



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO**



EFEITOS DO TEOR DE FÓSFORO EM CATALISADORES
NiMoP/Al₂O₃ NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE
DIBENZOTIOFENO

Joyce Almawi Villeth

Projeto Final de Curso

Orientadores

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

Março de 2013

EFEITOS DO TEOR DE FÓSFORO EM CATALISADORES NiMoP/Al₂O₃ NA
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO

Joyce Almawi Villeth

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

Aprovado por:

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc – NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

Leonardo Travalloni, D.Sc – EQ/UFRJ

Carmem Lúcia Tavares da Silva, M.Sc – PETROBRAS/CENPES

Orientado por:

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

José Luiz Zotin, D.Sc. – PETROBRAS/CENPES

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2013

Villeth, Joyce Almawi.

Efeitos do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/Al₂O₃ na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno / Joyce Almawi Villeth. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xi , 76 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Dra. Mônica Antunes Pereira da Silva e Dr. José Luiz Zotin.

1. Hidrodessulfurização. 2. Dibenzotiofeno. 3. NiMoP/ γ -Al₂O₃. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Dra. Mônica Antunes Pereira da Silva e Dr. José Luiz Zotin. I. Título.

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

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais e irmão pela paciência e apoio incondicionais.

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

A Sidônio, Roberta, Alexandre, Jorge e Matheus pela ajuda na superação de todas as adversidades e dificuldades decorrentes da execução de um trabalho experimental.

A Jorge D'Oliveira, representante da unidade PID Eng&Tech, pelo suporte e esclarecimento de dúvidas.

Ao professor Nielson Ribeiro e a Raquel Massad do Laboratório de tecnologia de Hidrogênio (LABTECH/EQ/UFRJ), pelas análises de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, e a professora Mariana de Mattos, que permitiu a realização das mesmas.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT/ PEQ / COPPE / UFRJ) pelas análises de redução a temperatura programada, espectroscopia de reflectância difusa e dessorção de amônia a temperatura programada.

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

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

A Marlucy Silva e a Fabiana Magalhães do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Ao CENPES - PETROBRAS pelo fornecimento de gama alumina extrudada e de carga reacional de n-parafinas e ao Departamento de Processos Inorgânicos (EQ-UFRJ) pelo empréstimo do medidor digital de pH.

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

Resumo do Projeto Final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau em Engenharia Química.

EFEITOS DO TEOR DE FÓSFORO EM CATALISADORES NiMoP/Al₂O₃ NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO

Joyce Almawi Villeth

Março, 2013

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

José Luiz Zotin, D.Sc.

A crescente preocupação sobre os efeitos da poluição tem levado ao contínuo estabelecimento de especificações rigorosas para os combustíveis fósseis, principalmente a diminuição do teor de enxofre no óleo diesel. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do teor de fósforo em catalisadores NiMo/γAl₂O₃ na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno. Foram preparados catalisadores com teores fixos de molibdênio e níquel e teor de fósforo variando entre 0-4% pelo método de impregnação ao ponto úmido. A caracterização textural revelou que tanto a área específica quanto o volume de poros diminuíram com o aumento do teor de fósforo. As análises de DRX e DRS dão indícios de boa dispersão dos precursores. A análise termogravimétrica confirmou a escolha adequada da temperatura de calcinação (450 °C). A análise de composição de superfície indicou uma maior formação de Mo⁺⁶ para o catalisador 2 %m/m P em relação ao 4 %m/m P, sugerindo uma maior formação de fase ativa. Os resultados obtidos por TPR mostraram que o teor de fósforo aumentou a redutibilidade das espécies precursoras da fase ativa. Os perfis de TPD obtidos indicaram que o aumento de teor de fósforo de 2 para 4 %m/m diminui a densidade e a força dos sítios ácidos. O catalisador com 2 % m/m P foi o mais ativo na HDS de DBT. A distribuição dos produtos indica que a HDS de DBT ocorre preferencialmente via rota de dessulfurização direta (DDS). O modelo de potências de primeira ordem representou bem os resultados de conversão total de DBT. A presença de quinolina inibiu a atividade na HDS dos dois catalisadores, sendo maior esse efeito para o catalisador com 2 % m/m P, podendo ser relacionada à maior constante de equilíbrio de adsorção de quinolina.

SUMÁRIO

I. Introdução	1
II. Revisão bibliográfica	4
II.1 Hidrotratamento	4
II.2 Reações de HDS	5
II.3 Catalisadores de HDS	7
II.3.1 Fase ativa e estrutura dos catalisadores	8
II.3.2 Efeito da adição de fósforo	11
III. Materiais e Métodos	13
III.1 Materiais	13
III.1.1 Reagentes	13
III.2 Métodos	13
III.2.1 Preparo dos Catalisadores	13
III.2.2 Caracterização	14
III.3 Avaliação Catalítica	20
III.3.1 Unidade de Testes Catalíticos	20
III.3.2 Cromatografia Gasosa	22
III.3.3 Peneiramento do Suporte e do SiC	22
III.3.4 Carregamento do Reator	23
III.3.5 Teste de Pressão	24
III.3.6 Secagem e Sulfetação	24
III.3.7 Reação	25
IV. Resultados e Discussão	27
IV.1 Caracterização	27
IV.1.1 Composição Química	27
IV.1.2 Estrutura Cristalina	29
IV.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	30
IV.1.4 Propriedades Texturais	32
IV.1.5 Propriedades Térmicas	33
IV.1.6 Propriedades Redutoras	35
IV.1.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa	38
IV.1.8 Análise de Acidez	41
IV.1.9 Análise da Composição Química na Superfície	43

IV.2 Testes Catalíticos	46
IV.2.1 Distribuição de Produtos em Função da Conversão	48
IV.2.2 Efeito da Temperatura na Conversão.....	49
IV.2.3 Modelagem Cinética.....	50
IV.2.1 Efeito de Inibição por Nitrogenados.....	53
V. Conclusões e Sugestões	62
VI. Referências Bibliográficas	64
VII. ANEXO.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1. Molécula de DBT.....	6
Figura II-2. Rotas de HDS para DBT (adaptado de Cárdenas-Guerra, <i>et al.</i> , 2010 e Martínez-Juárez, 2011).	6
Figura II-3. Esquema ilustrativo de possíveis espécies sulfetadas (adaptado de Lauritsen <i>et al.</i> , 2007).....	10
Figura II-4. Tipos de fase para catalisadores sulfetados: (a) Co-Mo-S,	10
Figura III-1. Unidade de testes catalíticos PID Eng & Tech (Bastos, 2011).	20
Figura III-2. Reator da unidade de hidrodessulfurização (Bastos, 2011).....	21
Figura III-3. Diagrama da unidade (Bastos, 2011).....	21
Figura III-4. Carregamento do Reator (Bastos, 2011).	24
Figura IV-1. Difractogramas de raios X dos catalisadores calcinados.	29
Figura IV-2. Micrografias de (a) NiMo0P (ampliação de 7000x), (b) NiMo1P (ampliação de 10.000x), (c) NiMo2P (ampliação de 7000x), (d) NiMo3P (ampliação de 7000x) e (e) NiMo4P (ampliação de 7000x).	31
Figura IV-3. Perfis de perda de massa dos catalisadores calcinados:	34
Figura IV-4. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores:	35
Figura IV-5. Análise de DRS para os catalisadores calcinados.....	38
Figura IV-6. Espécies superficiais do molibdênio previstas empregando-se a função transformada de Kubella-Munk (Weber, 1995).....	40
Figura IV-7. Análise de DRS para os catalisadores calcinados em termos de energia de banda.	40
Figura IV-8. Perfil de dessorção de amônia do catalisador NiMo2P.	41
Figura IV-9. Perfil de dessorção de amônia do catalisador NiMo4P.	42
Figura IV-10. Espectros da análise XPS dos catalisadores: (a) NiMo2P e (b) NiMo4P.	45
Figura IV-11. Conversão de DBT para diferentes condições reacionais.	48
Figura IV-12. Distribuição de produtos em função da conversão de DBT para o NiMo2P a 31 bar.	48
Figura IV-13. Distribuição de produtos em função da conversão de DBT para o NiMo4P a 31 bar.	49

Figura IV-14. Efeitos da temperatura na conversão de DBT para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P (31 bar, 4h ⁻¹).	49
Figura IV-15. Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais – HDS global para NiMo2P.	52
Figura IV-16. Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais – HDS global para NiMo4P.	52
Figura IV-17. Esquema reacional da HDN da quinolina (adaptado de Kozai <i>et al.</i> , 2000).	53
Figura IV-18. Fator de inibição da HDS de DBT vs. concentração de quinolina.	58
Figura IV-19. Razão k_{DBT}/k'_{DBT} em função da concentração de quinolina para: n=1, n=0,5 e n=0,25, respectivamente.	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III-1. Condições.	26
Tabela IV-1. Resultado da análise de FRX para catalisadores NiMoP/Al ₂ O ₃ similares.	27
Tabela IV-2. Análise elementar por EDS.	28
Tabela IV-3: Composição química nominal dos catalisadores.	29
Tabela IV-4. Propriedades texturais dos catalisadores e suporte.	32
Tabela IV-5. Resultado da análise termogravimétrica para os catalisadores calcinados.	33
Tabela IV-6. Consumo de hidrogênio, grau de redução e temperatura dos picos.	37
Tabela IV-7. Propriedades ácidas dos catalisadores.	42
Tabela IV-8. Energias de ligação obtidas através do espectro.	43
Tabela IV-9. Percentual atômico das espécies de Mo através da análise XPS.	44
Tabela IV-10. Razão atômica global e superficial dos catalisadores calcinados.	44
Tabela IV-11. Conversão e rendimentos do catalisador NiMo2P para a HDS do DBT.	46

Tabela IV-12. Conversão e rendimentos do catalisador NiMo4P para a HDS do DBT.....	47
Tabela IV-13. Parâmetros cinéticos para HDS de DBT.....	51
Tabela IV-14. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para o catalisador NiMo2P.	53
Tabela IV-15. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para o catalisador NiMo4P.	54
Tabela IV-16. Rendimentos dos produtos da HDN do catalisador NiMo2P.	55
Tabela IV-17. Rendimentos dos produtos da HDN do catalisador NiMo4P.	55
Tabela IV-18. Constantes de reação e fator de inibição para o catalisador NiMo2P.	57
Tabela IV-19. Constantes de reação e fator de inibição para o catalisador NiMo4P.	57
Tabela IV-20. Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n.....	61

NOMENCLATURA

4,6-DMDBT → 4,6-dimetildibenzotiofeno

Al₂O₃ → alumina

BF → bifenil

C → carbono

CHB → ciclohexilbenzeno

Co → cobalto

CO → monóxido de carbono

CONAMA → Conselho Nacional do Meio Ambiente

CS₂ → dissulfeto de carbono

DBT → dibenzotiofeno

DCH → dicitclohexil

DDS → rota de dessulfurização direta

H₂ → hidrogênio

H₂S → sulfeto de hidrogênio

HC → hidrocarbonetos

HDN → hidrodesnitrogenação

HDS → hidrodessulfurização

HDT → hidrotratamento

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

HID → rota de dessulfurização com hidrogenação prévia

Mo → molibdênio

N → nitrogênio

Ni → níquel

NO_x → óxidos de nitrogênio

P → fósforo

W → tungstênio

WHSV → velocidade espacial mássica (weight hourly space velocity)

I. Introdução

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

O óleo diesel possui o maior índice de consumo final, representando 17,7% de todo o consumo energético do país e abastecendo mais da metade da frota do setor rodoviário (50,9%), índice largamente significativo ao se analisar a matriz de transporte brasileira (Balanço Energético Nacional, 2012).

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

Dentre os poluentes gerados, o teor de enxofre pode ser destacado por ser indesejável tanto ao meio ambiente quanto ao próprio motor a diesel, visto que durante a combustão pode-se formar ácido sulfúrico que poderia ocasionar a corrosão de suas partes metálicas. A elevada concentração desse composto está intimamente associada a uma maior emissão de particulados, além de propiciar a formação de óxidos irritantes e tóxicos para a população. A única vantagem de sua presença é a lubricidade do combustível, fator importante no auxílio da diminuição do atrito entre as partes móveis do motor.

O maior rigor por parte de órgãos reguladores com a emissão de poluentes para a atmosfera, através de normas de controle, devido ao aquecimento global e ao efeito estufa, fomenta a necessidade de maior restrição dos poluentes emitidos em processos de combustão, principalmente em combustíveis derivados de petróleo.

No Brasil, o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) é a norma instituída pelos órgãos de controle ambiental. Criado em 06 de junho de 1986 a partir da Resolução nº 18 do CONAMA visa à redução da emissão de poluentes por veículos, promove o desenvolvimento de tecnologias nacionais e a conscientização da população em relação à poluição, além de criar programas de inspeção e manutenção de automotores.

Anteriormente à existência de regulamentação, teores de até 13.000 mg/Kg de enxofre poderiam ser encontrados no diesel no Brasil.

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

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

A partir de 2013, o óleo diesel S50 - 50mg/kg deverá ser substituído integralmente pelo S10 - 10mg/kg, prevendo-se que em 2014, para uso rodoviário, o S500 - 500mg/kg substitua o óleo diesel S1800 - 1800mg/kg. Contudo, a adoção de teores mais baixos de enxofre pode acarretar altos custos, devido tanto à necessidade de instalação e ampliação de unidades de remoção de compostos sulfuretos quanto aos elevados preços de petróleo e diesel de baixo teor de enxofre no mercado.

Os processos de hidrotratamento cujo objetivo é a remoção de enxofre são denominados de hidrodessulfurização. Unidades de pré-tratamento de carga para reforma catalítica e de nafta craqueada (oriunda do craqueamento catalítico) para obtenção de gasolina com baixo teor de enxofre são exemplos da utilização da hidrodessulfurização em condições de baixa severidade (pressão e temperaturas mais baixas e alta velocidade espacial).

Normas reguladoras cada vez mais restritivas aos teores máximos permitidos de enxofre em combustíveis fomentam a necessidade da realização de HDS profunda, na qual compostos mais refratários ao processo, como alquildibenzotiofenos, também são processados. A presença de outros contaminantes pode influenciar a HDS, tais como aromáticos e nitrogenados, competindo por sítios catalíticos. Entre possíveis compostos, destaca-se a forte inibição ocasionada por nitrogenados básicos. Sendo, desse modo, outros

processos de hidrotratamento de extrema importância para a adequação do diesel produzido, como hidrodesaromatização (HDA) e hidrodesnitrogenação (HDN).

Com a necessidade de adequação de condições reacionais, os catalisadores utilizados também são reformulados de modo a se obter melhores resultados na eliminação de enxofre. Os catalisadores de hidrotratamento são usualmente compostos por molibdênio e níquel ou cobalto (NiMo ou CoMo) suportados em alumina, sendo realizados estudos sobre o aumento da atividade catalítica através da incorporação de elementos como boro e fósforo.

Pesquisas acerca da adição de fósforo em catalisadores de HDS relatam alterações de suas propriedades, aumentando a dispersão de componentes ativos e tornando-os mais resistentes à deposição de coque. Contudo, apesar de alguns benefícios serem descritos, os efeitos do teor de fósforo em catalisadores NiMo/Al₂O₃ não são completamente conhecidos, sendo necessários mais estudos sobre o assunto.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do teor de fósforo em catalisadores NiMo/Al₂O₃ na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno. Desse modo, foram preparados cinco catalisadores com teores de fósforo variando entre 0-4%P m/m, que foram caracterizados quanto às propriedades texturais e térmicas, à acidez, à redutibilidade e à composição de superfície, e avaliados na hidrodessulfurização do DBT.

II. Revisão bibliográfica

II.1 Hidrotratamento

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

O hidrotratamento tem como função diminuir os resíduos liberados na atmosfera através da redução dos níveis de enxofre e de compostos organometálicos presentes nos combustíveis, sendo também utilizado para preparar cargas para outras unidades, visto que as impurezas podem representar um veneno para o catalisador empregado (Girgis and Gates, 1991).

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

As reações de hidrotratamento são de larga aplicabilidade, podendo ser dividida em: hidrodessulfurização (HDS), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessnitrogenação (HDN) e hidrodessaromatização (HDA), para retirada de enxofre, oxigênio, nitrogênio e aromáticos, respectivamente.

Leis que visam limitar as emissões de poluentes e a utilização de petróleo cada vez mais pesado tornaram a remoção de enxofre e nitrogênio um dos problemas primordiais na indústria de refino (Oyama *et al.*, 2009). A maior dificuldade de realização de processo de HDN face ao de HDS é largamente conhecida, requerendo condições mais severas de pressão e temperatura. A remoção de compostos nitrogenados torna-se problema fundamental na HDS, principalmente para baixos níveis de enxofre (50 ppm ou menos) (Oyama, 2003).

II.2 Reações de HDS

A hidrodessulfurização é um processo bem estabelecido e antigo que converte compostos organosulfurados em H₂S e hidrocarbonetos (Babich e Moulijn, 2002). O enxofre pode ser encontrado nas frações do petróleo sob a forma de moléculas diferentes, como por exemplo, tiofenos, sulfetos, mercaptanas, benzotiofenos e dibenzotiofenos.

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

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

Para a obtenção de baixos níveis de contaminante, torna-se necessário remover o enxofre a partir dos compostos cujas dessulfurizações são difíceis. Os compostos de enxofre mais refratários são o dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados, principalmente os com substituições alquil nas posições 4 e 6 dos anéis fenólicos, o 4,6- dimetildibenzotiofeno (4,6 – DMDBT) (Knudsen, *et al.*, 1999 e Gao, *et al.*, 2011). A reatividade do 4,6 - DMDBT sobre catalisador promovido por Co ou Ni é de 5 a 10 vezes menor que a do DBT, sendo justificada pelo impedimento estérico exercido pelos grupamentos metila nas posições adjacentes ao átomo de enxofre, dificultando a interação do enxofre com o sítio ativo (Egorova e Prins, 2004).

O DBT, Figura II-1, e seus derivados são, desse modo, frequentemente utilizados como moléculas modelo nos estudos de HDS (Farag, 2010; Egorova e Prins, 2004; Ma *et al.*, 1996).

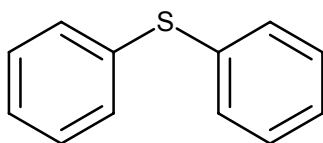


Figura II-1. Molécula de DBT.

Duas rotas para reações HDS são amplamente aceitas: dessulfurização direta (DDS), por quebra das ligações C-S produzindo bifenis, e hidrogenação de um dos anéis benzênicos (HID), por formação de intermediários hidrodibenzotiofênicos seguida de dessulfurização para ciclohexilbenzenos e biciclohexilbenzenos (Rabarihoela-Rakotovo, *et al.*, 2006; Egorova e Prins, 2004; Singhal, *et al.*, 1981 e Singhal, *et al.*, 1981^b). Estas reações estão ilustradas na Figura II-2 para o DBT.

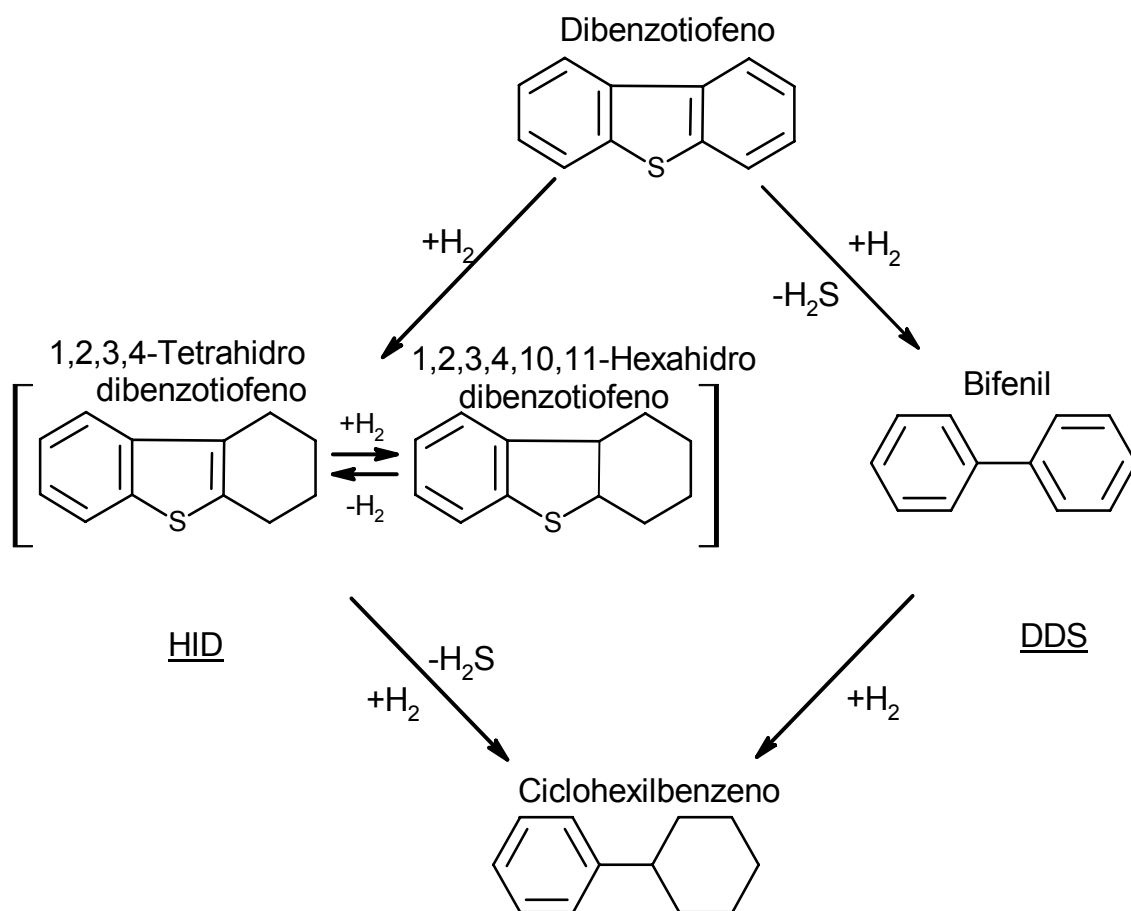


Figura II-2. Rotas de HDS para DBT (adaptado de Cárdenas-Guerra, *et al.*, 2010 e Martínez-Juárez, 2011).

A rota DDS resulta primeiramente em bifenil (BF), o qual reage posteriormente com H₂, gerando ciclohexilbenzeno (CHB). A rota HID, por

outro lado, produz uma mistura em equilíbrio de 1,2,3,4 - tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) e 1,2,3,4,10,11 -hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) que reage rapidamente com H₂, produzindo CHB (Martínez-Juárez, *et al.*, 2011; Cárdenas-Guerra, *et al.*; 2010 e Egorova e Prins, 2004). A formação de dicitclohexil (DCH) a partir da hidrogenação de CHB é citada por alguns autores (Wang e Prins, 2008 e Martínez-Juárez, *et al.*, 2011), sendo considerada uma etapa lenta e não observada para catalisadores do tipo NiMo/ γ Al₂O₃.

Está consolidada na literatura a rota DDS como principal para reações de HDS de DBT (Wang e Prins, 2008; Rabarihoela-Rakotovao, *et al.*, 2006; Egorova e Prins, 2004 e Shafi e Hutchings, 2000).

II.3 Catalisadores de HDS

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

Os catalisadores de hidroprocessamento comerciais consistem de sulfetos de metais de transição do grupo VI (Mo, W) promovidos com sulfetos de metais do grupo X (Ni, Co) suportados, sendo o termo promotor devido à necessidade de apenas uma pequena fração de Co ou Ni em relação ao Mo (Eijsbouts *et al.*, 2007).

O suporte desempenha papel importante na determinação da natureza e do número de sítios ativos e, por conseguinte, da atividade dos catalisadores (Whitehurst *et al.*, 1998). Normalmente são utilizados óxidos como alumina e associações desta com sílica ou zeólitas, sendo a γ -Al₂O₃ comumente aplicada para reações de hidrotratamento em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas e texturais (Breyse *et al.*, 2003).

Nos catalisadores de HDS, os óxidos de Mo, Ni, Co apresentam uma típica composição de 10-25% m/m de MoO₃ e 2-6% m/m de NiO de acordo

com diversos autores (Vogelaar *et al.*, 2009; Ferraz, 2007, Rabarihoela-Rakotovao *et al.*, 2006; Domínguez-Crespo *et al.*, 2006 e Ma *et al.*, 1996). Apesar de estudos quanto a formulação serem realizados, respeitam-se os níveis máximos de atividade catalítica, oriundos do efeito sinérgico da combinação dos pares de metais de transição, encontrados para relações Co(Ni)/[Co(Ni) + Mo(W)] de aproximadamente 0,3 (Grange e Vanhaeren, 1997).

De acordo com Topsoe *et al.* (1996), catalisadores CoMo são tradicionalmente utilizados para a hidrodessulfurização de cargas provenientes de destilação atmosférica. Já quando a carga é oriunda de processos de craqueamento catalítico ou térmico, com elevados teores de compostos insaturados ou de compostos nitrogenados, os catalisadores de melhor desempenho são os NiMo.

II.3.1 Fase ativa e estrutura dos catalisadores

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

Inicialmente, os catalisadores de hidrotratamento comerciais consistiam em partículas de MoS₂ ou WS₂ distribuídas sobre um suporte, sendo bem estabelecido que os cristalitos típicos de alta atividade estivessem na forma de monocamadas S-Mo-S com tamanho médio de 2-3 nm (Topsoe *et al.*, 1996).

A adição de Co ou Ni ao MoS₂ também está bem estabelecida, visto que há o aumento da atividade global de hidrotratamento em mais de uma ordem de grandeza, além da alteração da seletividade durante o processo (Eijsbouts *et al.*, 2007).

Topsoe *et al.* (1996) propuseram um modelo baseado na formação de uma fase Co (Ni)-Mo-S largamente aceito no meio acadêmico e industrial. A

partir de dados espectroscópicos, tornam-se responsáveis pela fase ativa do catalisador, dois tipos estruturais distintos de sulfetos mistos, formados de acordo com o preparo e condições de ativação de catalisadores, aditivos, tipo de suporte, entre outros.

A fase tipo I consiste de uma única camada com forte interação com o suporte, conduzindo a uma alta dispersão de nanopartículas de MoS₂ e menor atividade catalítica. Já a fase tipo II consiste de múltiplas camadas com fraca interação com o suporte, resultando menor dispersão das nanopartículas de MoS₂ e maior atividade catalítica.

Este modelo tem como premissa que os átomos de Co ou Ni estejam localizados nas arestas das nanoestruturas de MoS₂, formando estruturas do tipo Co-Mo-S ou Ni-Mo-S, que seriam as responsáveis pelo aumento da atividade (Lauritsen *et al.*, 2007; Topsoe *et al.*, 1981; Wivel *et al.*, 1981 e Topsoe e Topsoe, 1983).

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

Contudo, vale ressaltar que, segundo os referidos autores, as diferenças intrínsecas observadas entre os tipos A e B de estruturas não estão relacionadas à interação com o suporte ou efeito de empilhamento de camadas de MoS₂. Eles relatam também que como o Ni pode estar localizado em diferentes tipos de sítios nas duas estruturas, poderá ter propriedade catalítica diferenciada.

As Figuras II-3 e II-4 ilustram os tipos de espécies e estruturas presentes nos catalisadores sulfetados.

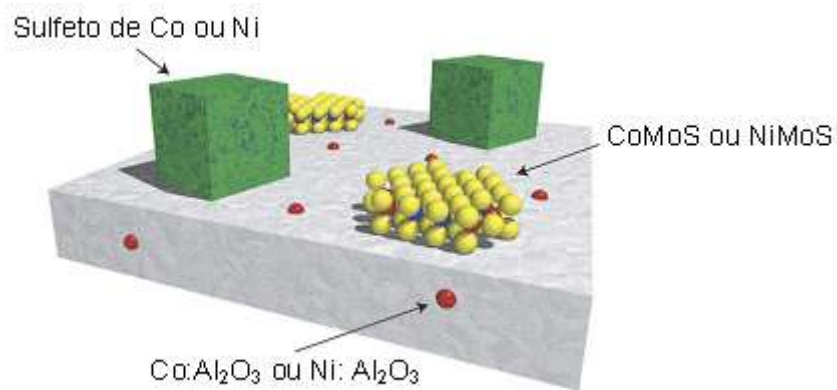


Figura II-3. Esquema ilustrativo de possíveis espécies sulfetadas (adaptado de Lauritsen *et al.*, 2007).

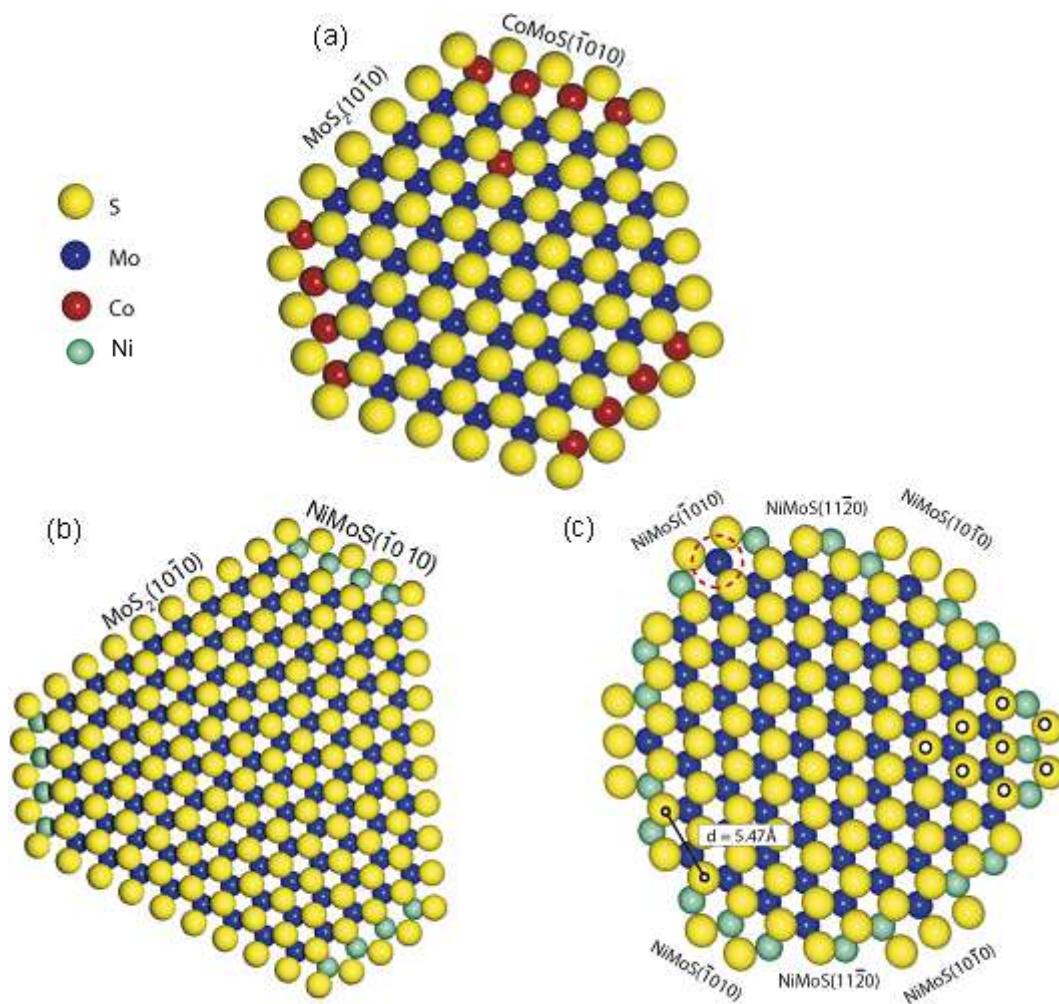


Figura II-4. Tipos de fase para catalisadores sulfetados: (a) Co-Mo-S, (b) Ni-Mo-S tipo A, (c) Ni-Mo-S tipo B (adaptado de Lauritsen *et al.*, 2007).

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

II.3.2 Efeito da adição de fósforo

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

Sun *et al.* (2003) ressaltaram a necessidade de controle do pH a ser empregado no preparo dos catalisadores, visto baixos valores de pH tendem a provocar a precipitação de MoO_3 . O teor de níquel, segundo Eijsbouts *et al.* (1991), não deve ser elevado porque o fosfato, nesse contexto, leva à diminuição da dispersão de MoS_2 e ao crescimento do cristalito Ni-Mo-S, o qual conduz a segregação de Ni_3S_2 , resultando na perda de atividade.

Liu *et al.* (2004) relatam que o fósforo é útil na formação de sítios ácidos moderados e fortes, bem como na dispersão de Mo e na formação das fases ativas. Ao realizarem a caracterização da estrutura da fase ativa de seus catalisadores, Zhou *et al.* (2009) constataram que a adição de fósforo modificou a dispersão de componentes ativos na superfície, aumentou o número de

camadas de nanopartículas de MoS₂ e enfraqueceu a interação dos metais ativos com o suporte, melhorando, desse modo, o teor relativo de fases Co(Ni)-Mo-S tipo II. Mangnus *et al.* (1990) atribuíram tal aumento a maior polarização do P⁵⁺ em relação ao Al³⁺, que provoca diminuição da redutibilidade do Ni.

Kim e Woo (1992) relatam o aumento de Mo octaedricamente coordenado em detrimento do tetraédrico com a adição de fósforo. Com a maior presença de polimolibdato, há o decréscimo de interação com o suporte, o que facilita a sulfetação, além de promover maior empilhamento das estruturas MoS₂ formadas.

Atanasova e Halachev (1989) observaram também alteração no número de coordenação das espécies de Ni de tetraédricas para octaédricas. Segundo Sun *et al.* (2003), quando fosfato está presente, menos íons Ni²⁺ interagem com o suporte, estando mais disponíveis para promover as partículas MoS₂ e formar a fase mais ativa de Ni-Mo-S.

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

Contudo, constata-se que elevados teores de fósforo resultam na redução da atividade devido à diminuição da área superficial e menor dispersão da fase ativa. Zhou *et al.* (2009) justificam tal fato relatando que teores elevados de fósforo aumentam significativamente o número de camadas de MoS₂ formadas, havendo aumento de tamanho das nanopartículas cristalinas de MoS₂ e notável diminuição da dispersão de Mo.

Já em relação às reações de HDN, a adição de fósforo em catalisadores NiMo suportados em alumina promove aumento de conversão de acordo com diversos trabalhos (Ferdous *et al.*, 2004; Liu *et al.* 2004; Sun *et al.*, 2003; Jian e Prins, 1998 e Eijsbouts *et al.*, 1991).

Sundaramurthy *et al.* (2008) relataram que a dopagem com fósforo promove, além de maior dispersão de componentes ativos já anteriormente relatado, aumento da quantidade de sítios ácidos fortes bem como aumento de força ácida dos sítios ácidos moderados, que culmina no aumento da quebra da ligação C-N e, desse modo, em maior atividade do catalisador nas reações

de HDN de gasóleo pesado, resultado também obtido por Liu *et al.* (2004) em seu trabalho utilizando quinolina.

III. Materiais e Métodos

III.1 Materiais

III.1.1 Reagentes

- Hidrogênio U.P. (Linde Gás)
- Nitrogênio U.P. (Linde Gás)
- Dibenzotiofeno 98% (Sigma-Aldrich)
- Quinolina 96% (Acros Organics)
- Dissulfeto de carbono P.A. (Vetec)
- n-hexano 97% (Vetec)
- Mistura de n-parafinas (C13 - C18) ¹

III.2 Métodos

III.2.1 Preparo dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados utilizando alumina pural (cedida pelo CENPES-PETROBRAS) através da técnica de impregnação a ponto úmido. A formulação foi baseada no anteriormente relatado por Morgado Jr. *et al.*, 2009: composição de 15% m/m de MoO₃ e razão atômica entre níquel e molibdênio de 3/7. Foram utilizados como precursores heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) – P.A. Merck, ácido fosfórico (H₃PO₄) – 85% Isofar e

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

nitrito de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – P.A. Acros. O teor de fósforo foi variado entre 0 e 4 %m/m.

O volume de poros da alumina seca foi medido para calcular o volume máximo permitido durante todo o procedimento de solubilização de sais e impregnação. A alumina foi previamente seca em estufa a 120 °C por 95 minutos.

Primeiramente, adicionou-se o ácido fosfórico à água deionizada. Em seguida, solubilizou-se lentamente heptamolibdato de amônio com vigorosa agitação para total mistura e nitrito de níquel foi adicionado. Foi realizado então o ajuste do pH da solução para 3 através de ácido nítrico ou hidróxido de amônio. Por fim, a solução com pH já corrigido foi adicionada lentamente à alumina com constante homogeneização, de modo a evitar formação de grânulos.

Para o catalisador sem fósforo foram realizadas duas etapas de impregnação ao ponto úmido sucessivas, visto que houve precipitação durante a correção do pH quando feita somente uma única etapa de impregnação. Para os demais catalisadores foi feita somente uma única etapa de impregnação.

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

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

III.2.2 Caracterização

III.2.2.1 Análise Química

Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica é baseada na indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos através da utilização de radiações eletromagnéticas (raios X). Essas transições ocorrem de modo que se a radiação emitida tiver energia suficiente, elétrons são ejetados de camadas mais internas, surgindo vacâncias, instabilizando o átomo. À medida que a condição estável é restabelecida, elétrons de camada mais externa migram para as internas, emitindo uma radiação característica cuja energia é a

diferença entre as energias de ligação das camadas afetadas. A energia da radiação de fluorescência identifica o elemento presente e a intensidade dimensiona sua concentração na amostra, sendo necessária calibração prévia.

A determinação da composição química foi realizada através de um espectrômetro de raios X Rigaku modelo Primini utilizando pastilhas de misturas físicas dos catalisadores e ácido bórico na proporção de um para três.

III.2.2.2 Análise Estrutural

Difração de Raios X (DRX)

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

Os catalisadores foram analisados em um difratômetro Rigaku Miniflex II Desktop X-ray diffractometer, com 30 kV de tensão e 15 mA de corrente. A varredura do ângulo 2θ utilizada foi de $2-80^\circ$, sendo o passo de $0,05^\circ.s^{-1}$.

III.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de funcionamento consiste na incidência de feixes de elétrons sobre a área a ser avaliada, provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe eletrônico incidente e a amostra. Os sinais emitidos sob a forma de elétrons e de fótons são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação do feixe de elétrons com o material, sendo empregada na análise de

características microestruturais das amostras através da geração de imagens com elevadas resolução e ampliação.

A morfologia das amostras calcinadas foi analisada através do microscópio eletrônico de varredura HITACHI modelo TM-1000. Não houve realização de nenhum pré-tratamento.

III.2.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Usualmente apresentada com a microscopia eletrônica de varredura por sua disponibilidade nestes equipamentos, a técnica permite a obtenção de informações químicas nas regiões analisadas. As informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes são obtidas através da captação dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra, que permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não homogênea.

O espectro obtido pela conversão da energia de feixes em contagem eletrônica representa a análise química da amostra, sendo necessária a utilização de padrões para a realização de análises quantitativas. O aparelho utilizado é um dispositivo acoplado no equipamento de MEV da própria empresa HITACHI.

III.2.2.5 Análise Textural

Adsorção de Nitrogênio

A realização de análise textural tem como objetivo determinar a área específica e a distribuição de volume de poros. No presente trabalho a técnica tem por finalidade investigar possíveis alterações das propriedades do suporte após a impregnação.

A área específica, a distribuição e o diâmetro médio dos poros dos catalisadores e do suporte foram determinados por adsorção de N₂ a -196°C no equipamento TriStar 3000 (Micromeritics). As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300°C por 18 h para remover umidade da superfície e poros. O método

BET (Brunauer, Emmet e Teller) foi utilizado para determinar a área específica e, enquanto o método t foi usado para determinação da área e volume microporoso, utilizou-se o método BJH para determinar área e volume mesoporosos.

III.2.2.6 Análise Térmica

Termogravimetria

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

As análises foram realizadas nas amostras calcinadas, sendo utilizado o Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer modelo Pyris 1 TGA. Cerca de 10 mg de amostra foi aquecida até 700 °C a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹.

III.2.2.7 Análise de Propriedades Redutoras

Redução a Temperatura Programada (TPR)

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

As amostras, previamente secas em estufa a 120°C por 12 horas, foram pesadas e introduzidas em um reator de quartzo. Foi realizado um pré-tratamento que consistiu na secagem *in situ* a 150°C durante 30 minutos sob

fluxo de argônio. Em seguida, os catalisadores foram esfriados a temperatura ambiente e, então, reduzidos por uma mistura de 10% v/v de hidrogênio em argônio com vazão de 30 mL.min⁻¹. O conjunto foi aquecido até 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e a amperagem do detector mantida em 140 mA.

III.2.2.8 Espectroscopia de Refletância Difusa – DRS

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

O equipamento utilizado para a análise foi um espectrofotômetro Cary 5000 com o acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. As amostras foram analisadas na faixa de 200 – 850 nm. A alumina foi utilizada como material de referência e a função $F(R_{\infty})$ da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) foi utilizada para obtenção dos espectros (R_{∞} é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência). Não houve realização de pré-tratamento.

III.2.2.9 Análise de Acidez

Dessorção de Amônia por Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A técnica de TPD-NH₃ foi utilizada para avaliar propriedades ácidas das amostras, tais como densidade e força dos sítios ácidos. Contudo, deve ser ressaltado o fato de a análise não ser capaz de diferenciar os tipos de sítios existentes (Brønsted e Lewis).

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

A adsorção foi realizada passando uma mistura 4% NH₃/He, na vazão de 60 mL.min⁻¹, por 30 min pela amostra na temperatura de 100 °C. A etapa de dessorção de amônia, por sua vez, ocorreu entre 100 °C e 550 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, numa vazão de He de 60 mL.min⁻¹, sendo analisado o fragmento m/e=15 por um espectrômetro de massas.

Cada perfil de dessorção foi bem ajustado por duas curvas gaussianas: a primeira com temperaturas máximas até 250 °C associada a sítios ácidos fracos, enquanto a segunda com temperaturas máximas mais elevadas (≥ 300 °C) a sítios ácidos fortes.

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas PFEIFFER, modelo OMNISTAR™, sendo utilizado aproximadamente 0,2 g de catalisador em cada análise.

III.2.2.10 Análise da Composição Química na Superfície

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

O princípio geral de técnica de espectroscopia é a irradiação primária da amostra por fótons, elétrons, íons ou moléculas neutras. No caso do XPS, o impacto do feixe de raios x na superfície gera uma emissão eletrônica cuja energia está relacionada à energia de ligação, previamente tabelada, do elemento químico do qual originou o elétron. A radiação utilizada é capaz de penetrar somente nas camadas superiores, validando, desse modo, a característica de superficialidade da técnica.

A técnica de XPS tem como objetivo medir composição elementar, fórmula empírica e estados químico e eletrônico dos elementos existentes na superfície do material, através da avaliação da intensidade de picos eletrônicos.

A análise foi realizada utilizando uma estação de análise de superfícies que opera em UHV (Ultra alto vácuo), utilizando um espectrômetro eletrônico

equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS 150 - SPECS e com canhão de Raios X (XR-50) com fonte de $K\alpha$ Al (fonte de raios X suave de 1486,6 eV não monocromática). A pressão de base na câmara de análise foi mantida na faixa de 5×10^{-10} a 1×10^{-9} mbar. O anodo foi operado a 10 W (10 kV, 10 mA) e o analisador a uma energia de passagem constante de 50 eV para espectros de varredura e 20 eV para as regiões selecionadas. A energia de ligação do C1s de 284,6 eV foi utilizada como referência para a determinação da energia de ligação, sendo o software de análise o CasaXPS versão 2.3.14 e a identificação das espécies feita de acordo com o banco de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology).

III.3 Avaliação Catalítica

III.3.1 Unidade de Testes Catalíticos

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



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

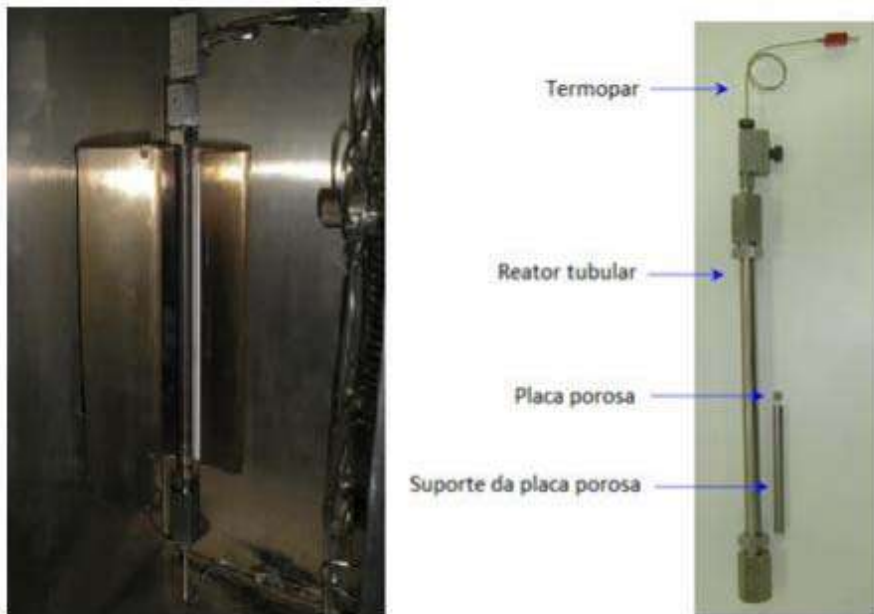


Figura III-2. Reator da unidade de hidrodesulfurização (Bastos, 2011).

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

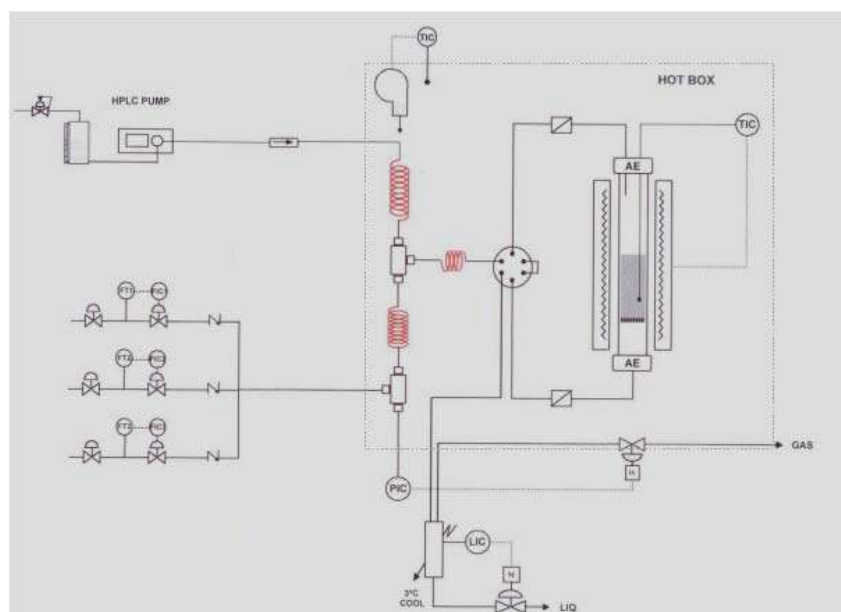


Figura III-3. Diagrama da unidade (Bastos, 2011).

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

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

A unidade é equipada com alarme sonoro e intertravamento, sendo acionados sempre que a pressão ou temperatura ultrapassem valores de segurança previamente especificados para o experimento.

O controle das vazões de gases empregadas, a abertura e fechamento da porta da *hot box*, a ativação do *bypass*, o nível do líquido no condensador e a identificação dos alarmes podem ser acionados através da interface do sistema supervisorio (*touch screen*) (Polck, 2010).

III.3.2 Cromatografia Gasosa

A identificação e quantificação de reagentes e produtos das reações de HDS foram realizadas utilizando o cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (modelo 6890N), dotado de detector de ionização por chama (300 °C) e coluna capilar DB-1 (60,0 m x 320 µm x 5,00 µm).

As curvas de calibração dos reagentes e produtos foram obtidas em trabalho anterior (Polck, 2010).

III.3.3 Peneiramento do Suporte e do SiC

Como o suporte (Al_2O_3) foi fornecido em forma extrudada, torna-se necessária adequação de sua granulometria para a impregnação dos precursores, sendo escolhida a faixa de +60 -100 *mesh* Tyler. Sendo o leito

catalítico formado também por carbeto de silício (SiC), este deve estar na mesma granulometria do catalisador.

III.3.4 Carregamento do Reator

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

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

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

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

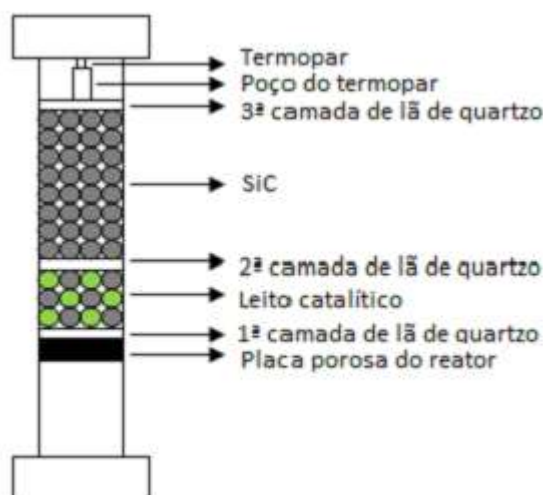


Figura III-4. Carregamento do Reator (Bastos, 2011).

III.3.5 Teste de Pressão

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

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

III.3.6 Secagem e Sulfetação

Após o teste de pressão, a secagem do sistema foi realizada através do fluxo de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 com o reator e a *hotbox* a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e 6 bar. A taxa de aquecimento utilizada foi de $4,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sendo a mesma usada nas reações. A permanência nas condições mencionadas por 30 minutos garante a remoção da umidade do sistema.

Com o objetivo de se formar a fase ativa do catalisador, a etapa de sulfetação é realizada em sequência. Esta etapa foi feita com uma solução de dissulfeto de carbono (CS₂) em n-hexano (4% em massa). Elevou-se a pressão até 30 bar para, posteriormente, ser iniciada a alimentação da carga de sulfetação, sendo a vazão de H₂ ajustada para 40 mL.min⁻¹. Espera-se o tempo necessário para garantir que o sistema esteja totalmente saturado com a carga, determinado através da presença de líquido no separador gás-líquido na saída da unidade. Inicia-se o aumento da temperatura do reator até 350 °C (taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹), ajustando-se a vazão de carga para 0,10 mL.min⁻¹. O sistema deve permanecer nessas condições por 2 horas. O molhamento completo do catalisador pelo CS₂ se faz necessário para que se evite a redução do Ni e do Mo pelo H₂, o que acarretaria na diminuição de sítios ativos.

III.3.7 Reação

Para as reações de HDS, foram preparadas soluções com 1000 mg.kg⁻¹ de enxofre em uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de C13 a C18. Quando se avaliou o efeito de inibição da quinolina, foram utilizadas as concentrações de 20, 50, 120 e 300 mg.kg⁻¹ de nitrogênio, mantendo-se a mesma concentração de enxofre.

Ensaio em branco (sem catalisador), utilizando apenas SiC, foi realizado em trabalho anterior (Polck, 2010) não sendo observados conversão de DBT ou qualquer alteração das características iniciais da carga. No mesmo trabalho foram realizados ensaios em condições experimentais similares, não havendo a detecção de limitações extra ou intrapartículas.

Primeiramente, a pressão é elevada à de trabalho. Após sua estabilização, inicia-se a alimentação da carga e ajustam-se a vazão de hidrogênio para a de trabalho e as temperaturas da *hotbox* e do reator para 150°C. Aguarda-se o preenchimento total por fase líquida da unidade, instante esse visualizado através do gotejamento constante na saída de líquido, e eleva-se a temperatura do reator para a de trabalho com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. No momento em que o sistema atinge a temperatura desejada, a contagem do tempo zero de reação se inicia. A partir deste momento, amostras foram coletadas a cada 30 min até o regime permanente ser atingido, sendo

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

A Tabela III-1 mostra as condições experimentais. Além das condições apresentadas, também foram realizados experimentos extras para determinar as condições dos testes a serem realizados com quinolina, sendo selecionada a seguinte condição: 285°C, 30 bar e WHSV de 16 h⁻¹.

Tabela III-1. Condições.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)
210	30	4
230	30	4
245	30	4
230	50	8
210	30	8
285	30	16

Os experimentos foram realizados em sequência, sendo empregada uma mesma amostra de cada catalisador avaliado. A primeira condição (210 °C, 30 bar e 4h⁻¹) foi realizada ao final do conjunto de reações para avaliar a estabilidade dos catalisadores.

IV. Resultados e Discussão

IV.1 Caracterização

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

IV.1.1 Composição Química

IV.1.1.1 Fluorescência de Raios X

A análise elementar dos catalisadores foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X. Como os resultados obtidos para catalisadores anteriores semelhantes aos do presente trabalho foram significativamente discrepantes, não foi possível a obtenção de resultado plausível. Na Tabela IV-1 estão apresentados os resultados das amostras anteriores a título de ilustração.

Tabela IV-1. Resultado da análise de FRX para catalisadores NiMoP/Al₂O₃ similares.

Catalisador	Nominal			Real		
	Mo (%m/m)	Ni (%m/m)	P (%m/m)	Mo (%m/m)	Ni (%m/m)	P (%m/m)
A	10,0	2,7	0,0	27,1	4,6	0,1
B	10,7	2,8	1,0	29,2	5,0	0,8
C	11,3	3,0	2,7	30,1	4,8	1,3
D	12,3	3,2	3,7	32,5	5,0	1,7
E	13,3	3,5	5,3	38,1	5,6	2,0

Acredita-se em problemas de interferência nas medições, onde o elemento de alto peso molecular (molibdênio) presente em pequenos teores influenciaria na medição dos demais, sendo necessária a construção de novas curvas de calibração.

IV.1.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A Tabela IV-2 apresenta a composição elementar pela técnica de EDS.

Tabela IV-2. Análise elementar por EDS.

Catalisador	Al (%m/m)	P (%m/m)	Ni (%m/m)	Mo (%m/m)
NiMo0P	18,8	-	61,3	19,9
	14,9	-	69,7	15,5
	2,5	-	63,9	33,7
	6,4	-	93,6	-
	31,8	-	68,2	-
NiMo1P	30,6	0,5	59,7	9,2
	44,4	-	32,2	23,4
	49,8	3,3	26,5	20,4
NiMo2P	44,4	-	32,2	23,4
	47,8	1,8	36,5	13,9
	49,1	-	42,7	8,2
NiMo3P	51,6	4,0	30,9	13,5
	47,1	6,3	31,5	15,1
	55,7	5,7	20,9	17,7
NiMo4P	44,1	3,8	39,8	12,2
	54,8	6,8	21,7	17,0

As concentrações medidas foram significativamente diferentes da composição nominal, em especial para o níquel. Como a análise de EDS se baseia na quantificação de partículas selecionadas, pode ser esperado que a técnica forneça composição elementar diferente da mássica (Ferdous *et al.*, 2004), podendo os altos teores de níquel estar atrelados à escolha inadequada das regiões de análise.

Na falta de resultados analíticos confiáveis, foi adotada a composição nominal de cada catalisador (Tabela IV-3) para avaliar os resultados de caracterização e de atividade catalítica.

Tabela IV-3: Composição química nominal dos catalisadores.

Catalisador	Mo (%m/m)	Ni (%m/m)	P (%m/m)
NiMo0P	10	2,6	0
NiMo1P	10	2,6	1
NiMo2P	10	2,6	2
NiMo3P	10	2,6	3
NiMo4P	10	2,6	4

IV.1.2 Estrutura Cristalina

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

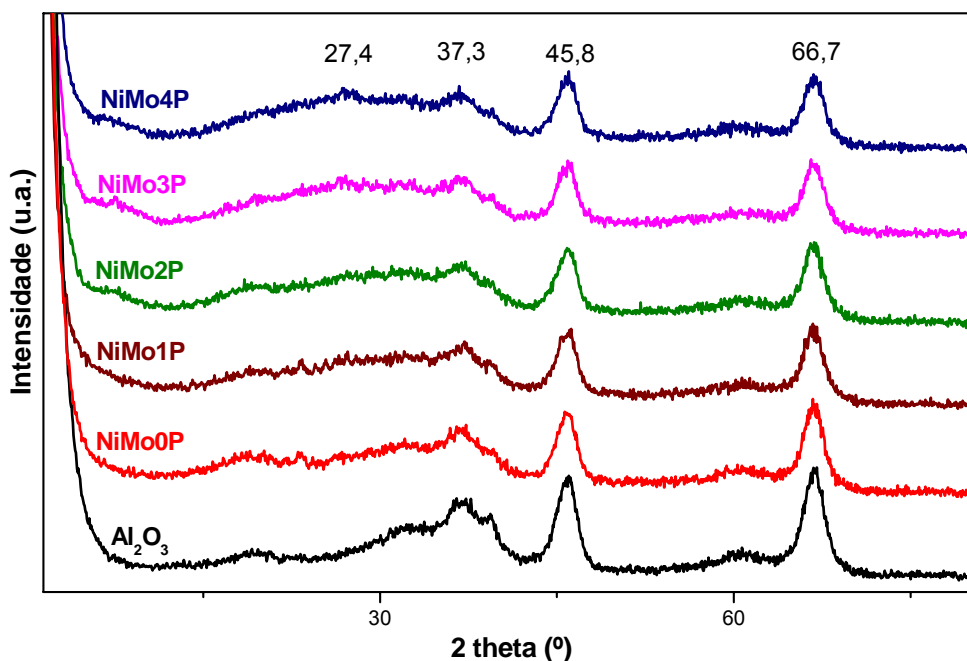


Figura IV-1. Difratogramas de raios X dos catalisadores calcinados.

O difratograma da alumina apresentou proximidade em relação a seus picos característicos a $2\theta \cong 37,3^\circ$, $45,8^\circ$ e $66,6^\circ$ (JCPDS-47-1049). As adições de níquel, molibdênio e fósforo não alteraram significativamente o difratograma do suporte. Morgado Jr *et al.* (2009) justificam a não alteração do padrão de DRX em relação ao suporte como ausência de transformação de fase após a

deposição metálica, também justificada por Ferdous *et al.* (2004^b) como decorrência da alta dispersão dos metais.

A adição de fósforo não proporciona efeito significativo na cristalinidade da alumina segundo Decanio *et al.* (1991).

Segundo Zhou *et al.* (2009), o aumento do teor de fósforo ocasiona formação de picos mais intensos em $2\theta = 27,4^\circ$ (JCPDS 35-609), atribuídos ao plano (021) do cristal de MoO_3 . A dispersão de molibdênio sobre o suporte diminuiu, originando a formação de cristais de MoO_3 , sendo o teor de Mo nos catalisadores de 20%*m/m*. No catalisador NiMo4P observou-se um pequeno pico a $27,4^\circ$ atribuído, desse modo, a cristais de MoO_3 .

Não foi notado na análise a presença de NiO cristalino, cujos picos ($2\theta = 37,3^\circ, 43,3^\circ, 62,9^\circ$ e $75,4^\circ$) são próximos aos da alumina. Rynkowski *et al.* (1993), empregando catalisadores com teores de níquel mais elevados (5 e 15 %*m/m*), observaram formação de NiO cristalino.

IV.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos catalisadores, observada por MEV, está ilustrada na Figura IV-2, na ampliação de 7000 e 10.000 vezes. A limitação da análise é decorrente da restrição da ampliação permitida pelo aparelho, não sendo possível visualização mais clara das estruturas das amostras.

A partir da análise das micrografias obtidas, observa-se a não homogeneidade dos catalisadores e o surgimento de um formato diferenciado nas bordas com a adição de fósforo na forma de lamelas ou de dentes.

Utilizando uma ampliação de 12.000 vezes, Ferdous *et al.* (2004) observaram a formação de aglomerados com partículas de tamanhos irregulares.

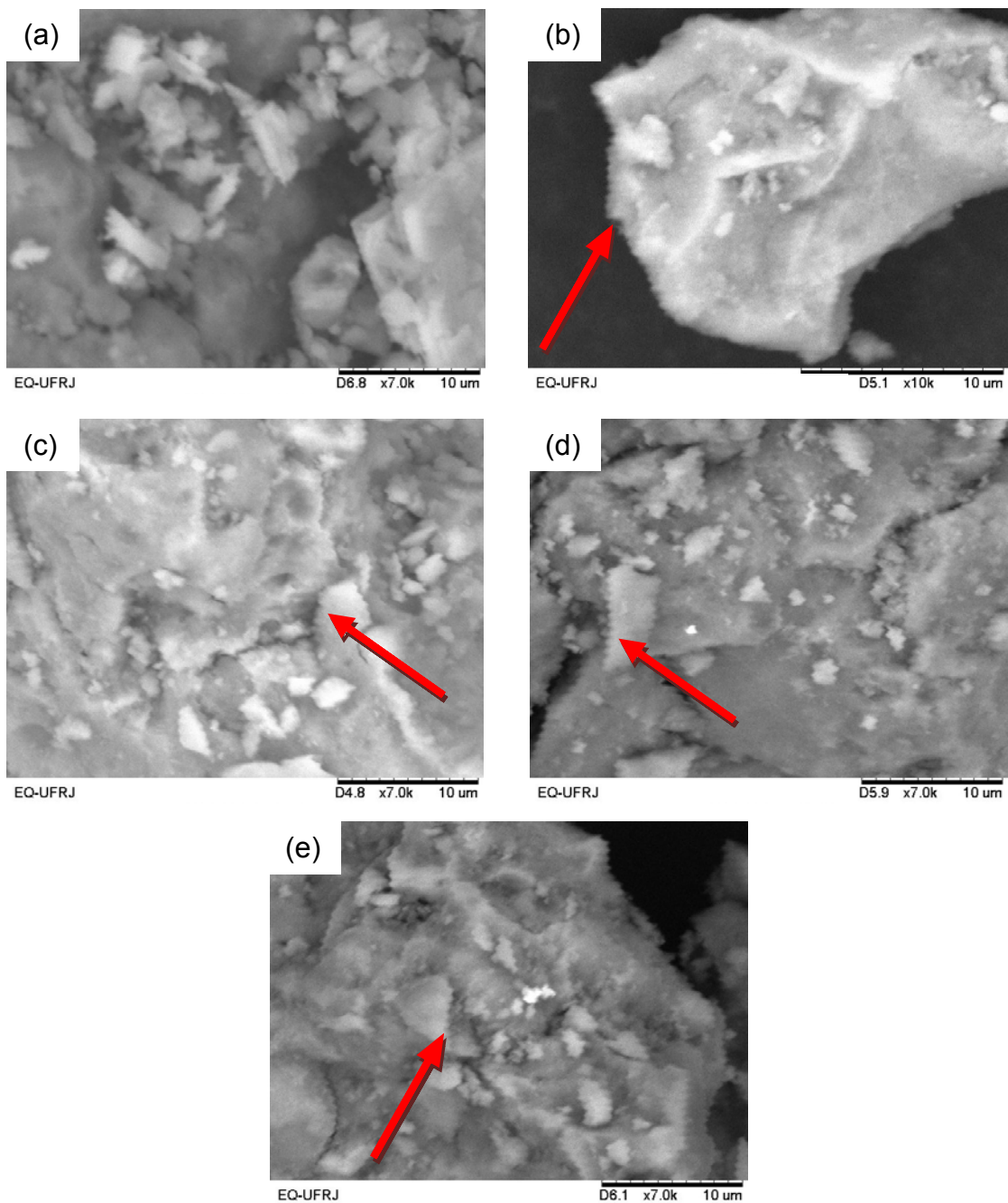


Figura IV-2. Micrografias de (a) NiMo0P (ampliação de 7000x), (b) NiMo1P (ampliação de 10.000x), (c) NiMo2P (ampliação de 7000x), (d) NiMo3P (ampliação de 7000x) e (e) NiMo4P (ampliação de 7000x).

IV.1.4 Propriedades Texturais

As propriedades texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela IV-4.

Tabela IV-4. Propriedades texturais dos catalisadores e suporte.

Amostra	Al ₂ O ₃	NiMo0P	NiMo1P	NiMo2P	NiMo3P	NiMo4P
Área ⁽¹⁾ (m ² /g)	191	164	149	145	134	130
Área corrig ⁽²⁾ (m ² /g)	191	201	188	189	180	180
VP ⁽³⁾ (cm ³ /g)	0.50	0.39	0.36	0.33	0.30	0.29
VP corrig ⁽⁴⁾ (cm ³ /g)	0.50	0.48	0.46	0.43	0.40	0.40
DP por dessorção ⁽⁵⁾ (Å)	80.1	78.8	78.3	77.8	77.5	75.6

¹ Área específica pelo método BET

² Área específica normalizada pela massa de suporte na amostra

³ Volume de poros específico, determinado pela curva de dessorção por BJH

⁴ Volume de poros específico normalizado pela massa de suporte na amostra

⁵ Diâmetro médio de poros da curva de dessorção por BJH (4V/A)

A partir da Tabela IV-4 observa-se a diminuição da área específica e do volume de poros para teores de fósforo a partir de 3 %m/m, comportamento também observado por outros autores (Jian *et al.*, 1998 e Ferdous *et al.*, 2004^b).

Ferdous *et al.* (2004^b) justificam as reduções observadas como consequência do bloqueio dos poros da alumina pelo material impregnado e da solubilidade parcial da alumina em meio ácido.

Em se tratando do diâmetro médio de poros, observa-se que não houve variação significativa em função do teor de fósforo. Eijsbouts *et al.* (1991) também relatam uma pequena alteração do diâmetro médio de poros em catalisadores com baixos teores de fósforo. No entanto, para catalisadores com teores de fósforo mais elevados foi observado um aumento do diâmetro médio de poros atribuído à maior formação de fosfato de alumínio, o que indicaria a interação da estrutura mesoporosa da alumina com o fosfato.

As isotermas de adsorção de nitrogênio para o suporte e catalisadores são do tipo IV, típicas de sólidos mesoporos, apresentando um patamar bem definido a pressões elevadas por condensação capilar do nitrogênio, o que indica o preenchimento total de poros.

IV.1.5 Propriedades Térmicas

Os perfis das perdas de massa dos catalisadores calcinados estão ilustrados na Figura IV-3. A Tabela IV-5 apresenta as perdas de massa para cada faixa de temperatura empregada.

Tabela IV-5. Resultado da análise termogravimétrica para os catalisadores calcinados.

Catalisador	Perda de Massa (%)		
	20 - 200 °C	200 - 450 °C	450 - 700 °C
NiMo0P	6,5	0,9	0,5
NiMo1P	5,2	1,0	0,4
NiMo2P	7,3	1,1	0,4
NiMo3P	4,1	0,9	0,4
NiMo4P	4,3	0,5	0,4

Em todos os catalisadores, uma perda de massa significativa foi observada nas menores faixas de temperatura (de aproximadamente 20 a 200°C), atribuída à dessorção de água adsorvida (Morgado Jr *et al.*, 2009).

A pequena perda de massa a partir da temperatura de 450 °C indica a alta estabilidade térmica dos catalisadores na faixa analisada, sugerindo que a temperatura de calcinação (450 °C) foi adequada para a decomposição dos sais precursores (Morgado Jr *et al.*, 2009).

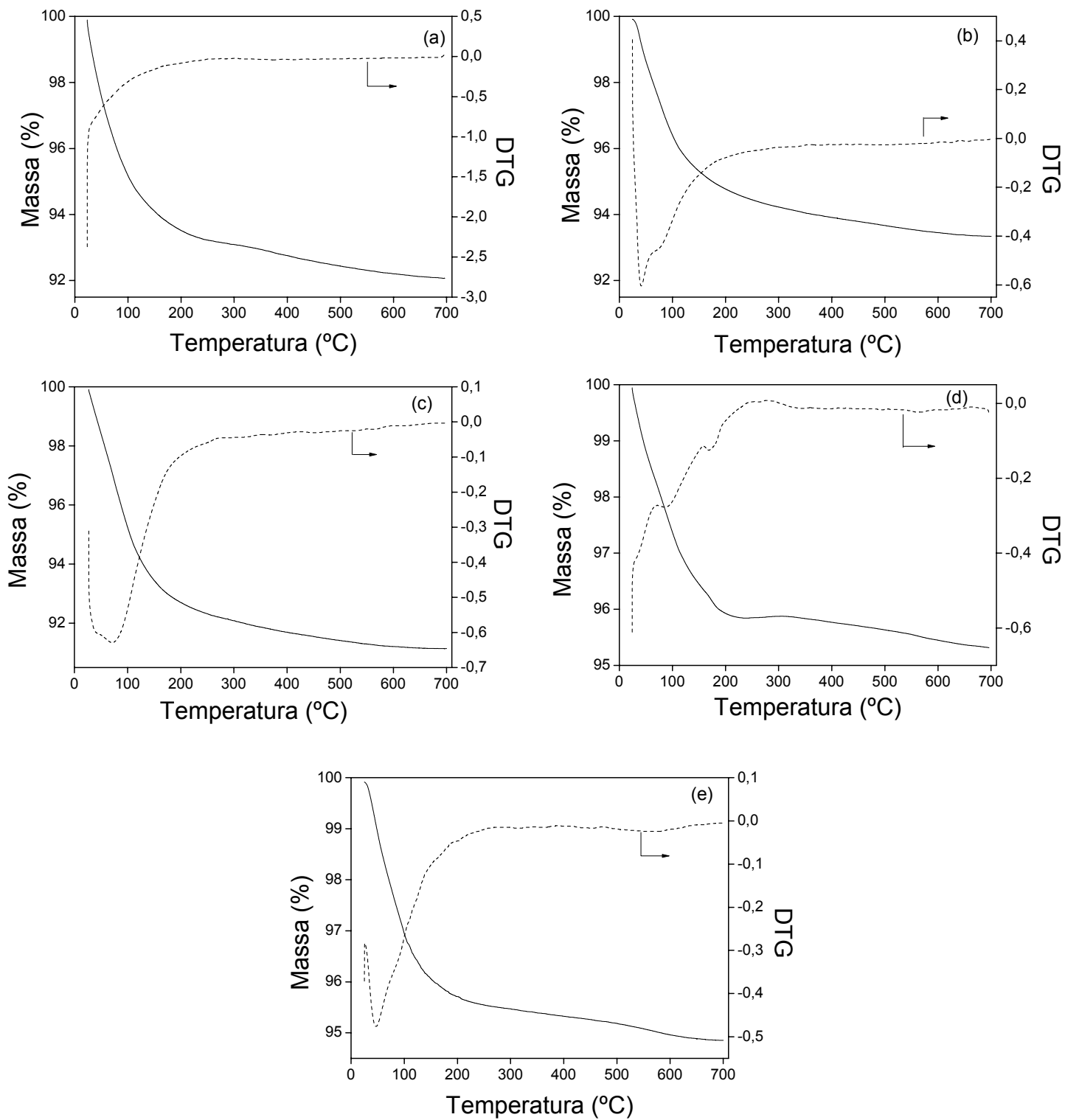


Figura IV-3. Perfis de perda de massa dos catalisadores calcinados:

(a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P, (d) NiMo3P e (e) NiMo4P.

IV.1.6 Propriedades Redutoras

A Figura IV-4 mostra a decomposição em picos dos perfis de redução dos catalisadores calcinados.

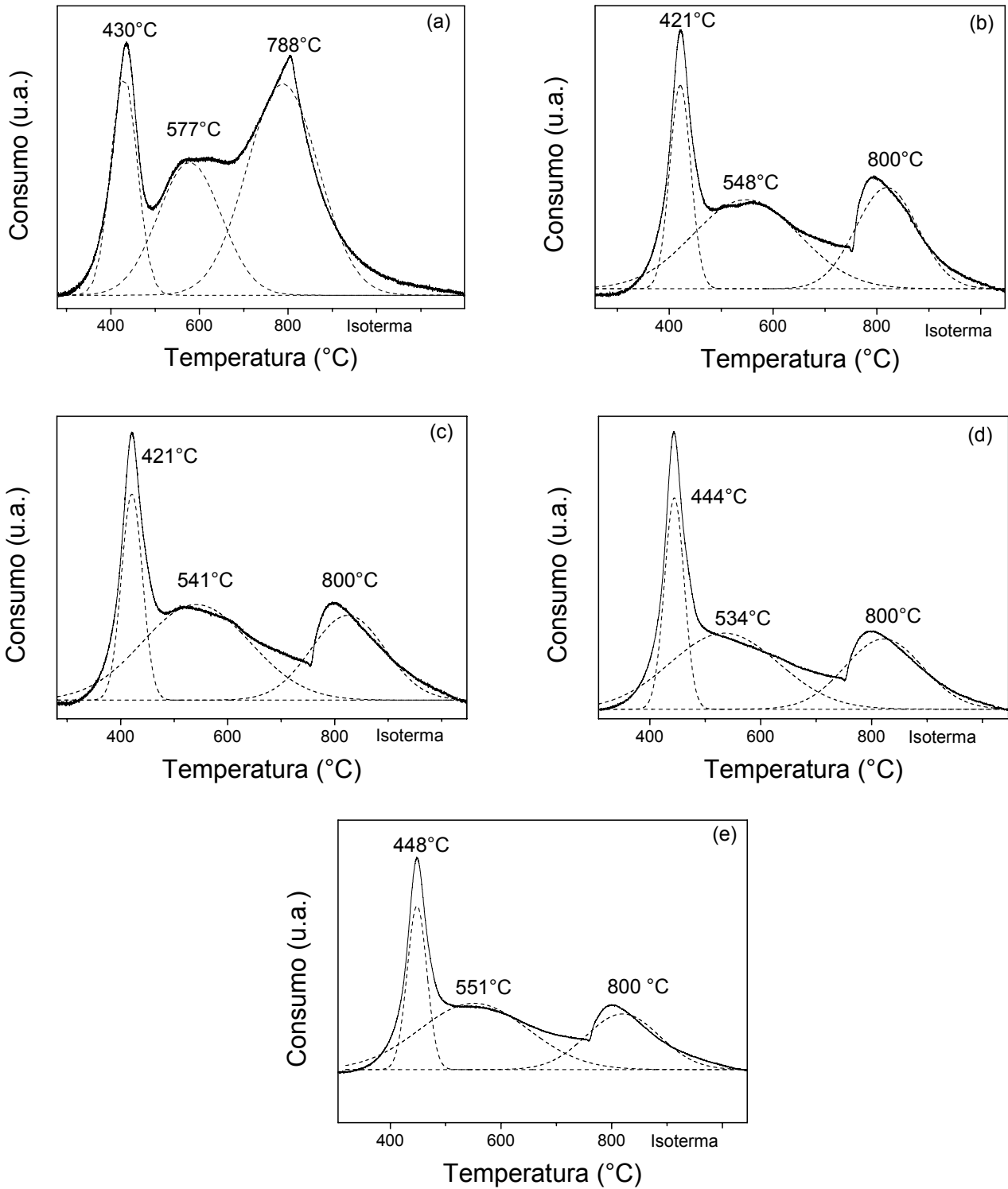


Figura IV-4. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores:

(a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P, (d) NiMo3P e (e) NiMo4P.

Os perfis de TPR dos catalisadores apresentam dois picos distintos. O primeiro entre 421 e 448°C atribuído à redução de Ni²⁺ para Ni⁰ e Mo⁶⁺ para Mo⁴⁺ (Solís *et al.*, 2006; Cordero e Agudo, 2000 e Brito e Laine, 1993).

O segundo entre 788 e 800°C atribuído ao progresso da redução das espécies parcialmente reduzidas de Mo do primeiro pico em conjunto com a redução de espécies de molibdênio tetraédricas com maior interação com alumina (Mo⁴⁺ para Mo⁰) (Cordero e Agudo, 2000 e Morgado Jr, 2009).

Observa-se ainda um ombro entre 534 e 577°C pode estar relacionado à redução de espécies de Ni²⁺ octaédricamente coordenadas sobre a superfície da alumina ou à redução de NiO fortemente ligado ao suporte (Solís *et al.*, 2006 e Kobayashi *et al.*, 2011).

O pico entre 421 e 448°C pode ser atribuído a uma redução parcial de molibdênio amorfo ou de espécies octaédricas de Mo, mais facilmente reduzidas que as espécies diretamente ligadas ao suporte (Qu *et al.*, 2003).

Ao comparar os resultados para diferentes teores de fósforo, observa-se que há o deslocamento do primeiro pico para maiores temperaturas para catalisadores com teores de fósforo maiores de 2%*m/m*. A redutibilidade do catalisador diminui provavelmente devido à forte interação de Ni com a alumina (Ferdous *et al.*, 2004^b).

Na Tabela IV-6 são apresentadas as temperaturas dos picos de redução obtidos por decomposição, o consumo de H₂ durante o TPR e os graus de redução total e até 700°C. Estes últimos foram determinados a partir do cálculo da relação entre os consumos de hidrogênio, experimental e teórico, das reações de redução dos referidos óxidos de Ni e Mo, de acordo com a estequiometria das equações mostradas abaixo. O consumo de hidrogênio foi determinado pela integração das áreas sob os picos dos perfis de redução, sendo relacionado às massas de óxidos metálicos presentes nos catalisadores.

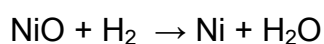
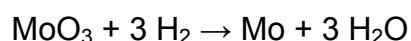


Tabela IV-6. Consumo de hidrogênio, grau de redução e temperatura dos picos.

Catalisador	Consumo H ₂ total (μmols/g)	Temperatura (°C)			Grau de Redução Total	Grau de Redução até 700°C
		1° pico	2° pico	3° pico		
NiMo0P	1831	430	577	788	51,2	27,0
NiMo1P	1683	421	548	800	47,0	31,4
NiMo2P	1526	421	541	800	42,7	29,2
NiMo3P	2019	444	534	800	56,4	38,3
NiMo4P	1857	448	551	800	51,9	35,4

Como os teores de níquel e molibdênio foram mantidos constantes, o consumo de hidrogênio teórico por massa de catalisador também o foi, sendo de 3578 μmols/g. Os graus de redução total ficaram na faixa de 43 a 56%, podendo estar associados à redução incompleta dos óxidos de molibdênio.

Morgado Jr *et al.* (2009) obtiveram redução completa para um catalisador NiMo/Al₂O₃ com teores similares de níquel e molibdênio, contudo a redução foi feita até 1000 °C.

O grau de redução até 700°C está associado ao consumo de hidrogênio referente à redução de Mo⁶⁺ para Mo⁴⁺ e de Ni²⁺ para Ni⁰. Zhou *et al.* (2010) relatam que as espécies octaédricas de Mo são geralmente aceitas como precursoras da fase ativa de Ni-Mo-S tipo II, havendo possível correlação, entre o grau de redução até 700°C e a capacidade de sulfetação e, conseqüentemente, a atividade catalítica. Observa-se ainda que a presença de fósforo aumenta o grau de redução até 700°C, sendo mais significativo para teores de fósforo maiores que 2 %m/m.

IV.1.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa

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

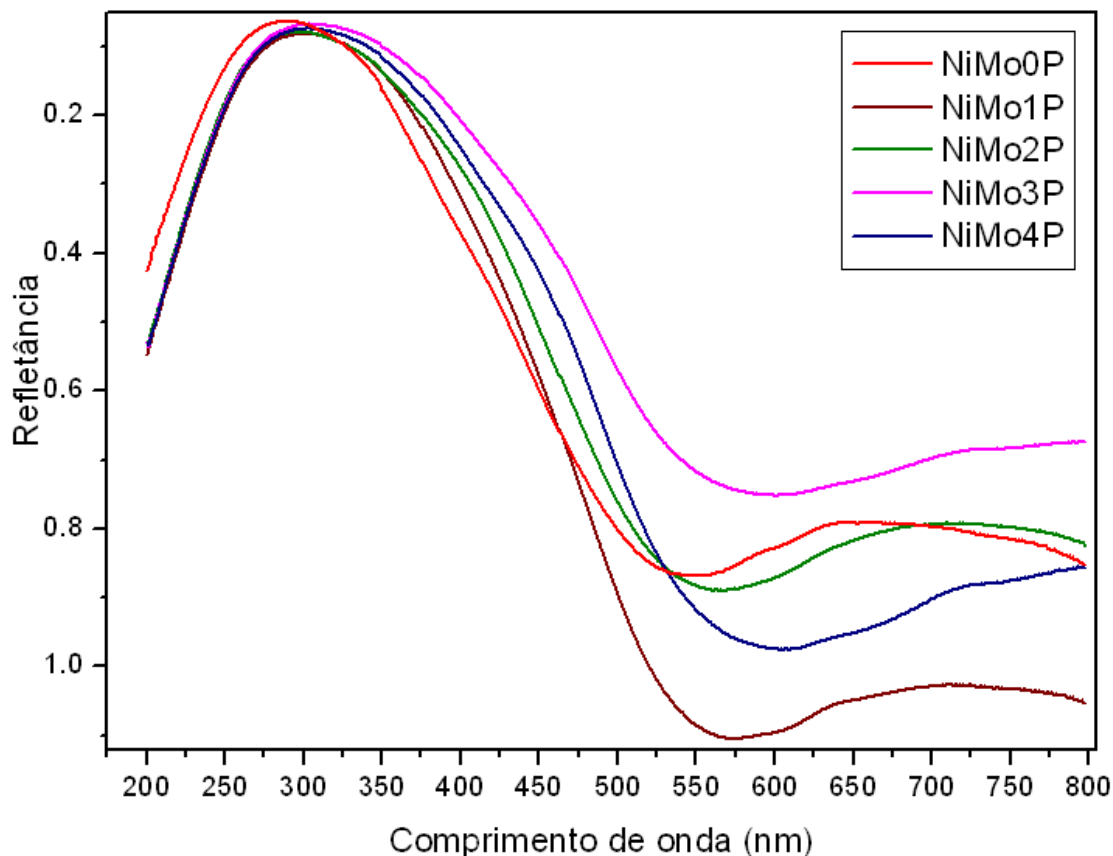


Figura IV-5. Análise de DRS para os catalisadores calcinados.

Os catalisadores com fósforo apresentaram um máximo em torno de 300 nm, atribuído à presença de Mo octaédrico. Observa-se que para o catalisador sem fósforo ocorreu o deslocamento da curva para comprimento de onda menor.

Duan *et al.* (2007) relatam que a faixa de 220-250 nm está relacionada ao estado de coordenação tetraédrico para o molibdênio, enquanto o patamar de 320 nm é caracterizado como uma região de Mo octaédrico.

Com relação às espécies de níquel, a presença de compostos de coordenação octaédrica está relacionada ao patamar de 430 nm e a faixa 720 a 800 nm, enquanto associa-se a tetraédrica entre 590 e 630 nm (Da Silva *et al.*, 1994).

Segundo Sun *et al.* (2003), a presença de fósforo diminui as espécies de Ni e Mo coordenadas tetraedricamente, favorecendo a presença de estruturas octaédricas no catalisador NiMo/Al₂O₃. As espécies de Ni e Mo tetraédricas, que apresentam maior interação com o suporte, têm sua capacidade de sulfetação diminuída. No entanto as octaédricas favorecem a formação da fase ativa Ni-Mo-S.

Percebe-se, ao analisar a Figura IV-5 na faixa de 320 nm, que todos os catalisadores possuem estruturas octaédricas de molibdênio em maior proporção em detrimento de tetraédricas (220-250 nm). Nota-se que a banda a 320 nm aumentou com o aumento do teor de fósforo corroborando o que Kim e Woo (1992) relataram, havendo inversão de comportamento apenas para 3 e 4% m/m P.

Avaliando-se a coordenação de níquel, na Figura IV-5, percebe-se que há para o catalisador com 3% m/m P, maior concentração do metal na forma octaédrica ao analisar de 450 nm e a faixa de 720-800 nm. O decréscimo observado na refletância na região próxima de 590-630 nm, confirmando a diminuição de número de sítios com níquel tetraédrico relatada por Sun *et al.* (2003).

Com o intuito de avaliar a energia de borda da banda (“band gap energy”) foi utilizado o gráfico construído do quadrado da função Kubella-Munk multiplicada pela energia do fóton em função da energia do fótons, mostrado na Figura IV-6. A posição do pico é obtida pela extrapolação da parte linear da curva até o zero. O valor obtido para y igual a zero fornece informações a respeito do grau de polimerização da espécies oxidas presentes.

Percebe-se, ao analisar a Figura IV-7, que a adição de fósforo promove a formação de estruturas de molibdênio octaédricas.

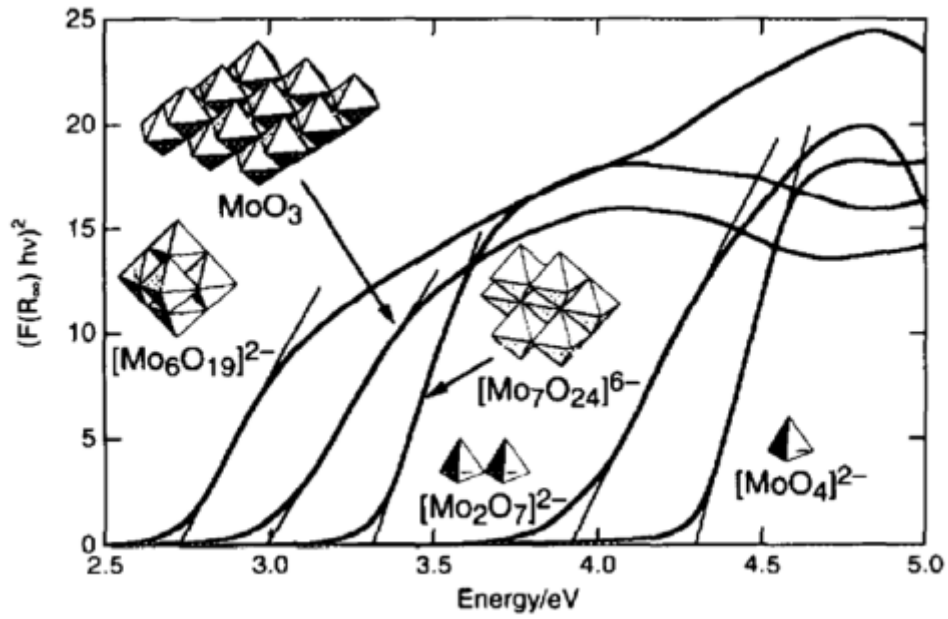


Figura IV-6. Espécies superficiais do molibdênio previstas empregando-se a função transformada de Kubella-Munk (Weber, 1995).

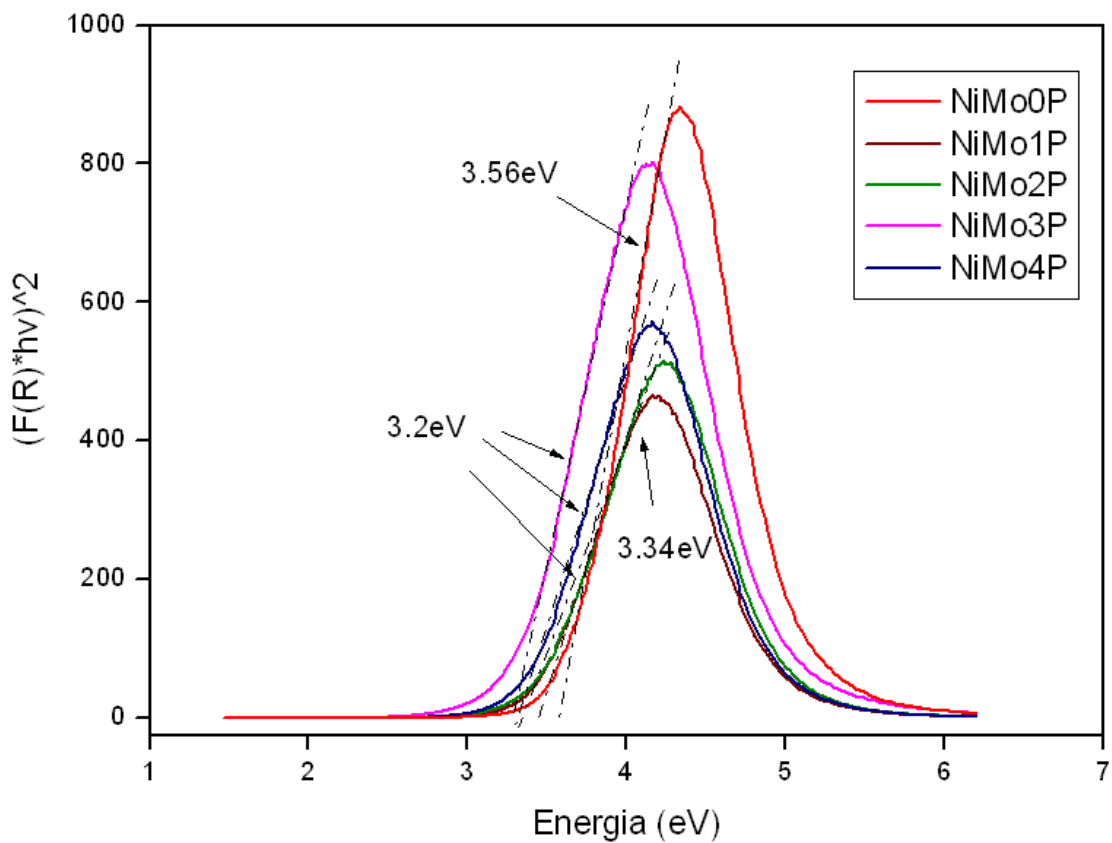


Figura IV-7. Análise de DRS para os catalisadores calcinados em termos de energia de banda.

IV.1.8 Análise de Acidez

As Figuras IV-8 e IV-9 apresentam os perfis de TPD dos catalisadores NiMo2P e NiMo4P calcinados, sendo cada um bem ajustado por duas curvas gaussianas: a primeira em temperaturas mais baixas referente a sítios ácidos mais fracos e a segunda em temperaturas mais altas, correspondendo a sítios ácidos mais fortes.

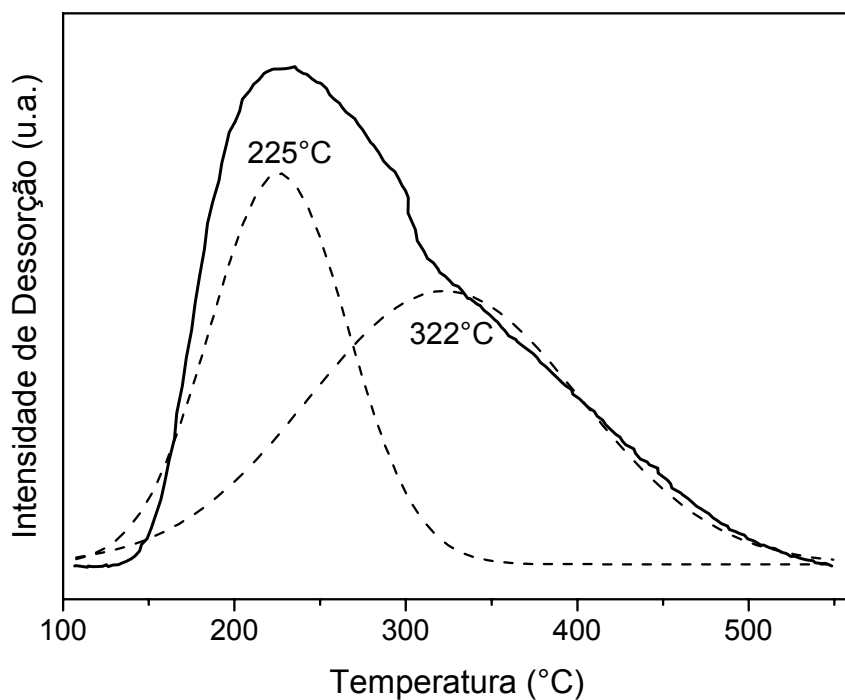


Figura IV-8. Perfil de dessorção de amônia do catalisador NiMo2P.

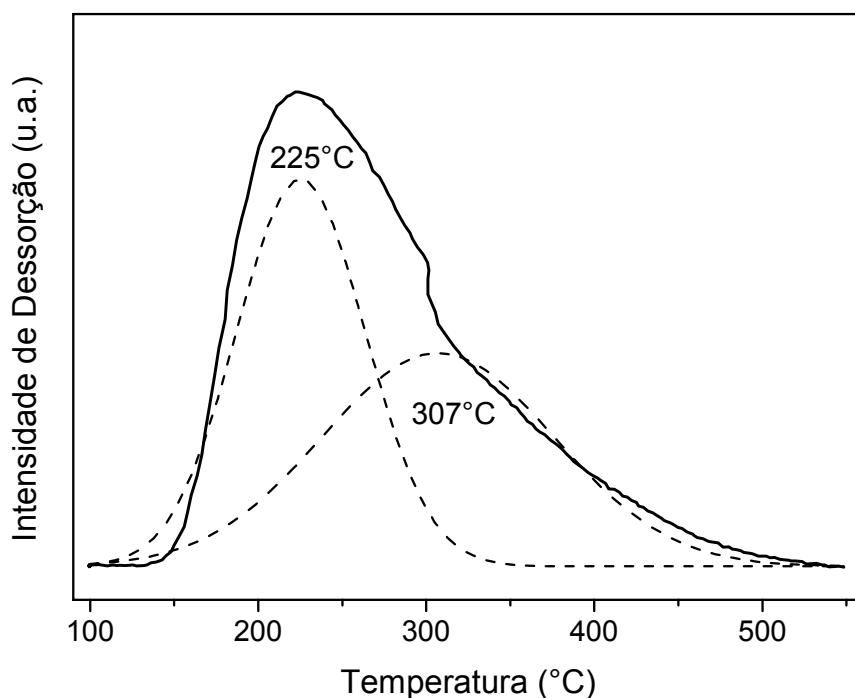


Figura IV-9. Perfil de dessorção de amônia do catalisador NiMo4P.

Segundo Sundaramurthy *et al.* (2008), os sítios ácidos são geralmente classificados em fracos ($\leq 200^{\circ}\text{C}$), moderados ($200\text{-}350^{\circ}\text{C}$) e fortes ($\geq 350^{\circ}\text{C}$).

No presente trabalho, a temperatura de 250°C foi adotada para definir a força dos sítios ácidos. A Tabela IV-7 apresenta as propriedades ácidas dos catalisadores.

Tabela IV-7. Propriedades ácidas dos catalisadores.

Catalisador	Densidade total de sítios ácidos (mmol/g)	Densidade de sítios fortes (mmol/g)	Densidade de sítios fracos (mmol/g)	Densidade total de sítios ácidos ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
NiMo2P	1,21	0,77	0,44	8,33
NiMo4P	1,08	0,63	0,45	8,28

Conforme pode ser observado, o aumento do teor de fósforo de 2 para 4 %m/m ocasionou uma pequena diminuição da densidade total de sítios ácidos bem como uma redução de sua força ácida.

Segundo Marques *et al.*(2011), a atividade catalítica na hidrodessulfurização do DBT pode estar diretamente relacionada à acidez,

mais especificamente aos sítios de Brönsted, que não podem ser avaliados pela técnica em questão.

IV.1.9 Análise da Composição Química na Superfície

As energias de ligação das espécies analisadas se encontram na Tabela IV-8.

Tabela IV-8. Energias de ligação obtidas através do espectro.

Catalisador	Energia de Ligação (eV)			
	Mo 3d _{5/2}		Ni 2p _{3/2}	P 2p
	Mo ⁶⁺	Mo ⁴⁺ Mo ⁵⁺	Ni ²⁺	P ⁵⁺
NiMo2P	232,0	230,6	855,8	133,5
NiMo4P	232,3	231,5	855,3	133,6

Pode-se observar através dos valores de energia de ligação obtidos que houve deslocamento para valores maiores quando variou o teor de fósforo de 2 para 4 %m/m.

Nos espectros de Mo_{3d} foram identificados dois dubletos, sugerindo a presença de mais de um tipo de espécie de molibdênio. O componente de Mo 3d_{5/2} a 230,5 eV foi atribuído a espécies parcialmente reduzidas Mo⁴⁺ e/ou Mo⁵⁺, enquanto o Mo 3d_{5/2} a 231,9 eV foi relacionado a íons Mo⁶⁺ (Infantes-Molina *et al.*, 2012).

Analisando os espectros de Ni_{2p} foi identificado um dubleto somente, sugerindo a presença de somente um tipo de espécie de níquel. O componente de Ni 2p_{3/2} a 855,7 eV foi atribuído a Ni²⁺/γ Al₂O₃ (Ninh *et al.*, 2011).

Ao analisar os espectros de P_{2p} foi identificado somente um único singleto, sugerindo, então, a presença de somente um tipo de estrutura de fósforo. O componente de P_{2p} a 134,6 eV foi atribuído à espécie PO₄³⁻ (Infantes-Molina *et al.*, 2012).

As análises de XPS mostraram a existência das espécies diretamente relacionadas com as espécies precursoras empregadas no preparo dos catalisadores.

A Tabela IV-9 apresenta os percentuais relativos dos tipos de molibdênio presentes na superfície dos catalisadores.

Tabela IV-9. Percentual atômico das espécies de Mo através da análise XPS.

Catalisador	Espécies de Mo (% at.)	
	Mo ⁶⁺	Mo ⁴⁺ /Mo ⁵⁺
NiMo2P	87	13
NiMo4P	67	33

A Tabela IV-9 indica a maior presença de Mo⁶⁺ na superfície do catalisador NiMo2P em relação ao NiMo4P. Segundo Zhou *et al.* (2010) as espécies de Mo⁶⁺ estão relacionadas à fase ativa de tipo II, o que sugere maior atividade do catalisador NiMo2P na HDS de DBT.

Na Tabela IV-10 estão apresentadas as razões atômicas superficiais e globais.

Tabela IV-10. Razão atômica global e superficial dos catalisadores calcinados.

Catalisador	Global				Superfície			
	Ni/Al	Mo/Al	P/Al	Ni/Mo	Ni/Al	Mo/Al	P/Al	Ni/Mo
NiMo2P	0,03	0,07	0,04	0,42	0,04	0,08	0,08	0,44
NiMo4P	0,03	0,07	0,09	0,42	0,03	0,09	0,16	0,34

Os resultados sugerem um enriquecimento de fósforo na superfície para ambos os catalisadores, enquanto houve uma diminuição da razão NiMo na superfície do catalisador NiMo4P, sugerindo menor dispersão.

Os espectros da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X dos catalisadores NiMo2P e NiMo4P calcinados se encontram na Figura IV-10.

Cores diferentes de curva num mesmo espectro estão relacionadas a espécies distintas. Na análise de Mo 3d, a curva vermelha corresponde a espécie Mo⁶⁺ e a azul a Mo⁴⁺/Mo⁵⁺; e para o espectro de Ni2p, a curva vermelha foi atribuída ao Ni²⁺, sendo a curva azul correspondente a um pico satélite.

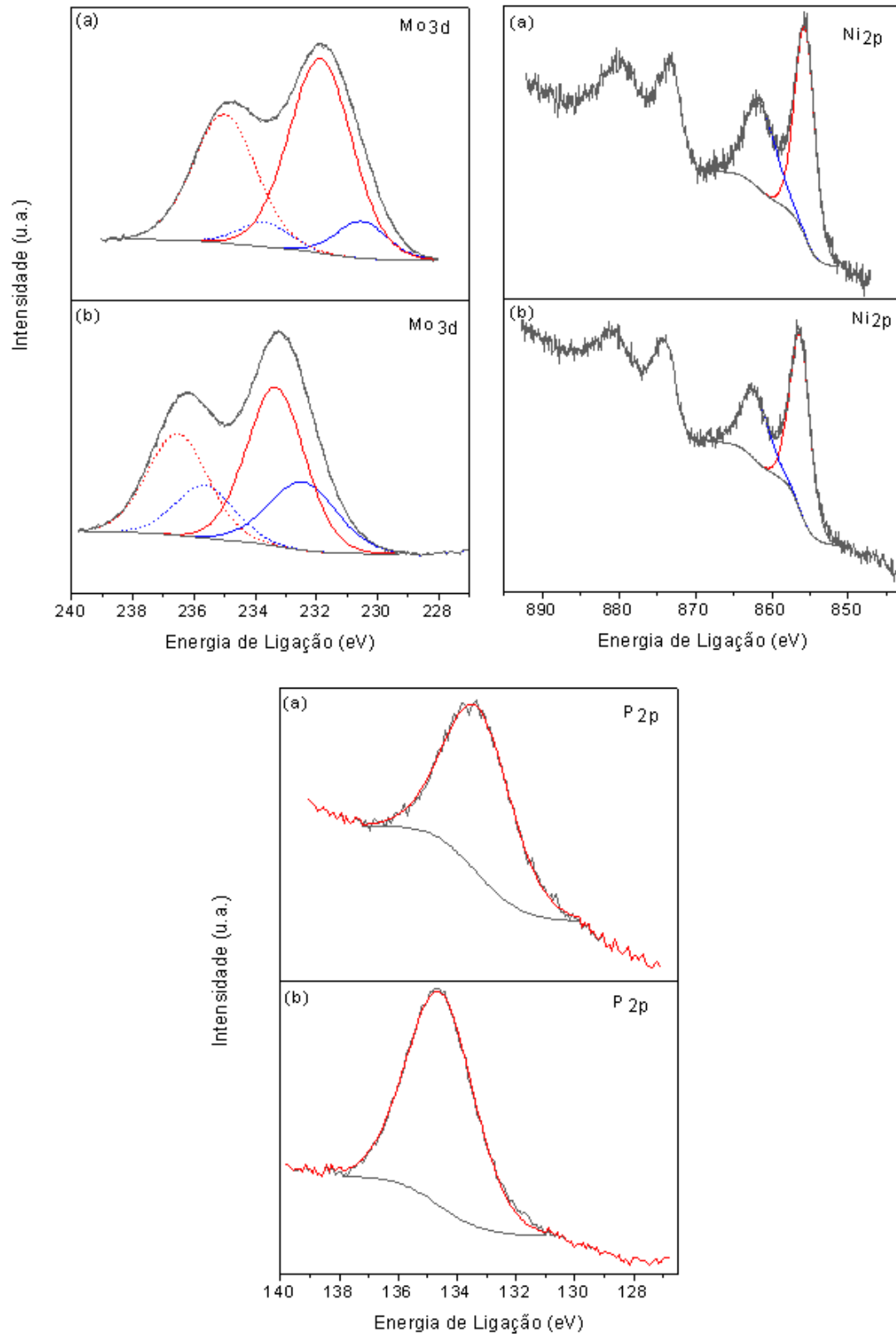


Figura IV-10. Espectros da análise XPS dos catalisadores: (a) NiMo₂P e (b) NiMo₄P.

IV.2 Testes Catalíticos

A conversão do DBT foi calculada segundo a equação 1:

$$X_{\text{DBT}}(\%) = \left(\frac{C_{\text{DBT}_0} - C_{\text{DBT}}}{C_{\text{DBT}_0}} \right) * 100 \quad (1)$$

Já os rendimentos dos produtos foram calculados com base na concentração inicial de DBT, de acordo com a equação 2:

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{\text{DBT}_0}} \right) * 100, i = \text{BF ou CHB} \quad (2)$$

Nas Tabelas IV-11 e IV-12 estão resumidas as condições experimentais de temperatura, pressão de hidrogênio e WHSV, a conversão de reagente e os rendimentos dos seus respectivos produtos formados via rotas DDS e HID obtidos nas reações de hidrodessulfurização de DBT utilizando os catalisadores NiMo2P e NiMo4P, respectivamente. O maior erro do balanço de carbono foi de 16%.

Tabela IV-11. Conversão e rendimentos do catalisador NiMo2P para a HDS do DBT.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
					BF	CHB
1	210	31	4	34,3	9,0	10,7
2	230	31	4	71,5	25,0	26,0
3	245	31	4	92,5	54,6	38,8
4	230	51	8	45,8	15,3	16,6
5	210	31	8	19,8	11,6	4,5
6	285	31	16	94,4	60,0	23,5
7	210	31	4	44,8	23,6	9,6

Tabela IV-12. Conversão e rendimentos do catalisador NiMo4P para a HDS do DBT.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
					BF	CHB
1	210	31	4	18,0	8,7	4,6
2	230	31	4	50,4	32,0	15,0
3	245	31	4	79,9	51,6	15,0
4	230	51	8	32,4	16,9	10,6
5	210	31	8	10,2	5,5	0,7
6	285	31	16	92,7	67,0	23,6
7	210	31	4	18,7	10,6	3,4
8	245	31	4	81,4	54,3	24,9
9	210	31	4	19,1	11,0	4,3

Através da análise das Tabelas IV-11 e IV-12, nota-se que o produto principal da hidrodessulfurização do DBT, na maioria das condições empregadas para ambos os catalisadores, foi o bifenil, indicando que a rota DDS prevalece em relação à rota HID (Bataille *et al.*, 2000; Egorova e Prins, 2004 e Kagami *et al.*, 2005).

Comparando os sete primeiros experimentos das Tabelas IV-11 e IV-12 (Figura IV-11), observa-se que o catalisador NiMo2P apresentou as maiores conversões. De acordo com Zhou *et al.* (2009), a razão mássica P/MoO₃ está relacionada à atividade catalítica, constatando um máximo de atividade para uma razão P/MoO₃ entre 0,08 e 0,1. Os resultados obtidos estão de acordo com Zhou *et al.* (2009), visto que os catalisadores NiMo2P e NiMo4P apresentam as razões mássicas P/MoO₃ de 0,13 e 0,27, respectivamente.

A maior atividade catalítica do NiMo2P corrobora os resultados obtidos na análise XPS, que indicaram maior presença de Mo⁶⁺ para esse catalisador em relação ao NiMo4P. Segundo Marques *et al.* (2011) a presença de sítios de Brønsted está relacionada à atividade de HDS. Embora a análise TPD-NH₃ não faça a discriminação entre sítios de Lewis e Brønsted, os resultados sugerem uma maior quantidade de sítios de Brønsted no catalisador NiMo2P.

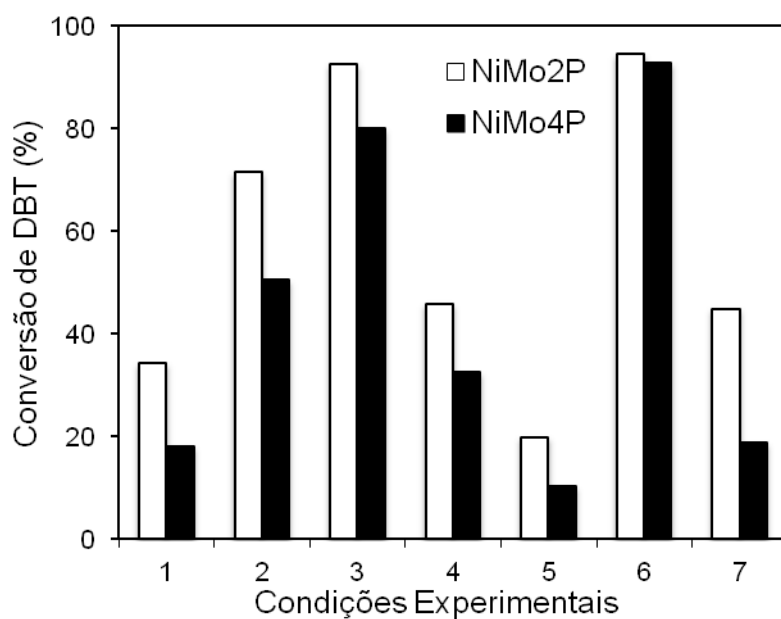


Figura IV-11. Conversão de DBT para diferentes condições reacionais.

IV.2.1 Distribuição de Produtos em Função da Conversão

As Figuras IV-12 e IV-13 apresentam a distribuição de produtos em função da conversão de DBT para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P, respectivamente.

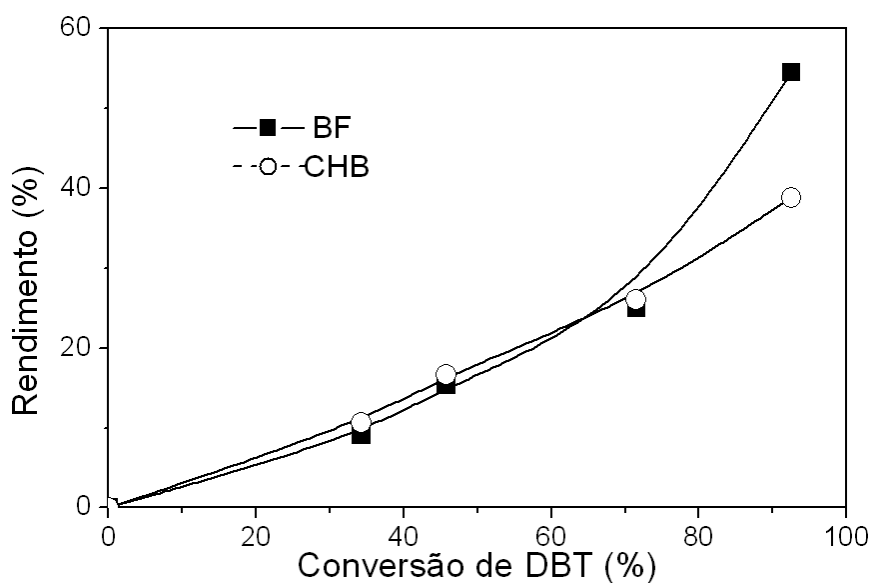


Figura IV-12. Distribuição de produtos em função da conversão de DBT para o NiMo2P a 31 bar.

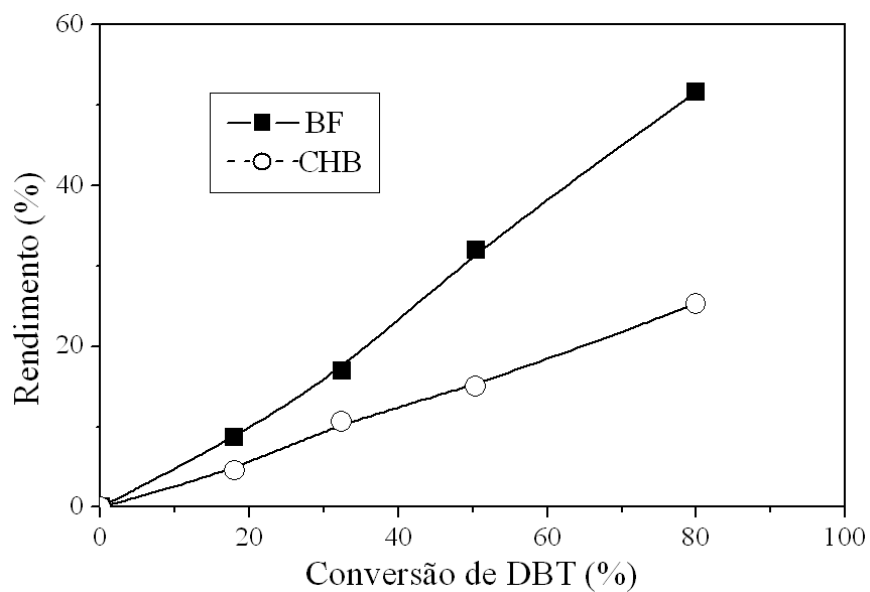


Figura IV-13. Distribuição de produtos em função da conversão de DBT para o NiMo4P a 31 bar.

Observa-se que o maior teor de fósforo inibe mais a rota HID do que a DDS.

IV.2.2 Efeito da Temperatura na Conversão

A Figura IV-14 mostra o efeito da temperatura na conversão de DBT para os catalisadores avaliados.

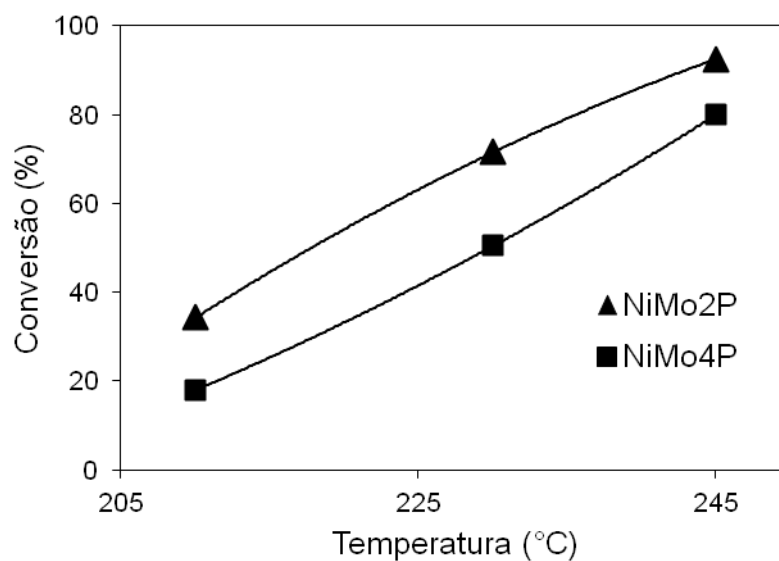


Figura IV-14. Efeitos da temperatura na conversão de DBT para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P (31 bar, 4h⁻¹).

Conforme o esperado observa-se o aumento da conversão de DBT em função da temperatura.

IV.2.3 Modelagem Cinética

IV.2.3.1 Modelo para a conversão total de DBT

Foi adotado um modelo tipo lei de potência de primeira ordem para o DBT e ordem zero para pressão parcial de hidrogênio, com base em resultados anteriores (Polck, 2010).

A taxa de reação para o DBT é descrita por:

$$\begin{aligned}(-r_{DBT}) &= k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}^0 \\(-r_{DBT}) &= (k_1 + k_2) C_{DBT} \\(-r_{DBT}) &= k_{DBT} C_{DBT} \\k_{DBT} &= k_0 \exp\left(\frac{E_{ap}}{RT}\right)\end{aligned}$$

(3)

Onde:

$(-r_{DBT})$ → taxa de reação global ($\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

k_0 → fator de frequência (h^{-1}),

E_{ap} → energia de ativação aparente (J.mol^{-1}),

R → constante dos gases ($\text{J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$),

T → temperatura absoluta (K),

k_{DBT} → velocidade específica de reação (h^{-1}),

C_{DBT} → concentração de DBT (mol.L^{-1}),

C_{H_2} → concentração de H_2 (mol.L^{-1}).

Utilizando a forma integrada do balanço molar do DBT para reator tubular, descrita pela equação 4, obtêm-se os parâmetros cinéticos estimados para a HDS do DBT, com os respectivos erros, através do *software* Statistica 10.0 (Tabela IV-13).

$$X_{\text{DBT}}(\%) = 100 \left[1 - \exp \left(\frac{-K_0 \exp \left(\frac{-E_{\text{ap}}}{RT} \right)}{\text{WHSV}} \right) \right]$$

(4)

Onde:

X_{DBT} → conversão de DBT,

WHSV → razão entre a vazão mássica de carga líquida e a massa de catalisador (h^{-1}).

Tabela IV-13. Parâmetros cinéticos para HDS de DBT.

Parâmetros	NiMo2P		NiMo4P	
	valores	erro	valores	erro
$\ln K_0$ (h^{-1})	24,4	1,7	29,6	0,5
E_{ap} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	95,2	7,0	119,6	2,1

O coeficiente de correlação para ambos os ajustes foi acima de 0,993, estando os valores de $\ln K_0$ e de E_{ap} na mesma ordem de grandeza para os dois catalisadores. Os valores de energia aparente obtidos estão na mesma faixa de valores encontrados na literatura (Steiner e Blekkan, 2002; Song *et al.*, 2006 e Varga *et al.*, 2007).

As Figuras IV-15 e IV-16 apresentam o ajuste do modelo reacional utilizado para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P, respectivamente.

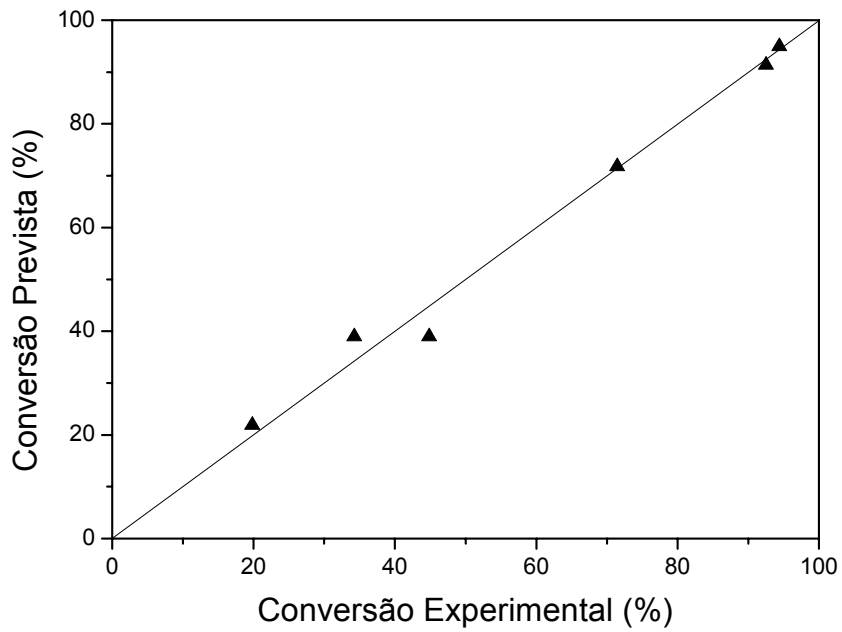


Figura IV-15. Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais – HDS global para NiMo2P, a 31 bar.

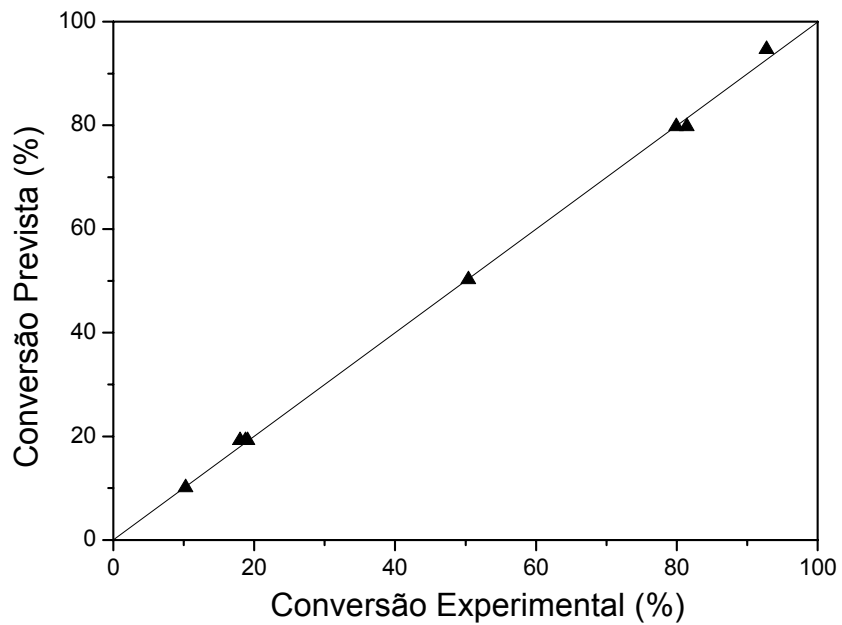


Figura IV-16. Ajuste do modelo de lei de potências aos dados experimentais – HDS global para NiMo4P, a 31 bar.

IV.2.1 Efeito de Inibição por Nitrogenados

A reação de HDN da quinolina é descrita na literatura conforme a Figura IV-17.

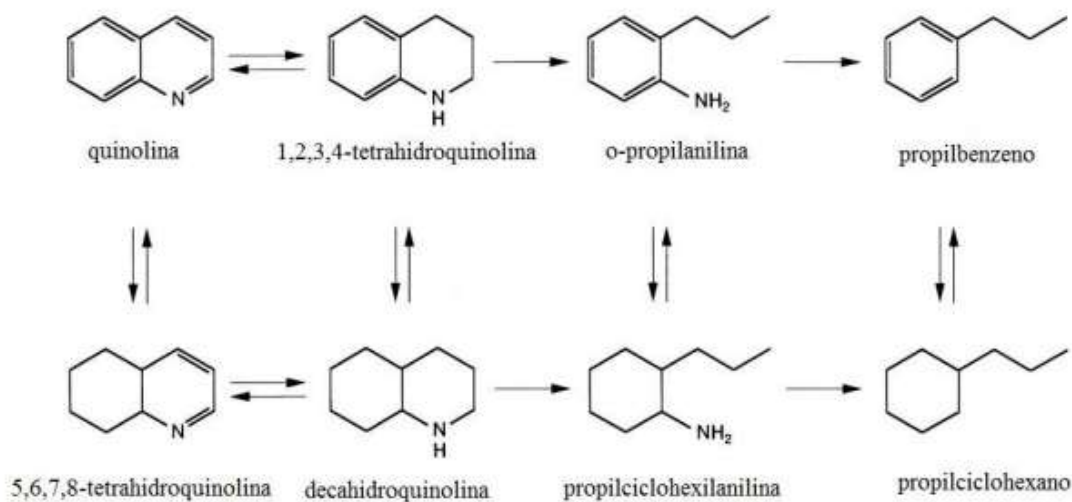


Figura IV-17. Esquema reacional da HDN da quinolina (adaptado de Kozai *et al.*, 2000).

As Tabelas IV-14 e IV-15 apresentam as condições, a conversão e os rendimentos dos produtos para a reação de HDS de DBT para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P, respectivamente.

Tabela IV-14. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para o catalisador NiMo2P.

Conc. N (mg/kg)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WSHV (h ⁻¹)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
					BF	CHB
0 _{inicial}				94,4	60,0	23,5
20	285	31	16	87,7	82,5	3,8
120				83,1	81,0	0,3
300				81,3	76,9	0,0
0 _{final}				92,4	73,8	20,9

Tabela IV-15. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para o catalisador NiMo4P.

Conc. N (mg/kg)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WSHV (h ⁻¹)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
					BF	CHB
O _{inicial}				92,7	67,0	23,6
120	285	31	16	87,5	87,6	0,3
300				83,2	82,6	0,0
O _{final}				94,1	77,8	15,4

Os resultados indicam que, para os dois catalisadores, o aumento da concentração de quinolina resultou na diminuição da conversão de DBT e provocou uma alteração na distribuição dos produtos de reação. O rendimento do CHB diminuiu significativamente e o rendimento de BF aumentou. Constatase que a presença de quinolina inibe mais a rota HID, conforme reportado por vários autores (Stanislaus et al., 2010; Egorova e Prins, 2004 e Shafi e Hutchings, 2000).

Para ambos os catalisadores a atividade de HDS foi regenerada após a retirada de quinolina do meio reacional. No entanto, observou-se uma diminuição na formação de CHB.

A conversão de quinolina foi calculada segundo a seguinte expressão:

$$X_{\text{QUIN}} (\%) = \frac{(C_{\text{QUINO}} - C_{\text{QUIN}} - C_{\text{INT}})}{C_{\text{QUINO}}} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

C_{QUINO} e C_{QUIN} → concentração inicial e final de quinolina (mmol/L), respectivamente;

C_{INT} → concentração de intermediários (mmol/L) (1,2,3,4-tetrahydroquinolina, decahydroquinolina e propilanilina)

Os cálculos dos rendimentos foram realizados de acordo com equação:

$$R_i (\%) = \left(\frac{C_i}{C_{\text{QUIN}_0}} \right) \cdot 100$$

(6)

Os rendimentos dos produtos da HDN da quinolina para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P estão apresentados nas Tabelas IV-16 e IV-17, sendo os principais produtos os isômeros cis e trans da decahidroquinolina e propilciclohexano.

Tabela IV-16. Rendimentos dos produtos da HDN do catalisador NiMo2P.

Conc. N (mg/kg)	Conversão Quinolina (%)	Rendimento (%)				
		1,2,3,4-tetrahidroquinolina	decahidroquinolina	propilnilina	propilciclohexano	propilbenzeno
20	100,0	0,0	0,0	0,0	98,1	0,0
120	22,9	23,1	50,1	0,0	13,5	0,0
300	35,7	26,3	34,3	0,0	4,6	0,0

Condições experimentais: 285 °C, 31 bar, 16 h⁻¹.

Tabela IV-17. Rendimentos dos produtos da HDN do catalisador NiMo4P.

Conc. N (mg/kg)	Conversão Quinolina (%)	Rendimento (%)				
		1,2,3,4-tetrahidroquinolina	decahidroquinolina	propilnilina	propilciclohexano	propilbenzeno
120	37,9	17,9	41,4	0,0	13,2	0,0
300	10,2	8,2	78,9	0,0	9,5	0,0

Condições experimentais: 285 °C, 31 bar, 16 h⁻¹.

O erro do balanço de carbono para a reação de HDN foi em torno de 20%. Conforme esperado observou-se que o aumento da concentração de quinolina resultou na diminuição de sua conversão.

Os catalisadores apresentaram rendimentos semelhantes em propilciclohexano, produto final de HDN.

IV.2.1.1 Cálculo do Fator de Inibição

Baseado no modelo de Langmuir-Hinshelwood, adotado por Laredo *et al.* (2001), em que a taxa global da reação de HDS é representada por:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} \cdot K_{DBT} \cdot C_{DBT}}{1 + K_{DBT} \cdot C_{DBT} + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}} \cdot \frac{K_H \cdot C_H}{1 + K_H \cdot C_H} \quad (7)$$

Considerando que a HDS apresente comportamento de primeira ordem em relação ao DBT, a concentração de H₂S (resultante da própria HDS) esteja presente em quantidade desprezível, o produto $K_H C_H \gg 1$ e $K_{DBT} C_{DBT}$ próximo de zero, pode-se adotar como expressões da taxa de reação global:

$$r_{HDS} = k_{DBT} \cdot C_{DBT} \quad (8)$$

$$r_{HDS} = k'_{DBT} \cdot C_{DBT} \quad (9)$$

Onde:

k_{DBT} e k'_{DBT} → constantes da taxa de reação de pseudo-primeira ordem da HDS de DBT, sem e com influência de quinolina, respectivamente; e C_{DBT} → concentração de DBT.

Desse modo, calcula-se o fator de inibição de quinolina na HDS de DBT (θ) a partir da equação utilizada por Laredo *et al.* (2001) para os catalisadores avaliados (Tabelas IV-18 e IV-19):

$$\phi = \frac{(k_{DBT} - k'_{DBT})}{k_{DBT}} \quad (10)$$

As Tabelas IV-18 e IV-19 apresentam os valores de conversão de DBT, das constantes da taxa de reação e dos fatores de inibição obtidos nas reações de HDS, com e sem a influência do composto nitrogenado.

Tabela IV-18. Constantes de reação e fator de inibição para o catalisador NiMo2P.

Conc. N (mg/kg)	Conversão DBT (%)	k_{DBT} (h^{-1})	Quinolina (mmol/L)	Fator de Inibição (ϕ)
0	94,4	46	0	0
20	87,7	34	1	0,3
120	83,1	28	7	0,4
300	81,3	27	16	0,4

Condições experimentais: 285 °C, 31 bar, 16 h⁻¹.

Tabela IV-19. Constantes de reação e fator de inibição para o catalisador NiMo4P.

Conc. N (mg/kg)	Conversão DBT (%)	k_{DBT} (h^{-1})	Quinolina (mmol/L)	Fator de Inibição (ϕ)
0	92,7	42	0	0
120	87,5	33	7	0,2
300	83,2	29	16	0,3

Condições experimentais: 285 °C, 31 bar, 16 h⁻¹.

O comportamento do fator de inibição em função da concentração de quinolina (mmol/L) na HDS de DBT para os catalisadores analisados está representado na Figura IV-18.

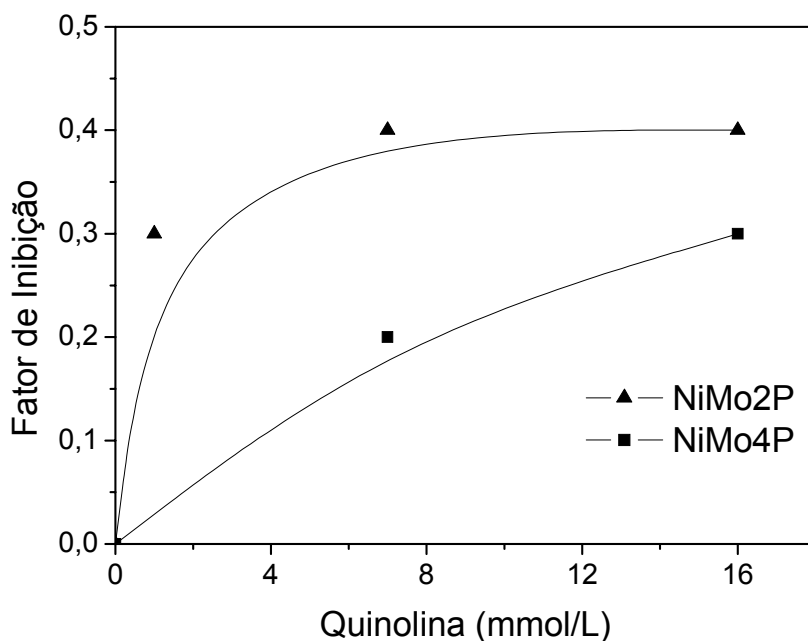


Figura IV-18. Fator de inibição da HDS de DBT vs. concentração de quinolina.

A Figura IV-18 mostra que para a faixa de concentração de quinolina empregada, o efeito de inibição foi maior para o catalisador NiMo2P em relação ao NiMo4P. Observa-se também que para concentrações mais elevadas de quinolina, o efeito de inibição tende a um valor constante (comportamento assintótico), que também foi observado por Laredo *et al.* (2004).

IV.2.1.2 Cálculo da Constante de Equilíbrio de Adsorção (K_N)

Para a representar a cinética de HDS do DBT em presença de composto nitrogenado, foi utilizada a equação (11) (Laredo *et al.*, 2001) para a obtenção da constante de adsorção da quinolina:

$$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}}}{1 + (K_N C_{\text{QUINO}})^n} \quad (11)$$

Onde:

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

K_{N} → constante de equilíbrio de adsorção aparente do composto nitrogenado (L/mmol);

C_{DBT} → concentração do DBT;

C_{QUINO} → concentração inicial de quinolina (mmol/L); e

n → ordem parcial de reação em função da quinolina.

Substituindo a eq (8) na eq (10):

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

(12)

Por meio da linearização da equação (12), obtém-se K_{N} a partir do valor do expoente ajustável n . A Figura IV-19 apresenta os ajustes realizados para diferentes valores de n .

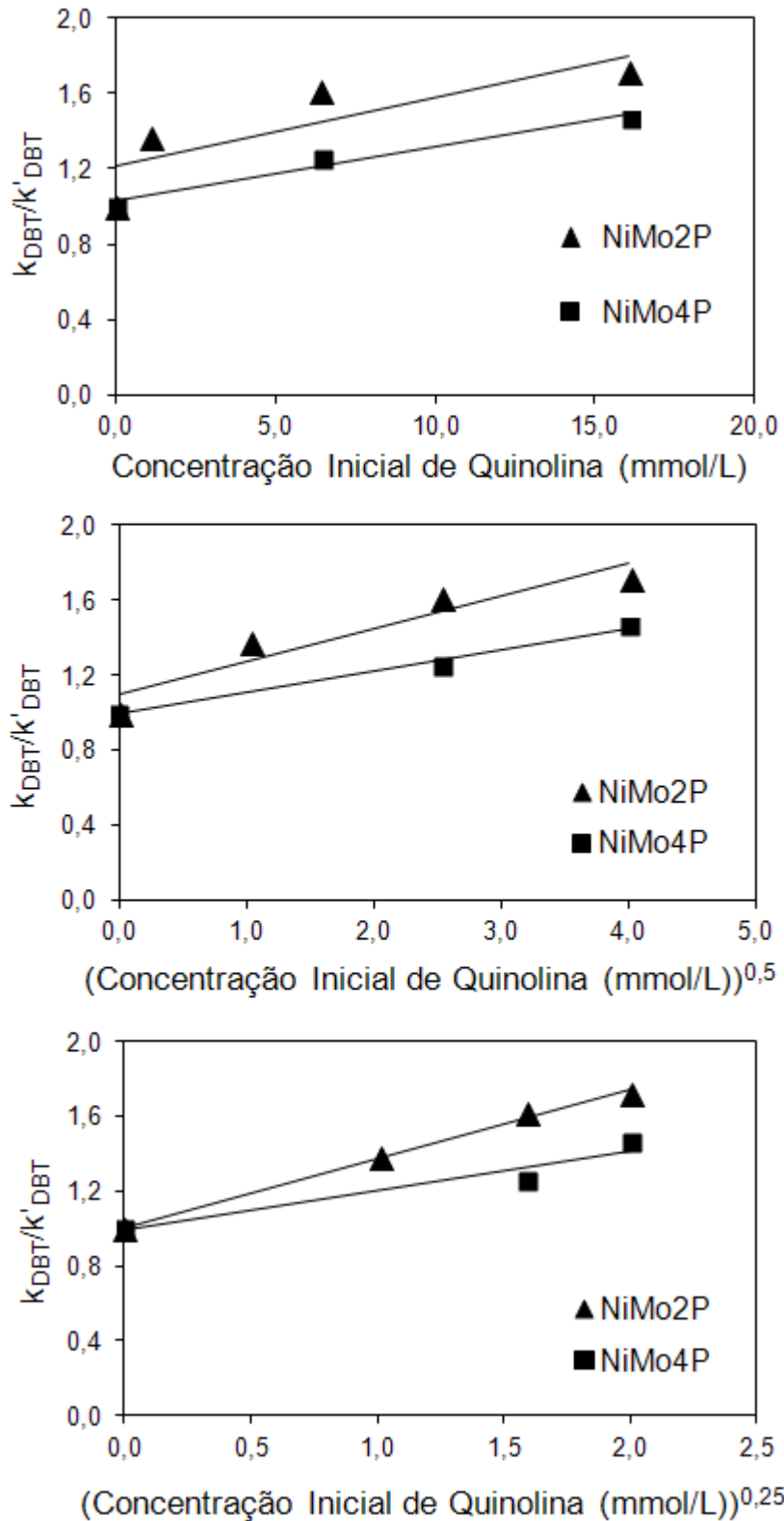


Figura IV-19. Razão k_{DBT}/k'_{DBT} em função da concentração de quinolina para: $n=1$, $n=0,5$ e $n=0,25$, respectivamente.

Tabela IV-20. Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n.

Catalisador	n	Constante de Equilíbrio de Adsorção Aparente K_N (L.mol ⁻¹)	Coefficiente de Determinação (R ²)
NiMo2P	1	36,1	0,6845
NiMo4P		28,5	0,9691
NiMo2P	0,5	30,0	0,8973
NiMo4P		13,2	0,9919
NiMo2P	0,25	18,4	0,9952
NiMo4P		2,1	0,9305

O melhor ajuste foi obtido para $n = 0,25$, corroborando o resultado obtido por Laredo *et al.* (2001). A constante de equilíbrio de adsorção para o catalisador NiMo2P (18,4 L.mol⁻¹) foi superior à obtida para o NiMo4P (2,1 L.mol⁻¹), indicando um maior efeito de inibição da quinolina na HDS do NiMo2P. A comparação dos valores obtidos para a constante de equilíbrio de adsorção com a literatura torna-se difícil face às diferenças nas condições experimentais.

Os bons ajustes obtidos para equação cinética adotada empregando-se a concentração inicial de quinolina sugerem que seu efeito de inibição é aproximadamente constante ao longo do experimento e que a cobertura dos sítios ativos ocorre nos momentos iniciais da reação.

V. Conclusões e Sugestões

No presente trabalho foram preparados e caracterizados catalisadores NiMo suportados em alumina com diferentes teores de fósforo. Os catalisadores foram avaliados na hidrodessulfurização do DBT.

Com base nos resultados experimentais, foi possível concluir que:

- As análises de MEV e EDS mostraram que os catalisadores preparados apresentam regiões com composições distintas.
- O método de preparo utilizado possibilitou considerável dispersão dos óxidos de molibdênio e níquel para todos os teores de fósforo, conforme indicado pelos resultados de DRX.
- A incorporação de fósforo resultou na diminuição tanto da área específica quanto do volume de poros para os teores de 3 e 4 %m/m P, não alterando significativamente o diâmetro médio de poros.
- As pequenas perdas de massa determinadas na análise termogravimétrica confirmam a escolha acertada da temperatura de calcinação (450°C), que permitiu a adequada decomposição dos precursores.
- A presença de fósforo aumentou a redutibilidade das espécies precursoras da fase ativa.
- As análises de DRS sugerem que os íons de Ni e Mo estão majoritariamente em ambiente octaédrico, significando menor formação de fases com forte interação com o suporte e promoção da atividade catalítica.
- O aumento do teor de fósforo indicou leve diminuição a densidade e a força dos sítios ácidos.
- Os resultados de XPS sugerem um enriquecimento de fósforo na superfície do catalisador NiMo4P. Foi também observada uma maior presença de espécies de Mo⁶⁺ para o catalisador NiMo2P.
- Na conversão de DBT, foi possível observar que o rendimento de BF foi superior ao de CHB, indicando que a rota DDS prevalece em relação à rota HID em ambos os catalisadores. Os resultados sugerem que o

aumento do teor de fósforo diminui a capacidade hidrogenante do catalisador.

- Para todas as condições experimentais o catalisador NiMo2P foi mais ativo que o NiMo4P. Essa maior atividade pode estar relacionada à maior formação de Mo^{+6} , precursor da fase ativa, e maior acidez.
- O modelo cinético de lei de potência de 1ª ordem em relação ao DBT ajustou bem os resultados experimentais para ambos os catalisadores.
- A energia de ativação aparente global para a HDS do DBT para o catalisador NiMo2P ($95,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) foi menor do que a obtida para o NiMo4P ($119,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$).
- A inibição da quinolina na HDS do DBT foi mais significativa para o catalisador NiMo2P.

Sugere-se como sequência deste trabalho a realização de testes catalíticos com os demais catalisadores preparados para avaliação dos efeitos do teor de fósforo, assim como a utilização de faixas de mais amplas de condições experimentais visando melhor modelagem cinética da HDS do DBT em presença de compostos nitrogenados.

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

VI. Referências Bibliográficas

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

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

Balanço Energético Nacional, 2012. Acedido em: 30/01/2013, no Web site: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2012.pdf.

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

Bataille, F., Lemberon, J. L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M. e Kasztelank, S. *Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism*. Journal of Catalysis, vol.191, p. 402-422, 2000.

Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C. e Vrinat, M. *Overview of support effects in hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, vol.86, pp.5-16, 2003.

Brito, J.L. e Laine, J. *Reducibility of Ni-Mo-Al₂O₃ Catalysts: A TPR Study*. Journal of Catalysis, vol.139, p. 540-550, 1993.

Cádenas-Guerra, J. C., López-Arenas, T., Lobo-Oehmichen, R. e Pérez-Cisneros, E. S. *A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Multiplicity and operation aspects*. Computers and Chemical Engineering, vol. 34, pp. 196–209, 2010.

Cordero, R.L., Llambias, F.J.G, Palacios, J.M., Fierro, J.L.G e Agudo, A.L. *Surface changes of alumina induced by phosphoric-acid impregnation*. Applied Catalysis, vol. 56, pp. 197–206, 1989.

Cordero, R.L. e Agudo, A.L. *Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A: General, vol. 202, pp.23-35, 2000.

Da Silva, V.L.S.T., Frety, R. e Schmal, M. *Activation and Regeneration of a NiMo/Al₂O₃ Hydrotreatment Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 33, pp. 1692-1699, 1994.

Decanio, E.C., Edwards, J.C., Scalzo, T.R., Storm, D.A. e Bruno, J.W. *FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors*. Journal of Catalysis, vol.132, pp.498-511, 1991.

Domínguez-Crespo, M.A., Díaz-García, L., Arce-Estrada, E.M., Torres-Huerta, A.M. e Cortéz-De la Paz, M.T. *Study to improve the quality of a Mexican straight run gasoil over NiMo/γ-Al₂O₃catalysts*. Applied Surface Science, vol. 253, pp. 1205–1214, 2006.

Duan, A.,Wan, G., Zhao, Z., Xu, C., Zheng, Y., Zhang, Y., Dou, T., Bao, X. e Chung, K. *Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization*. Catalysis Today, vol. 119, pp.13–18, 2007.

Egorova, M. e Prins, R. *Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine*. Journal of Catalysis, vol.221, pp. 11–19, 2004.

Eijsbouts, S., van Gestel, J.N.M., van Veen, J.A.R., de Beer, V.H.J. e Prins, R. *The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and Selectivity of Alumina-Supported Sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo Catalysts*. Journal of Catalysis, vol.131, p. 412-432, 1991.

Egorova, M. e Prins, R. *Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine*. Journal of Catalysis, vol.221, p. 11-19, 2004.

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

Eijsbouts, S., van Gestel, J.N.M., van Veen, J.A.R., de Beer, V.H.J. e Prins, R. *The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and Selectivity of Alumina-Supported Sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo Catalysts*. Journal of Catalysis, vol.131, p. 412-432, 1991.

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

Ferdous, D., Dalai, A.K., Adjaye, J. *A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen*. Applied Catalysis A: General, vol.260, p.153–162, 2004.

Ferdous, D., Dalai, A.K. e Adjaye, J. *A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus part I. Synthesis and characterization*. Applied Catalysis A: General, vol.260, pp.137–151, 2004^b.

Ferdous, D., Dalai, A.K. e Adjaye, J. *X-ray absorption near edge structure and X-ray photo electron spectroscopy analyses of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol.234, p.169–179, 2005.

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

Fujikawa, T., Kato, M., Kimura, H., Kiriya, K., Hashimoto, M. e Nakajima, N. *Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al₂O₃ HDS catalysts*. Journal of the Japan Petroleum Institute, vol. 48, pp. 106-113, 2005.

Gao, Q., Ofosu, T.N.K., Ma, S., Komvokis, V.G., Williams, C.T. e Segawa, K. *Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts*. Catalysis Today, vol. 164, pp.538–543, 2011.

Girgis, M.J. e Gates, B.C. *Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing*. Ind. Eng. Chem., vol.30, pp. 20021–2058, 1991.

Grange, P. e Vanhaeren, X. *Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges*. Catalysis Today, vol. 36, pp. 375–391, 1997.

Infantes-Molina, A., Moreno-León, C., Pawelec, B., Fierro, J.L.G. e Rodríguez-Castellón, E. *Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 113, pp. 87–99, 2012.

Jian, M. e Prins, R. *Kinetics of the Hydrodenitrogenation of Decahydroquinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 37, p. 834–840, 1998.

Kagami, N., Vogelaar, B.M., Langeveld, A.D.V. e Moulijn, J.A. *Reaction pathways on NiMo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel*. Applied Catalysis A: General, vol. 293, pp. 11–23, 2005.

Kim, S.I. e 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, vol. 133, pp. 124–135, 1992.

Knudsen, K.G., Cooper, B.H. e Topsoe, H. *Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel.* Applied Catalysis A: General, vol. 189, pp. 205–215, 1999.

Kobayashi, Y., Horiguchi, J., Kobayashi, S., Yamazaki, Y., Omata, K., Nagao, D., Konno, M. e Yamada, M. *Effect of NiO content in mesoporous NiO–Al₂O₃ catalysts for high pressure partial oxidation of methane to syngas.* Applied Catalysis A: General, vol. 395, pp. 129–137, 2011.

Kozai, S., Kabashima, H. e Hattori, H. *Participation of acidic sites on catalyst in hydrodenitrogenation of quinoline.* Fuel, vol. 79, pp. 305–310, 2000.

Kwak, C., Kim, M.Y., Choi, K. e Moon, S.H. *Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.* Applied Catalysis A: General, vol. 185 pp. 19–27, 1999.

Laredo, G.C., De Los Reyes, J. A., Cano, J. L. e Castillo, J. J. *Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene.* Applied Catalysis A: General, vol. 207, pp. 103–112, 2001.

Laredo, G. C., Montesinos, A. e De Los Reyes, J. A. *Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process.* Applied Catalysis A: General, vol. 265, p. 171–183, 2004.

Lauritsen, J.V., Kibsgaard, J., Olesen, G.H., Moses, P.G., Hinnemann, B., Helveg, S., Norskov, J.K., Clausen, B.S., Topsoe, H., Laegsgaard, E. e Besenbacher, F. *Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts.* Journal of Catalysis, vol. 249, pp. 220–233, 2007.

Liu, C., Yu, Y. e Zhao, H. *Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni–Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus*. Fuel Processing Technology, vol. 86, pp. 449–460, 2004.

Ma, X., Sakanishi, K. e Mochida, I. *Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil*. Ind. Eng. Chem., vol. 35, pp. 2487–2494, 1996.

Mangnus, P.J., Vanveen, J.A.R., Eijsbouts, S., Debeer, V.H.J e Moulijn, J.A. *Structure of phosphorus containing CoO–MoO₃ Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis, vol. 61, pp. 99–122, 1990.

Maity, S.K., Lemus, M. e Ancheyta, J. *Effect of Preparation Methods and Content of Boron on Hydrotreating Catalytic Activity*. Energy & Fuels, vol. 25, pp. 3100–3107, 2011.

Marques, J., Guillaumea, D., Merdrignac, I., Espinat, D. e Brunet, S. *Effect of catalysts acidity on residues hydrotreatment*. Applied Catalysis B: Environmental, vol.101, pp. 727–737, 2011.

Martínez-Juárez, K., Silva-Rodrigo, R., Castillo-Mares, A., Guevara-Lara, A., Melo-Banda, J.A., Vázquez-Rodríguez, A. e Terres-Rojas, E. *Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Supported NiMo Catalysts*. Topics in Catalysis, vol. 54, pp. 535–546, 2011.

Morgado Jr, E., Zotin, J.L., Abreu, M.A.S., Rosas, D.O., Jardim, P.M., Marinkovic, B.A. *Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate*. Applied Catalysis A: General, vol. 357, pp. 142–147, 2009.

Ninh, T.K.T., Massin, L., Laurenti, D. e Vrinat, M. *A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts*. Applied Catalysis A: General, vol. 407, pp. 29–39, 2011.

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

Oyama, S.T., Gott, T., Zhao, H. e Lee, Y.K. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review. *Catalysis Today*, vol.143, pp. 94 – 107, 2009.

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

Qu, L., Zhang, W., Kooyman e P., Prins, R. *MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports*. *Journal of Catalysis*, vol. 215, pp.7–13, 2003.

Rabarihoela-Rakotovao, V., Brunet, S., Perot, G. e Diehl, F. *Effect of H₂S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al₂O₃ and CoMoP/Al₂O₃ catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, vol.306, pp.34 – 44, 2006.

Rynkowski, J.M., Paryjczak T. e Lenik, M. *On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al₂O₃ catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, vol. 106, pp. 73–82, 1993.

Segawa, K., Takahashi, K. e Satoh, S. *Development of new catalysts for deep hydrodesulfurization of gas oil*. *Catalysis Today*, vol. 63, pp. 123 – 131, 2000.

Shafi, R. e Hutchings, G. J. *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*. *Catalysis Today*, vol. 59, pp. 423–442, 2000.

Singhal, G. H., Espino, R.L. e Sobel, J.E. *Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic Compounds: Reaction Mechanisms*. *Journal of Catalysis*, vol.67, 446 – 456, 1981.

Singhal, G. H., Espino, R.L., Sobel, J.E. e Huff Jr, G.A. *Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic Compounds: Kinetics of Dibenzothiophene*. Journal of Catalysis, vol.67, pp. 457 – 468, 1981^b.

Solís, D., Agudo, A.L., Ramírez, J. E e Klimova, T. *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites*, Catalysis Today, v. 116, p. 472, 2006.

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

Song, T., Zhang, Z., Chen, J., Ring, Z., Yang, H. e Zheng, Y. *Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst*. Energy & Fuels, vol. 20, pp. 2344–2349, 2006.

Stanislaus, A., Marafi, A. e Rana, M. S. *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production*. Catalysis Today, vol. 153, pp. 1 – 68, 2010.

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

Sun, M., Nicosia, D. e Prins, R. *The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis*. Catalysis Today, vol. 86, pp. 173–189, 2003.

Sundaramurthy, V., Dalai, A.K. e Adjaye, J. *The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/γAl₂O₃ nitride catalyst*. Applied Catalysis A: General, vol. 335, pp. 204–210, 2008.

Topsoe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C. e Morup, S. *In Situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase*. Journal of Catalysis, vol. 68, pp. 433 – 452, 1981.

Topsoe, N. e Topsoe, H. *Characterization of the Structures and Active Sites in Sulfided Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts by NO Chemisorption*. Journal of Catalysis, vol. 84, pp. 386 – 401, 1983.

Topsoe, H., Clausen, B.S. e Massoth, F.E. In: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis—Science and Technology*, editado por J.R. Anderson e M. Boudart, Springer - Verlag, vol. 11, Berlin–Heidelberg, pp.162–167, 1996.

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

Varga, Z., Hancsók, J., Nagy, G.; Pölczmán, G. e Kalló, D. *Upgrading of gas oil: the HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil*. Topics in Catalysis, vol. 45, p. 203–206, 2007.

Vogelaar, B.M., Kagami, N., Zijden, T.F.V., Langeveld, A.D.V, Eijsbouts, S. e Moulijn, J.A. *Relation between sulfur coordination of active sites and HDS activity for Mo and NiMo catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 309, pp. 79–88, 2009.

Wang, H. e Prins, R. *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/ γ -Al₂O₃*. Journal of Catalysis, vol. 258, pp. 153–164, 2008.

Weber, R.S. *Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides*. Journal of Catalysis, vol. 151, pp. 470–474, 1995.

Whitehurst, D.D., Isoda, T. e Mochida, I. *Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds*. Advances in Catalysis, vol. 42, pp. 345–471, 1998.

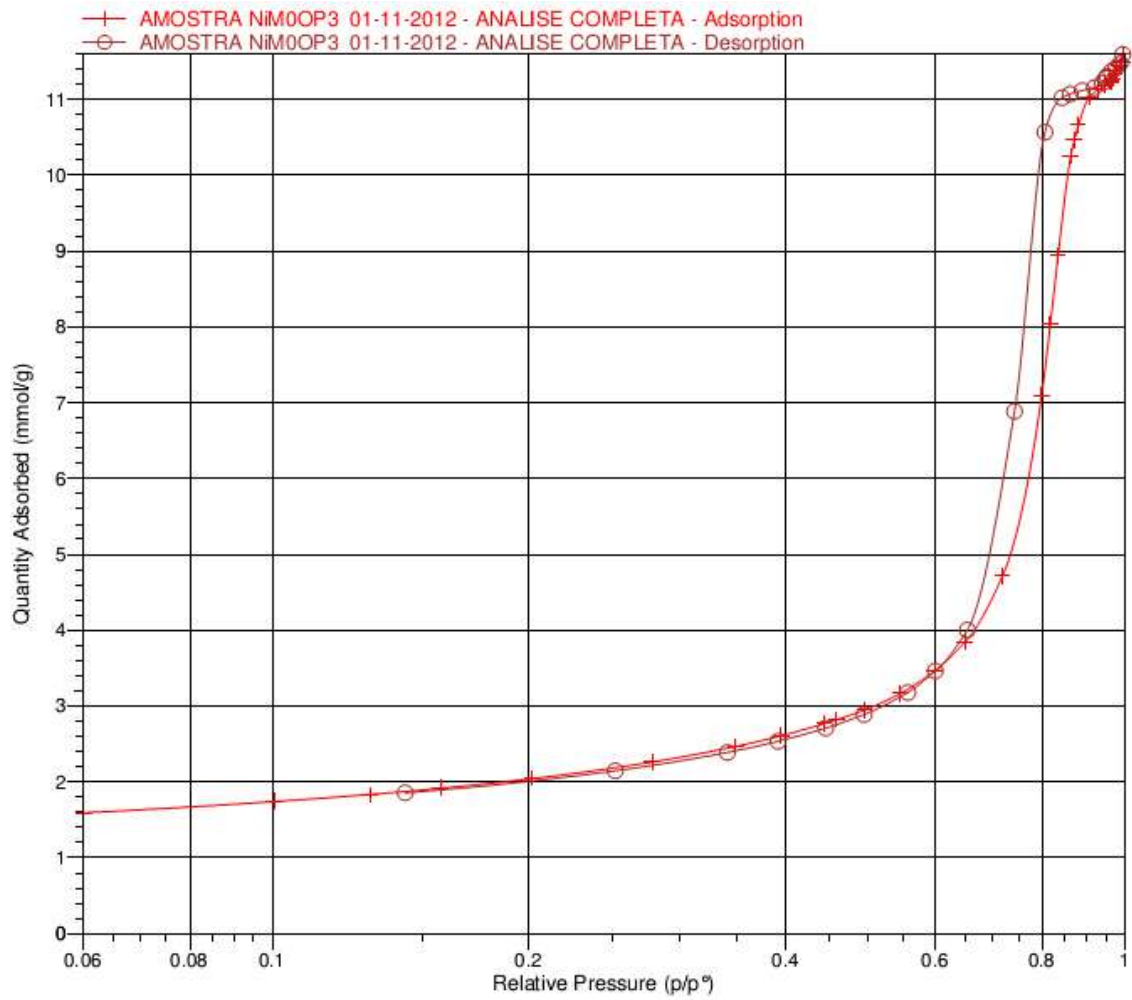
Wivel, C., Candia, R., Clausen, B.S., Morup, S. e Topsoe, H. *On the Catalytic Significance of a Co-Mo-S Phase in Co-Mo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts: Combined in Situ Mössbauer Emission Spectroscopy and Activity Studies*. Journal of Catalysis, vol. 68, pp. 453–463, 1981.

Zhou, T., Yin, H., Han, S., Chai, Y., Liu, Y. e Liu, C. *Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, vol. 37, pp. 330–334, 2009.

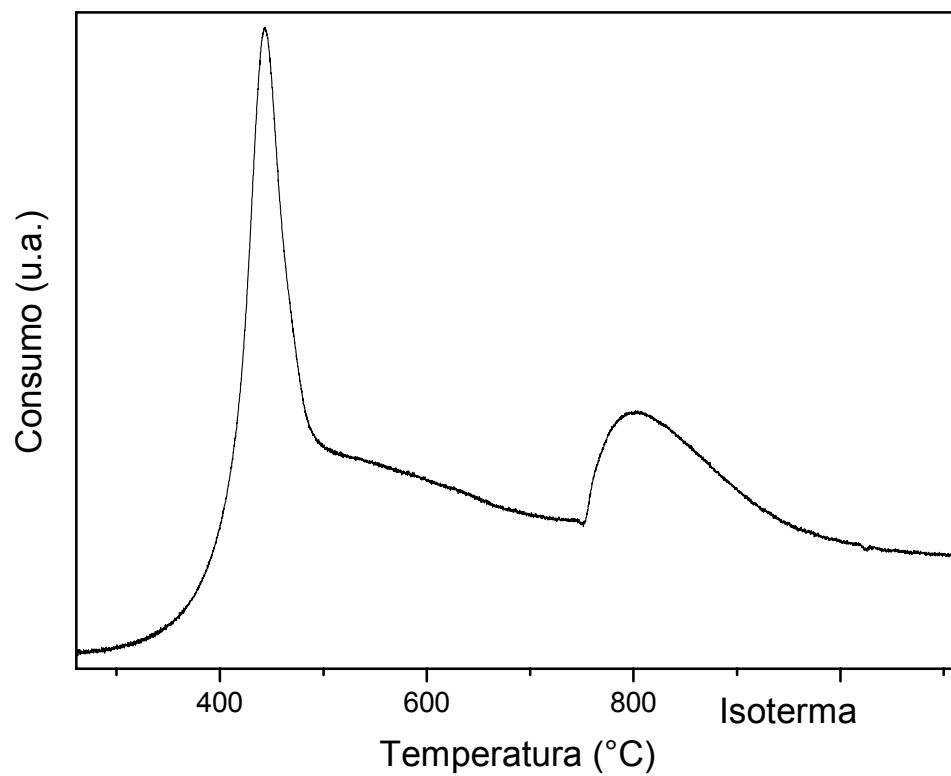
Zhou, T., Yin, H., Liu, Y., Chai, Y. e Liu, C. *Effect of phosphorus content on the active phase structure of NiMoP/Al₂O₃ catalyst*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, vol. 38, pp. 69–74, 2010.

VII. ANEXO

A.1 – Ilustração das Isotermas de Adsorção de Nitrogênio dos catalisadores



A.2 – Perfil de Redução Típico de Catalisador NiMoP



A.3 – Cromatograma Típico do DBT e seus Produtos após HDS

Na figura a seguir estão apresentados os picos do DBT, BF e CHB, de uma análise cromatográfica típica da reação de HDS do DBT na carga C13⁺.

