utilizando um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood com o expoente referente ao termo de inibição igual a 0,25. A constante de adsorção aparente da quinolina (K_N) estimada foi 0,2 L/mol. A competição da quinolina ocorre preferencialmente pelos sítios responsáveis pela rota HID.

Palavras chave: hidrodessulfurização; dibenzotiofeno; competição; quinolina

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineering

STUDY OF HYDROTREATING REACTIONS OF PETROLEUM MEDIUM DESTILATES USING NiMoP/Al₂O₃

William de Rezende Locatel
Fevereiro, 2018

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

Due the concern about environmental impacts caused by pollutant emission, fuels specifications have become progressively more stringent, specially about the sulfur limits present on diesel. Thus, deep desulfurization (HDS) has an increasingly significant role in obtaining clean fuels. In the case of Brazilian petroleum, which has a high concentration of nitrogenated compounds, is harder to reach the required sulfur's level due the significant inhibition effect of these compounds. Therefore, in order to achieve fuels' specification employing less severe conditions it is necessary the comprehension of process variables influence and the effects of the presence of nitrogen-containing compounds on sulfur removal. Thus, the aim of this work was to evaluate the effects of process variables (temperature, H₂ pressure and WHSV) as well as the competition effect of quinoline on HDS of dibenzothiophene (DBT) employing NiMoP/ γ -Al₂O₃. The catalyst was obtained using incipient wetness impregnation method aiming Mo, Ni and P concentrations of 13 wt%, 3.5 wt% and 1.7 wt%, respectively. For characterization was used X-ray fluorescence, temperature programmed reduction, N₂ adsorption, X-ray diffraction and thermalgravimetric analysis. The catalytic tests were carried in a trickle-bed reactor. The liquid reactant feed had DBT with a S concentration equal to 3500 mg S/kg, using C13 to C18 hydrocarbons as solvent. To evaluate the effect of nitrogenated compounds, quinoline was added with a N concentration about 50, 100, 200 and 300 mg N/kg. Using Mears's and Weisz-Prater criterions was possible to exclude the possibility of diffusional limitations. Hydrogen pressure exhibited low influence on DBT conversion and products distribution, however, the pre-hydrogenation (HYD) route was slightly favored with H₂ pressure's increase. A decrease on space velocity favored the formation of hydrogenated products, as cyclohexylbenzene (CHB). Despite the great influence that temperature exhibits on DBT's conversion and products yields, products distribution was not affected. At high conversion, biphenyl (BF) is easier converted on cyclohexylbenzene (CHB), suggesting a competition effect between DBT and BF for adsorption on catalytic sites. The power law kinetic model of 1st order related to DBT fitted experimental points. The apparent overall activation energy for HDS of DBT was 86 kJ/mol. For the reaction in the presence of quinoline a good adjustment was obtained using a Langmuir-Hinshelwood kinetic model with an exponent related to the inhibition term equal to 0.25. The apparent adsorption constant estimated was 0.2 L/mol. The competition effect of quinoline occurs preferably to the sites related with HYD route.

Key-word: hydrodesulfurization; dibenzothiophene; competition; quinoline

Sumário

I.	Introdução.....	11
II.	Objetivos.....	13
II.1.	Objetivos gerais	13
II.2.	Objetivos específicos	13
III.	Revisão Bibliográfica	14
III.1.	Matriz energética brasileira.....	14
III.2.	Reações de hidrodesulfurização	15
III.3.	Catalisadores para hidrotratamento.....	18
III.3.1.	Estrutura de sítios ativos.....	19
III.3.2.	Efeito da adição de fósforo.....	23
III.4.	Efeito de inibição por compostos nitrogenados	24
IV.	Materiais e Métodos	27
IV.1.	Preparo dos catalisadores	27
IV.2.	Caracterização do catalisador.....	28
IV.2.1.	Fluorescência de raios X.....	28
IV.2.2.	Redução à temperatura programada	28
IV.2.3.	Adsorção física de N ₂	28
IV.2.4.	Difração de raios X.....	28
IV.2.5.	Análise termogravimétrica	29
IV.3.	Testes catalíticos	29
IV.3.1.	Unidade operacional	29
IV.3.2.	Montagem do reator.....	30
IV.3.3.	Teste de pressão.....	31
IV.3.4.	Secagem.....	31
IV.3.5.	Sulfetação	31
IV.3.6.	Avaliação catalítica.....	32
V.	Resultados e Discussão.....	36
V.1.	Caracterização do catalisador	36
V.1.1.	Fluorescência de raios X	36
V.1.2.	Redução à temperatura programada.....	36
V.1.3.	Adsorção física de N ₂	38
V.1.4.	Difração de raios X	39
V.1.5.	Análise termogravimétrica	40
V.2.	Avaliação de limitação difusional.....	41

V.3. Testes catalíticos	42
V.3.1. Efeito das variáveis	44
V.3.1.1. Temperatura.....	44
V.3.1.2. Velocidade espacial (WHSV).....	45
V.3.1.3. Pressão de H ₂	46
V.3.2. Cinética de HDS.....	46
V.3.3. Efeito de inibição por nitrogenados	49
VI. Conclusões.....	52
VII. Sugestões para trabalhos futuros	53
Referências Bibliográficas.....	54
Apêndice A - Avaliação de limitação difusional.....	62
A.1 - Critério de Mears para avaliação extrapartícula:.....	62
A.2 - Critério de Weisz-Prater para avaliação intrapartícula:	67
Apêndice B – Cálculo do Erro Experimental	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1 - Oferta interna de energia.....	14
Figura III.2 - Esquema reacional para o DBT.	17
Figura III.3 - Estrutura da fase MoS ₂	20
Figura III.4 - Possíveis localizações para o átomo de Co.....	20
Figura III.5 - Estruturas para a fase MoS ₂ e para a fase Co-Mo-S	21
Figura III.6 - Estruturas do (a) Tipo A e (b) Tipo B para Ni-Mo-S.	22
Figura III.7 - Sítios brim e vacância em cristais de Co-Mo-S.....	23
Figura IV.1 - Fluxograma da unidade da PID Eng&Tech.....	29
Figura IV.2 - Cromatógrafo, unidade, bomba e sistema supervisorio.....	30
Figura IV.3 - Preenchimento do reator.	31
Figura IV.4 - Rampa de temperatura para sulfetação.	32
Figura V.1 - Perfil de redução do catalisador.....	37
Figura V.2 - Isoterma de adsorção do catalisador NiMoP calcinado.	39
Figura V.3 - Difractogramas do catalisador e suporte calcinado.	39
Figura V.4 – Análise termogravimétrica para o catalisador (a) antes e (b) após a calcinação.	40
Figura V.5 - Efeito da temperatura na conversão de DBT e no rendimento de produtos.	44
Figura V.6 - Efeito da WHSV na conversão de DBT e no rendimento de produtos.....	45
Figura V.7 - Efeito da pressão de H ₂ na conversão de DBT e no rendimento de produtos.	46
Figura V.8 - Avaliação da ordem global da reação de HDS de dibenzotiofeno.....	47
Figura V.9 - Linearização da equação de Arrhenius.	47
Figura V.10 - Seletividade de produtos em função da conversão de DBT	48
Figura V.11 - Determinação do fator expoente para termo de inibição (δ).....	49
Figura V.12 - Fator de inibição (φ) em função do teor de nitrogênio.	50
Figura V.13 – Conversão de DBT e rendimento em função do teor de N na carga.....	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 - Consumo de energia por fonte referente ao setor de transportes	14
Tabela III.2 - Variação do teor máximo de enxofre permitido.....	15
Tabela V.1 - Composição mássica	36
Tabela V.2 - Quantidade de H ₂ consumida teórica	38
Tabela V.3 - Quantidade de H ₂ consumida real e grau de redução	38
Tabela V.4 - Propriedades texturais	38
Tabela V.5 - Perdas de massa para os catalisadores.....	41
Tabela V.6 - Parâmetros para o cálculo do critério de Mears	41
Tabela V.7 - Parâmetros para o cálculo do critério de Weisz-Prater	42
Tabela V.8 - Testes catalíticos de HDS	43
Tabela V.9 - Testes catalíticos de HDS de dibenzotiofeno na presença de quinolina ...	44
Tabela V.10 - Valores de energia de ativação encontrados na literatura	48

I. Introdução

Devido ao aumento da preocupação com os impactos ambientais causados pela emissão de poluentes, as especificações dos combustíveis têm se tornado progressivamente mais rigorosas. Como exemplo pode-se citar a diminuição do teor máximo de enxofre permitido no óleo diesel (10 mg/kg a partir de 2013, resolução ANP nº 50 de 23/12/2013). Assim, o processo de hidrodessulfurização (HDS) profunda passa a ter um papel cada vez mais significativo na obtenção dos combustíveis.

Para o estudo das reações de HDS, em geral, emprega-se uma molécula modelo representativa dos compostos sulfurados presentes na carga. Como exemplo, pode-se citar o dibenzotiofeno (DBT) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Estes compostos são, geralmente, empregados como moléculas modelos devido às suas características refratárias durante a HDS, ou seja, são de difícil conversão (Morales-Ortuño et al. 2016)

Os processos de hidrodessulfurização geralmente utilizam catalisadores à base de óxidos metálicos suportados em alumina. As reações são irreversíveis e exotérmicas e empregam condições de elevadas temperatura (340 – 425 °C) e pressão de H₂ (55- 170 atm) (Girgis e Gates, 1991). Além disso, para a remoção do enxofre, utiliza-se grande quantidade de H₂. Portanto, para atingir os teores exigidos por lei, é necessário usar condições operacionais mais drásticas, resultando em uma elevação dos custos operacionais.

Visando reduzir o impacto nos custos operacionais, modificações nos catalisadores têm sido propostas para melhorar seu desempenho. Isto permite que processos e unidades já existentes sejam adequadas para se alcançar os resultados exigidos, eliminando a necessidade de construção de novas unidades. Uma das modificações empregadas é a adição de promotores, comumente óxidos de níquel ou cobalto em associação com fósforo, boro ou flúor (Pawelec et al., 2008).

Outro fator que influencia no processo de remoção de enxofre é a presença de compostos nitrogenados na carga, que podem atuar como inibidores da reação de HDS (Laredo et al., 2013) Isto é ainda mais significativo para o caso do petróleo brasileiro, que possui um teor de compostos nitrogenados elevado. Dessa maneira, a presença destes compostos torna ainda mais difícil a remoção de enxofre até os teores estipulados por lei de 10 mg de S/kg. Portanto, além da influência das variáveis de processo, é extremamente

importante compreender o efeito da presença de contaminantes nitrogenados na reação de remoção de enxofre.

A contribuição deste trabalho foi a utilização de catalisadores com dois promotores (Ni e P) para o estudo de a avaliação de diferentes fenômenos (como efeito das variáveis de processo, efeito da presença de quinolina) em um mesmo conjunto de dados. Em geral, na literatura estes aspectos são analisados separadamente.

II. Objetivos

II.1. Objetivos gerais

Avaliar os efeitos das variáveis de processo (temperatura, pressão de hidrogênio e velocidade espacial) na hidrodessulfurização em reator de leito fixo, empregando como catalisador NiMoP/ γ -Al₂O₃ e dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo. Além disso, investigar o efeito inibitório da quinolina no processo de remoção de enxofre.

II.2. Objetivos específicos

- Preparar catalisador composto por molibdênio, níquel e fósforo suportado em γ -Al₂O₃;
- Caracterizar os catalisadores utilizando as técnicas de:
 - Adsorção física de N₂;
 - Análise termogravimétrica (ATG);
 - Difração de raios X (DRX);
 - Fluorescência de raios X (FRX);
 - Redução à temperatura programada (TPR);
- Avaliar os efeitos de parâmetros como temperatura, pressão de H₂ e velocidade espacial (WHSV) na atividade catalítica da HDS de DBT utilizando uma carga composta por hidrocarbonetos de C13 a C18 contendo 3500 mg/kg de enxofre;
- Investigar os efeitos de inibição da presença de quinolina na hidrodessulfurização de DBT.

III. Revisão Bibliográfica

III.1. Matriz energética brasileira

De acordo com o Balanço Nacional Energético (Empresa de Pesquisa Energética, 2017), no ano de 2016 a principal fonte de energia disponível foi o petróleo e seus derivados, conforme ilustrado na Figura III.1.

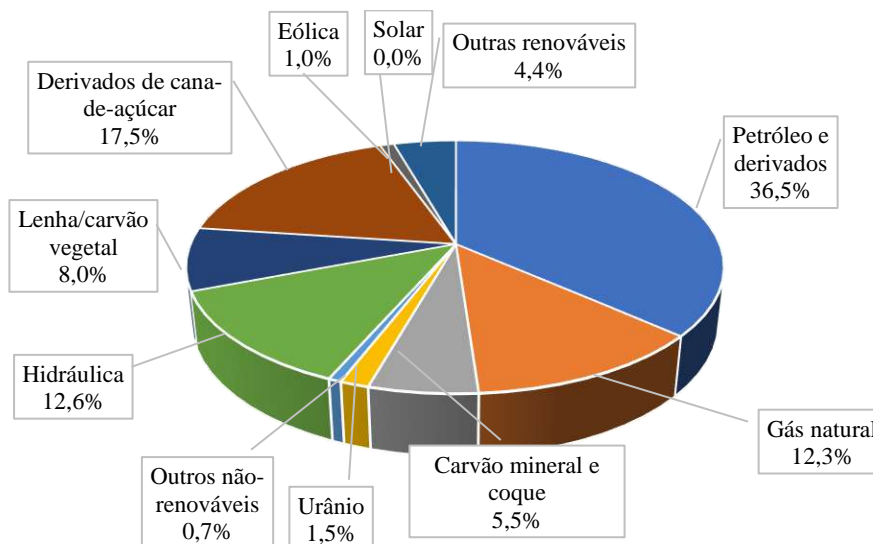


Figura III.1 - Oferta interna de energia. Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética (2017).

O setor de transportes é o principal consumidor de petróleo e seus derivados. No ano de 2016 foi responsável por aproximadamente 60% do consumo (Empresa de Pesquisa Energética, 2017).

A Tabela III.1 mostra a distribuição de consumo deste setor nos últimos 10 anos.

Tabela III.1 - Consumo de energia por fonte referente ao setor de transportes. Adaptado de Empresa de Pesquisa Energética (2017)

Fonte	Consumo (%)									
	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Óleo diesel	49,6	48,3	47,1	46,6	46,2	45,7	46,2	45,2	43,4	43,9
Biodiesel	0,6	1,2	1,7	2,3	2,4	2,4	2,4	2,4	3,2	3,3
Óleo combustível	1,6	1,7	1,6	1,4	1,3	1,2	1,2	1,3	0,9	0,6
Gasolina automotiva	24,6	23,1	23,3	25,1	28,2	30,9	29,3	29,8	27,7	29,3
Querosene	4,5	4,5	4,5	4,6	4,8	4,8	4,3	4,2	4,3	4
Álcool etílico	14,8	17,5	18,7	17,3	14,5	12,5	14,3	15,1	18,4	16,8
Outras	4,2	3,7	3,2	2,8	2,6	2,4	2,2	2,1	2,1	2,2

Pode-se observar que o óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido devido à alta dependência do sistema rodoviário para transporte de cargas e passageiros no Brasil.

Portanto, ainda que haja um grande incentivo para o desenvolvimento de combustíveis renováveis, o óleo diesel ainda será o principal combustível utilizado quando se considera um curto e médio prazo, justificando assim, a realização de estudos sobre este tema.

Como tentativa de reduzir os impactos ambientais causados pela utilização de combustíveis fósseis, as legislações acerca do teor de contaminantes têm se tornado cada vez mais restritivas. No caso do Brasil, em 1986 foi criado o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos (PROCONVE), a partir da resolução CONAMA nº18. Este programa tinha o objetivo de limitar as emissões de compostos poluentes por parte dos veículos terrestres e contribuir para o atendimento aos padrões de qualidade de ar definidos pelo PRONAR. Na Tabela III.2 está representado o avanço da restrição do teor máximo de contaminante permitido em diferentes países.

Tabela III.2 - Variação do teor máximo de enxofre permitido. Adaptado de Stanislaus et al. (2010)

		Teor de enxofre (mg/kg)					
País	Ano	2005	2006	2009	2010	2012	2013
Brasil		500	500	500	50	50	10
Chile		350	350	350	50	50	50
México		500	500	15	15	15	15
China		2000	500	500	500	50	50
Índia		350	350	350	50	50	50
Estados Unidos		500	15	10	10	10	10
União Europeia		350	50	15	15	15	15

Com a obrigatoriedade de se atingir teores cada vez mais baixos, é necessário que se utilize o processo de hidrodessulfurização profunda. Este processo opera com condições mais drásticas, ocasionando aumento nos custos de operação (Babich e Moulijn 2003)

III.2. Reações de hidrodessulfurização

As reações de remoção de enxofre, em geral, são exotérmicas e irreversíveis. São realizadas em condições industriais com elevadas temperaturas (340 – 425 °C) e pressão

de H₂ (55 – 170 atm) (Girgis e Gates, 1991). Para o estudo da hidrodessulfurização profunda pode-se utilizar cargas reais ou moléculas-modelo, dentre as quais pode-se citar, benzotiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (Morales-Ortuño et al. 2016).

Devido a sua grande importância para a indústria estas reações têm sido amplamente estudadas e possuem um esquema reacional bem definido. É bem estabelecido na literatura (Houalla et al., 1978; Froment, 2004; Pawelec et al., 2008; Vogelaar et al. 2009; Stanislaus et al., 2010) que a hidrodessulfurização do DBT ocorre por duas rotas em paralelo. A primeira rota é referente à remoção direta do enxofre (chamada de DDS), gerando como produto principal o bifenil (BF). A segunda rota ocorre com a hidrogenação prévia do anel aromático (chamada de HID), em que há a hidrogenação de um dos anéis aromáticos, gerando o tetraidrodibenzotiofeno, que logo em seguida é convertido em cicloexilbenzeno (CHB), conforme relatado por Stanislaus et al. (2010). Entretanto, os autores não mencionam a possibilidade de ocorrer reação de hidrogenação em série do CHB à dicitloexano (DCH).

Houalla et al. (1978) relataram a possibilidade da hidrogenação do segundo anel aromático do CHB, gerando (DCH). De acordo com os autores, ao utilizar o catalisador de CoMo/Al₂O₃ a rota DDS foi priorizada em detrimento da HID. Além disso, observou-se que a reação de formação do DCH é muito lenta comparada com as demais, o que explica a presença apenas de traços de DCH.

Apesar de Houalla e colaboradores terem proposto um modelo reacional bem completo, eles não avaliaram os efeitos de variáveis de processo como temperatura e pressão de H₂. Singhal et al. (1981) além de proporem diferentes rotas reacionais, avaliaram como se comporta a distribuição de produtos em função da temperatura. Os autores observaram que o aumento da temperatura favorecia a formação de CHB.

Tal resultado evidencia que além da formação direta a partir do DBT, há outra rota para a formação do CHB, que seria a hidrogenação do anel aromático do BF. Este resultado está de acordo com o relatado por Rollmann (1977), que observou uma pequena formação de CHB através da hidrogenação do bifenil, sendo esta reação favorecida em elevadas temperaturas e quando se utiliza catalisadores frescos. O esquema mais completo está representado na Figura III.2.

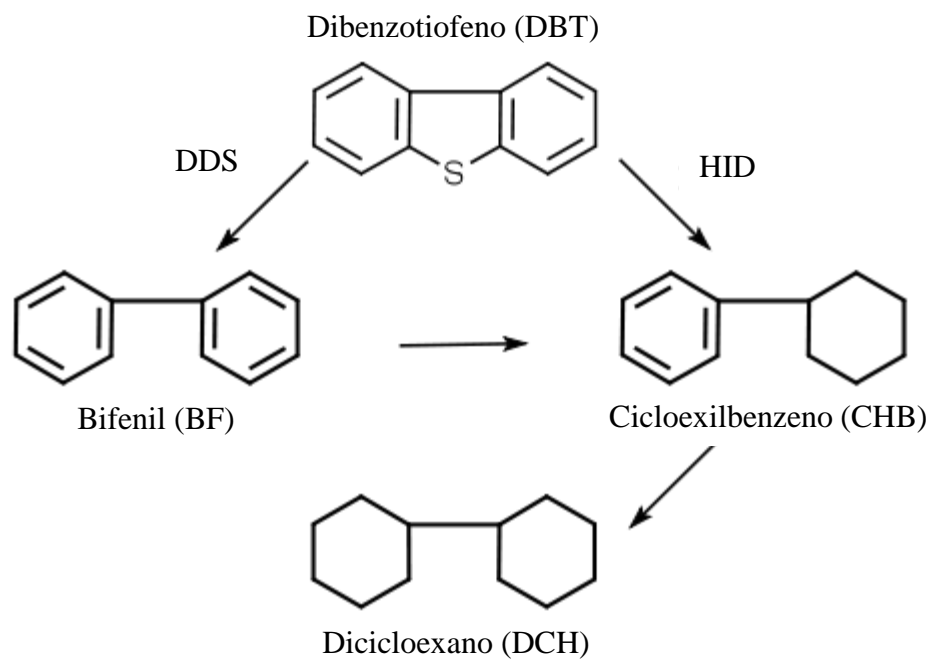


Figura III.2 - Esquema reacional para o DBT. Adaptado de Houalla et al. (1978).

Em relação ao efeito da temperatura da HDS de DBT, Nagai et al. (1986), utilizando um catalisador do tipo NiMo/Al₂O₃, observaram que os principais produtos eram o BF e o CHB. Além disso, os autores relataram que estes componentes estavam presentes em quantidade praticamente equimolares, porém a concentração do BF foi levemente superior. Ao se empregar temperaturas mais elevadas, os rendimentos aumentaram, porém, a proporção entre os produtos foi mantida

Wang et al. (2002) observaram maior atividade para a hidrodessulfurização em elevadas temperaturas. Ao empregar catalisador de NiMo suportado em MCM-41, os autores obtiveram conversões de DBT próximas a 100% a 300 °C. Foi relatado que para conversões próximas a 95 %, houve uma redução da seletividade a CHB e um aumento da seletividade de benzeno e cicloexano. Os autores atribuíram este comportamento à ocorrência de reações de hidrocraqueamento do CHB para temperaturas acima de 300 °C.

Liu et al. (2016) também constataram maior atividade do catalisador para temperaturas elevadas, tendo alcançado conversões de DBT próximas à 20 % para 240 °C ao utilizar NiMo/Al₂O₃. Os autores relataram que a principal rota foi a DDS, e o principal produto foi o BF. Entretanto, ao se empregar temperaturas mais elevadas, os autores observaram um favorecimento da rota HID para o catalisador com a composição de 3,9% (m/m) de Ni e 13,3% (m/m) de Mo, que é similar à utilizada neste trabalho.

Egorova e Prins (2004) estudaram catalisadores de NiMo/Al₂O₃ e constataram que o aumento da WHSV resulta em menor conversão do DBT, como esperado. Além disso, os autores observaram que a reação de hidrogenação do BF em CHB é favorecida para WHSV menores.

Ao estudar o efeito da velocidade espacial utilizando catalisadores de NiMo/Al₂O₃ Wang e Prins (2009) relataram que a rota DDS sofre pouca influência da WHSV. Por outro lado, a utilização de elevada WHSV promove a redução da seletividade de CHB. Tal comportamento se justifica pois, segundo os autores, não há tempo suficiente para que ocorra a reação de remoção de enxofre dos compostos intermediários da rota HID.

Broderick e Gates (1981) avaliaram o efeito da pressão de hidrogênio. Foi relatado que o aumento da pressão favorece a conversão do DBT. Em relação à distribuição de produtos, observou-se que para pressões mais elevadas houve um favorecimento da rota de hidrogenação, entretanto, esse efeito é pequeno. Conforme reportado por Stanislaus et al. (2010), a rota HID é mais suscetível à variações na pressão parcial de H₂. Além disso, esses autores relataram que o aumento na pressão de hidrogênio reduz a formação e depósito de coque, aumentando assim, o tempo de campanha do catalisador.

III.3. Catalisadores para hidrotratamento

Para processos de hidrotratamento, geralmente empregam-se catalisadores suportados de molibdênio ou tungstênio (10% a 30% m/m). O suporte mais comumente empregado é a γ -alumina. Outros materiais usados são a sílica-alumina e a alumina-zeólita, que são empregadas quando é interessante que o suporte apresente função ácida visando promover reações de craqueamento e isomerização (Brasil et al., 2012).

Com o objetivo de aumentar a atividade catalítica, ainda são adicionados óxidos de metais promotores, os mais comuns são níquel e cobalto (3% a 8% m/m). Estes óxidos são convertidos na fase ativa do catalisador durante a etapa de sulfetação, que ocorre usualmente no interior do reator de hidrotratamento (Brasil et al., 2012).

A escolha dos metais a serem utilizados depende da função que se deseja para o processo. Catalisadores que possuem Ni e Mo, ou Ni e W são mais indicados para reações de hidrodessulfurização (HDS). Já catalisadores com Co e Mo em sua composição são mais indicados para favorecer a hidrodessulfurização (Brasil et al., 2012).

Há ainda a possibilidade da adição de um segundo promotor, como por exemplo fósforo, flúor e bromo. Estes elementos proporcionam uma modificação na acidez do catalisador, redução da formação de coque, aumento da sulfetabilidade, entre outros (Mangnus et al., 1990a; Eijsbouts et al., 1991; Infantes-Molina et al., 2012).

III.3.1. Estrutura de sítios ativos

Devido à importância destas reações de remoção de enxofre para o processo de hidrotratamento, diversos estudos (Topsøe, 1980; Mangnus et al., 1990b; Raybaud et al., 2000; Wang e Prins 2009) têm sido realizados a fim de elucidar a estrutura dos sítios ativos destes catalisadores. Diversos modelos foram propostos, dentre os quais pode-se citar: (i) modelo de monocamada de Lipsch e Schuit (1969); (ii) modelo de átomos de promotor intercalados com os átomos do tungstênio de Voorhoeve e Stuver (1971); (iii) modelo de contato sinérgico de Gajardo et al. (1977); (iv) modelo de fase Co(Ni)-Mo-S de Topsøe et al. (1981).

Dentre os modelos, atualmente, o mais aceito é o de fase Co(Ni)-Mo-S. Conforme descrito por Topsøe et al. (1989), a estrutura do tipo Co(Ni)-Mo-S é formada por estruturas laminares de MoS₂ com átomos de Co (ou Ni) nas extremidades, de tal maneira que os átomos de Co (Ni) estejam aproximadamente no mesmo plano que o Mo. Segundo Helveg et al. (2000), o MoS₂ é formado pelo empilhamento de camadas de S-Mo-S, mantidas unidas por interação do tipo Van der Waals. Cada camada é composta por dois planos hexagonais de átomos de enxofre, intermediado por um plano hexagonal de átomos de molibdênio, de forma que o Mo esteja coordenado com os átomos de S na geometria de um prisma trigonal.

Na Figura III.3 está representado um modelo para esta estrutura utilizando esferas maiores e mais claras para identificar os átomos de S e as esferas menores e mais escuras para representar os átomos de Mo.

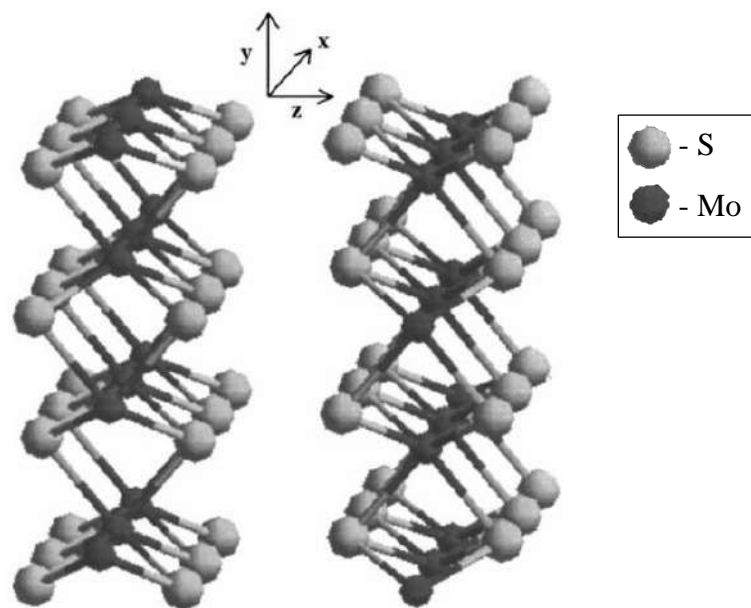


Figura III.3 - Estrutura da fase MoS₂. Fonte: Raybaud et al. (2000)

Em relação ao promotor, Topsøe et al. (1989) relatam que o Co pode estar presente em três situações distintas, conforme está representado na Figura III.4. A primeira é estar sob a forma de sulfeto, representado pelos cubos verdes. A segunda é o deslocamento do Co para o interior da rede da alumina, representado pelas esferas vermelhas no interior do suporte. Por fim, a terceira é estar situado nas extremidades das estruturas de MoS₂. Esta última configuração é a que de fato é cataliticamente ativa, sendo as demais consideradas inertes à reação.

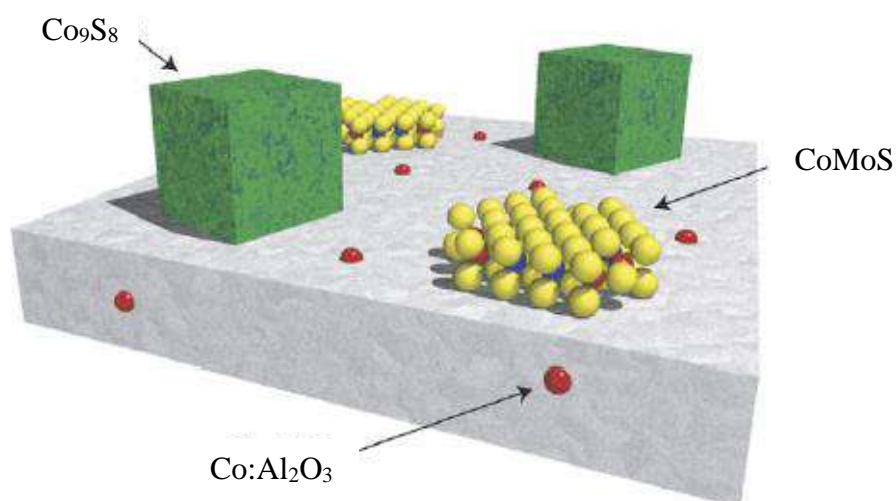


Figura III.4 - Possíveis localizações para o átomo de Co. Fonte: Lauritsen et al. (2007)

A presença de Co na estrutura da fase MoS₂ resulta em uma alteração da forma geométrica, passando de triangular para hexagonal (Lauritsen et al., 2001). Um esquema

para representar estas estruturas está apresentado na Figura III.5. Nesta ilustração, as esferas amarelas representam o enxofre, as azuis o molibdênio e as vermelhas o cobalto.

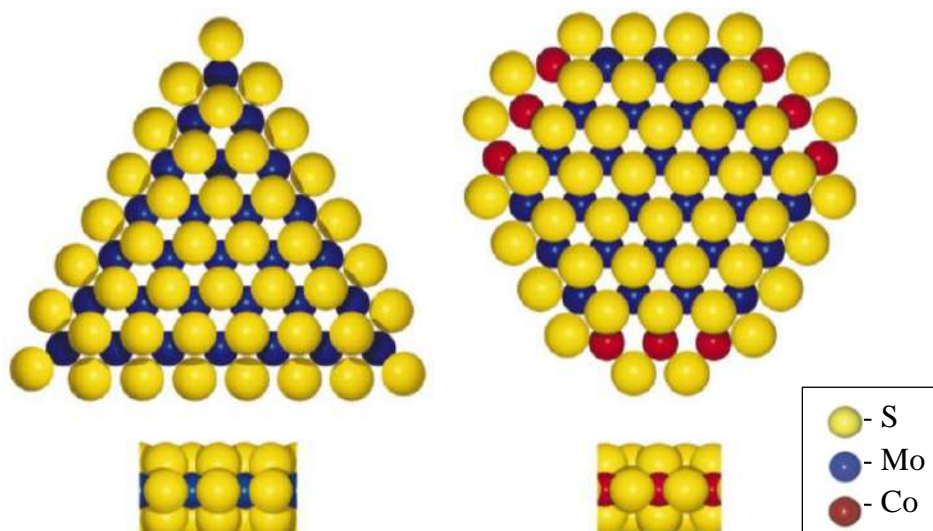


Figura III.5 - Estruturas para a fase MoS₂ e para a fase Co-Mo-S. Fonte: Lauritsen et al. (2001)

Wivel et al. (1984) relataram que o cobalto pode estar presente nos catalisadores sob diferentes coordenações, octaédrica e tetraédrica. A tetraédrica está presente predominantemente na região no interior da alumina e, conseqüentemente, não contribui significativamente para a atividade catalítica. O cobalto na sua forma octaédrica, por outro lado, está presente na estrutura MoS₂, majoritariamente próximo à superfície. Desta maneira, as espécies de cobalto com coordenação octaédrica estão mais acessíveis para sulfetação e, assim, contribuem diretamente para a formação de sítios ativos na fase Co-Mo-S.

Em relação à estrutura dos sítios, Topsøe et al. (1989) relataram a presença de dois tipos, denominados de Tipo I e Tipo II. Os sítios do Tipo I apresentam uma estrutura bidimensional e uma maior interação com o suporte. Além disso, a fase Co-Mo-S se liga ao suporte por meio de ligações Mo-O-Al localizadas nas bordas. Os sítios do Tipo II são obtidos a partir da quebra destas ligações e, portanto, apresentariam uma estrutura tridimensional com uma menor interação da fase Co-Mo-S com o suporte.

Segundo Van Haandel et al. (2017), a estrutura do Tipo I é menos ativa, pois possui forte interação com o suporte e, portanto, não é completamente sulfetada. Já os sítios do Tipo II apresentam maior grau de sulfetação devido à menor interação com o suporte e, conseqüentemente, apresentam maior atividade catalítica. Ainda de acordo com os autores, além da temperatura de sulfetação, o tipo de sítio preferencialmente formado

pode ser alterado com o auxílio de aditivos como agentes quelantes orgânicos, por exemplo.

Em relação aos catalisadores de Ni é relatado que as estruturas formadas se assemelham às do modelo proposto para o Co-Mo-S. Lauritsen et al. (2007) observaram que a morfologia do sítio é função do tamanho do cristalito. Os sítios Ni-Mo-S podem apresentar uma estrutura maior, no formato triangular semelhante à observada para o Co-Mo-S (Tipo A) e uma estrutura truncada, no formato dodecaédrico (Tipo B). Estes dois tipos de sítios podem apresentar propriedades químicas e catalíticas distintas. Na Figura III.6 estão representadas as estruturas de sítios dos Tipos A e B para a fase Ni-Mo-S. Nesta ilustração, as esferas amarelas representam o enxofre, as azuis o molibdênio enquanto as verdes simbolizam o níquel.

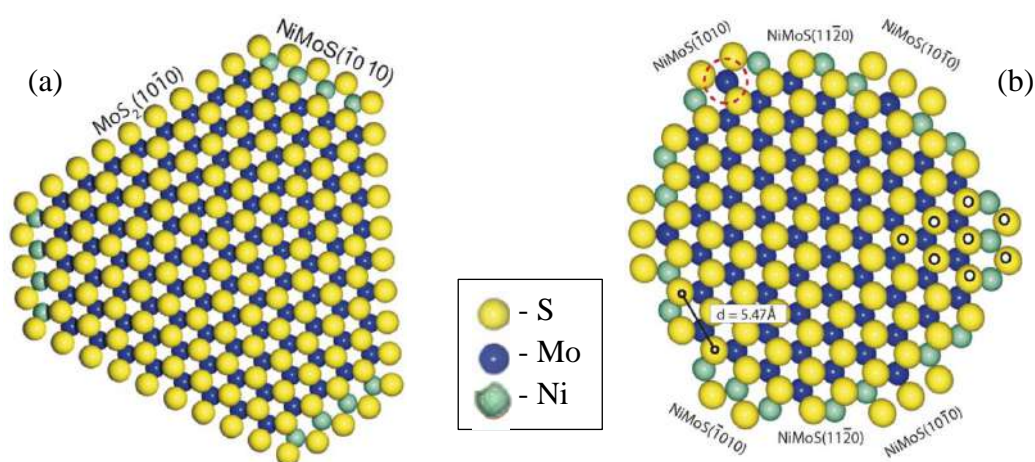


Figura III.6 - Estruturas do (a) Tipo A e (b) Tipo B para Ni-Mo-S. Fonte: Lauritsen et al. (2007)

Conforme relatado por Topsøe et al. (1981), a substituição dos átomos de molibdênio pelos de cobalto nas extremidades favorece a remoção do enxofre da estrutura, facilitando a criação de vacâncias, que são responsáveis pela atividade catalítica. Estes sítios formados a partir de vacâncias são chamados de *CUS* (*Coordinatively Unsaturated Sites*). Vogelaar et al. (2009) observaram que o aumento do número de vacâncias resultava em um incremento na formação do bifenil e, portanto, este tipo de sítio está associado diretamente a rota DDS. Tuxen et al. (2012) relataram ainda que as vacâncias se formam preferencialmente na fase Co-Mo-S devido à menor força da ligação entre Co-S quando comparada à ligação Mo-S. Tal diferença de afinidade permitiria a remoção mais fácil dos átomos de enxofre.

Lauritsen et al. (2003) empregaram a técnica de microscopia de varredura por tunelamento (STM, sigla em inglês para *Scanning Tunnelling Microscopy*) e

identificaram um outro tipo de sítio importante para a reação de hidrodessulfurização. Os autores observaram que nas bordas dos cristais de MoS_2 havia uma elevada concentração de elétrons devido à presença dos metais. Estas regiões foram nomeadas de sítios de *brim*. Em outro trabalho (Lauritsen et al., 2004) é relatado que estes sítios são capazes de doar ou aceitar elétrons. Com isso, permite-se a adsorção dos compostos sulfurados, resultando na formação de intermediários (tiolatos) que são mais reativos. Os compostos adsorvidos então reagem com os grupos S-H na vizinhança, permitindo assim, que ocorra a hidrogenação da molécula, seguida da remoção do enxofre. Portanto, os sítios *brim* seriam responsáveis pela rota HID.

Na Figura III.7 estão representados os dois tipos de sítios mencionados anteriormente. A vacância está indicada pela seta branca e os sítios *brim* pelas barras brancas nas bordas do cristal. Esta imagem foi obtida a partir de um sítio do tipo Co-Mo-S.

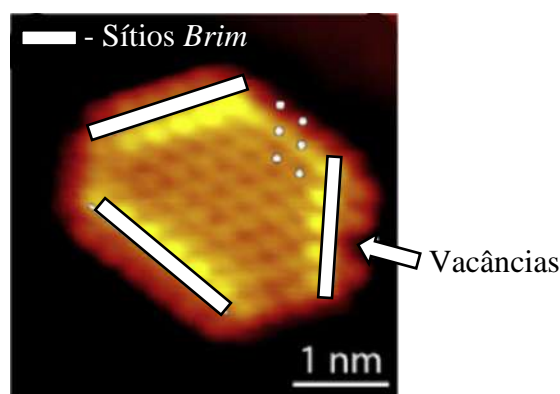


Figura III.7 - Sítios brim e vacância em cristais de Co-Mo-S. Fonte: Tuxen et al. (2012)

III.3.2. Efeito da adição de fósforo

A adição de determinados teores de fósforo em catalisadores para HDS melhora a atividade do catalisador, porém o papel deste elemento é ainda alvo de discussão (Mangnus et al. 1990b). Alguns autores relatam que a adição do fósforo resulta em uma modificação da dispersão dos átomos metálicos na superfície do catalisador (Atanasova et al., 1988; Mangnus et al., 1990b; Kobayashi e Nagai, 2017).

Vários autores relacionam à presença do fósforo com o aumento da redutibilidade/sulfetabilidade dos metais (López Cordero et al., 1989; Eijsbouts et al. 1991; Ramirez et al., 1992; Kim e Woo 1992; Atanasova e Agudo 1995). Há ainda estudos sobre a redução da formação de coque (Fitz e Rase, 1983). Além disso, foi relatado que o fósforo proporciona um aumento da estabilidade térmica (Hopkins e

Meyers, 1983) e também modifica a acidez do catalisador (Xiang et al., 2011; Infantes-Molina et al., 2012).

Cabe ressaltar que há um teor ótimo de fósforo para que se obtenha resultados positivos com a adição deste promotor. De acordo com Spojakina et al. (1989), o fósforo influencia na composição superficial e na estrutura e dispersão homogênea dos polimolibdatos na superfície. Portanto, o teor de fósforo está diretamente associado à concentração dos outros promotores (Mo e Ni). Em geral, melhores resultados são obtidos quando se emprega em torno de 1% m/m de fósforo, de tal maneira que as relações atômicas P/Mo e Ni/Mo+Ni são mantidas próximas de 0,3 (Chadwick et al., 1983; Jones et al., 1995; Zhou et al., 2009; Zepeda et al., 2016). A adição de fósforo melhora a HDS, porém, quando se emprega teores mais elevados de P observa-se uma redução na atividade do catalisador. Esta redução está associada à formação de $AlPO_4$ e ao bloqueio dos poros pelas espécies de fósforo formadas (Eijsbouts et al., 1991).

Observou-se também que o fósforo influencia mais significativamente os sítios responsáveis pelas reações de hidrogenação e, portanto, afeta principalmente a rota HID (Iwamoto e Grimblot, 1999).

III.4. Efeito de inibição por compostos nitrogenados

Além dos contaminantes sulfurados, no petróleo estão presentes outros heteroátomos como o nitrogênio. A presença dos compostos nitrogenados afeta as reações de remoção de enxofre, exigindo condições reacionais mais severas. As espécies nitrogenadas mais comuns no petróleo são as constituídas um ou mais anéis que possuem 5 ou 6 átomos em cada anel, como por exemplo quinolina, piridina, anilina e carbazol (Furimsky e Massoth, 1999).

De acordo os autores, a principal causa do envenenamento dos sítios catalíticos é a elevada constante de adsorção dos compostos nitrogenados nos sítios ativos do catalisador. Com isso, estas espécies competem com as moléculas sulfuradas para adsorção nos sítios do catalisador, o que reduz, a disponibilidade de sítios para a reação de HDS. Além disso, devido às características básicas destas moléculas, elas interagem preferencialmente com sítios ácidos.

O envenenamento por compostos nitrogenados pode ser de mais fácil ou mais difícil reversão. Em relação à inibição mais facilmente reversível Turaga et al. (2003) observaram que a mesma ocorre devido à forte interação entre a molécula nitrogenada e

o sítio catalítico. Este tipo de fenômeno seria mais severo para compostos com características básicas (como a quinolina). Nagai e Kabe (1983) observaram que a adsorção dos compostos nitrogenados ocorre preferencialmente nos sítios responsáveis pela rota de hidrogenação (HID), sendo, portanto, a mais afetada.

Já para compostos nitrogenados não básicos (como o carbazol) Turaga et al. (2003) verificaram que a principal razão para o envenenamento do catalisador seria a formação de compostos intermediários (como a amônia), que apresentam um forte efeito de inibição. A reversibilidade do envenenamento se daria pela possibilidade da dessorção destes compostos sem danos definitivos para o catalisador.

Em relação à contaminação de reversão mais difícil, Satterfield e Yang (1984), Dong et al. (1997) e Laredo et al. (2013) observaram que a mesma está associada à formação de moléculas de elevada massa molecular contendo N em sua composição, que se depositam na superfície do catalisador. Furimsky (1978) verificou que compostos com heteroátomos (como o N) atuam como precursores para a formação do coque, favorecendo a desativação de difícil reversão.

A avaliação sobre os efeitos de competição é especialmente importante para o caso do petróleo brasileiro, que apresenta elevados teores de compostos nitrogenados. Os efeitos negativos da presença destes compostos se tornam ainda mais significativos quando se deseja obter teores mais baixos de S, como na hidrodessulfurização profunda.

Para a descrever a taxa reacional (r_{HDS}) levando em consideração os efeitos competitivos Vrinat (1983) utilizou um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood e a equação proposta está representada a seguir.

$$r_{HDS} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_N C_N)} \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{(1+K_{H_2}C_{H_2})} \quad (III.1)$$

Em que:

k = velocidade específica da reação (mol/L h)

K_i = Constante de adsorção do composto i (L/mol)

C_i = Concentração do composto i (mol/L)

Com o objetivo de simplificar a equação, foram adotadas as seguintes hipóteses:

- i. A adsorção dos compostos orgânicos e do hidrogênio ocorre em diferentes tipos de sítios (Ho & Sobel, 1991);
- ii. A reação superficial é a etapa limitante;
- iii. Compostos nitrogenados e sulfurados competem pela adsorção nos mesmos sítios;
- iv. O hidrogênio está em grande excesso e sua concentração não varia ao longo da reação;

A partir da hipótese iv pode-se afirmar que, como a concentração de H₂ constante, o segundo termo da Equação (III.1) também é constante e pode ser incorporado à constante k da reação para uma dada temperatura. Além disso, Laredo et al. (2004) observaram que o produto $K_{DBT}C_{DBT} \ll 1$, portanto, este termo pode ser retirado do denominador da equação. Reescrevendo o produto kK_{DBT} como k_{HDS} a Equação (III.1) torna-se:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}C_{DBT}}{(1+K_N C_N)} \quad (III.2)$$

Entretanto, conforme observado por Gutberlet e Bertolacini (1983), o efeito de inibição não apresenta um comportamento linear em relação à concentração do composto nitrogenado. Para incluir este comportamento, os autores propuseram que o termo referente ao inibidor fosse elevado a um expoente de ajuste (δ). Portanto, reescrevendo a Equação (III.2) obtém-se

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}C_{DBT}}{(1+K_N^\delta C_N^\delta)} \quad (III.3)$$

A velocidade específica para reação global de HDS na presença do composto nitrogenado (k'_{HDS}) foi definida pela seguinte equação.

$$k'_{HDS} = \frac{k_{HDS}}{(1+K_N^\delta C_N^\delta)} \quad (III.4)$$

Para a avaliação do efeito de inibição por compostos nitrogenados, Laredo et al. (2001), utilizou o conceito de fator de inibição (φ), definido pela equação a seguir.

$$\varphi = \frac{k_{HDS} - k'_{HDS}}{k_{HDS}} \quad (III.5)$$

IV. Materiais e Métodos

IV.1. Preparo dos catalisadores

O catalisador foi preparado a partir de uma γ -alumina comercial (Pural SB) utilizando a técnica de impregnação ao ponto úmido. Antes de se iniciar o preparo, a massa de alumina a ser utilizada foi seca em estufa a 120 °C durante 1 hora. Para determinar o volume de solução a ser utilizado para o preparo da solução de impregnação, adicionou-se água deionizada lentamente até o ponto em que a água não era mais absorvida pela porção de alumina. Determinou-se que a amostra possuía volume de poros de 0,85 mL/g de suporte.

Os sais precursores a serem impregnados foram adicionados a uma solução de peróxido de hidrogênio em água, pois, conforme descrito por Tsigdinos et al. (1981), a utilização do peróxido de hidrogênio é capaz de aumentar significativamente a solubilidade do heptamolibdato de amônio. Estes autores relataram que com a solução de H₂O₂ foi possível atingir um teor mássico de 37% Mo, sem a adição do peróxido, o limite máximo alcançado foi de 21% (m/m) de Mo. Na síntese do catalisador utilizado neste trabalho preparou-se uma solução com 30% (v/v) de peróxido de hidrogênio (30% - VETEC).

Em seguida, adicionou-se aos poucos o heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O – 99% - VETEC) na solução de peróxido de hidrogênio sob agitação até sua completa solubilização. Posteriormente, adicionou-se o ácido fosfórico (H₃PO₄ - 85% - VETEC) e, novamente, a suspensão foi agitada até não ser observada a presença de sólidos.

O último precursor a ser adicionado foi o nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O – 97% - VETEC). Após sua adição, ajustou-se o pH para 3 utilizando NH₄OH e HNO₃. Em seguida, o volume foi completado para se atingir o volume de poros da amostra de suporte.

A solução foi adicionada lentamente à alumina, que se encontrava no formato de cilindros extrudados e era mantida em constante agitação em um aparato composto por um recipiente cilíndrico com uma cavidade e um motor. O recipiente possuía um eixo que, conectado ao motor, permitia a constante homogeneização do material em seu interior. Após o término da adição da solução, o material permaneceu em agitação no

aparato por 1 hora. Em seguida, com o auxílio de um soprador de ar, o material permaneceu em agitação por 45 minutos, para a remoção do excesso de água. Por fim, o material foi calcinado em estufa mantendo-se em 300 °C durante 1 hora e em 450 °C por mais 1 hora.

IV.2. Caracterização do catalisador

IV.2.1. Fluorescência de raios X

A análise de fluorescência de raios X foi realizada no catalisador calcinado e os resultados de composição química foram obtidos através de um equipamento Magix PRO da Panalytical. A amostra a ser analisada foi macerada e prensada em molde utilizando ácido bórico para a formação da pastilha.

IV.2.2. Redução à temperatura programada

As análises de redução à temperatura programada foram efetuadas em um equipamento AutoChem 2920 da Micromeritics. As amostras foram pesadas e introduzidas em um reator de quartzo. Primeiramente, realizou-se um pré-tratamento das amostras, que consistiu na secagem *in situ* a 300 °C a uma taxa de 10 °C/min durante 1 h com 30 mL/min de ar sintético. Posteriormente, reduziu-se a temperatura para 35 °C. Ao se atingir esta temperatura, interrompeu-se o fluxo de ar sintético e purgou-se o reator com argônio (50 mL/min) por 30 minutos, visando à completa eliminação de ar sintético do reator. Por fim, iniciou-se a passagem da mistura redutora pela amostra, permanecendo 15 min com 50 mL/min de 10 % H₂/Ar a fim de estabilizar a linha base. O conjunto foi aquecido até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 1 h.

IV.2.3. Adsorção física de N₂

Os resultados de adsorção física de N₂ foram obtidos utilizando um equipamento Tristar 3000 da Micromeritics. Antes da análise, a amostra foi tratada sob vácuo a 300 °C por 18 h. Para a determinação da área específica empregou-se o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição do volume e diâmetro de poros pelo método BJH (Barrett, Joyner and Halenda) através da isoterma de dessorção.

IV.2.4. Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Rigaku Ultima IV utilizando radiação K α do cobre, utilizou-se um monocromador como filtro (voltagem 40 kV e corrente 20 mA) com velocidade de 0,02°/s e variando o ângulo 2 θ de 2 até 70°.

IV.2.5. Análise termogravimétrica

A avaliação da perda de massa sob aquecimento foi realizada no catalisador antes e após calcinação utilizando um equipamento Thermogravimetric Analyzer modelo Pyris 1 TGA da Perkin Elmer. Para a análise utilizou-se 10 mg de amostra, que foram aquecidas até 550 °C a uma taxa de 20 °C/min, empregando vazão de N₂ de 30 mL/min.

IV.3. Testes catalíticos

IV.3.1. Unidade operacional

Os testes catalíticos foram realizados uma unidade fabricada pela PID Eng & Tech. Na Figura IV.1 está representado um diagrama da unidade.

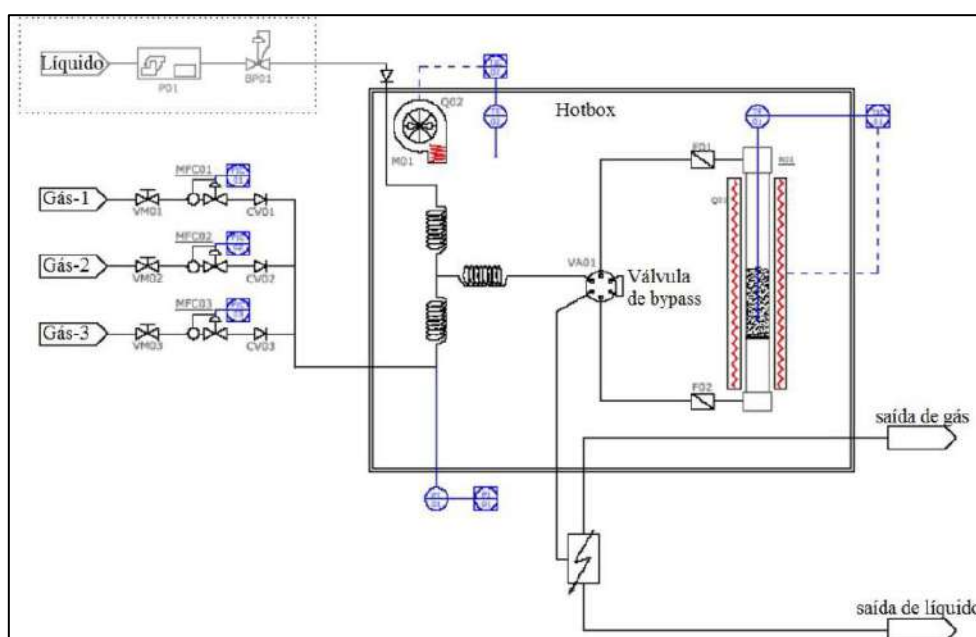


Figura IV.1 - Fluxograma da unidade da PID Eng&Tech. (Manual do usuário PID Eng&Tech).

Os testes catalíticos foram realizados empregando-se o escoamento *upflow*, ou seja, a carga reacional é alimentada pela parte de baixo do reator. As soluções empregadas na etapa de sulfetação e nos testes catalíticos ficam armazenadas em tanques de aço inox que comportam até 700 mL. As soluções foram bombeadas utilizando uma bomba de deslocamento positivo alternativo HPLC, modelo 307 HPLC, da Gilson, Inc.

A temperatura do reator é monitorada por um termopar (tipo K) e controlada por um equipamento TTM-005 da TOHO. A vazão das correntes gasosas de entrada é medida e controlada por um equipamento *Mass Flow Metter/Controller* (MFMC), modelo EL-FLOW F-211C, da Bronkhorst High-Tech B.V.

Após sair do reator, a carga reacional passa por um separador gás-líquido acoplado a um controlador de nível. Este controlador é configurado de tal maneira que retenha 20% de líquido, o excedente então é coletado para ser analisado posteriormente por cromatografia a gás. Na Figura IV.2 está representada a unidade e seus principais componentes.

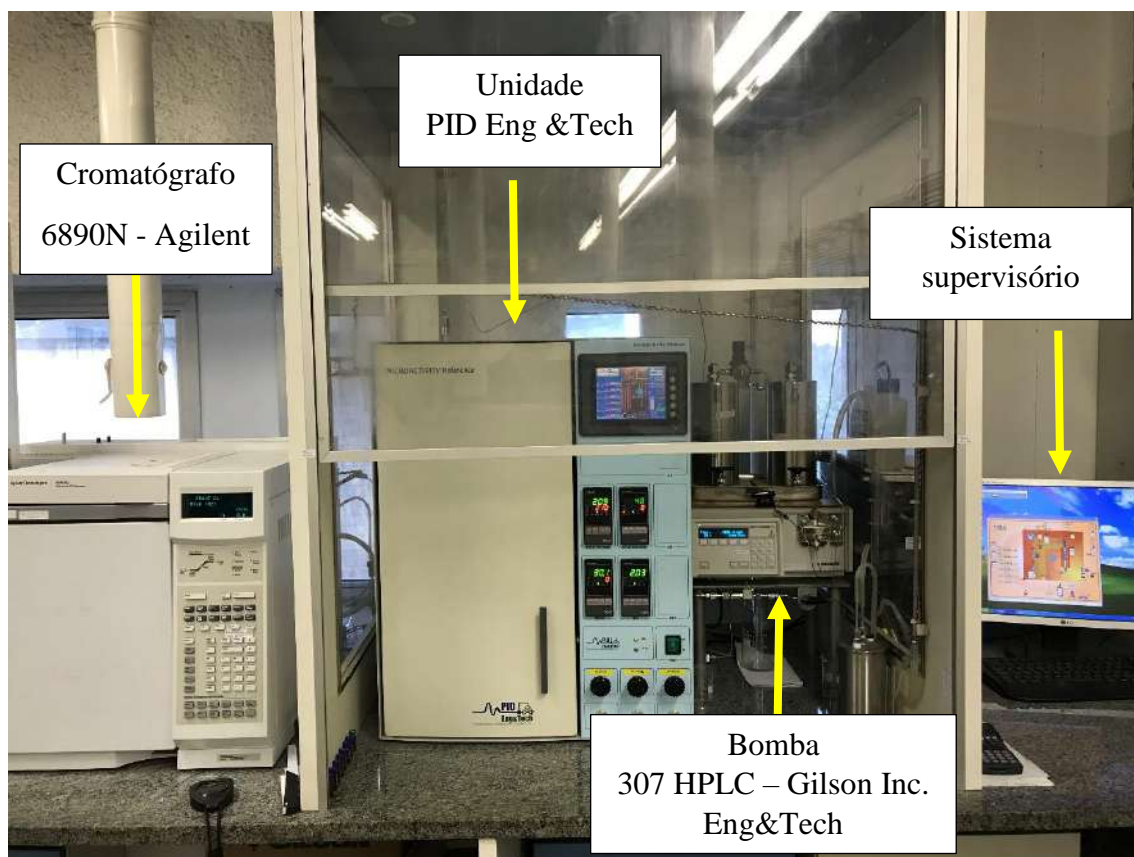


Figura IV.2 - Cromatógrafo, unidade, bomba e sistema supervisorio.

IV.3.2. Montagem do reator

Iniciou-se o preenchimento do reator adicionando-se uma camada de lã de quartzo até que se atingiu a altura de 0,5 cm no interior do reator. Esta camada de lã tem o objetivo de evitar que partículas sejam carregadas para as tubulações após o reator.

Em seguida, adicionou-se carbeto de silício (SiC), com a granulometria de +60 - 100 *mesh* Tyler, até completar a altura de 14 cm. Para separar a camada de SiC do leito catalítico, adicionou-se uma camada de lã de quartzo com altura de 0,5 cm. O leito catalítico foi composto pela mistura de 1,14 g de catalisador (previamente seco em estufa a 300 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min) com 1,5 g de SiC, ambos com a granulometria +60 -100 *mesh* Tyler. Após o leito catalítico, adicionou-se novamente uma camada de lã com 0,5 cm de altura, seguida de uma nova camada de SiC, também com

granulometria +60 -100 *mesh* Tyler, completando a altura de aproximadamente 14 cm. Por fim, adicionou-se outra camada de lã de quartzo com 0,5 cm.

Na Figura IV.3 está representado um modelo do reator montado.

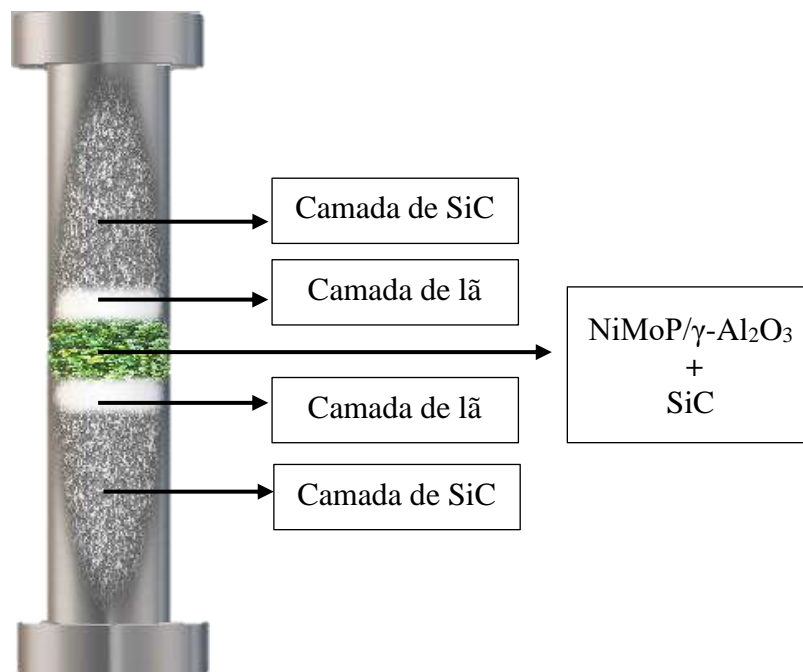


Figura IV.3 - Preenchimento do reator.

IV.3.3. Teste de pressão

Para se certificar que não havia vazamentos nas conexões, realizou-se o teste de pressão mantendo-se a unidade pressurizada com 70 bar hidrogênio. O critério adotado para que o teste fosse aprovado, é que a pressão não poderia reduzir mais do que 0,3 bar em 1 h.

IV.3.4. Secagem

O processo de secagem foi realizado *in situ* passando-se uma vazão de nitrogênio de 30 mL/min e mantendo-se o sistema a uma temperatura de 150 °C (taxa de aquecimento 5 °C/min) e pressão 6 bar durante 30 min.

IV.3.5. Sulfetação

A etapa de sulfetação é importante, pois é nela que são formados os sítios ativos do catalisador. Esta etapa foi realizada logo após a secagem. Para a reação de sulfetação utilizou-se uma solução contendo 4% m/m de dissulfeto de carbono (CS₂) em n-hexano. O processo foi realizado mantendo-se durante 2 h a pressão em 30 bar, com vazão de hidrogênio de 40 mL/min e vazão de carga de 0,1 mL/min.

Foram utilizados dois patamares de temperatura com taxa de aquecimento de 2 °C/min. No primeiro manteve-se a 250°C por duas horas e em seguida, a temperatura foi mantida em 350 °C durante três horas. Na Figura IV.4 está ilustrado um resumo das condições operacionais durante a etapa de sulfetação.

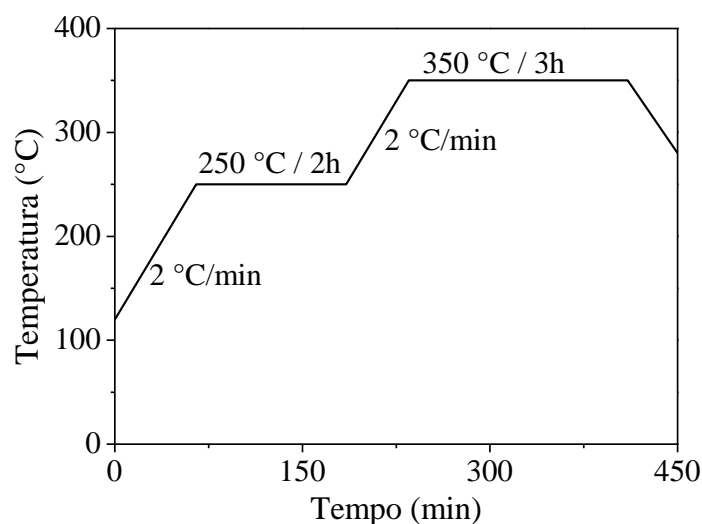


Figura IV.4 - Rampa de temperatura para sulfetação.

IV.3.6. Avaliação catalítica

Para a avaliação catalítica preparou-se uma carga líquida contendo 3500 mg/kg de enxofre proveniente do dibenzotiofeno (DBT – 98% Sigma-Aldrich) solubilizado em uma mistura de parafinas de C13 a C18, representativas do diesel. A reação foi conduzida em um reator de leito fixo, e amostras da fase líquida foram coletadas e analisadas em intervalos de 30 minutos. O monitoramento do progresso da reação foi realizado via cromatografia a gás utilizando um equipamento modelo 6890N da Agilent, empregando um detector de ionização de chama e coluna capilar DB-1 (60,0 m x 320 µm x 5,00 µm). Em geral, o estado estacionário para uma determinada condição era obtido após 6 horas de reação, no qual não são mais percebidas variações na conversão do reagente (inferiores a 0,2 %) e na distribuição de produtos.

Para se confirmar que os dados não foram obtidos em condições de limitação difusional foram aplicados dois critérios, o de Mears (C_M) para avaliar a limitação da difusão externa e o critério de Weisz-Prater (C_{WP}) para avaliar a difusão interna (Fogler, 2004). As equações referentes a esses critérios estão apresentadas a seguir:

$$C_M = \frac{(-r_A)' \rho_{leito} d_p n}{2C_A k_c} < 0,15 \quad (IV.1)$$

Em que:

$(-r_A)'$ = taxa de reação observada (kmol/kg_{cat} s)

ρ_{leito} = densidade do leito catalítico (kg/m³)

d_p = diâmetro de partícula do catalisador (m)

n = ordem da reação

C_A = concentração do componente A que se difunde (kmol/m³)

k_c = coeficiente de transferência de massa (m/s)

$$C_{WP} = \frac{(-r_A)' \rho_{cat} d_p^2}{4C_A D_{ABef}} < 1 \quad (IV.2)$$

Em que:

ρ_{cat} = densidade do catalisador (kg/m³)

D_{ABef} = coeficiente de difusividade efetivo (m²/s)

No apêndice A é apresentado detalhadamente como se obteve cada parâmetro utilizado para se avaliar as limitações difusionais segundo os critérios mencionados.

Os efeitos da temperatura (210 – 270 °C), pressão de H₂ (30 – 60 bar) e velocidade espacial (WHSV 4 – 12 h⁻¹) foram avaliados na conversão de reagente e na distribuição de produtos. A conversão de DBT (X_{DBT}), o rendimento (R_i) e a seletividade (S_i) foram calculados a partir das seguintes equações:

$$X_{DBT}(\%) = \left(\frac{C_{DBT,0} - C_{DBT}}{C_{DBT,0}} \right) \times 100 \quad (IV.3)$$

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{DBT,0}} \right) \times 100 \quad (IV.4)$$

$$S_i(\%) = \left(\frac{C_i}{\sum C_i} \right) \times 100 \quad (IV.5)$$

Em que:

$C_{DBT,0}$ = concentração inicial de DBT (mol/L)

C_{DBT} = concentração final de DBT (mol/L)

C_i = concentração do produto i (mol/L)

Os erros absolutos apresentados no capítulo de resultados e discussão foram calculados a partir de um conjunto de dados de réplica da reação para uma determinada condição operacional. A partir das réplicas, calculou-se a variância do conjunto (VAR) e o erro foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Erro} = 2 \times \text{VAR}^{0,5} \quad (\text{IV.6})$$

Para as condições em que não foram feitas as réplicas, o erro foi estimado empregando-se o conceito de variância relativa (Souza et al., 2015). A variância relativa (VAR_{rel}) é obtida dividindo-se a variância da condição onde foi realizada a réplica pela média aritmética (μ) dos pontos que compunham o conjunto, conforme a equação a seguir.

$$\text{VAR}_{\text{rel}} = \frac{\text{VAR}}{\mu} \quad (\text{IV.7})$$

A variância da condição sem réplicas foi obtida multiplicando-se a variância relativa pelo valor do parâmetro na referida condição (y). O cálculo do erro então pode ser representado pela seguinte equação:

$$\text{Erro} = 2 \times (\text{VAR}_{\text{rel}} \times y)^{0,5} \quad (\text{IV.8})$$

No apêndice B está descrito de forma detalhada a obtenção do erro para todas as condições.

A identificação da ordem de reação em relação ao componente sulfurado foi feita de forma simplificada com um modelo de lei de potências, supondo ordem 1 e 2 para o composto sulfurado e a concentração do H_2 constante. Então avaliou-se o modelo que melhor ajustava ao conjunto de dados. Para ordem igual a 1 o modelo adotado é dado pela seguinte equação.

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_{DBT}}\right) = \frac{1}{WHSV} k \quad (\text{IV.9})$$

Já para ordem 2, o modelo ajustado é representado pela seguinte equação.

$$\frac{X_{DBT}}{1-X_{DBT}} = \frac{C_{DBT0}}{WHSV} k \quad (\text{IV.10})$$

Para investigar os efeitos de competição foram utilizadas diferentes concentrações de quinolina, de modo que as concentrações de N obtidas foram 50, 100, 200 e 300 mg de N/kg.

A equação III.4 pode ser rearranjada de forma a se obter a seguinte equação.

$$\frac{k_{HDS}}{k'_{HDS}} = 1 + K_N^\delta C_N^\delta \quad (\text{IV.11})$$

Em que:

k_{HDS} = velocidade específica da reação global sem quinolina (h^{-1})

k'_{HDS} = velocidade específica da reação global com quinolina (h^{-1})

K_N = Constante de adsorção do composto nitrogenado (L/mol)

C_i = Concentração do composto nitrogenado (mol/L)

Para a determinação do fator exponencial (δ) avaliou-se diferentes valores para o parâmetro e adotou-se o que resultava em um melhor ajuste (utilizando como parâmetro de comparação o R^2) dos dados para o gráfico gerado pela Equação IV.11

Após a determinação do valor de δ , estimou-se a constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado (K_N) pelo coeficiente angular da reta descrita pela Equação IV.11

Em seguida, avaliou-se o comportamento do fator de inibição (ϕ) (conforme apresentado na Equação III.5), da conversão e do rendimento de produtos para as diferentes concentrações de quinolina empregadas.

V. Resultados e Discussão

V.1. Caracterização do catalisador

V.1.1. Fluorescência de raios X

Na Tabela V.1 estão apresentados os teores nominais e medidos dos elementos presentes no catalisador.

Tabela V.1 - Composição mássica

Elemento	Nominal (% m/m)	Medido (% m/m)
Mo	13,3	4,6
Ni	3,5	4,2
P	1,7	2,1

Pode-se observar que os teores para os elementos Ni e P foram próximos do esperado. Entretanto, para o Mo, o resultado apresenta um teor muito abaixo do nominal. Uma das hipóteses para justificar uma possível perda de Mo seria a volatilização do metal que ocorre entre 800 °C e 1000 °C (Da Silva e Schmal, 2003). No entanto, durante a fase de preparo e calcinação do catalisador não foram empregadas temperaturas nesta faixa, o que descarta tal hipótese.

Outra justificativa para tal discrepância é a natureza higroscópica do precursor de Mo (heptamolibdato de amônio - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que poderia ter absorvido água e alterando o valor final de precursor pesado. Porém, a diferença entre o valor real e o observado é demasiadamente grande para ser justificada apenas pela absorção de água do precursor. Portanto, tal valor para o teor de Mo pode ser resultado de algum erro experimental durante a realização da análise ou geração de resultados. Os resultados sugerem um efeito de interferência na leitura do sinal relativo ao Mo. Além disso, normalmente não é efetuada uma curva de calibração para a avaliação precisa das concentrações dos elementos presentes nas amostras.

V.1.2. Redução à temperatura programada

O perfil de redução é apresentado na Figura V.1. Foram observados três picos de redução, centrados a 389 °C, 452 °C e 751 °C. Para a identificação dos picos empregou-se um ajuste de curvas no formato gaussiano. Cabe ressaltar que não se empregou temperatura acima de 800 °C, portanto, o consumo observado após essa temperatura foi obtido de modo isotérmico.

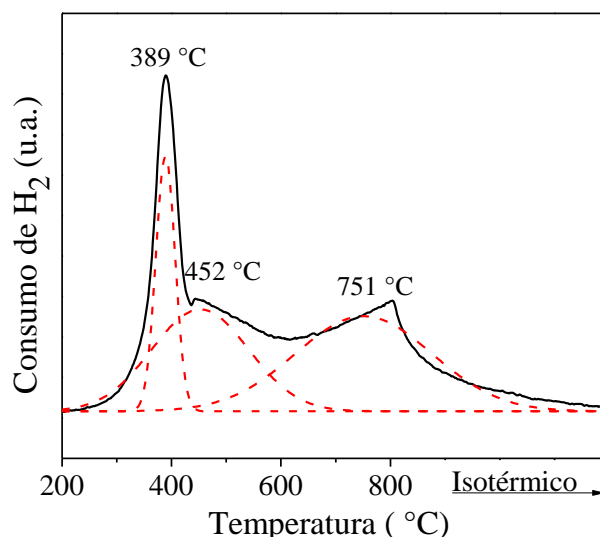
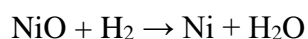
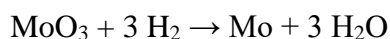


Figura V.1 - Perfil de redução do catalisador

Conforme relatado por Qu et al. (2003), o pico em menor temperatura pode estar associado à redução parcial ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$), do molibdênio amorfo, ou de espécies de heteropolimolibdatos (espécies de Mo^{6+} na conformação octaédrica). Além disso, Liu et al. (2016) ainda relatam a ocorrência de um pico nesta faixa temperatura, que estaria relacionado à redução de partículas de NiO, que estão fracamente ligadas ao suporte. Burch e Collins (1985) também observaram a redução simultânea das espécies de Ni e de Mo. O pico intermediário é atribuído à redução de espécies de Ni e Mo, como o NiMoO_4 e Ni_4Mo , por exemplo (Brito et al., 1994). Já o pico em temperaturas mais altas é associado à continuação da redução das espécies de octaédricas de Mo remanescentes e às espécies tetraédricas de Mo fortemente ligadas ao suporte, permitindo a conversão de Mo^{4+} em Mo^0 e às espécies de Ni que possuem forte interação com o suporte, como por exemplo, espécies com estrutura do tipo espinélio (NiAl_2O_4). (Brito e Laine, 1993; Atanasova et al., 1997; Furimsky e Massoth 1999; Qu et al., 2003; Solís et al., 2006; Morgado et al., 2009; Liu et al., 2016).

Para a determinação do grau de redução considerou-se a estequiometria apresentada nas reações a seguir.



Na Tabela V.2 está representada a quantidade teórica de H₂ consumida. Os dados de volume foram obtidos considerando gás ideal e CNTP (273 K e 100 kPa).

Tabela V.2 - Quantidade de H₂ consumida teórica

Catalisador	Óxido	MO _x (% m/m)	H ₂ consumido (mmols de H ₂ /g _{cat})	H ₂ consumido (cm ³ de H ₂ /g _{cat})	H ₂ total (cm ³ de H ₂ /g _{cat})
NiMoP	MoO ₃	20	4,2	94,64	108,16
	NiO	4,5	0,6	13,52	

O grau de redução foi calculado pela razão entre a quantidade real e a teórica de H₂ consumida. Na Tabela V.3 está representada a quantidade real de H₂ consumida, nas mesmas condições anteriormente descritas e o grau de redução.

Tabela V.3 - Quantidade de H₂ consumida real e grau de redução

Catalisador	Temperatura (°C)			H ₂ total ^a (cm ³ de H ₂ /g _{cat})	Grau de redução (%)
	1° pico	2° pico	3° pico		
NiMoP	389	452	751	94,59	87

a- Volume obtido nas CNTP (273 K e 100kPa)

Como a maior temperatura empregada no TPR foi 800 °C não foi possível obter grau de redução de 100%. Pois, como visto anteriormente, certas espécies sofrem redução somente para temperaturas acima de 800 °C.

Cabe ressaltar que o cálculo de grau de redução foi feito com base no teor nominal para os metais. Como os resultados foram coerentes, tem-se mais um indício de que o teor de Mo obtido pela análise de FRX está errado. Caso o teor real de Mo fosse baixo como mostrado pela técnica de fluorescência, o grau de redução obtido seria de 205%.

V.1.3. Adsorção física de N₂

As propriedades texturais do catalisador calcinado e do suporte são apresentadas na Tabela V.4

Tabela V.4 - Propriedades texturais

Catalisador	Área específica ^a (m ² /g _{cat})	Área específica corrigida ^b (m ² /g _{sup})	Volume de mesoporos ^c (cm ³ /g _{cat})	Volume de mesoporos corrigido ^d (cm ³ /g _{sup})	Diâmetro de poros ^e (Å)
Al ₂ O ₃	191	191	0,5	0,5	80,1
NiMoP	136	190	0,3	0,4	69,0

^a- Área BET ^b- Área específica corrigida pela massa de suporte ^c- Dessorção cumulativa pelo método BJH ^d- Volume de mesoporos corrigido pela massa de suporte ^e- Diâmetro médio pela curva de dessorção por BJH

É possível perceber que a adição dos elementos (Ni, Mo e P) promoveu uma redução da área específica e do volume. De acordo com a literatura, esta redução pode estar associada ao bloqueio dos poros pelo material impregnado (Nava et al., 2007) ou à

solubilidade parcial da alumina em meio ácido (Cruz et al., 2002). A redução do diâmetro de poros foi relacionada à deposição de espécies de Ni, Mo ou P nas paredes do poro (Rayo et al., 2012). Por outro lado, se a área e o volume de poros forem corrigidos para ser expressos em função da massa de suporte, não é possível observar mudança significativa nas propriedades texturais conforme apresentado na Tabela V.4.

Na Figura V.2 está representada a isoterma de adsorção obtida para o catalisador calcinado.

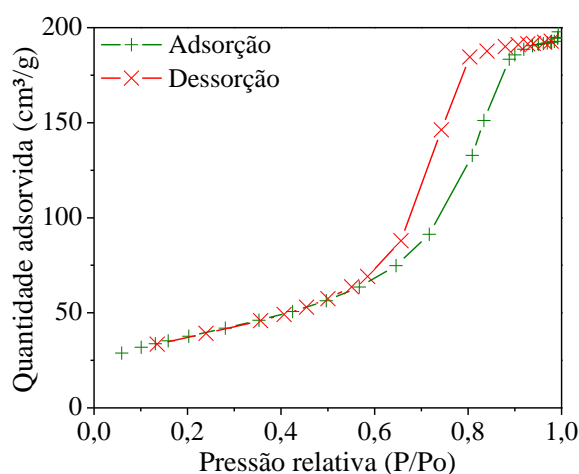


Figura V.2 - Isotherma de adsorção do catalisador NiMoP calcinado.

Como pode se observar, a isoterma apresenta o fenômeno de histerese entre adsorção e a dessorção. Este comportamento é típico de isotermas do tipo IV, que são associadas à materiais mesoporosos (Liu et al., 2015).

V.1.4. Difração de raios X

Na Figura V.3 estão representados os difratogramas do catalisador calcinado e do suporte.

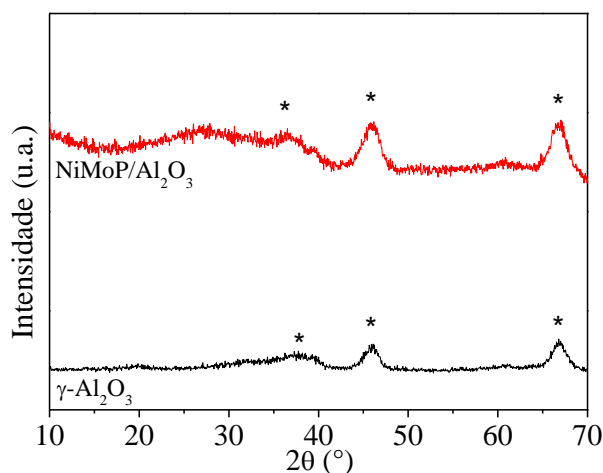


Figura V.3 - Difratogramas do catalisador e suporte calcinado.

Nos difratogramas estão destacados os picos característicos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $2\theta=37,6^\circ$, $45,9^\circ$ e $67,0^\circ$ (JCPDS-10-0425). Nota-se que a adição dos promotores não resultou em alterações significativas na distribuição e na forma dos picos, indicando que não houve destruição nem formação de estruturas cristalinas.

Entretanto, para a região próxima à 27° , observa-se uma pequena alteração no difratograma do catalisador calcinado. De acordo com Lewis e Kydd (1991), este pico está relacionado à formação de AlPO_4 . Por outro lado, espécies de MoO_3 possuem um pico característico nessa região também ($27,4^\circ$ - JCPDS 35-609). Conforme relatado por Zhou et al. (2009), este pico está associado ao plano cristalino (021) do MoO_3 , não sendo possível discriminar entre o MoO_3 e o AlPO_4 .

Em relação ao Ni, Galetti et al. (2011), relataram que o NiO pode apresentar picos característicos na região de $43,3^\circ$ e $62,9^\circ$ (JCPDS 4-835) e não foram observados sinais nessa região. Zãvoianu et al. (2001) relatam a possibilidade da presença de espécies do tipo $\alpha\text{-NiMoO}_4$ e $\beta\text{-NiMoO}_4$, cujos conjuntos característicos de picos são $2\theta=14,5^\circ; 24,3^\circ; 29^\circ; 32,8^\circ; 43,9^\circ$ e $2\theta=23,4^\circ; 26,7^\circ; 27,4^\circ; 28,8^\circ$, respectivamente. Não foi possível observar estes picos de maneira significativa. Para confirmar se esta leve alteração se trata de fato da presença de uma nova espécie ou apenas alteração na linha de base seria necessário realizar uma análise com maior resolução. Para isto, pode-se aplicar um passo menor na varredura dos ângulos.

V.1.5. Análise termogravimétrica

A Figura V.4 apresenta os perfis de perda de massa para o catalisador antes e após a calcinação.

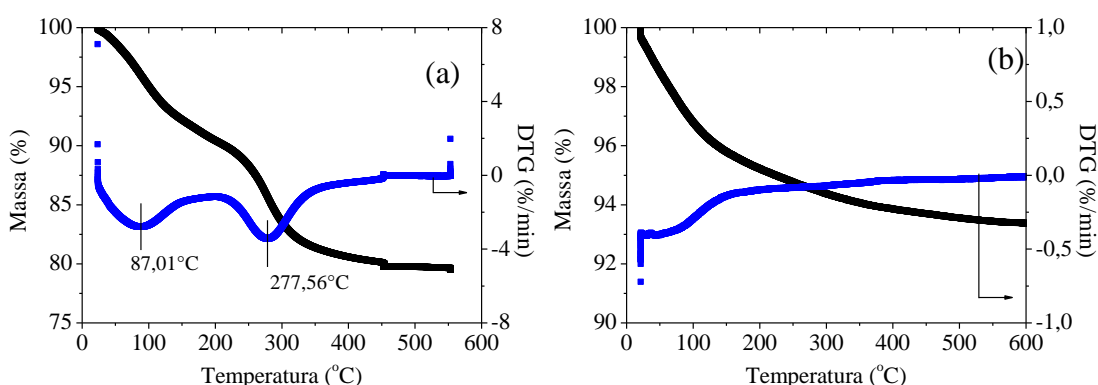


Figura V.4 – Análise termogravimétrica para o catalisador (a) antes e (b) após a calcinação.

É possível observar que o perfil de perda de massa do catalisador não calcinado apresenta duas regiões com perdas significativas de massa, a primeira em torno de 90°C

e a segunda próxima a 280 °C. Por outro lado, o catalisador já calcinado apresentou apenas uma região de perda de massa, localizada em temperaturas abaixo de 100 °C. Na Tabela V.5 estão representados os percentuais de perda de massa para cada faixa.

Tabela V.5 - Perdas de massa para os catalisadores.

Catalisador	Perda de Massa (%)		
	20 - 200 °C	200 - 400 °C	400 - 500 °C
NiMoP	8,8	10,5	0,9
NiMoP*	6,3	0,0	0,0

*Catalisador calcinado a 300 °C por uma hora e 450 °C por mais uma hora.

De acordo com a literatura, perdas de massa em temperaturas abaixo de 200 °C estão relacionadas à perda de água fisissorvida. Já para temperaturas elevadas (entre 200 °C e 500 °C) a perda de massa está associada à degradação dos precursores dos promotores (Morgado et al., 2009; Escobar et al., 2017).

Portanto, pode-se afirmar que o processo de calcinação empregado para o catalisador foi eficiente na remoção dos precursores, pois observou-se apenas perda de massa associada à água fisissorvida.

V.2. Avaliação de limitação difusional

Foi empregado o critério de Mears (eq. IV.1) para avaliar as limitações difusionais externas. Na Tabela V.6 são apresentados os parâmetros utilizados na avaliação.

Tabela V.6 - Parâmetros para o cálculo do critério de Mears

Parâmetro	Valor
Taxa de reação observada ($-r_A$)'	$8,58 \times 10^{-5} \frac{mol}{kg_{cat}s}$
Densidade do leito (ρ_{leito})	$1244,9 \frac{kg}{m^3}$
Diâmetro de partícula (d_p)	$2,12 \times 10^{-4} m$
Ordem da reação (n)	1
Concentração de DBT (C_{DBT})	$12,5 \frac{mol}{m^3}$
Coefficiente de transferência de massa (k_c)	$1,19 \times 10^{-2} \frac{m}{s}$
Critério de Mears (C_M)	$7,62 \times 10^{-5}$

As propriedades da Tabela V.6 foram obtidas nas condições mais críticas de apresentar limitações difusionais externas, ou seja, na maior temperatura usada (300°C). Como pode-se observar, o valor para C_M está significativamente menor do que o valor limite (0,15) e, portanto, para nenhuma das condições avaliadas há limitação de difusão extrapartícula.

Os valores utilizados para a avaliação do critério de Weisz-Prater (eq. IV.2) são apresentados na Tabela V.7.

Tabela V.7 - Parâmetros para o cálculo do critério de Weisz-Prater

Parâmetro	Valor
Taxa de reação observada ($-r_A$)'	$8,58 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}}\text{s}}$
Densidade do catalisador (ρ_{cat})	$3278 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Diâmetro de partícula (d_p)	$2,12 \times 10^{-4} \text{ m}$
Coefficiente de difusividade efetivo ($D_{AB_{ef}}$)	$1,49 \times 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
Concentração de DBT (C_{DBT})	$12,5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
Coefficiente de transferência de massa (k_c)	$1,19 \times 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}}$
Critério de Weisz-Prater (C_{WP})	$8,49 \times 10^{-4}$

Assim como para o caso anterior, estes parâmetros são referentes à condição de maior temperatura (300°C). O valor obtido para o critério está significativamente abaixo do limite, assim, pode-se afirmar que não há limitação difusional intrapartícula.

Cabe ressaltar que esta análise foi feita para um WHSV elevado (10 h⁻¹), entretanto, para a análise do efeito das variáveis, utilizou-se uma velocidade espacial mínima de 4 h⁻¹ e a temperatura máxima de 270 °C. Para se confirmar que não havia limitação difusional nestas condições, também se calculou os critérios de Mears e Weisz-Prater. Os valores obtidos foram $2,96 \times 10^{-5}$ e $5,86 \times 10^{-4}$, respectivamente. Portanto, descarta-se a possibilidade de haver algum tipo de limitação difusional relacionada à transferência de massa nas condições empregadas nos testes catalíticos.

V.3. Testes catalíticos

Nas Tabelas V.8 e V.9 estão apresentados a conversão e distribuição de produtos para as reações de HDS de DBT na ausência e na presença de quinolina, respectivamente.

Tabela V.8 - Testes catalíticos de HDS

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Conversão DBT (%)	Conc. Inicial de DBT (mmol/L)	Conc. de DBT (mmol/L)	Rendimento (%)	
						BF	CHB
210	30	4	11,88	84,46	74,42	6,87	3,89
210	30	6	8,98	83,11	75,65	4,83	2,05
210	30	8	7,99	82,27	75,70	5,29	1,94
210	45	4	9,10	79,71	72,46	5,78	4,10
210	45	6	8,14	80,59	74,03	4,47	2,24
210	45	8	7,33	84,88	78,66	3,74	1,38
210	60	4	10,47	80,52	72,08	5,67	5,18
210	60	6	6,94	81,04	75,42	4,24	2,99
210	60	8	6,17	85,08	79,82	3,33	1,54
225	45	6	13,26	85,36	74,04	6,76	4,39
240	30	4	30,13	81,80	57,15	15,96	10,86
240	30	6	20,72	84,61	67,08	12,52	7,03
240	30	8	19,30	85,08	68,66	11,89	6,05
240	45	4	31,27	80,94	55,63	15,51	14,36
240	45	6	28,40	80,52	57,65	15,81	12,64
240	45	6	25,13	81,79	61,24	13,86	10,92
240	45	6	26,71	82,68	60,59	11,52	10,62
240	45	6	25,03	81,01	60,74	13,32	10,32
240	45	6	23,11	86,59	66,58	11,03	8,26
240	45	8	20,54	80,48	63,95	11,42	7,21
240	60	4	30,67	85,35	59,18	13,26	14,38
240	60	6	26,83	82,99	60,72	12,51	12,36
240	60	8	20,32	84,61	67,42	10,09	8,05
255	45	6	36,32	85,25	54,29	18,83	15,31
270	30	4	68,18	84,43	26,87	37,69	28,02
270	30	6	57,58	80,14	34,00	34,04	22,26
270	30	8	49,36	84,73	42,91	29,62	16,57
270	45	4	73,21	80,14	21,47	34,44	36,67
270	45	6	60,15	81,16	32,34	30,42	26,84
270	45	8	53,17	80,48	37,69	28,44	22,57
270	60	4	76,33	79,34	18,78	29,78	43,03
270	60	6	69,88	81,84	24,65	32,49	35,41
270	60	8	52,46	85,35	40,58	25,60	24,28
270	60	10	46,47	85,08	45,54	23,41	20,22
270	60	12	41,21	85,01	49,98	21,80	17,45
300	60	10	85,07	83,41	12,46	40,03	41,09

Pode se observar que os únicos produtos observados da HDS de DBT foram o BF e CHB. O balanço de carbono ficou em torno de 95%. O critério utilizado para determinar a parada das reações foi a variação da conversão do DBT ser menor do que 0,2%.

Os pontos em destaque na Tabela V.8 são as réplicas no ponto central. Cabe ressaltar que em trabalho anterior do grupo (Polck, 2010) foi avaliado se havia contribuição do SiC para a conversão do reagente e foi constatado que na ausência de catalisador a conversão de DBT é nula.

Tabela V.9 - Testes catalíticos de HDS de dibenzotiofeno na presença de quinolina

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Conc. de N (mg/kg)	Conv DBT (%)	Conc. inicial de DBT (mmol/L)	Conc. de DBT (mmol/L)	Rendimento (%)	
							BF	CHB
300	60	10	0	85,07	83,41	12,46	40,03	41,09
300	60	10	50	75,50	79,82	19,55	64,74	12,37
300	60	10	100	71,55	81,58	23,29	39,08	2,82
300	60	10	200	69,70	84,67	25,65	69,01	2,40
300	60	10	300	69,07	80,06	24,76	68,72	1,60
300	60	10	0	79,51	80,70	16,53	41,95	37,20

V.3.1. Efeito das variáveis

Os efeitos da temperatura (210 °C – 270 °C), pressão de hidrogênio (30 – 60 bar) e da velocidade espacial (4 h⁻¹ – 12 h⁻¹) na conversão do dibenzotiofeno (DBT) e no rendimento dos produtos (bifenil - BF e cicloexilbenzeno - CHB) foram investigados. Nas condições avaliadas não foi possível observar formação significativa de dicitloexano (DCH).

V.3.1.1. Temperatura

Os efeitos da temperatura na reação de hidrodessulfurização estão apresentados na Figura V.5. Os experimentos foram realizados a 45 bar e 6 h⁻¹.

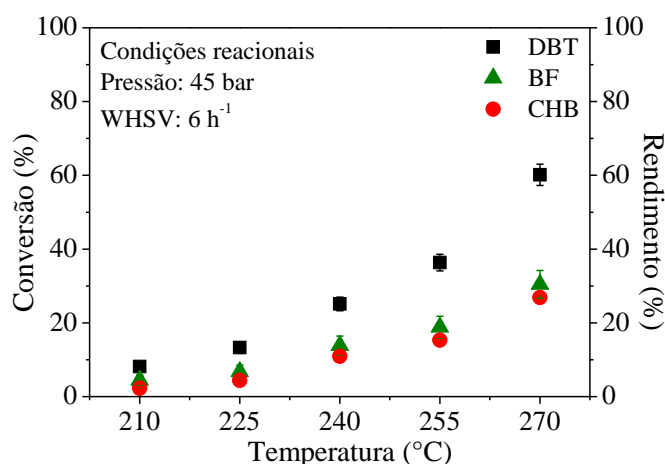


Figura V.5 - Efeito da temperatura na conversão de DBT e no rendimento de produtos.

Pode-se perceber que a temperatura apresenta influência significativa na conversão e no rendimento dos produtos. Além disso, não foi possível observar o

favorecimento de uma rota, dado que o efeito da temperatura foi similar no rendimento dos dois produtos.

Comportamento similar foi observado por Wang et al. (2002). Entretanto, Liu et al. (2016) observaram um favorecimento da rota de dessulfurização direta (DDS) para temperaturas elevadas. Nas condições avaliadas neste trabalho, esse favorecimento foi pouco perceptível, sendo a variação dentro do erro experimental. Apesar de a diferença ser pequena, o rendimento a BF foi maior em comparação com o CHB. Isto indica que para as condições avaliadas, a rota DDS foi a principal, corroborando o que foi apresentado por Nagai et al. (1986), Wang et al. (2002) e Liu et al. (2016).

V.3.1.2. Velocidade espacial (WHSV)

Na Figura V.6 são apresentados os perfis de conversão de DBT e da distribuição de produtos em função da WHSV. A temperatura e a pressão de H₂ foram mantidas fixas a 270 °C e 60 bar, respectivamente.

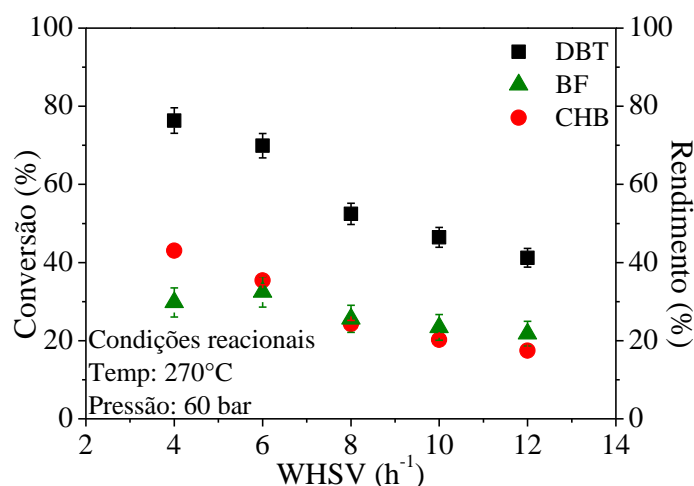


Figura V.6 - Efeito da WHSV na conversão de DBT e no rendimento de produtos.

Como esperado observa-se uma redução da conversão de DBT em função do aumento da WHSV, corroborando o que foi apresentado por Wang e Prins (2009). Os autores apresentaram resultado semelhante para o rendimento de CHB, por outro lado, o rendimento de BF sofreu pouco efeito desta variável.

A influência da WHSV está relacionada à hidrogenação de BF a CHB. Efeito semelhante foi observado por Egorova e Prins (2004). Tal comportamento foi associado ao fato de a reação de hidrogenação do BF ser lenta (Shafi e Hutchings, 2000). Portanto, ela é favorecida para valores baixos de velocidade espacial, o que justifica o maior rendimento a CHB. Já quando se aumenta a WHSV, os reagentes atravessam mais

rapidamente o leito catalítico, não havendo tempo hábil para que a hidrogenação do BF ocorra.

V.3.1.3. Pressão de H₂

Na Figura V.7 estão representados os perfis de conversão de DBT e o rendimento dos produtos em função da pressão de H₂. Os experimentos foram realizados com temperatura e WHSV fixos em 270 °C e 8 h⁻¹, respectivamente.

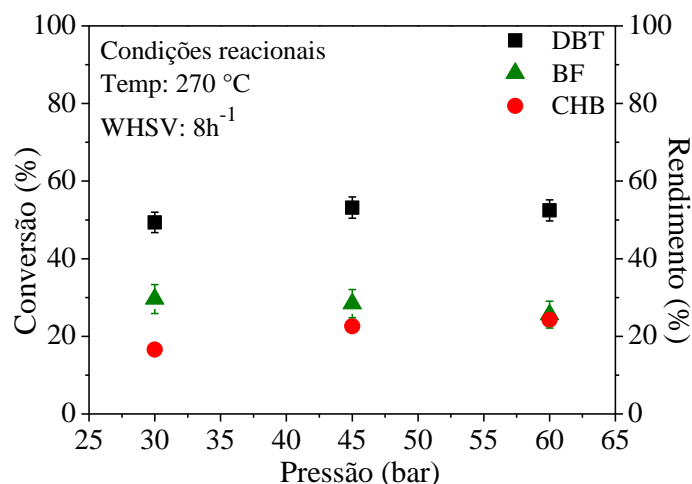


Figura V.7 - Efeito da pressão de H₂ na conversão de DBT e no rendimento de produtos.

Pode-se perceber que a pressão de hidrogênio exerce pouca influência sobre a conversão do DBT e o rendimento dos produtos. Entretanto, observa-se que o aumento da pressão contribuiu ligeiramente para a formação de CHB, indicando que houve um favorecimento da rota de hidrogenação prévia (HID) conforme relatado por Stanislaus et al. (2010). Uma possível explicação para tal comportamento é que ao aumentar a pressão aumenta-se a disponibilidade de H₂ no meio reacional, favorecendo as reações de hidrogenação.

Para pressões mais baixas, observa-se um maior rendimento de BF, portanto, a rota DDS é a via preferencial, porém, ao se elevar a pressão de H₂ as duas rotas tornam-se praticamente equivalentes. Broderick e Gates (1981) também observaram que o emprego de maiores pressões de hidrogênio favoreceu a rota HID.

V.3.2. Cinética de HDS

Na Figura V.8 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos de ordem 1 e 2 em relação ao composto sulfurado. Estes dados foram obtidos a 270 °C e 60 bar. A faixa de WHSV avaliada foi de 4 h⁻¹ a 12 h⁻¹.

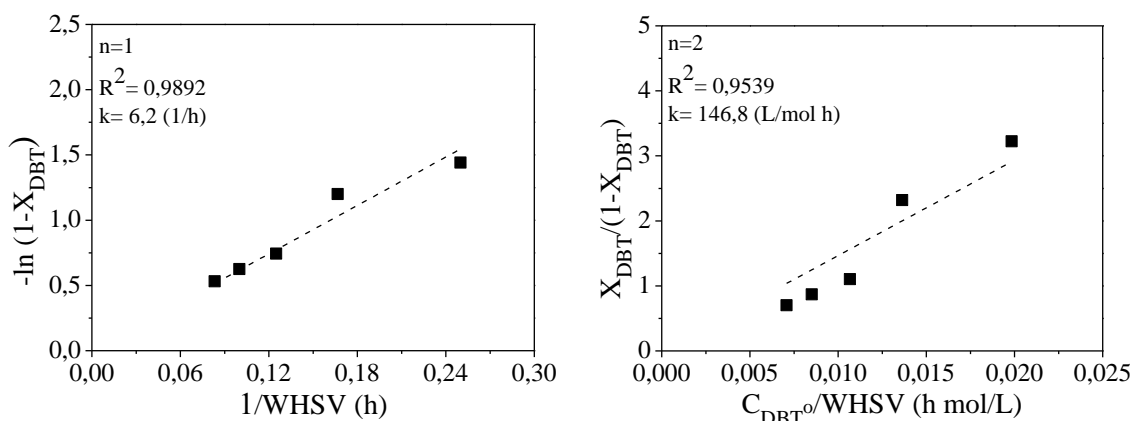


Figura V.8 - Avaliação da ordem global da reação de HDS de dibenzotiofeno.

Pode-se perceber que o modelo de lei de potências de primeira em relação ao DBT apresentou o melhor ajuste, com R^2 maior que 0,98. Tal observação está de acordo com a literatura (Girgis e Gates, 1991; Gates e Topsoe, 1997; Laredo et al., 2001; Moulijn et al., 2016).

Além disso, foi possível estimar a constante de reação (k) a 270 °C. O valor obtido foi $6,2 \text{ h}^{-1}$. Após avaliar a ordem da reação, foi possível estimar a energia de ativação aparente e o fator pré exponencial para a reação global através da linearização da equação de Arrhenius.

Na Figura V.9 está representado o ajuste linear da equação de Arrhenius. Os dados foram obtidos mantendo-se constante WHSV e pressão em 6 h^{-1} e 45 bar, respectivamente.

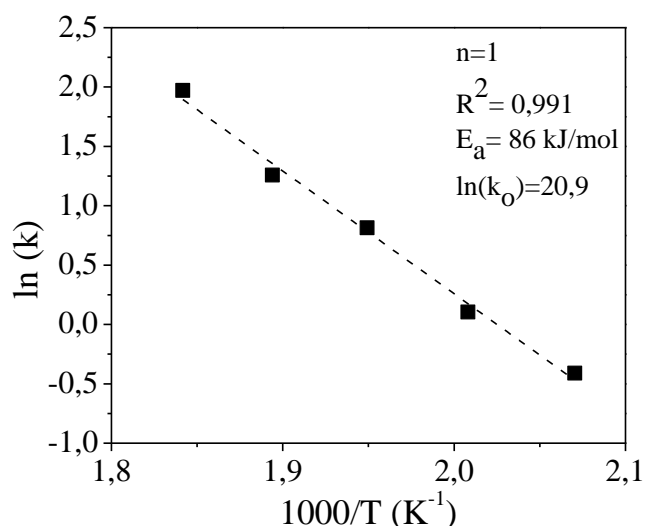


Figura V.9 - Linearização da equação de Arrhenius.

É possível perceber que a equação de Arrhenius descreve bem os dados, pois o R^2 foi superior à 0,99. Na Tabela V.10 resume alguns valores para energia de ativação aparente encontrados na literatura para fins de comparação.

Tabela V.10 - Valores de energia de ativação encontrados na literatura

Fonte	Catalisador	E_a (kJ/mol)
Kabe et al. (2001)	NiMo/Al ₂ O ₃	108
Varga et al. (2007)	NiMo/Al ₂ O ₃	80
Gao et al. (2011)	NiMo/Al ₂ O ₃	107
Villeth (2014)	NiMoP/Al ₂ O ₃	96
Braggio (2015)	NiMo/Al ₂ O ₃	75

A energia de ativação aparente estimada foi de 86 kJ/mol e se encontra na faixa dos valores encontrados na literatura.

Na Figura V.10 está representada a seletividade dos produtos em função da conversão de DBT em diversas condições experimentais.

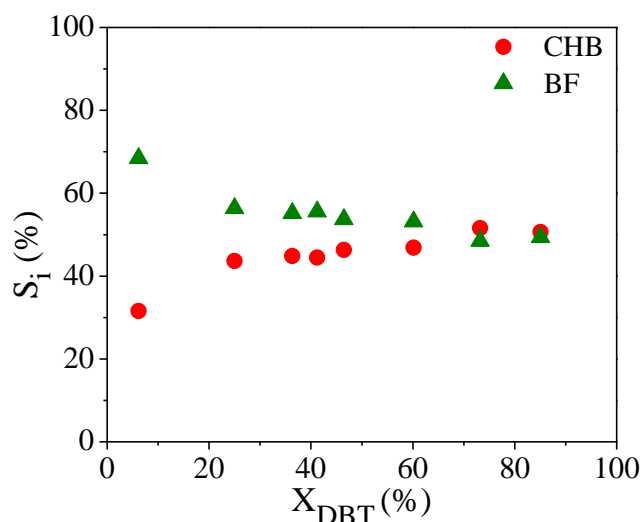


Figura V.10 - Seletividade de produtos em função da conversão de DBT

Pode-se observar que para conversões maiores há uma redução da formação de BF e um favorecimento da produção de CHB. Por outro lado, Wang et al. (2001) observaram que para maiores conversões de DBT ocorre uma leve redução da formação de BF, mas uma significativa diminuição da seletividade em relação ao CHB. Cabe ressaltar que os autores empregaram temperaturas mais elevadas (acima de 300 °C) que favoreceram a ocorrência de reações de hidrocraqueamento. O composto mais hidrocraqueado foi o CHB, devido à sua menor energia de dissociação para a ligação C-C em comparação com o BF.

Para este trabalho não foi possível observar a presença de compostos resultantes do hidrocrackeamento (benzeno e cicloexano). Portanto, o comportamento observado foi associado ao maior valor da constante de equilíbrio de adsorção do DBT em relação a do BF (Hensen et al., 2001). O DBT se adsorve preferencialmente nos sítios catalíticos, logo, para maiores conversões, há uma menor quantidade de DBT e, conseqüentemente, o BF pode se adsorver mais facilmente, sendo então hidrogenado à CHB.

V.3.3. Efeito de inibição por nitrogenados

Na Figura V.11 estão apresentados os ajustes para determinação do fator exponencial (δ) referente ao termo de inibição para o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Os dados experimentais foram obtidos a 300 ° C e 10 h⁻¹. Cabe ressaltar que na determinação deste parâmetro não foi atribuído nenhum significado físico, apenas buscou-se um valor que permitisse o melhor ajuste dos pontos na faixa avaliada.

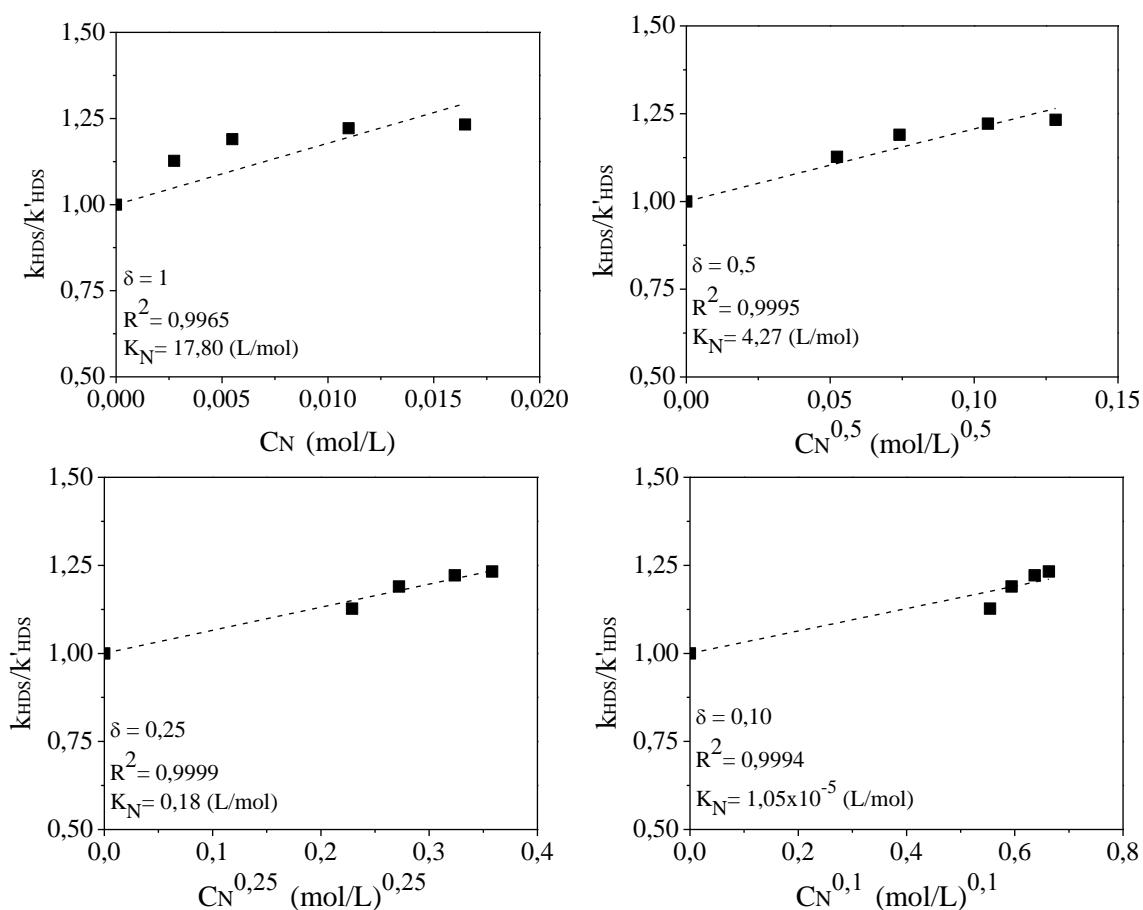


Figura V.11 - Determinação do fator expoente para termo de inibição (δ)

É possível observar que o valor de (δ) que resultou no melhor ajuste dos dados foi 0,25, apresentando um R^2 de 0,9999. Este valor está de acordo com a literatura, conforme

relatado por Laredo et al. (2001), que obtiveram o mesmo valor ao investigar os efeitos de inibição da quinolina na HDS de dibenzotiofeno. Para o δ igual a 0,25 determinou-se o valor da constante de equilíbrio de adsorção aparente (K_N) da quinolina em 0,2 L/mol a 300 °C. Conforme relatado por Laredo, et al. (2001), a comparação deste valor com os observados na literatura se torna inviável devido às diferenças nas condições experimentais.

Para avaliar o efeito inibitório da presença da quinolina na HDS de DBT calculou-se o fator de inibição (φ) de acordo com a Equação (III.5), apresentada a seguir.

$$\varphi = \frac{k_{HDS} - k'_{HDS}}{k_{HDS}} \quad (\text{III.5})$$

Em que:

k_{HDS} = velocidade específica da reação global sem quinolina (h^{-1})

k'_{HDS} = velocidade específica da reação global com quinolina (h^{-1})

Os resultados são ilustrados na Figura V.12. Os dados foram obtidos a 300 °C e 10 h^{-1} .

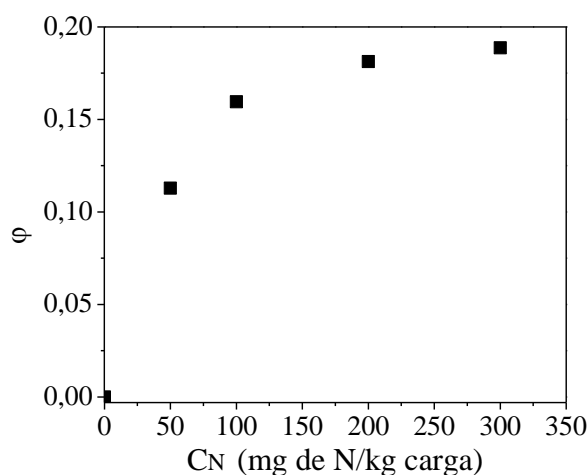


Figura V.12 - Fator de inibição (φ) em função do teor de nitrogênio.

Pode-se perceber que inicialmente há um aumento acentuado da inibição, porém ao se empregar concentrações mais elevadas de quinolina, a inibição passa a variar levemente, tendendo à um valor assintótico próximo de 0,2.

Este comportamento está associado ao efeito de competição da quinolina pela adsorção nos sítios do catalisador, devido à forte interação dos compostos nitrogenados com os sítios catalíticos (Turaga et al., 2003). Portanto, quanto maior a concentração de

quinolina, menor a disponibilidade de sítios catalíticos destinados a adsorção de DBT e assim, proceder a reação de HDS. O comportamento assintótico indica uma saturação dos sítios por parte dos compostos nitrogenados.

Conforme relatado por Nagai e Kabe (1983), o efeito de competição dos compostos nitrogenados ocorre preferencialmente pelos sítios responsáveis pelas reações de hidrogenação. A Figura V.13 apresenta a conversão de DBT e o rendimento em produtos em função do teor de N na carga a 300 °C, 60 bar e 10 h⁻¹. Os resultados evidenciam a significativa redução do rendimento em CHB.

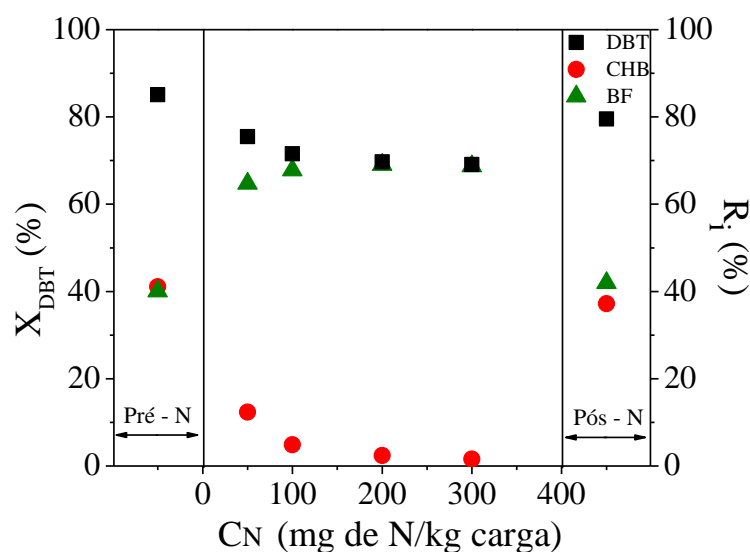


Figura V.13 – Conversão de DBT e rendimento em função do teor de N na carga.

É possível observar que antes da adição de quinolina na carga reacional, o rendimento é praticamente igual para os dois produtos (BF e CHB). Entretanto, ao se adicionar a quinolina na carga reacional na concentração de 50 mg/kg de N, o rendimento do produto resultante da hidrogenação do DBT se reduz para menos da metade. Ao se aumentar a concentração de quinolina o rendimento diminui mais significativamente, chegando próximo à zero.

Além disso, pode-se confirmar o caráter de reversibilidade deste tipo de desativação, pois ao se realizar a reação novamente sem a presença de quinolina, a conversão de DBT e os rendimentos foram ligeiramente inferiores aos valores antes da adição do composto nitrogenado. Os valores levemente inferiores da conversão de DBT e do rendimento de CHB podem indicar que ainda há compostos nitrogenados adsorvidos fortemente nos sítios de hidrogenação do catalisador desfavorecendo a rota HID.

VI. Conclusões

A partir da análise das propriedades texturais foi possível observar que o catalisador é essencialmente mesoporoso e a adição dos promotores resultou em uma redução da área específica e do volume de mesoporos. Estas modificações foram associadas ao bloqueio dos poros pelo material impregnado ou à solubilidade parcial da alumina no meio ácido. A partir dos difratogramas constatou-se que a adição dos promotores não resultou na destruição da estrutura do suporte nem na formação de novas estruturas, indicando uma boa dispersão do material na superfície. Pela análise termogravimétrica observou-se que o processo de calcinação empregado foi eficiente para a total decomposição dos precursores.

Através das análises das limitações difusionais pelos critérios de Mears e Weisz-Prater observou-se que a reação superficial é a etapa limitante do processo. Para as reações sem quinolina, a pressão de H_2 exerce pouca influência na conversão de dibenzotiofeno e no rendimento dos produtos, porém, o aumento da pressão favoreceu levemente a rota de hidrogenação prévia. A redução da velocidade espacial favoreceu a formação de CHB, pois com maior tempo de contato, a reação de hidrogenação do BF é favorecida, já que é uma reação lenta. A temperatura teve grande influência na conversão de DBT, mas não favoreceu preferencialmente nenhuma das rotas de reação (HID ou DDS). Para elevadas conversões de DBT, a formação de CHB foi favorecida, pois, devido ao efeito de competição entre o DBT e o BF, com o maior consumo de DBT, há maior disponibilidade de sítios para o BF se adsorver e assim, reagir formando o CHB.

O modelo de lei de potência de primeira ordem em relação ao reagente sulfurado foi o que melhor descreveu o consumo global de DBT sendo a energia de ativação aparente estimada em 86 kJ/mol. Empregando um modelo de Langmuir-Hinshelwood para as reações de HDS em presença quinolina, determinou-se que o expoente do termo referente ao inibidor (δ) foi 0,25. A constante de adsorção aparente da quinolina (K_N) estimada foi 0,2 L/mol a 300 °C. O aumento da concentração de quinolina resultou em um aumento do fator de inibição (ϕ), porém a relação não é linear, com ϕ tendendo à um valor assintótico de 0,2. O efeito de competição da quinolina ocorre preferencialmente nos sítios responsáveis pela hidrogenação, sendo assim, a rota HID é a mais afetada. Além de modificar a distribuição de produtos, a presença da quinolina reduz a conversão de DBT. O efeito inibitório é facilmente reversível, tendo a conversão e a distribuição de produtos retornado praticamente aos valores iniciais antes da adição da quinolina.

VII. Sugestões para trabalhos futuros

- Propor modelos de lei de potências para a hidrodessulfurização para estimar os parâmetros (ordem de reação e energia de ativação aparente) para as reações individuais;
- Avaliar modelos de Langmuir-Hinshelwood para a HDS para estimar as constantes de adsorção do dibenzotiofeno, bifenil e cicloexilbenzeno;
- Estudar mais detalhadamente as reações de hidrodesnitrogenação da quinolina, identificando o esquema reacional, produtos formados e a conversão da quinolina;
- Avaliar modelos de Langmuir-Hinshelwood para a HDN para estimar a constante de adsorção de quinolina e o fator exponencial (δ) de forma mais precisa;
- Investigar o efeito da adição simultânea de um componente sulfurado mais refratário (por exemplo 4,6 – dimetildibenzotiofeno) e um composto nitrogenado (por exemplo, quinolina) na HDS do DBT;
- Analisar o efeito da adição simultânea de um componente aromático (por exemplo tetralina) e um composto nitrogenado (por exemplo, quinolina) na HDS do DBT.

Referências Bibliográficas

ATANASOVA, P.; AGUDO, A. L. Infrared studies of nitric oxide adsorption on reduced and sulfided P-Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 5, n. 4, p. 329–341, 1995.

ATANASOVA, P.; HALACHEV, T.; UCHYTIL, J.; KRAUS, M. Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel-molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity. **Applied Catalysis**, v. 38, n. 2, p. 235–240, 1988.

ATANASOVA, P.; LÓPEZ CORDERO, R.; MINTCHEV, L.; HALACHEV, T.; LÓPEZ-AGUDO, A. Temperature programmed reduction of the oxide form of PNiMo/Al₂O₃ catalysts before and after water extraction. **Applied Catalysis A: General**, v. 159, p. 269–289, 1997.

BRAGGIO, F. DE A. Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al₂O₃ para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno. Dissertação de mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2015.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processo de refino, petroquímica e meio ambiente. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC. 2011.

BRITO, J. L.; BARBOSA, A. L.; ALBORNOZ, A.; SEVERINO, F.; LAINE, J. Nickel molybdate as precursor of HDS catalysts: Effect of phase composition. **Catalysis Letters**, v. 26, n. 3–4, p. 329–337, 1994.

BRITO, J.; LAINE, J. Reducibility of Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts: A TPR Study. **Journal of Catalysis**, 1993.

BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction kinetics. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 27, n. 4, p. 663–673, 1981.

BURCH, R.; COLLINS, A. Temperature-Programmed Reduction of Ni/Mo hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis**, v. 18, p. 389–400, 1985.

CHADWICK, D.; AITCHISON, D. W.; BADILLA-OHLBAUM, R.; JOSEFSSON, L. Influence of phosphorus on the HDS activity of Ni-Mo/γ-Al₂O₃ catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 16, p. 323–332, 1983.

CRUZ, J.; AVALOS-BORJA, M.; LÓPEZ CORDERO, R.; BAÑARES, M. A.; FIERRO, J. L. G.; PALACIOS, J. M.; LÓPEZ AGUDO, A. Influence of pH of the impregnation solution on the phosphorus promotion in W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 224, n. 1–2, p. 97–110, 2002.

DONG, D.; JEONG, S.; MASSOTH, F. E. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 267–275, 1997.

EGOROVA, M.; PRINS, R. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 1, p. 11–19, 2004.

- EIJSBOUTS, S.; VAN GESTEL, J. N. M.; VAN VEEN, J. A. R.; DE BEER, V. H. J.; PRINS, R. The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni and Ni-Mo catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 131, p. 412–432, 1991.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA Balanço energética nacional 2017: Ano base 2016. Rio de Janeiro: EPE, 2017.
- ESCOBAR, J.; BARRERA, M. C.; GUTIÉRREZ, A. W.; TERRAZAS, J. E. Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 33–42, 2017.
- FITZ, C. W.; RASE, H. F. Effects of phosphorus on nickel-molybdenum hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation catalysts of varying metals content. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, p. 40–44, 1983.
- FOGLER, S. H. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3. ed. Nova Jersey: **Prentice-Hall Inc.** 2004.
- FURIMSKY, E. Chemical origin of coke deposited on catalyst surface. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 17, n. 4, p. 329–331, 1978.
- FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. Deactivation of hydroprocessing catalysts. **Catalysis Today**, v. 52, n. 4, p. 381–495, 1999.
- GAJARDO, P.; DECLERCK-GRIMEE, R. I.; DELVAUX, G.; OLODO, P.; ZABALA, J. M.; CANESSON, P.; GRANGE, P.; DELMON, B. Comparative study of unsupported and supported Co-Mo hydrodesulphurisation catalysts. **Journal of The Less-Common Metals**, v. 54, n. 2, p. 311–320, 1977.
- GALETTI, A. E.; GOMEZ, M. F.; ARRUA, L. A.; ABELLO, M. C. Ethanol steam reforming over Ni/ZnAl₂O₄-CeO₂. Influence of calcination atmosphere and nature of catalytic precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, n. 1–2, p. 78–86, 2011.
- GAO, Q.; OFOSU, T. N. K.; MA, S. G.; KOMVOKIS, V. G.; WILLIAMS, C. T.; SEGAWA, K. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 538–543, 2011.
- GATES, B. C.; TOPSOE, H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Polyhedron**, v. 16, n. 18, p. 3213–3217, 1997.
- GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, p. 2021–2058, 1991.
- GUTBERLET, L. C.; BERTOLACINI, R. J. Inhibition of Hydrodesulfurization by Nitrogen Compounds. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, n. 2, p. 246–250, 1983.

VAN HAANDEL, L.; BREMMER, G. M.; HENSEN, E. J. M.; WEBER, T. The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co)Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 351, p. 95–106, 2017.

HELVEG, S.; LAURITSEN, J. V.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; NØRSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 5, p. 951–954, 2000.

HENSEN, E. J.; KOOYMAN, P.; VAN DER MEER, Y.; VAN DER KRAAN, A.; DE BEER, V. H.; VAN VEEN, J. A.; VAN SANTEN, R. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 2, p. 224–235, 2001.

HO, T. C.; SOBEL, J. E. Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 128, n. 2, p. 581–584, 1991.

HOPKINS, P. D.; MEYERS, B. L. Thermal and steam stability of commercial hydroprocessing catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, p. 421–426, 1983.

HOUALLA, M.; NAG, N. K.; SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction network. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 24, n. 6, p. 1015–1021, 1978.

INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-LEÓN, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113–114, p. 87–99, 2012.

IWAMOTO, R.; GRIMBLLOT, J. Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts. **Advances in Catalysis**, v. 44, n. C, p. 417–503, 1999.

JONES, J. M.; KYDD, R. A.; BOORMAN, P. M.; RHYN, P. H. VAN. Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts promoted with phosphorus and fluoride. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1875–1880, 1995.

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

KIM, S. IL; WOO, S. I. The effect of modifying alumina with sulfate and phosphate on the catalytic properties of Mo/Al₂O₃ in HDS reaction. **Journal of Catalysis**, v. 133, n. 1, p. 124–135, 1992.

KOBAYASHI, K.; NAGAI, M. Active sites of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization-effects of Ni and Mo components, sulfidation, citric acid and phosphate addition. **Catalysis Today**, v. 292, p. 74–83, 2017.

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, n. 1–2, p. 103–112, 2001.

LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A.; DE LOS REYES, J. A. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 2, p. 171–183, 2004.

- LAREDO, G. C.; VEGA-MERINO, P. M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILLO, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 21–32, 2013.
- LAURITSEN, J. V.; HELVEG, S.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; CLAUSEN, B.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Atomic-scale structure of Co–Mo–S nanoclusters in hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 197, n. 1, p. 1–5, 2001.
- LAURITSEN, J. V.; KIBSGAARD, J.; OLESEN, G. H.; MOSES, P. G.; HINNEMANN, B.; HELVEG, S.; NØRSKOV, J.K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; LÆGSGAARD, E.; BESENBACHER, F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 220–233, 2007.
- LAURITSEN, J. V.; NYBERG, M.; NØRSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; LÆGSGAARD, E.; BESENBACHER, F. Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 1, p. 94–106, 2004.
- LAURITSEN, J. V.; NYBERG, M.; VANG, R. T.; BOLLINGER, M. V.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; JACOBSEN, K. W.; LÆGSGAARD, E.; NØRSKOV, J. K.; BESENBACHER, F. Chemistry of one-dimensional metallic edge states in MoS₂ nanoclusters. **Nanotechnology**, v. 14, n. 3, p. 385–389, 2003.
- LEWIS, J. M.; KYDD, R. A. Adsorption mechanism of phosphoric acid on γ -alumina. **Journal of Catalysis**, v. 132, p. 465–471, 1991.
- LIPSCH, J. M. J. G.; SCHUIT, G. C. A. The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst II. The structure of the catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 15, p. 174–178, 1969.
- LIU, H.; LI, Y.; YIN, C.; WU, Y.; CHAI, Y.; DONG, D.; LI, X.; LIU, C. One-pot synthesis of ordered mesoporous NiMo-Al₂O₃ catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 493–507, 2016.
- LIU, Q.; GAO, J.; GU, F.; LU, X.; LIU, Y.; LI, H.; ZHONG, Z.; LIU, B.; XU, G.; SU, F. One-pot synthesis of ordered mesoporous Ni-V-Al catalysts for CO methanation. **Journal of Catalysis**, v. 326, p. 127–138, 2015.
- LÓPEZ CORDERO, R.; ESQUIVEL, N.; LÁZARO, J.; FIERRO, J. L. G.; LÓPEZ-AGUDO, A. Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis**, v. 48, n. 2, p. 341–352, 1989.
- MANGNUS, P. J.; DE BEER, V. H. J.; MOULIJN, J. A. Influence of phosphorus on the structure and the catalytic activity of sulfided carbon-supported CoMo catalysts. **Applied Catalysis**, v. 67, n. 1, p. 119–139, 1990a.
- MANGNUS, P. J.; VAN VEEN, J. A. R.; EIJSBOUTS, S.; DE BEER, V. H. J.; MOULIJN, J. A. Structure of phosphorus containing CoOMoO₃/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis**, v. 61, n. 1, p. 99–122, 1990b.
- MARROQUÍN, G.; ANCHEYTA, J.; ESTEBAN, C. A batch reactor study to determine effectiveness factors of commercial HDS catalyst. **Catalysis Today**, v. 104, n. 1, p. 70–75, 2005.

- MORALES-ORTUÑO, J. C.; ORTEGA-DOMÍNGUEZ, R. A.; HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P.; BOKHIMI, X.; KLIMOVA, T. E. HDS Performance of NiMo Catalysts Supported on Nanostructured Materials Containing Titania. **Catalysis Today**, v. 271, p. 127–139, 2016.
- MORGADO, E.; ZOTIN, J. L.; DE ABREU, M. A. S.; ROSAS, D. DE O.; JARDIM, P. M.; MARINKOVIC, B. A. Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 2, p. 142–149, 2009.
- MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M.; BERGER, R. J. Catalyst testing in multiphase micro-packed-bed reactors; criterion for radial mass transport. **Catalysis Today**, v. 259, p. 354–359, 2016.
- NAGAI, M.; KABE, T. Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: Effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 81, p. 440–449, 1983.
- NAVA, R.; MORALES, J.; ALONSO, G.; ORNELAS, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G. Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization. **Applied Catalysis A: General**, v. 321, n. 1, p. 58–70, 2007.
- DE OLIVEIRA, L. H.; DA SILVA, J. L.; AZNAR, M. Apparent and partial molar volumes at infinite dilution and solid-liquid equilibria of dibenzothiophene + alkane systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 11, p. 3955–3962, 2011.
- PATNAIK, P. Handbook of Inorganic Chemicals. 1. ed. **McGraw-Hill Professional**. 2002.
- PAWELEC, B.; HALACHEV, T.; OLIVAS, A.; ZEPEDA, T. A. Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 1, p. 30–41, 2008.
- POLCK, D. G. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Dissertação de mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.
- QU, L.; ZHANG, W.; KOOYMAN, P. J.; PRINS, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 1, p. 7–13, 2003.
- RAMIREZ, J.; CASTAÑO, V. M.; LECLERCQ, C.; LÓPEZ-AGUDO, A. High-resolution electron microscopy study of phosphorus-containing MoS₂/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 83, p. 251–261, 1992.
- RAYBAUD, P.; HAFNER, J.; KRESSE, G.; KASZTELAN, S.; TOULHOAT, H. Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted MoS₂ catalyst: An ab initio local density functional study. **Journal of Catalysis**, v. 190, n. 128, p. 128–143, 2000.
- RAYO, P.; RAMÍREZ, J.; TORRES-MANCERA, P.; MARROQUÍN, G.; MAITY, S. K.; ANCHEYTA, J. Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts. **Fuel**, v. 100, p. 34–42, 2012.

- ROLLMANN, L. D. Catalytic hydrogenation of model nitrogen, sulfur, and oxygen compounds. **Journal of Catalysis**, v. 46, n. 3, p. 243–252, 1977.
- SATTERFIELD, C. N.; YANG, S. H. Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Comparison with vapor phase reaction. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 1, p. 11–19, 1984.
- SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catalysis Today**, v. 59, n. 3, p. 423–442, 2000.
- DA SILVA, M. A. P.; SCHMAL, M. Reduction of NO by CO on Pt-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 85, n. 1, p. 31–37, 2003.
- SINGHAL, G. H.; ESPINO, R. L.; SOBEL, J. E.; HUFF, G. A. Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds. Kinetics of dibenzothiophene. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 2, p. 457–468, 1981.
- SOLÍS, D. A.; AGUDO, A. L.; RAMÍREZ, J.; KLIMOVA, T. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 469–477, 2006.
- SOUZA, B. M.; TRAVALLONI, L.; DA SILVA, M. A. P. Kinetic modeling of the thermal cracking of a Brazilian vacuum residue. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 5, p. 3024–3031, 2015.
- SPOJAKINA, A.; DAMYANOVA, S.; PETROV, L.; VIT, Z. Effect of phosphorus on the surface-state of alumina-supported nickel molybdenum catalysts for hydrodesulfurization. **Applied Catalysis**, v. 56, n. 2, p. 163–176, 1989.
- STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, n. 1–2, p. 1–68, 2010.
- TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; CANDIA, R.; WIVEL, C.; MØRUP, S. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided como hydrodesulfurization catalysts: evidence for and nature of a CoMoS phase. **Journal of Catalysis**, v. 68, n. 2, p. 433–452, 1981.
- TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, N.-Y.; ZEUTHEN, P. Progress in The Design of Hydrotreating Catalysts Based on Fundamental Molecular Insight. **Catalysts in Petroleum Refining**, v. 53, p. 77–102, 1989.
- TOPSØE, N. Infrared Study of Sulfided Co-Mo/Al₂O₃, Catalysts : The nature of surface hydroxyl groups. **Journal of Catalysis**, v. 64, p. 235–237, 1980.
- TSIGDINOS, G. A.; CHEN, H. Y.; STREUSAND, B. J. Molybdate Solutions for Catalyst Preparation. Stability, Adsorption Properties, and Characterization. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 20, n. 4, p. 619–623, 1981.
- TURAGA, U. T.; MA, X.; SONG, C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃ and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1–4, p. 265–275, 2003.

TUXEN, A. K.; FÜCHTBAUER, H. G.; TEMEL, B.; HINNEMANN, B.; TOPSOE, H.; KNUDSEN, K. G.; BESENBACHER, F.; LAURITSEN, J. V. Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS₂ and Co-Mo-S hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 295, p. 146–154, 2012.

VARGA, Z.; HANCÓSÓK, J.; NAGY, G.; PÖLCZMANN, G.; KALLÓ, D. Upgrading of gas oils: The HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil. **Topics in Catalysis**, v. 45, n. 1–4, p. 203–206, 2007.

VILLETH, J. A. Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/Al₂O₃. Dissertação de mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2014

VOGELAAR, B. M.; KAGAMI, N.; VAN DER ZIJDEN, T. F.; VAN 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, n. 1–2, p. 79–88, 2009.

VOORHOEVE, R. J. H.; STUIVER, J. C. M. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 23, n. 2, p. 243–252, 1971.

VRINAT, M. L. The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. **Applied Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 137–158, 1983.

WANG, A.; WANG, Y.; KABE, T.; CHEN, Y.; ISHIHARA, A.; QIAN, W. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts. I. Sulfided Co-Mo catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 19–29, 2001

WANG, A.; WANG, Y.; KABE, T.; CHEN, Y.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; YAO, P. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts II. Sulfided Ni-Mo catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 2, p. 319–327, 2002.

WANG, H.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over bulk tungsten phosphide. **Journal of Catalysis**, v. 264, n. 1, p. 31–43, 2009.

WIVEL, C.; CLAUSEN, B. S.; CANDIA, R.; MØRUP, S.; TOPSØE, H. Mössbauer emission studies of calcined Co-Mo/Al₂O₃ catalysts: Catalytic significance of Co precursors. **Journal of Catalysis**, v. 87, n. 2, p. 497–513, 1984.

XIANG, C.; CHAI, Y.; FAN, JING; LIU, C. Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of presulfided NiMo/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, n. 5, p. 355–360, 2011.

ZĂVOIANU, R.; DIAS, C. R.; PORTELA, M. F. Stabilisation of β-NiMoO₄ in TiO₂ - supported catalysts. **Catalysis Communications**, v. 2, p. 37–42, 2001.

ZEPEDA, T. A.; PAWELEC, B.; OBESO-ESTRELLA, R.; DÍAZ DE LEÓN, J. N.; FUENTES, S.; ALONSO-NUÑEZ, G.; FIERRO, J. L. G. Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 569–579, 2016.

ZHOU, T.; YIN, H.; HAN, S.; CHAI, Y.; LIU, Y.; LIU, C. Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 37, n. 3, p. 330–334, 2009.

Apêndice A - Avaliação de limitação difusional

A.1 - Critério de Mears para avaliação extrapartícula:

$$C_M = \frac{(-r_A)' \rho_{leito} d_p n}{2C_{DBT} k_c} < 0,15$$

1. Dados do problema:

Temperatura	300 °C
Pressão	60 bar
WHSV	$10 \frac{\text{kg}_{\text{sol}}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}}$

Vazão Volumétrica (Q)	$0,25 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$
Ordem da reação (n)	1
Concentração de DBT (C_{DBT})	$0,0125 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
Conversão de DBT (X_{DBT})	0,8507
Viscosidade da carga (μ_{carga})	0,187 cP
Densidade da carga (ρ_{carga})	$0,769 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$
Massa molar da carga (MM_{carga})	$198,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Altura do leito (h_{leito})	2,7 cm
Diâmetro do reator (d_{reator})	1 cm
Massa de catalisador	1,14 g
Massa de SiC	1,5 g
Densidade de SiC (ρ_{SiC})^a	$3,217 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Abertura da peneira	60 – 100 mesh Tyler
Volume molar do DBT^b	$149,47 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

^a- Patnaik (2002) ^b-De Oliveira et al. (2011)

2. Calcular k

2.1. Converter ρ_{carga}

$$\rho_{\text{carga}} = 0,769 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{10^6 \text{mL}}{1 \text{m}^3} \times \frac{1 \text{kg}}{10^3 \text{g}}$$

$$\rho_{\text{carga}} = 769 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

2.2. Calcular k

$$k = \frac{WHSV}{\rho_{\text{carga}}} \ln \left(\frac{1}{1 - X_{DBT}} \right)$$

$$k = \frac{10 \frac{\text{kg}_{\text{sol}}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}} \frac{1 \text{h}}{3600 \text{s}}}{769 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \ln \left(\frac{1}{1 - 0,8507} \right)$$

$$k = 6,87 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}}$$

3. Calcular $(-r_A)'$ 3.1. Converter C_A

$$C_{DBT} = 0,0125 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{10^3 \text{L}}{\text{m}^3}$$

$$C_{DBT} = 12,5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

3.2. Calcular $(-r_A)'$

$$(-r_A)' = k C_{DBT}^n$$

$$(-r_A)' = 6,87 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{s}} (12,5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3})^1$$

$$(-r_A)' = 8,59 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{s}}$$

4. Calcular densidade do leito ρ_{leito} 4.1. Calcular o volume do leito (V_{leito})

$$V_{\text{leito}} = \frac{\pi d_{\text{reator}}^2 h_{\text{leito}}}{4}$$

$$V_{\text{leito}} = \frac{\pi (1 \text{ cm})^2 2,7 \text{ cm}}{4}$$

$$V_{\text{leito}} = 2,12 \text{ cm}^3$$

4.2. Converter os valores de V_{leito} , m_{SiC} e m_{cat}

$$V_{\text{leito}} = 2,12 \text{ cm}^3 \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} = 2,12 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$m_{\text{SiC}} = 1,5 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$m_{\text{cat}} = 1,14 \text{ g} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} = 1,14 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

4.3. Calcular a densidade do leito o leito (ρ_{leito})

$$\rho_{\text{leito}} = \frac{m_{\text{cat}} + m_{\text{SiC}}}{V_{\text{leito}}}$$

$$\rho_{\text{leito}} = \frac{1,5 \times 10^{-3} \text{ kg} + 1,14 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2,12 \times 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$\rho_{\text{leito}} = 1244,9 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

5. Calcular velocidade do fluido (q)5.1. Converter vazão volumétrica (\dot{Q})

$$\dot{Q} = 0,25 \frac{mL}{min} \times \frac{m^3}{10^6 mL} \times \frac{1 min}{60 s}$$

$$\dot{Q} = 4,167 \times 10^{-9} \frac{m^3}{s}$$

5.2. Converter (d_{reator})

$$d_{reator} = 1 cm \times \frac{m}{10^2 cm}$$

$$d_{reator} = 1 \times 10^{-2} m$$

5.3. Calcular velocidade do fluido (q)

$$q = \frac{4\dot{Q}}{\pi d_{reator}^2}$$

$$q = \frac{4 \cdot 4,167 \times 10^{-9} \frac{m^3}{s}}{\pi (1 \times 10^{-2} m)^2}$$

$$q = 5,31 \times 10^{-5} \frac{m}{s}$$

6. Calcular porosidade do leito (ε_{leito})

$$\varepsilon_{leito} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + V_{sólido}}$$

$$\varepsilon_{leito} = \frac{V_{leito} - V_{sólido}}{V_{leito}}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{V_{cat} + V_{SiC}}{V_{leito}}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{\frac{m_{cat}}{\rho_{cat}} + \frac{m_{SiC}}{\rho_{SiC}}}{V_{leito}}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{\frac{1,14}{3,28} + \frac{1,5}{3,22}}{2,12}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{\frac{1,14}{3,28} + \frac{1,5}{3,22}}{2,12}$$

$$\varepsilon_{leito} = 0,62$$

7. Calcular velocidade do fluido no meio poroso (u)

$$u = \frac{q}{\varepsilon_{leito}}$$

$$u = \frac{5,31 \times 10^{-5} \text{ m}}{0,62} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$u = 8,56 \times 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

8. Calcular Reynolds de partícula (Re_p)

8.1. Calcular diâmetro médio de partícula

Mesh	$d_{\#}^-$ (mm)	$d_{\#}^+$ (mm)	$\bar{d}_{\#}$ (mm)	d_p (mm)	d_p (m)
-60 +100	0,25	0,149	0,1995	0,212234	$2,12 \times 10^{-4}$

8.2. Converter (μ_{carga})

$$\mu_{carga} = 0,1553 \text{ cP} \times 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}} \times \frac{1}{10^3 \text{ cP}}$$

$$\mu_{carga} = 1,553 \times 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}$$

8.3. Calcular Reynolds de partícula (Re_p)

$$Re_p = \frac{d_p \rho_{carga} u}{\mu_{carga}}$$

$$Re_p = \frac{2,12 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot 769 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 8,61 \times 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1,553 \times 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}}$$

$$Re_p = 0,0904$$

9. Calcular D_{AB}

9.1. Converter temperatura T

$$T \text{ (K)} = 300 + 273$$

$$T = 573 \text{ K}$$

9.2. Converter temperatura \bar{V}_{DBT}

$$\bar{V}_{DBT} = 149,47 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3}$$

$$\bar{V}_{DBT} = 1,49 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

9.3. Calcular D_{AB}

$$D_{AB} = \frac{1,17 \times 10^{-13} MM_{carga}^{1/2} T}{\mu_{carga} \bar{V}_{DBT}^{0,6}}$$

$$D_{AB} = \frac{1,17 \times 10^{-13} (198,39 \frac{kg}{kmol})^{1/2} 573K}{0,1553cP (1,49 \times 10^{-4} \frac{m^3}{mol})^{0,6}}$$

$$D_{AB} = 1,202 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

10. Calcular Schmit (Sc)

$$Sc = \frac{\mu_{carga}}{\rho_{carga} D_{AB}}$$

$$Sc = \frac{1,553 \times 10^{-4} \frac{kg}{m s}}{769 \frac{kg}{m^3} 1,202 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}}$$

$$Sc = 0,17$$

11. Calcular Sherwood (Sh)

$$Sh = 2 + f Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \begin{cases} f = 0,6 \rightarrow 0 < Re < 200 \\ f = 0,69 \rightarrow 20 < Re < 2000 \end{cases}$$

$$Sh = 2 + 0,6 (0,0904)^{1/2} 0,17^{1/3}$$

$$Sh = 2,1$$

12. Calcular o k_c

$$k_c = \frac{Sh D_{AB}}{d_p}$$

$$k_c = \frac{(2,1) (1,202 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s})}{2,12 \times 10^{-4} m}$$

$$k_c = 1,19 \times 10^{-2} \frac{m}{s}$$

13. Calcular o C_M

$$C_M = \frac{(-r_A)' \rho_{leito} d_p n}{2 C_{DBT} k_c}$$

$$C_M = \frac{8,58 \times 10^{-5} \frac{mol}{kg_{cat} s} 1244,9 \frac{kg}{m^3} 2,12 \times 10^{-4} m}{2 \times 12,5 \frac{mol}{m^3} 1,19 \times 10^{-2} \frac{m}{s}}$$

$$C_M = 7,62 \times 10^{-5}$$

A.2 - Critério de Weisz-Prater para avaliação intrapartícula:

$$C_{WP} = \frac{(-r_A)' \rho_{cat} d_p^2}{4C_A D_{ABef}} < 1$$

1. Dados do problema:

Temperatura	300°C
Pressão	60 bar
WHSV	$10 \frac{kg_{sol}}{kg_{cat} h}$

Taxa de reação observada ($(-r_A)'^*$)	$1,17 \times 10^{-4} \frac{mol}{kg_{cat} s}$
Diâmetro de partícula (d_p^*)	$2,12 \times 10^{-4} m$
Coefficiente de difusividade (D_{AB}^*)	$1,202 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$
Densidade do catalisador (ρ_{cat})	$3278 \frac{kg}{m^3}$
Volume de mesoporos (V_{vazio}/m_{cat})^d	$0,3003 \frac{cm^3}{g}$
Concentração de DBT (C_{DBT})	$12,5 \frac{mol}{m^3}$
Tortuosidade (τ)^c	4

*-Dados obtidos na seção anterior ^c-Marroquín et al. (2005) ^d- Obtido pelo método BJH

2. Calcular porosidade do catalisador (ε_{cat})

$$\varepsilon_{cat} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + V_{sólido}}$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + \frac{m_{cat}}{\rho_{cat}}}$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{\frac{V_{vazio}}{m_{cat}}}{\frac{V_{vazio}}{m_{cat}} + \frac{1}{\rho_{cat}}}$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{0,3003 \frac{cm^3}{g}}{0,3003 \frac{cm^3}{g} + \frac{1}{3,278}}$$

$$\varepsilon_{cat} = 0,50 \frac{cm^3}{g}$$

3. Calcular coeficiente de difusividade efetivo ($D_{AB_{ef}}$)

$$D_{AB_{ef}} = \frac{D_{AB} \varepsilon_{cat}}{\tau}$$

$$D_{AB_{ef}} = \frac{1,202 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s} \cdot 0,50}{4}$$

$$D_{AB_{ef}} = 1,49 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}$$

4. Calcular o C_{WP}

$$C_{WP} = \frac{(-r_A)' \rho_{cat} d_p^2}{4C_{DBT} D_{AB_{ef}}}$$

$$C_{WP} = \frac{8,58 \times 10^{-5} \frac{mol}{kg_{cat} s} \cdot 3278 \frac{kg}{m^3} (2,12 \times 10^{-4} m)^2}{4(12,5 \frac{mol}{m^3}) (1,49 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s})}$$

$$C_{WP} = 8,49 \times 10^{-4}$$

Apêndice B – Cálculo do Erro Experimental

A determinação dos erros experimentais foi realizada com base na metodologia apresentada a seguir.

1º Passo: Realizar o experimento em triplicata (no caso deste trabalho, a condição escolhida foi 0,3 atm e 500 °C).

2º Passo: Determinar a média aritmética (μ) dos três pontos obtidos para cada tempo de reação.

3º Passo: Calcular a variância dos três pontos obtidos para cada tempo de reação utilizando a seguinte equação:

$$\text{VAR}(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n - 1}$$

neste caso, $n = 3$

4º Passo: Calcular o erro do ponto para cada tempo de reação utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{Erro} = 2 \times \text{VAR}^{0,5}$$

5º Passo: Para as condições em que não foram realizadas triplicatas, utiliza-se o conceito de variância relativa para “extrapolar” o erro da condição em que foi feita a triplicata. A variância relativa dos três pontos obtidos para cada tempo de reação é determinada utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{VAR}_{\text{relativa}}(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n - 1} \times \frac{1}{\mu}$$

neste caso, $n = 3$

6º Passo: A variância do ponto em que não se realizou a triplicata é então determinada multiplicando-se a variância relativa pelo dado do experimento obtido no referido tempo de reação.

7º Passo: Para o cálculo do erro adota-se a mesma fórmula para o caso citado anteriormente, porém utilizando a variância que foi obtida pelo método descrito no 6º passo.

Um exemplo numérico do procedimento descrito está apresentado a seguir:

Conversão de DBT (Condição: 240 °C, 45 bar e 4 h ⁻¹)						
Triplicata			μ	VAR	VAR _{relativa}	Erro absoluto
26,7	25,1	25,0	25,6	0,895	0,035	1,89

Conversão de DBT (Condição: 270 °C, 60 bar e 4 h ⁻¹)			
Dado experimental	VAR _{relativa}	VAR	Erro absoluto
76,3	0,035	2,672	3,27