



**Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Processos Químicos e Bioquímicos**

**Desenvolvimento de catalisadores para
hidrodessulfurização de dibenzotiofeno:
efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e
utilização de leitos em série**

Flávia de Almeida Braggio

Tese de Doutorado

Orientadores

**Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva (EQ-UFRJ), D. Sc.
José Luiz Zotin (CENPES - PETROBRAS), D. Sc.**

**Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Julho de 2019**

Flávia de Almeida Braggio

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO: EFEITOS
DOS TEORES DE ÁCIDO CÍTRICO E FÓSFORO E UTILIZAÇÃO DE
LEITOS EM SÉRIE

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

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

Rio de Janeiro
2019

CIP - Catalogação na Publicação

B813d Braggio, Flávia de Almeida
Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série / Flávia de Almeida Braggio. -- Rio de Janeiro, 2019.
306 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Coorientador: José Luiz Zotin.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

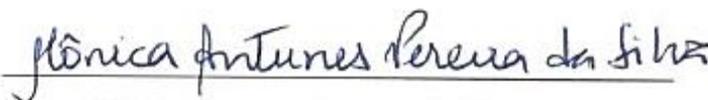
1. Hidrodessulfurização. 2. Ácido cítrico. 3. Dibenzotiofeno. 4. Leitos em série. 5. Hidrodesnitrogenação. I. da Silva, Mônica Antunes Pereira, orient. II. Zotin, José Luiz, coorient. III. Título.

**Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização
de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo
e utilização de leitos em série**

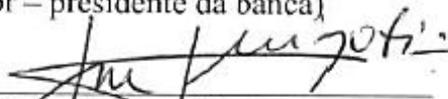
Flávia de Almeida Braggio

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

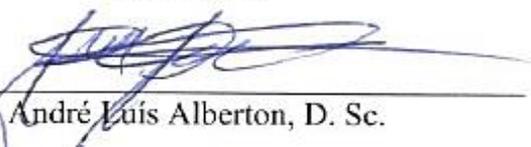
Aprovado por:



Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
(orientador – presidente da banca)



José Luiz Zotin, D. Sc.
(orientador)



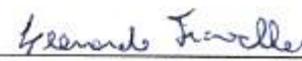
André Luis Alberton, D. Sc.



Arnaldo da Costa Faro Junior, D. Sc.



José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc.



Leonardo Travalloni, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Julho de 2019

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Cirus e Esdra, por todo o apoio fornecido ao longo da minha vida e, principalmente, em mais essa etapa da minha caminhada profissional.

Agradeço à minha irmã, Danielle, pelo seu apoio incondicional e seus conselhos, cuidando de mim mesmo estando longe.

Ao meu namorado, que me estimulou a continuar, mesmo nos momentos em que eu mais queria desistir.

Aos colegas de projeto, Matheus de Mello e Bruno Magalhães, por toda a ajuda fornecida ao longo da realização desse trabalho e pela amizade que desenvolvemos durante esses anos trabalhando juntos.

Aos colegas de laboratório na UFRJ, Anna Danielli Ferreira, Jéssica Lira, Pedro Araújo, Raquel Massad e Roberta Costa, pelos momentos de aprendizado e divertimento pelos quais passamos juntos.

Aos meus orientadores, Mônica Antunes Pereira da Silva e José Luiz Zotin, pela dedicação, paciência e ensinamentos ao longo da realização desse trabalho.

Aos colegas de laboratório no CENPES, Douglas Costa, Guilherme Caetano, Rogério Sanches, Rodrigo Chistone e Sheila Ferraz, por terem me ajudado tanto e me recebido tão bem quando mais precisei. Em especial, agradeço ao Rodrigo Chistone por toda a sua dedicação, paciência e boa vontade para me ajudar a resolver todos os problemas que enfrentei.

Ao Bruno Barros, pela dedicação em resolver alguns problemas técnicos pelos quais passei ao longo da realização desse trabalho.

Ao CENPES - PETROBRAS pelo fornecimento de gama alumina extrudada, de carga reacional de n-parafinas e pela análise de absorção atômica. À Denise Costa e Daniel Borges pela disponibilidade e boa vontade para realizar as análises texturais, TPR-S, TPR, quimissorção de NO e TPS dos catalisadores. Ao Elton Canto pelas análises de espectroscopia na região de infravermelho utilizando NO como molécula sonda.

Ao Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio (LABTECH/EQ/UFRJ), pelas análises de difração de raios X, e à professora Mariana de Mattos, que permitiu a realização das mesmas.

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

Ao CNPq, pelo apoio financeiro no início do projeto.

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

“Lembre-se de que há três coisas que todo sábio teme: o mar na tormenta, uma noite sem luar e a ira de um homem gentil.” (Patrick Rothfuss, O Temor do Sábio – A Crônica do Matador do Rei: Segundo Dia)

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO: EFEITOS DOS
TEORES DE ÁCIDO CÍTRICO E FÓSFORO E UTILIZAÇÃO DE LEITOS EM
SÉRIE**

Flávia de Almeida Braggio
Julho, 2019

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

Diversos danos ambientais podem ser causados pela queima de combustíveis fósseis, devido aos contaminantes emitidos para a atmosfera em tal processo. Desse modo, normas reguladoras cada vez mais restritivas em relação ao teor de contaminantes presentes nos combustíveis foram instauradas e entraram em vigor em diversos países, principalmente considerando os teores de enxofre permitidos. Assim, o desenvolvimento de melhores métodos para o hidrotreamento do petróleo se tornou essencial, a fim de atender às especificações mais limitantes dos combustíveis, particularmente ao teor de enxofre presente no diesel e na gasolina. Então, inserido nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar duas vertentes a fim de maximizar a remoção de enxofre de derivados de petróleo, sendo elas o desenvolvimento de catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ utilizando ácido cítrico (AC) e fósforo e a utilização de leitos em série, ambas avaliadas na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno e nas reações de competição entre hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação. Foram preparados oito catalisadores com teores fixos de Mo e Ni, sendo um deles sem ácido cítrico e fósforo e os outros com razões molares AC/Ni variando entre 0,5 e 3 e teores de fósforo entre 0,5 e 2 % m/m P. Os resultados de caracterização revelaram que a adição de ácido cítrico promoveu a atividade catalítica e o poder hidrogenante dos catalisadores, havendo um máximo para o catalisador com razão molar AC/Ni igual a 2. Tal fato foi atribuído à maior formação de estruturas ativas e ao alto grau de sulfetação para tal catalisador, conforme pode ser sugerido pelos resultados de sulfetação à temperatura programada e de redução à temperatura programada dos catalisadores sulfetados. Por sua vez, a adição de fósforo e ácido cítrico simultaneamente foi prejudicial para a atividade catalítica, o que pode ser indicado pelos resultados de redução à temperatura programada dos catalisadores calcinados, que sugeriram a formação de estruturas de maior interação com o suporte para os catalisadores contendo fósforo. Por fim, avaliando-se a utilização de leitos em série, observou-se que a configuração em que o catalisador mais hidrogenante era o primeiro leito era mais afetada por modificações na pressão de hidrogênio, favorecendo maiores conversões de HDN e HDS em pressões mais baixas nas reações simultâneas. Tal fato pode ser atribuído ao deslocamento da reação do catalisador mais hidrogenante para a rota DDS em pressões mais baixas.

Palavras-chave: hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação, NiMo/ γ -Al₂O₃, ácido cítrico, leitos em série.

Abstract of a Thesis presented to Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Science.

DEVELOPMENT OF DIBENZOTHIOPHENE HYDRODESULFURIZATION CATALYSTS: EFFECTS OF CITRIC ACID AND PHOSPHORUS CONTENTS AND THE UTILIZATION OF STACKED BEDS

Flávia de Almeida Braggio
July, 2019

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

Considerable environmental damages can be caused by fossil fuels combustion, due to contaminants emissions to the atmosphere that occur in this process. Thus, it was necessary to put into effect more stringent regulations related to the amount of contaminants present in fossil fuels in several countries. Therefore, the development of better hydrotreatment methods has become essential, in order to cope with the more restrictive fuel specifications, mainly associated with the amount of sulfur in diesel and gasoline. Then, in this context, the aim of this work was to evaluate two approaches to maximize the sulfur removal from fossil fuels, one of them being the evaluation of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts with citric acid (CA) and phosphorus and the other the utilization of stacked beds, both evaluated on dibenzothiophene hydrodesulfurization and on competition between hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions. Eight catalysts were prepared with fixed amounts of molybdenum and nickel, one of them being prepared without citric acid and phosphorus and the others with CA/Ni molar ratios varying from 0.5 to 3 and phosphorus contents from 0.5 to 2 % w/w P. Characterization results revealed that citric acid addition promoted an increase in catalytic activity and hydrogenating performance, with a maximum for the catalyst with molar ratio CA/Ni equal to 2. This fact was attributed to the significant formation of active structures and the high sulfiding degree for this catalyst, which could be corroborated by temperature programmed sulfiding and temperature programmed reduction of the sulfided catalysts. On the other hand, simultaneous citric acid and phosphorus addition was detrimental to the catalytic activity in all contents evaluated, which can be confirmed by the results of temperature programmed reduction of calcined samples, that indicated the formation of structures with stronger interaction with the support for the catalysts containing phosphorus. Lastly, when studying stacked beds approach, it was observed that the configuration in which the most hydrogenating catalyst was the first bed was more affected by variations in hydrogen pressure, occurring a maximum for HDN and HDS conversions in lower pressures on simultaneous reactions. This fact can be attributed to the shift of the more hydrogenating catalyst to DDS route in lower pressures.

Keywords: hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, NiMo/ γ -Al₂O₃, citric acid, stacked beds.

ÍNDICE

I.	INTRODUÇÃO.....	25
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
II.1.	HIDROTRATAMENTO.....	29
II.1.1.	HIDRODESSULFURIZAÇÃO.....	30
II.1.2.	HIDRODESнитРОГЕНАÇÃO.....	36
II.2.	CATALISADORES DE HDS E HDN.....	39
II.2.1.	ESTRUTURA DA FASE ATIVA.....	41
II.2.2.	EFEITOS DA ADIÇÃO DE AGENTE QUELANTE.....	50
II.2.3.	EFEITOS DA ADIÇÃO DE FÓSFORO.....	55
II.3.	INIBIÇÃO.....	60
II.3.1.	AValiação DA INIBIÇÃO POR NITROGENADOS.....	62
II.4.	UTILIZAÇÃO DE LEITOS EM SÉRIE.....	65
II.5.	MODELAGEM CINÉTICA.....	68
II.5.1.	PROCEDIMENTO NUMÉRICO.....	68
II.5.2.	MODELOS E TAXAS DE REAÇÃO PARA A HDS.....	69
II.6.	COMENTÁRIOS FINAIS.....	76
III.	CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO E OBJETIVOS.....	78
III.1.	CONTRIBUIÇÕES.....	78
III.2.	OBJETIVOS.....	78
III.2.1.	AValiação DE CATALISADORES NiMo.....	79
III.2.2.	AValiação UTILIZANDO LEITOS EM SÉRIE.....	79
IV.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	80
IV.1.	REAGENTES.....	80
IV.2.	PREPARO DOS CATALISADORES.....	80
IV.2.1.	CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO.....	80
IV.2.2.	CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO.....	82
IV.2.3.	CATALISADOR CoMo.....	84
IV.3.	CARACTERIZAÇÃO.....	86
IV.3.1.	ANÁLISE QUÍMICA.....	86
IV.3.2.	ANÁLISE TEXTURAL.....	86
IV.3.3.	ANÁLISE TÉRMICA.....	87
IV.3.4.	ANÁLISE ESTRUTURAL.....	87
IV.3.5.	SULFETAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS).....	88
IV.3.6.	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES REDUTORAS.....	88
IV.3.7.	QUIMISSORÇÃO DE NO.....	89
IV.3.8.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO UTILIZANDO NO COMO MOLÉCULA SONDA.....	90

IV.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA	91
IV.4.1. UNIDADE DE TESTES CATALÍTICOS	91
IV.4.2. CROMATOGRAFIA A GÁS	94
IV.4.3. PENEIRAMENTO DO SIC	94
IV.4.4. CARREGAMENTO DO REATOR	94
IV.4.5. TESTE DE PRESSÃO	97
IV.4.6. SECAGEM E SULFETAÇÃO	97
IV.4.7. TESTES CATALÍTICOS	98
IV.4.8. MODELAGEM CINÉTICA	104
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
V.1. EFEITOS DA RAZÃO MOLAR AC/Ni NA ATIVIDADE DE CATALISADORES NiMo	114
V.1.1. CARACTERIZAÇÃO	114
V.1.2. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO	131
V.1.3. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DA RAZÃO MOLAR AC/Ni	139
V.1.4. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DE INIBIÇÃO POR NITROGENADOS	143
V.2. EFEITOS DO TEOR DE FÓSFORO EM CATALISADORES NiMo	152
V.2.1. CARACTERIZAÇÃO	153
V.2.2. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO	158
V.2.3. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DO TEOR DE FÓSFORO	164
V.2.4. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DE INIBIÇÃO POR NITROGENADOS	167
V.3. MODELAGEM CINÉTICA	176
V.4. UTILIZAÇÃO DE LEITOS EM SÉRIE	200
V.4.1. CARACTERIZAÇÃO	201
V.4.2. TESTES CATALÍTICOS: EXPERIMENTOS PRELIMINARES	205
V.4.3. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DA ORDEM DOS LEITOS NA HDS DE DBT	210
V.4.4. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DE INIBIÇÃO POR NITROGENADOS	213
VI. CONCLUSÕES	221
VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	223
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	224
APÊNDICES	245
A. CROMATOGRAMAS TÍPICOS	245
B. AVALIAÇÃO DAS LIMITAÇÕES DIFUSIONAIS INTRA E EXTRAPARTÍCULA	246

B.1. LEITO ÚNICO	248
B.1. LEITOS EM SÉRIE.....	249
C. RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	250
D. RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS	252
D.1. HDS DE DBT PARA CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO.....	252
D.2. HDS DE DBT PARA CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO NA PRESENÇA DE QUINOLINA	253
D.3. HDN DE QUINOLINA PARA CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO	254
D.4. FATOR DE INIBIÇÃO PARA CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO	255
D.5. HDS DE DBT PARA CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO.....	256
D.6. HDS DE DBT PARA CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO NA PRESENÇA DE QUINOLINA	257
D.7. HDN DE QUINOLINA PARA CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO	258
D.8. FATOR DE INIBIÇÃO PARA CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO	259
D.9. TESTES PRELIMINARES DOS LEITOS EM SÉRIE: HDS NA PRESENÇA DE QUINOLINA	260
D.10. TESTES PRELIMINARES DOS LEITOS EM SÉRIE: HDN DE QUINOLINA.....	261
D.11. HDS DE DBT PARA OS LEITOS EM SÉRIE	262
D.12. HDS DE DBT PARA OS LEITOS EM SÉRIE NA PRESENÇA DE QUINOLINA.....	262
D.13. HDS DE QUINOLINA PARA OS LEITOS EM SÉRIE.....	263
E. CÁLCULO DOS ERROS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	264
F. COVARIÂNCIA E CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	266
F.1. MODELO I.....	266
F.2. MODELO II	268
F.3. MODELO III.....	270
F.4. MODELO IV.....	278
F.5. MODELO V	286
F.6. MODELO VI.....	290
G. FAIXAS DE ADEQUAÇÃO DAS FUNÇÕES OBJETIVO	293
H. MODELOS CINÉTICOS ADICIONAIS TESTADOS.....	294
ANEXOS	295
A. DIREITOS DE IMAGENS E TABELAS REPRODUZIDAS NA TESE.....	295

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Distribuição de consumo de combustíveis no setor de transportes (elaborado pelo autor usando dados do Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia, 2018).....	25
Figura II.1. Representação genérica da reação de HDS.	31
Figura II.2. Esquema reacional da HDS para o DBT (STANISLAUS <i>et al.</i> , 2010; GATES e TOPSØE, 1997).....	35
Figura II.3. Representação genérica da reação de HDN.....	37
Figura II.4. Esquema reacional para a HDN de quinolina (JIAN e PRINS, 1998).	39
Figura II.5. Modelo do cristalito de sulfeto de molibdênio (LAURITSEN <i>et al.</i> , 2001).	42
Figura II.6. A estrutura do dissulfeto de molibdênio com a localização do cobalto com intercalamento <i>bulk</i> (a) e conforme o modelo de pseudo-intercalamento (b) (TOPSØE e CLAUSEN, 1986).	43
Figura II.7. Representação esquemática do modelo de sinergia de contato: formação dos centros de HID e de DDS pela ação do derramamento de hidrogênio (GRANGE e VANHAEREN, 1997).	44
Figura II.8. Representação esquemática dos sítios ativos (a) Co – Mo –S, (b) Ni – Mo – S Tipo I, (c) Ni–Mo–S Tipo II (LAURITSEN <i>et al.</i> , 2007).....	47
Figura II.9. Estrutura do sulfeto de molibdênio e as suas duas bordas (LAURITSEN <i>et al.</i> , 2004).....	48
Figura II.10. Estrutura de borda para catalisadores de molibdênio (a) não promovidos e (b) promovidos por cobalto (TUXEN <i>et al.</i> , 2012).	49
Figura II.11. Formas de adsorção do dibenzotiofeno em catalisadores de molibdênio promovidos e não promovidos (TUXEN <i>et al.</i> , 2012).	50
Figura II.12. Estrutura dos ânions dos agentes quelantes (a) ácido cítrico, (b) EDTA e (c) NTA (VAN DILLEN <i>et al.</i> , 2003).	51
Figura II.13. Atividade de HDS de DBT para diferentes razões Ni/AC (ESCOBAR <i>et al.</i> , 2008a).	55
Figura II.14. Efeitos da adição de fósforo (MELLO <i>et al.</i> , 2017).....	58
Figura II.15. Exemplo de um reator com três zonas (STANISLAUS <i>et al.</i> , 2010).....	66
Figura II.16. Efeito inesperado em relação à localização dos catalisadores no reator (STANISLAUS <i>et al.</i> , 2010).	67
Figura IV.1. Preparo dos catalisadores NiMo contendo ácido cítrico sem fósforo.....	82
Figura IV.2. Preparo dos catalisadores NiMo contendo ácido cítrico e fósforo.	84
Figura IV.3. Preparo do catalisador CoMo.....	85
Figura IV.4. Visão geral da unidade de testes catalíticos <i>PID Eng & Tech</i>	92
Figura IV.5. Visão interna da unidade de testes catalíticos <i>PID Eng & Tech</i>	93
Figura IV.6. Fluxograma da unidade de testes catalíticos (Manual do usuário <i>PID Eng & Tech</i>).	93
Figura IV.7. Carregamento do reator com leito único.....	95
Figura IV.8. Carregamento do reator com leitos em série.....	96
Figura IV.9. Procedimentos de secagem e sulfetação utilizados.....	98
Figura IV.10. Esquema reacional para o DBT.	111
Figura V.1. Perfis de perda de massa para os catalisadores sem fósforo.	116
Figura V.2. Difratogramas dos catalisadores sem fósforo calcinados.....	117
Figura V.3. Perfis de TPS para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	119
Figura V.4. Reações que podem ocorrer durante a sulfetação em baixas e altas temperaturas.....	120

Figura V.5. Comportamento do grau de sulfetação em relação à razão molar AC/Ni.	121
Figura V.6. Decomposição de picos dos perfis de TPR dos catalisadores sem fósforo calcinados preparados com diferentes teores de ácido cítrico (patamar isotérmico em 800 °C).	123
Figura V.7. Correlação entre grau de redução (a); consumo de hidrogênio no segundo pico (b); consumo de hidrogênio total (c) e a razão molar AC/Ni.	124
Figura V.8. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores sulfetados, sem fósforo e preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	126
Figura V.9. Espectros de infravermelho de NO para os catalisadores sem fósforo sulfetados e preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	130
Figura V.10. Efeito da WHSV sobre a conversão de DBT para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (210 °C, 31 bar).	133
Figura V.11. Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (210 °C, 31 bar).	133
Figura V.12. Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (230°C, 8 h ⁻¹).	135
Figura V.13. Efeitos da pressão sobre a distribuição de produtos para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (230°C, 8 h ⁻¹).	136
Figura V.14. Efeito da temperatura na conversão de DBT para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (51 bar, 8h ⁻¹).	137
Figura V.15. Ajuste da equação de Arrhenius para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (51 bar, 8h ⁻¹).	138
Figura V.16. Distribuição de produtos em função da conversão para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (51 bar).	140
Figura V.17. Distribuição de produtos em função da conversão somente para os catalisadores contendo somente ácido cítrico (51 bar).	142
Figura V.18. Conversão de DBT na presença de quinolina para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	144
Figura V.19. Rendimento em produtos de HDS na presença de quinolina para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	144
Figura V.20. Resultados antes e depois da adição de quinolina para (a) conversão de DBT, (b) rendimento em BF e (c) rendimento em CHB para os catalisadores sem fósforo (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).	145
Figura V.21. Rendimento em produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno).	147
Figura V.22. Conversão de HDN em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	148
Figura V.23. Rendimento em produtos de HDN e intermediários em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	149
Figura V.24. Fator de inibição da HDS de DBT em função da concentração inicial de quinolina para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	150
Figura V.25. Perfis de perda de massa para os catalisadores com fósforo.	155
Figura V.26. Difractogramas dos catalisadores com fósforo calcinados e do suporte.	156
Figura V.27. Decomposição de picos dos perfis de TPR dos catalisadores com fósforo calcinados.	157
Figura V.28. Efeito da WHSV sobre a conversão de DBT para os catalisadores contendo fósforo (210 °C, 31 bar).	160

Figura V.29. Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores contendo fósforo (210 °C, 31 bar).....	160
Figura V.30. Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT para os catalisadores contendo fósforo (230 °C, 8 h ⁻¹).	161
Figura V.31. Efeitos da pressão sobre a distribuição de produtos para os catalisadores contendo fósforo (230°C, 8 h ⁻¹).	162
Figura V.32. Efeito da temperatura na conversão de DBT para os catalisadores contendo fósforo (51 bar, 8 h ⁻¹).	163
Figura V.33. Regressão linear da equação de Arrhenius para os catalisadores contendo fósforo (51 bar, 8 h ⁻¹).	164
Figura V.34. Distribuição de produtos em função da conversão para os catalisadores contendo fósforo (51 bar).	166
Figura V.35. Distribuição de produtos em função da conversão somente para os catalisadores contendo fósforo (51 bar).....	167
Figura V.36. Conversão de DBT na presença de quinolina para os catalisadores contendo fósforo.....	169
Figura V.37. Rendimento em produtos de HDS na presença de quinolina para os catalisadores contendo fósforo.	169
Figura V.38. Resultados antes e depois da adição de quinolina para (a) conversão de DBT, (b) rendimento em BF e (c) rendimento em CHB para os catalisadores contendo fósforo (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).	170
Figura V.39. Rendimento em produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores contendo fósforo (PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno).	172
Figura V.40. Conversão de HDN em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores contendo fósforo.	173
Figura V.41. Rendimento em produtos de HDN e intermediários (considerando 1-THQ e 5-THQ como intermediários nitrogenados) em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores contendo fósforo.	173
Figura V.42. Fator de inibição da HDS de DBT em função da concentração inicial de quinolina para os catalisadores contendo fósforo.	174
Figura V.43. Ajuste do Modelo I para os catalisadores com parâmetros significativos.	178
Figura V.44. Ajuste do Modelo II para os catalisadores com parâmetros significativos.	181
Figura V.45. Esquema reacional do Modelo III.	182
Figura V.46. Esquema reacional do Modelo IV.	183
Figura V.47. Ajuste do Modelo IV para os catalisadores com parâmetros significativos.	187
Figura V.48. Esquema reacional do Modelo V.	188
Figura V.49. Ajuste do Modelo V para o DBT para os catalisadores com parâmetros significativos.....	191
Figura V.50. Ajuste do Modelo V para o BF para os catalisadores com parâmetros significativos.....	192
Figura V.51. Ajuste do Modelo V para o CHB para os catalisadores com parâmetros significativos.....	193
Figura V.52. Esquema reacional do Modelo IV.	194
Figura V.53. Ajuste do Modelo VI para o DBT para os catalisadores com parâmetros significativos.....	197

Figura V.54. Ajuste do Modelo VI para o BF para os catalisadores com parâmetros significativos.....	198
Figura V.55. Ajuste do Modelo VI para o CHB para os catalisadores com parâmetros significativos.....	199
Figura V.56. Perfil de perda de massa para o catalisador CoMo.	202
Figura V.57. Difratoogramas do catalisador CoMo calcinado.....	203
Figura V.58. Perfil de redução para o catalisador CoMo calcinado.....	205
Figura V.59. Distribuição de produtos em função da conversão para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (61 bar).	207
Figura V.60. Comparação entre conversão e distribuição de produtos na HDS sem presença de quinolina e nas reações simultâneas de HDS e HDN para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (230°C, 61 bar, 8 h ⁻¹).	207
Figura V.61. Efeitos da pressão sobre a conversão de DBT e distribuição de produtos de HDS na presença de quinolina (230 °C, 8 h ⁻¹).....	208
Figura V.62. Conversão de quinolina e de HDN para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (230 °C, 8 h ⁻¹).	209
Figura V.63. Resultados antes e depois da adição de quinolina para conversão de DBT e rendimentos em produtos para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (230 °C, 61 bar,8 h ⁻¹).	209
Figura V.64. Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT para os leitos em série (210 °C, 10 h ⁻¹).....	210
Figura V.65. Efeitos da pressão sobre a distribuição de produtos para os leitos em série (210 °C, 10 h ⁻¹).	211
Figura V.66. Efeito da temperatura na conversão de DBT para leitos em série (61 bar, 10 h ⁻¹).....	212
Figura V.67. Distribuição de produtos em função da conversão para leitos em série (61 bar).....	213
Figura V.68. Comparação entre conversão e distribuição de produtos na HDS sem presença de quinolina e nas reações simultâneas de HDS e HDN para os leitos em série (230°C, 61 bar, 10 h ⁻¹).	214
Figura V.69. Resultados antes e depois da adição de quinolina para conversão de DBT e rendimentos em produtos para os leitos em série (230 °C, 61 bar, 10 h ⁻¹).	214
Figura V.70. Efeito da WHSV sobre (a) conversão de DBT e (b) distribuição de produtos de HDS para os leitos em série (230 °C, 61 bar), na presença de quinolina.....	215
Figura V.71. Efeito da temperatura sobre (a) conversão de DBT e (b) distribuição de produtos de HDS para os leitos em série (61 bar, 16 h ⁻¹), na presença de quinolina. ..	216
Figura V.72. Efeito da pressão sobre (a) conversão de DBT e (b) distribuição de produtos de HDS para os leitos em série (260 °C, 16 h ⁻¹), na presença de quinolina.	216
Figura V.73. Efeito da WHSV sobre (a) conversão de quinolina, (b) rendimento em produtos de HDN e intermediários nitrogenados (considerando 1-THQ e 5-THQ como intermediários) da HDN de quinolina e (c) rendimento em 1-THQ e DHQ para os leitos em série (230 °C, 61 bar) (1-THQ: 1,2,3,4-tetraidroquinolina; 5-THQ: 5,6,7,8-tetraidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina).	217
Figura V.74. Efeito da temperatura sobre (a) conversão de quinolina, (b) rendimento em produtos de HDN e intermediários nitrogenados (considerando 1-THQ e 5-THQ como intermediários) da HDN de quinolina e (c) rendimento em 1-THQ e DHQ para os leitos em série (61 bar, 16 h ⁻¹) (1-THQ: 1,2,3,4-tetraidroquinolina; 5-THQ: 5,6,7,8-tetraidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina).	218
Figura V.75. Efeito da pressão sobre (a) conversão de quinolina, (b) rendimento em produtos de HDN e intermediários nitrogenados (considerando 1-THQ e 5-THQ como	

intermediários) da HDN de quinolina, (c) rendimento em 1-THQ e DHQ e (d) rendimento em PCH, PB e PCHE para os leitos em série (260 °C, 16 h ⁻¹) (1-THQ: 1,2,3,4-tetraidroquinolina; 5-THQ: 5,6,7,8-tetrahydroquinolina; DHQ: decaidroquinolina; PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno).....	219
Figura A.1. Cromatograma típico de uma reação de HDS de DBT, utilizando carga de n-parafinas (C13-C18).....	245
Figura A.2. Cromatograma típico de uma reação de competição entre HDS de DBT e HDN de quinolina em carga de n-parafinas (C13-C18).....	245
Figura C.1. Isotermas de adsorção de N ₂ para o suporte e catalisadores NiMo sem fósforo calcinados.....	250
Figura C.2. Isotermas de adsorção de N ₂ para os catalisadores NiMo com fósforo calcinados.....	251
Figura C.3. Isoterma de adsorção de N ₂ para o catalisador CoMo calcinado.....	251

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1. Estruturas típicas de compostos sulfurados presentes em frações de petróleo.	32
Tabela II.2. Reatividades dos compostos sulfurados (GIRGIS e GATES, 1991).	33
Tabela II.3. Reatividades dos dibenzotiofenos (GIRGIS e GATES, 1991).	34
Tabela II.4. Compostos nitrogenados típicos presentes em frações de petróleo.	38
Tabela II.5. Modelos de Langmuir-Hinshelwood globais utilizados na literatura.	71
Tabela II.6. Modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliando as reações individuais utilizados na literatura.	73
Tabela II.7. Modelos de lei de potências globais utilizados na literatura.	74
Tabela II.8. Modelos de lei de potências avaliando as reações individuais utilizados na literatura.	75
Tabela IV.1. Reagentes utilizados.	80
Tabela IV.2. Condições experimentais utilizadas na HDS de DBT com um único leito.	100
Tabela IV.3. Condições experimentais utilizadas na HDS de DBT com leitos em série.	103
Tabela IV.4. Condições experimentais utilizadas nas reações simultâneas de HDS de DBT e HDN de quinolina com leitos em série.	104
Tabela IV.5. Condições experimentais adotadas na estimação de parâmetros.	109
Tabela V.1. Análise química dos catalisadores sem fósforo calcinados.	114
Tabela V.2. Análise textural para os catalisadores sem fósforo calcinados.	115
Tabela V.3. Perdas de massa para os catalisadores sem fósforo.	117
Tabela V.4. Resultados de TPS para os catalisadores sem fósforo.	121
Tabela V.5. Resultados de TPR para os catalisadores sem fósforo calcinados.	123
Tabela V.6. Resultados do TPR-S para os catalisadores sem fósforo.	125
Tabela V.7. Densidade de sítios ativos para os catalisadores sem fósforo sulfetados e preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	128
Tabela V.8. Razão entre bandas de adsorção de NO para os catalisadores sem fósforo sulfetados.	129
Tabela V.9. Condições experimentais dos testes catalíticos com as condições de réplica em negrito.	131
Tabela V.10. Velocidades específicas para o modelo de primeira ordem para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (210 °C, 31 bar).	134
Tabela V.11. Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (51 bar, 8 h ⁻¹).	138
Tabela V.12. Velocidades específicas da reação de HDS para o modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).	139
Tabela V.13. Velocidades específicas da reação de HDS dos catalisadores sem fósforo em diferentes concentrações de quinolina preparados com diferentes teores de ácido cítrico (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).	144
Tabela V.14. Velocidades específicas da reação de HDN dos catalisadores sem fósforo, preparados com diferentes teores de ácido cítrico, em diferentes concentrações de quinolina (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).	146
Tabela V.15. Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.	151
Tabela V.16. Análise química dos catalisadores com fósforo calcinados.	153

Tabela V.17. Análise textural para os catalisadores com fósforo calcinados.....	154
Tabela V.18. Perdas de massa para os catalisadores com fósforo.....	154
Tabela V.19. Resultados de TPR para os catalisadores com e sem fósforo calcinados.	158
Tabela V.20. Velocidades específicas para o modelo de primeira ordem para os catalisadores com e sem fósforo (210 °C, 31 bar).....	161
Tabela V.21. Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores contendo fósforo (51 bar, 8h ⁻¹).	163
Tabela V.22. Velocidades específicas da reação de HDS para o modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores contendo fósforo (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).....	165
Tabela V.23. Velocidades específicas da reação de HDS dos catalisadores contendo fósforo em diferentes concentrações de quinolina (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).....	168
Tabela V.24. Velocidades específicas da reação de HDN dos catalisadores contendo fósforo em diferentes concentrações de quinolina (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).....	171
Tabela V.25. Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n para os catalisadores contendo fósforo.	175
Tabela V.26. Parâmetros cinéticos para o Modelo I (T _{ref} = 215 °C).	177
Tabela V.27. Energias de ativação aparente encontradas na literatura para HDS global de DBT.	179
Tabela V.28. Parâmetros cinéticos para o Modelo II (T _{ref} = 215 °C).	179
Tabela V.29. Parâmetros cinéticos para o Modelo III (T _{ref} = 215 °C).....	184
Tabela V.30. Parâmetros cinéticos para o Modelo IV (T _{ref} = 215 °C).	185
Tabela V.31. Parâmetros cinéticos para o Modelo V (T _{ref} = 215 °C).....	189
Tabela V.32. Parâmetros cinéticos para o Modelo VI (T _{ref} = 215 °C).	195
Tabela V.33. Energias de ativação aparente encontradas na literatura para as reações individuais.	196
Tabela V.34. Velocidades específicas das reações individuais a 230 °C.	200
Tabela V.35. Análise química do catalisador CoMo calcinado.	201
Tabela V.36. Análise textural para o catalisador CoMo calcinado.	202
Tabela V.37. Perdas de massa para o catalisador CoMo.....	202
Tabela V.38. Resultados de TPR para o catalisador CoMo calcinado.	204
Tabela V.39. HDS de DBT com os catalisadores CoMo e NiMo2AC.	206
Tabela B.1. Valores utilizados na avaliação da difusão intra e extrapartícula.	247
Tabela D.1. Resultados dos testes catalíticos para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (condições de réplica em negrito).....	252
Tabela D.2. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).....	253
Tabela D.3. Rendimento dos produtos da HDN para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).....	254
Tabela D.4. Constantes de reação e fator de inibição para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.....	255
Tabela D.5. Resultados dos testes catalíticos para os catalisadores com e sem fósforo (condições de réplica em negrito).....	256
Tabela D.6. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os catalisadores contendo fósforo (245°C, 81 bar, 10 h ⁻¹).....	257
Tabela D.7. Rendimento dos produtos da HDN para os catalisadores contendo fósforo (245 °C, 81 bar, 10 h ⁻¹).....	258
Tabela D.8. Constantes de reação e fator de inibição para os catalisadores contendo fósforo.....	259

Tabela D.9. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os catalisadores CoMo e NiMo2AC.....	260
Tabela D.10. Rendimento dos produtos da HDN para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (300 ppm N).....	261
Tabela D.11. Resultados dos testes catalíticos de HDS de DBT para os leitos em série.....	262
Tabela D.12. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os leitos em série.....	262
Tabela D.13. Rendimento dos produtos da HDN para os leitos em série (300 ppm N).....	263
Tabela F.1. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo0AC.....	266
Tabela F.2. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo0,5AC.....	266
Tabela F.3. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1AC.....	266
Tabela F.4. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo2AC.....	266
Tabela F.5. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo3AC.....	267
Tabela F.6. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo0,5P2AC.....	267
Tabela F.7. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1P2AC.....	267
Tabela F.8. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo2P2AC.....	267
Tabela F.9. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo0AC.....	268
Tabela F.10. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo0,5AC.....	268
Tabela F.11. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1AC.....	268
Tabela F.12. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo2AC.....	268
Tabela F.13. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo3AC.....	268
Tabela F.14. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo0,5P2AC.....	269
Tabela F.15. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1P2AC.....	269
Tabela F.16. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo2P2AC.....	269
Tabela F.17. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0AC.....	270
Tabela F.18. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0,5AC.....	271
Tabela F.19. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo1AC.....	272
Tabela F.20. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo2AC.....	273
Tabela F.21. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador	

NiMo3AC.....	274
Tabela F.22. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0,5P2AC.....	275
Tabela F.23. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo1P2AC.....	276
Tabela F.24. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo2P2AC.....	277
Tabela F.25. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo0AC.....	278
Tabela F.26. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo0,5AC.....	279
Tabela F.27. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1AC.....	280
Tabela F.28. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo2AC.....	281
Tabela F.29. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo3AC.....	282
Tabela F.30. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo0,5P2AC.....	283
Tabela F.31. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1P2AC.....	284
Tabela F.32. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo2P2AC.....	285
Tabela F.33. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo0AC.....	286
Tabela F.34. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo0,5AC.....	286
Tabela F.35. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1AC.....	287
Tabela F.36. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo2AC.....	287
Tabela F.37. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo3AC.....	288
Tabela F.38. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo0,5P2AC.....	288
Tabela F.39. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1P2AC.....	289
Tabela F.40. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo2P2AC.....	289
Tabela F.41. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo0AC.....	290
Tabela F.42. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo0,5AC.....	290
Tabela F.43. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1AC.....	290
Tabela F.44. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo2AC.....	291
Tabela F.45. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo3AC.....	291

Tabela F.46. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo0,5P2AC.....	291
Tabela F.47. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1P2AC.....	292
Tabela F.48. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo2P2AC.....	292
Tabela G.1. Limites das funções objetivo para os modelos cinéticos avaliados.....	293
Tabela H.1. Modelos cinéticos adicionais testados.....	294

NOMENCLATURA

\wp → função de distribuição de densidade de probabilidades

4,6-DMDBT → 4,6-dimetildibenzotiofeno

1-THQ → 1,2,3,4-tetrahydroquinolina

5-THQ → 5,6,7,8-tetrahydroquinolina

AC → ácido cítrico

ANP → Agência Nacional do Petróleo

BF → bifenil

CHB → cicloexilbenzeno

CUS → sítios coordenativamente insaturados

DBT → dibenzotiofeno

DCH → dicroexil

DDS → rota de dessulfurização direta

DHQ → decahydroquinolina

DRX → difração de raios X

EDTA → ácido etilodiaminotetraacético

EXAFS → absorção estendida de raios X de estrutura fina

HDA → hidrodessaromatização

HDN → hidrodessnitrogenação

HDS → hidrodessulfurização

HDT → hidrotreatamento

HID → rota de hidrogenação prévia

LCO → *light cycle oil*

LOI → perda de massa sob aquecimento

NE → número de experimentos

NO_x → óxidos de nitrogênio

NTA → ácido nitriloacético

OPA → ortopropilânilina

P → pressão

PB → propilbenzeno

PCH → propilcicloexano

PCHA → propilcicloexilamina

PCHE → propilcicloexeno

Q → quinolina

SO_x → óxidos de enxofre

T → temperatura

TPR → redução à temperatura programada

TPR-S → redução à temperatura programada dos catalisadores sulfetados

ULSD → *ultra-low sulphur diesel*

V_z → matriz de variância da variável z

v_{c,m} → velocidade mássica da carga

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

R_i → rendimento

S_i → seletividade

X_i → conversão de i

z^e → variáveis experimentais

I. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe um grande estímulo para a utilização de fontes renováveis de energia. Contudo, mesmo considerando essa tendência mundial, o petróleo e seus derivados continuam tendo grande participação na matriz energética brasileira. Tendo em vista a composição da produção de energia primária do Brasil, o petróleo continua ocupando a principal posição entre as fontes de energia, possuindo uma participação de 45% no ano de 2017 (Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia, 2018). Devido à matriz predominantemente rodoviária no Brasil, entre os derivados de petróleo, o óleo diesel é aquele que possui a maior utilização, tendo uma participação de 19 %, considerando as fontes renováveis e não renováveis, e de 48 % quando são considerados somente os derivados de petróleo, no ano de 2017.

O óleo diesel é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente alifáticos, possuindo uma faixa de destilação usualmente entre 150 e 250 °C. Além de hidrocarbonetos, podem estar presentes no diesel compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, além de metais pesados. Ele pode ser constituído tanto por frações de destilação direta do óleo bruto quanto por frações de gasóleos de craqueamento, comumente conhecidas como *Light Cycle Oil* (LCO), e coqueamento retardado, que devem passar pelo processo de hidrotreatamento para a retirada de contaminantes a fim de serem utilizadas. No setor de transportes, o óleo diesel possui alta participação, representando cerca de 44 % do consumo, como pode ser visto na Figura I.1.

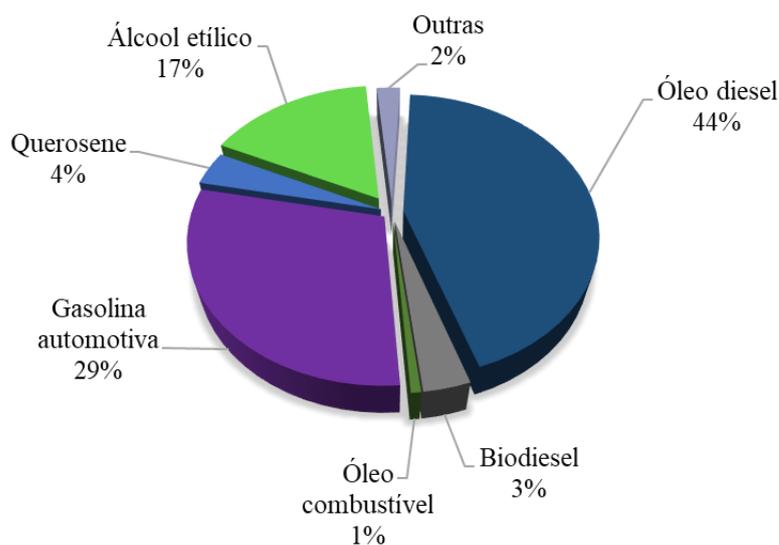


Figura I.1. Distribuição de consumo de combustíveis no setor de transportes (elaborado pelo autor usando dados do Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia, 2018).

Desse modo, a combustão do óleo diesel pode levar à emissão de alguns poluentes, como os óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x), que são bastante prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Assim, a presença desses contaminantes consiste no maior problema da utilização do diesel como combustível, devido às especificações vigentes.

Os danos ambientais gerados pela emissão desses contaminantes para a atmosfera, principalmente em relação ao enxofre, estimularam o desenvolvimento e aplicação de normas reguladoras mais restritivas ao que concerne os teores máximos desses compostos permitidos nos combustíveis. Além disso, a extração e utilização de óleos mais pesados se tornou mais frequente, sendo necessário que condições de processo mais drásticas sejam adotadas para o tratamento dos combustíveis a fim de que os limites determinados pela regulamentação sejam atendidos.

Atualmente, o hidrotratamento (HDT) é o processo mais utilizado para a remoção de contaminantes dos combustíveis, responsável pela retirada de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos, hidrogenando, também, os compostos aromáticos e olefinas. O HDT ocorre na presença de um catalisador específico para cada reação e hidrogênio. No caso da retirada de enxofre, o processo é conhecido como hidrodessulfurização (HDS) ou HDS profunda quando o objetivo é reduzir o teor de enxofre até no máximo 10 mg kg^{-1} de S (INDIO *et al.*, 2012).

Porém, apesar da necessidade de utilização de óleo diesel de baixíssimos teores de enxofre, ressalta-se também a existência de maiores custos decorrentes de sua produção, já que são necessárias condições mais severas de temperatura, velocidade espacial e pressão, esta última só sendo possível alterar no caso da instalação de novas unidades de HDT. Conseqüentemente, para promover o aumento da eficiência do processo de HDS profunda sem gerar custos muito maiores, uma possibilidade é o desenvolvimento de catalisadores mais ativos, capazes de remover os compostos mais refratários ao processo. Portanto, a utilização de catalisadores mais ativos faz com que as refinarias reduzam seus custos, além de permitir que unidades de HDT mais antigas continuem em operação e sejam capazes de produzir diesel com especificações mais restritivas em relação ao enxofre do que as que foram projetadas inicialmente (BECKER *et al.*, 2015; CASTAÑEDA *et al.*, 2014; AL-DAOUS e ALI, 2012).

Nesse contexto, insere-se o estudo de novas metodologias de preparo de catalisadores de HDT, a fim de aumentar a sua atividade através da maximização e

uniformização da dispersão da fase ativa. Geralmente, os catalisadores de HDT são compostos por molibdênio ou tungstênio e promovidos por cobalto (CoMo ou CoW) ou níquel (NiMo ou NiW), suportados em um óxido refratário, geralmente a alumina. Existem alguns estudos que avaliam os efeitos da adição de promotores aos catalisadores, como fósforo, boro e flúor, e de diferentes suportes e suas combinações (FERDOUS *et al.*, 2004; KWAK *et al.*, 1999; EIJSBOUTS *et al.*, 1991). Além disso, novos métodos de preparo que incluem a adição de agentes quelantes têm sido avaliados, principalmente utilizando ácido cítrico (AC), ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA) e ácido nitriloacético (NTA) (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; VALENCIA e KLIMOVA, 2013; COULIER *et al.*, 2001; DE JONG *et al.*, 1997). Contudo, apesar de existirem muitos estudos considerando a ação de agentes quelantes e promotores, muitos trabalhos empregaram faixas estreitas de condições operacionais e reator batelada. Assim, para que os resultados se aproximem das condições empregadas na indústria, é primordial investigar esses efeitos em reator contínuo e em faixas de condições operacionais mais amplas.

Além da avaliação do método de preparo, devem ser considerados também os efeitos de inibição a que os catalisadores de HDS estão sujeitos. A presença de compostos nitrogenados e aromáticos afeta fortemente a eficiência das reações de HDS, sendo necessário avaliar as reações de hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodesaromatização (HDA) quando se tem por objetivo atingir as especificações do óleo diesel. Portanto, a remoção dos compostos nitrogenados e aromáticos se torna primordial para que seja possível atingir os baixíssimos teores de enxofre especificados pela legislação. Acredita-se que a inibição ocorra devido à adsorção competitiva entre os compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos pelos sítios ativos do catalisador (KUN e FLORA, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009). Uma alternativa que vem se destacando para minimizar os problemas relacionados à inibição é a utilização de leitos em série de diferentes catalisadores nos reatores. A adoção de leitos sequenciais viabiliza a obtenção de baixíssimos teores de contaminantes por possibilitar uma combinação ótima entre catalisadores possuindo diferentes atividades e resistências à inibição, otimizando também o consumo de hidrogênio necessário ao processo (STANISLAUS *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2003; BUCHANAN, 2000).

Tendo em vista que os petróleos nacionais apresentam, em geral, teores moderados de compostos sulfurados, porém, teores elevados de compostos aromáticos e

nitrogenados, é essencial que os efeitos de inibição sejam estudados. Assim, é necessário compreender o mecanismo da competição pelos sítios catalíticos, a influência dos contaminantes no comportamento dos catalisadores, em leitos em série ou não, e sua relação com a formulação e seu método de preparo.

Dessa forma, é necessário que os efeitos dos métodos de síntese utilizando tanto agentes quelantes quanto promotores sejam investigados, na cinética de reações de HDS, em presença ou não de compostos nitrogenados, em condições reacionais mais amplas, e mais representativas daquelas utilizadas na indústria. Além disso, a aplicação de tais catalisadores em leitos em série também deve ser estudada, visto que tal metodologia pode ser bastante eficiente para a redução dos teores de contaminantes, possibilitando a obtenção de combustíveis dentro das especificações com menor custo operacional.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. HIDROTRATAMENTO

O hidrotratamento (HDT) catalítico é um processo de refino que consiste na hidrogenação de frações de petróleo com o objetivo de remover ou reduzir contaminantes presentes nestas frações, além de estabilizar a carga através da saturação de compostos insaturados, melhorando as suas propriedades sem modificar fortemente a sua faixa de destilação (INDIO *et al.*, 2012). O hidrotratamento se aplica a uma ampla gama de correntes de petróleo, desde frações leves como gás natural e gasolina, frações intermediárias como querosene e óleo diesel e frações pesadas como gasóleos e resíduos de vácuo. Os principais contaminantes encontrados no petróleo são compostos sulfurados, nitrogenados, aromáticos, oxigenados e organometálicos. Esses compostos são capazes de alterar de forma considerável a qualidade do produto final, pois modificam algumas de suas propriedades, como a corrosividade, aparência e odor, aumentando a possibilidade de danos a equipamentos e envenenamento de catalisadores de processos posteriores, além de causar problemas ambientais e para a saúde humana (BECKER *et al.*, 2015; INDIO *et al.*, 2012; JARULLAH *et al.*, 2011; CHEREMISINOFF e ROSENFELD, 2009; MATAR e HATCH, 2001).

O processo de HDT é bastante utilizado na indústria para a fabricação de lubrificantes, tratamento de cargas, especificação de produtos, sem alterar significativamente a faixa de destilação da carga. Já no processo de hidroconversão (HCC), busca-se a conversão de frações pesadas de petróleo em frações mais leves, de maior valor agregado. Na produção de óleos lubrificantes, o HDT é utilizado com o objetivo de promover a saturação de compostos aromáticos, ajustando sua viscosidade e melhorando a sua estabilidade (INDIO *et al.*, 2012). No processo de craqueamento catalítico, o HDT da carga é realizado a fim de reduzir o teor de nitrogênio, aumentando a conversão no catalisador zeolítico. Por sua vez, na reforma catalítica, o HDT é empregado anteriormente, removendo os contaminantes da carga, impedindo, assim, o envenenamento do catalisador de metal nobre utilizado nesse processo. Contudo, o HDT é mais intensamente utilizado na especificação de combustíveis, como diesel, querosene e gasolina, com o objetivo de reduzir os teores dos contaminantes presentes nessas frações (MELLO, 2014; INDIO *et al.*, 2012; POLCK, 2010; CHEREMISINOFF e ROSENFELD, 2009; MATAR e HATCH, 2001; GIRGIS e GATES, 1991).

As principais reações de HDT podem ser classificadas de acordo com o seu objetivo e podem ocorrer simultaneamente. A remoção de enxofre é conhecida como hidrodessulfurização (HDS) e é realizada para evitar a corrosão de equipamentos, diminuir a emissão de óxidos de enxofre e prevenir o envenenamento de catalisadores. A retirada de nitrogênio é chamada de hidrodesnitrogenação (HDN) e é utilizada para aumentar a estabilidade dos produtos finais (cor, depósitos) e impedir o envenenamento de catalisadores. As reações de saturação de aromáticos são denominadas de hidrodesaromatização (HDA) e visam reduzir a formação de coque nos processos de (hidro)craqueamento catalítico, aumentar o número de cetano do óleo diesel e reduzir o potencial toxicológico de cargas que contenham benzeno (INDIO *et al.*, 2012; GIRGIS e GATES, 1991).

Ao longo do tempo, passou-se a extrair e processar petróleos mais pesados, que, em geral, contêm um maior teor de contaminantes. Contudo, em paralelo, leis ambientais mais rigorosas em relação aos teores de contaminantes nos combustíveis entraram em vigor, devido aos problemas ambientais causados pela emissão de poluentes associados à queima dos combustíveis. Assim, se tornou necessário que a remoção desses contaminantes, presentes em maior quantidade nas cargas, fosse realizada de forma mais eficiente (BECKER *et al.*, 2015; CASTAÑEDA *et al.*, 2014; AL-DAOUS e ALI, 2012; KUN e FLORA, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; FUJIKAWA *et al.*, 2006). Além disso, para que se atinjam, nos combustíveis, os limites de enxofre determinados pelas legislações de muitos países ($\leq 10 \text{ mg kg}^{-1}$ de S), a remoção de compostos nitrogenados se torna primordial, devido aos efeitos de inibição causados por esses compostos nas reações de HDS e hidrogenação de aromáticos (KUN e FLORA, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009).

II.1.1. HIDRODESSULFURIZAÇÃO

A hidrodessulfurização vem sendo empregada há muito tempo no refino de petróleo, consistindo na remoção de enxofre através da reação dos compostos sulfurados com hidrogênio, utilizando altas pressões e temperaturas e catalisador adequado. Nas condições típicas utilizadas na indústria, as reações de HDS são irreversíveis e exotérmicas, tendo como produtos finais o H_2S e hidrocarbonetos, como pode ser visto no esquema de reação apresentado na Figura II.1 (INDIO *et al.*, 2012). A HDS é bastante utilizada na remoção de enxofre de cargas em ampla faixa de destilação, com o objetivo

de impedir o envenenamento de catalisadores de processos posteriores, e para a adequação de cargas e combustíveis às especificações e normas ambientais, a fim de diminuir as emissões de contaminantes (STANISLAUS *et al.*, 2010; GIRGIS e GATES, 1991).

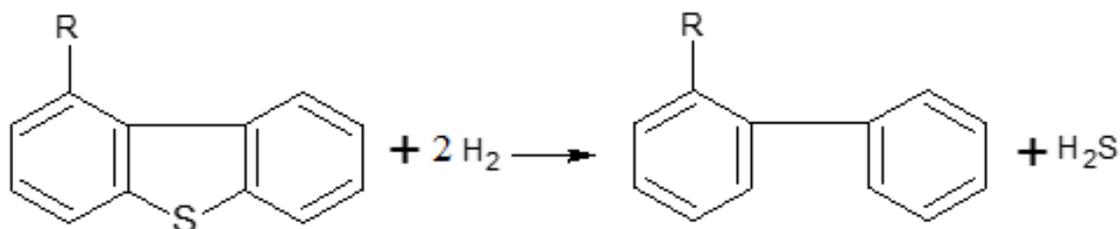


Figura II.1. Representação genérica da reação de HDS.

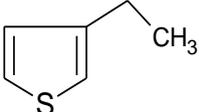
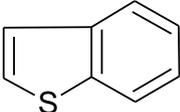
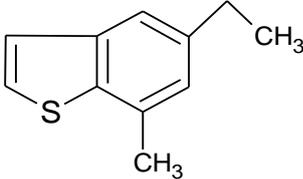
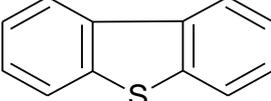
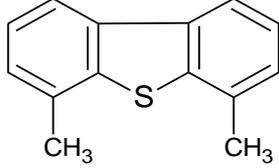
Devido à evolução da regulamentação ambiental estabelecendo teores de enxofre seguidamente mais baixos nos combustíveis, principalmente no óleo diesel e gasolina, aumentou-se o interesse no desenvolvimento de processos capazes de reduzir o teor de enxofre para valores inferiores a 10 mg kg^{-1} . Para produzir diesel de baixíssimo teor de enxofre, o ULSD (*ultra-low sulphur diesel*), é utilizada a hidrodessulfurização profunda para a qual são necessárias condições mais severas de temperatura e pressão e/ou catalisadores mais ativos, a fim de remover os compostos sulfurados mais refratários ao processo, sendo esta a maior dificuldade na obtenção de combustíveis com baixos teores de enxofre (AL-DAOUS e ALI, 2012; GAO *et al.*, 2011; STANISLAUS *et al.*, 2010; DUAN *et al.*, 2007; FUJIKAWA *et al.*, 2006; TOPSØE *et al.*, 2005; GATES e TOPSØE, 1997).

Desde a década de 90, a regulamentação em relação aos teores de enxofre vem sendo modificada intensivamente, principalmente com a União Europeia e o Japão como pioneiros. Atualmente, em países desenvolvidos os teores de enxofre permitidos se encontram, geralmente, abaixo de 15 mg kg^{-1} de enxofre, bastante baixos para o padrão mundial. No Brasil, existem dois tipos de óleo diesel comercializados para uso rodoviário, o S10 e o S500, com especificações distintas. Desde 2014, de acordo com a resolução aprovada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) em 2013, o óleo diesel S10 é comercializado e utilizado preferencialmente em algumas regiões metropolitanas e deve possuir no máximo 10 mg kg^{-1} de enxofre, enquanto o óleo diesel S500, com até 500 mg kg^{-1} de enxofre, é comercializado no restante do país. O óleo diesel S10 é o mais

adequado para as novas tecnologias de motores a ciclo Diesel, que fazem uso de sistemas catalíticos de pós-combustão para redução das emissões de CO, NOx e particulados.

Os compostos sulfurados encontrados nas frações do petróleo na faixa do diesel podem ser divididos entre benzotiofenos com radicais alquila entre um e sete carbonos e dibenzotiofenos com substituintes alquila contendo de um a cinco carbonos. Também podem estar presentes tiofenos, sulfetos, dissulfetos e mercaptanas, porém, em menor quantidade e, também, de fácil remoção (STANISLAUS *et al.*, 2010). Na Tabela II.1 estão apresentadas algumas estruturas típicas de compostos sulfurados presentes em frações de petróleo.

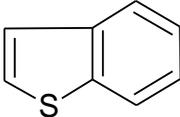
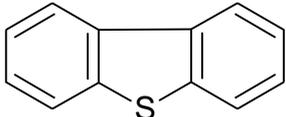
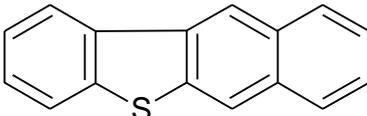
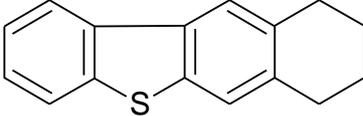
Tabela II.1. Estruturas típicas de compostos sulfurados presentes em frações de petróleo.

Compostos	Estruturas típicas	
Sulfetos, dissulfetos e mercaptanas	$R - SH$	$R - S - R$ $R - S - S - R$
Tiofenos		
Benzotiofenos		
Dibenzotiofenos		

As moléculas de dibenzotiofenos substituídas, principalmente nas posições 4 e 6, são as mais refratárias ao processo de HDS, devido ao impedimento estérico causado pelos radicais alquila, que dificultam a interação do enxofre com os sítios ativos do catalisador. As comparações entre as atividades das moléculas sulfuradas, em geral, e entre as moléculas de dibenzotiofenos estão apresentadas nas Tabelas II.2 e II.3, respectivamente (STANISLAUS *et al.*, 2010; GATES e TOPSØE, 1997; GIRGIS e GATES, 1991). Observa-se que os dibenzotiofenos são moléculas de baixa reatividade

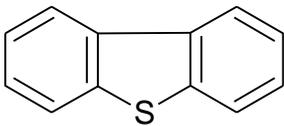
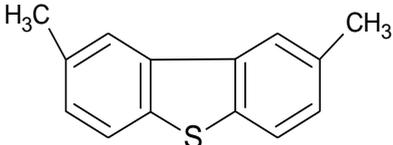
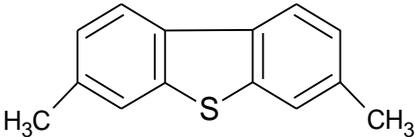
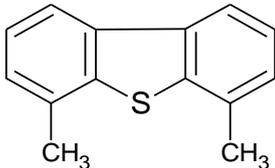
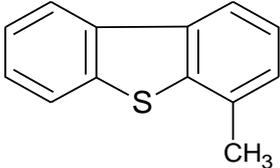
quando comparadas às demais moléculas sulfuradas, possuindo constantes de reação 10 vezes menores do que as de moléculas de benzotiofeno e 100 vezes menores do que o tiofeno. Além disso, avaliando-se as constantes de reação entre os compostos de dibenzotiofeno, percebe-se que moléculas de dibenzotiofeno substituídas nas posições 4 e 6 apresentam reatividade 10 vezes menor do que o dibenzotiofeno não substituído. Assim, a frequente utilização do DBT e do 4,6-dimetildibenzotiofeno como moléculas modelo é justificada, pois tem-se como objetivo garantir a remoção desses compostos mais refratários de modo que os baixos níveis de enxofre requisitados pela legislação sejam atingidos (VARGA *et al.*, 2007; TOPSØE *et al.*, 2005; KABE *et al.*, 1993).

Tabela II.2. Reatividades dos compostos sulfurados (GIRGIS e GATES, 1991).

Composto	Estrutura	Constante da reação de pseudoprimeira ordem ($L\ g_{cat}^{-1}$)
Tiofeno		$1,38 \times 10^{-3}$
Benzotiofeno		$8,11 \times 10^{-4}$
Dibenzotiofeno		$6,11 \times 10^{-5}$
Benzo[b]nafto [2,3-d]tiofeno		$1,61 \times 10^{-4}$
7,8,9,10-tetraidrobenzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno		$7,78 \times 10^{-5}$

Condições de reação: reator batelada utilizando n-hexadecano como solvente (0,25 mol% de concentração do reagente), 300 °C, 71 atm, catalisador CoMo/Al₂O₃, cada composto reagindo individualmente.

Tabela II.3. Reatividades dos dibenzotiofenos (GIRGIS e GATES, 1991).

Composto	Estrutura	Constante da reação de pseudoprimeira ordem (L_{gcat}^{-1})
Dibenzotiofeno		$7,38 \times 10^{-5}$
2,8-dimetildibenzotiofeno		$6,72 \times 10^{-5}$
3,7-dimetildibenzotiofeno		$3,53 \times 10^{-5}$
4,6-dimetildibenzotiofeno		$4,92 \times 10^{-6}$
4-metildibenzotiofeno		$6,64 \times 10^{-6}$

Condições de reação: reator contínuo utilizando n-hexadecano como solvente, 300 °C, 102 atm, catalisador CoMo/Al₂O₃, cada composto reagindo individualmente.

Na literatura, duas rotas reacionais se encontram bem consolidadas para as reações de HDS. A primeira rota é a dessulfurização direta (DDS), que consiste na quebra da ligação entre carbono e enxofre, produzindo bifenis. A segunda é a hidrogenação prévia (HID) de um dos anéis benzênicos, que leva à formação de intermediários hidrogenados, gerando, posteriormente, cicloexilbenzenos e bicicloexilbenzenos através da dessulfurização. Para o DBT, a rota reacional amplamente aceita está apresentada na Figura II.2 (STANISLAUS *et al.*, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; TOPSØE *et al.*, 2005; GATES e TOPSØE, 1997; MEILLE *et al.*, 1997; GIRGIS e GATES, 1991).

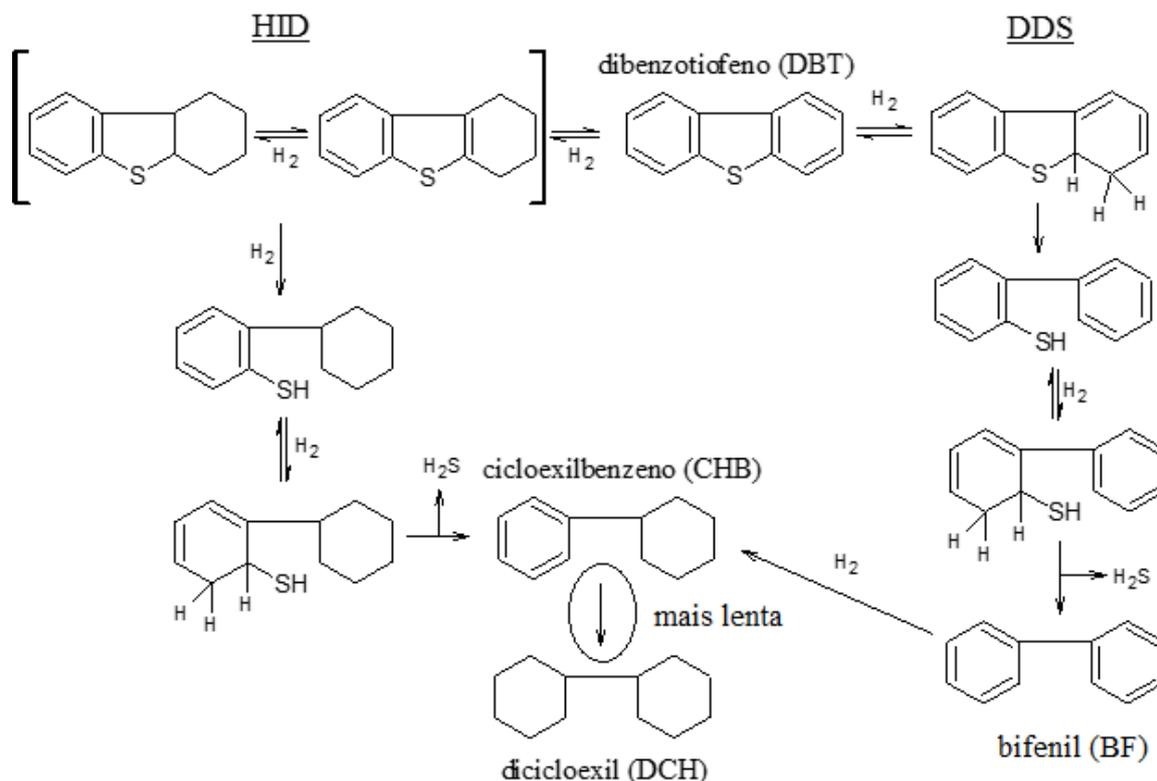


Figura II.2. Esquema reacional da HDS para o DBT (STANISLAUS *et al.*, 2010; GATES e TOPSØE, 1997).

Considerando a reação de HDS de DBT, a rota HID produz primeiramente uma mistura de equilíbrio de intermediários hidrogenados, o 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno e o 1,2,3,4,10,11-hexaidrodibenzotiofeno, que possuem baixa estabilidade e reagem rapidamente com o hidrogênio, rompendo a ligação C-S. Ao hidrogenar novamente tais intermediários, cicloexilbenzeno (CHB) e H_2S são formados (STANISLAUS *et al.*, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; GATES e TOPSØE, 1997; MEILLE *et al.*, 1997; GIRGIS e GATES, 1991). A reação de hidrogenação do CHB é relatada por alguns autores, sendo considerada a etapa mais lenta da reação, resultando em dicicloexil (DCH) (RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; WANG e PRINS, 2009; EGOROVA e PRINS, 2004; GIRGIS e GATES, 1991). Já na rota DDS, observa-se o rompimento da ligação entre carbono e enxofre, havendo a formação de bifênil (BF), que pode ser hidrogenado a CHB (STANISLAUS *et al.*, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; GATES e TOPSØE, 1997; MEILLE *et al.*, 1997; GIRGIS e GATES, 1991).

A rota preferencial de reação para determinada molécula sulfurada depende da forma pela qual ela se adsorve no sítio catalítico. Caso a adsorção ocorra por uma ligação

π envolvendo as ligações dos ciclos aromáticos, a rota predominante é a HID. Contudo, se a adsorção for realizada através do átomo de enxofre, a rota DDS é preferencial (GAO *et al.*, 2011; EGOROVA e PRINS, 2004). Sabe-se que para a HDS de DBT a rota preferencial é a DDS, pois o átomo de enxofre consegue se ligar diretamente aos sítios catalíticos por uma ligação σ . Por outro lado, para os dibenzotiofenos substituídos por radicais alquila, principalmente nas posições 4 e 6, a reação ocorre preferencialmente através da via HID. Acredita-se que isso ocorra devido ao impedimento estérico causado pelos grupamentos alquila próximos ao átomo de enxofre, o que impede a sua ligação com o sítio catalítico. Com isso, é necessário que ocorra a hidrogenação prévia do anel aromático, mudando a conformação espacial da molécula e permitindo o acesso ao átomo de enxofre (GAO *et al.*, 2011; KALLINIKOS *et al.*, 2010; KAGAMI *et al.*, 2005; EGOROVA e PRINS, 2004; KNUDSEN *et al.*, 1999; KABE *et al.*, 1993). Deste modo, os substituintes no anel aromático influenciam a HDS de duas formas, alterando tanto a sua reatividade quanto a distribuição de produtos (SHAFI e HUTCHINGS, 2000; LANDAU, 1997).

Na literatura, está bem consolidada a existência de dois tipos de sítios para as reações de HDS. Acredita-se que um dos sítios seja responsável pela hidrogenação, enquanto o outro pela hidrogenólise, ou seja, quebra da ligação C-S (GAO *et al.*, 2011; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; GIRGIS e GATES, 1991). Existe um consenso na literatura de que os sítios envolvidos na hidrogenólise são as vacâncias de enxofre nas bordas da estrutura de MoS_2 (CUS), principalmente para catalisadores não promovidos por níquel ou cobalto. Contudo, ainda não há consenso em relação à natureza dos sítios envolvidos na hidrogenação (STANISLAUS *et al.*, 2010). Recentemente, alguns pesquisadores propuseram a existência de sítios superficiais, localizados na borda do plano basal do sulfeto de molibdênio ou do sulfeto misto NiMo, com maior densidade eletrônica, que poderiam ser responsáveis pela atividade de hidrogenação do catalisador (TUXEN *et al.*, 2012; TEMEL *et al.*, 2010; MOSES *et al.*, 2007), conforme será descrito no item II.2.

II.1.2. HIDRODESINITROGENAÇÃO

A remoção de compostos nitrogenados através da sua reação com hidrogênio é denominada hidrodessnitrogenação (HDN), gerando hidrocarbonetos e amônia, como pode ser visto na Figura II.3. A HDN é extremamente importante no processamento de

correntes oriundas de frações pesadas de petróleo, como resíduo atmosférico e resíduo de vácuo, devido à grande quantidade de compostos nitrogenados presentes nessas frações. Atualmente, por existir a necessidade de maximizar a produção de óleo diesel, diversas correntes na faixa do diesel oriundas de processos de conversão térmica ou catalítica com altos teores de compostos nitrogenados, como os gasóleos dos processos de craqueamento térmico ou catalítico, precisam ser tratadas para que as especificações adequadas dos combustíveis possam ser atingidas (CASTELLANOS, 2002; KOZAI *et al.*, 2000; GIRGIS e GATES, 1991). Além disso, a remoção de compostos nitrogenados é de grande importância para a proteção e manutenção da atividade catalítica de diversos catalisadores utilizados em processos posteriores que são sensíveis à presença de tais substâncias, melhorando também o desempenho de outras reações de HDT, já que moléculas nitrogenadas atuam como inibidores para o hidrotreamento (STANISLAUS *et al.*, 2010; ALVAREZ *et al.*, 2007; GIRGIS e GATES, 1991). Contudo, as reações de HDN necessitam de condições mais severas de pressão e temperatura, já que ocorrem com maior dificuldade quando comparadas às de HDS (CASTELLANOS, 2002; KASZTELAN *et al.*, 1991).

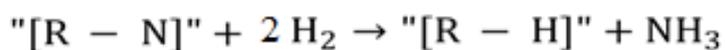
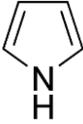
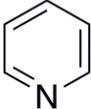
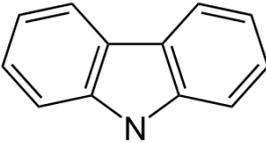
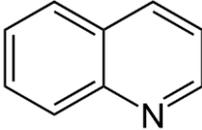
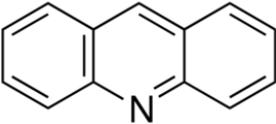


Figura II.3. Representação genérica da reação de HDN.

Geralmente, nas frações médias de petróleo, os compostos nitrogenados são encontrados em três formas, sendo elas os não heterocíclicos, heterocíclicos com anéis de seis átomos e os heterocíclicos com anéis de cinco átomos. As quantidades de compostos não heterocíclicos, como anilina e aminas alifáticas, presentes no petróleo são muito pouco significativas, sendo que as aminas alifáticas reagem fácil e rapidamente e não apresentam grandes dificuldades para o processo de HDN. Por sua vez, os compostos nitrogenados heterocíclicos com anéis de seis átomos, como a quinolina e a acridina, considerados básicos, são considerados inibidores fortes para reações de HDS. Contudo, os compostos heterocíclicos com anéis de cinco átomos neutros, como o carbazol e o indol, também apresentam fortes efeitos de inibição nas reações de HDS, principalmente devido aos seus produtos de reação que reagem de forma muito lenta (KUN e FLORA, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010; GIRGIS e GATES, 1991). Na Tabela II.4 estão apresentados alguns compostos nitrogenados típicos encontrados nas frações de petróleo.

Tabela II.4. Compostos nitrogenados típicos presentes em frações de petróleo.

Composto	Estrutura
Aminas	H_2N-R
Pirrol	
Piridina	
Carbazol	
Quinolina	
Acridina	

Nos estudos da competição entre reações de HDS e HDN, um dos compostos nitrogenados mais utilizados é o carbazol devido à sua natureza mais refratária ao processo e ao seu forte efeito de inibição, além de estar presente em maiores proporções entre os nitrogenados do diesel (CASTELLANOS, 2002; LAREDO *et al.*, 2001). Contudo, a quinolina também é uma molécula modelo bastante utilizada em diversos estudos, pois, mesmo possuindo uma maior reatividade do que o carbazol, seus efeitos de inibição são mais pronunciados, visto que sua adsorção é mais forte nos sítios dos catalisadores de HDT do que a dos compostos neutros (KUN e FLORA, 2010; ALVAREZ *et al.*, 2007; JIAN e PRINS, 1998; PEROT, 1991). Além disso, a quinolina representa bem a classe de compostos nitrogenados presentes no diesel, pois é uma molécula simples cuja rede reacional apresenta todas as etapas necessárias à conversão de compostos nitrogenados presentes em cargas reais (JIAN e PRINS, 1998; PEROT, 1991).

Considerando as reações que ocorrem na HDN, observa-se que existem três tipos, sendo estes a hidrogenólise da ligação carbono e nitrogênio, a hidrogenação do anel aromático e a hidrogenação do heterociclo. Foi constatado que na reação de HDN a

quebra da ligação C-N é favorecida pela presença de um carbono saturado em posição β , de forma que, para a maioria dos compostos nitrogenados heterocíclicos, a hidrogenação prévia do anel aromático deve ocorrer, possibilitando, então, o posterior rompimento da ligação entre carbono e nitrogênio. Não é obrigatório que todos os três tipos de reação ocorram para todos os compostos, acontecendo com poucas moléculas, como a quinolina (CASTELLANOS, 2002; ANGELICI, 1997; GIRGIS e GATES, 1991; KASZTELAN, 1991; PEROT, 1991). Na Figura II.4 está apresentado o esquema reacional da HDN da quinolina.

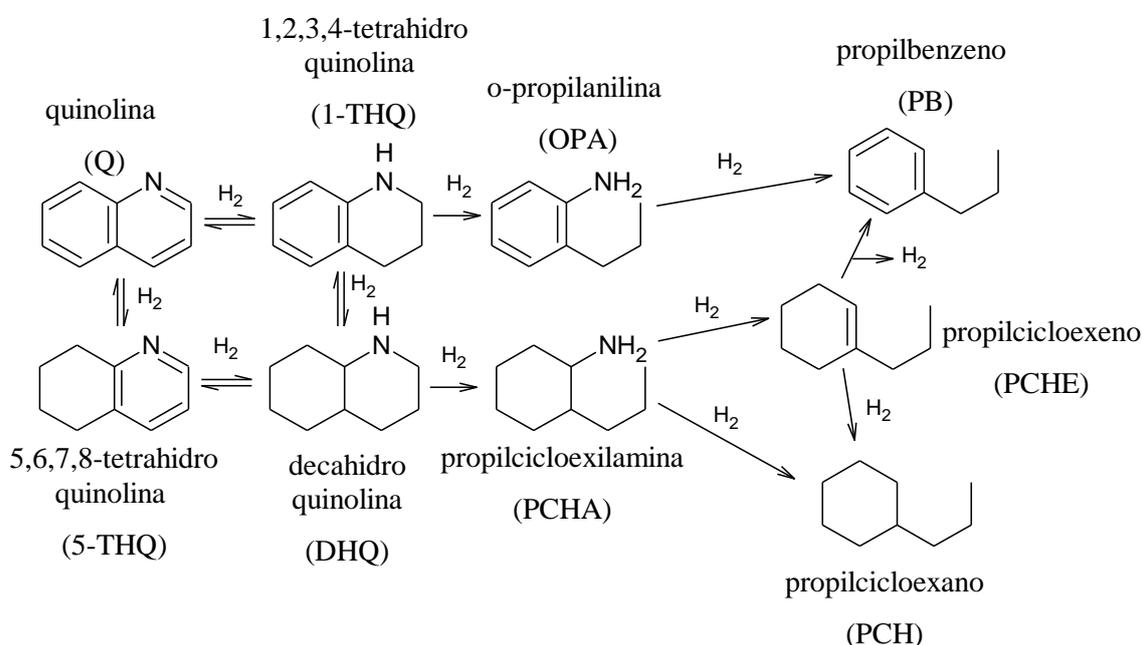


Figura II.4. Esquema reacional para a HDN de quinolina (JIAN e PRINS, 1998).

II.2. CATALISADORES DE HDS E HDN

Geralmente, os catalisadores de HDT são constituídos por dois ou mais elementos responsáveis pela formação dos sulfetos mistos. Normalmente, são utilizados metais do grupo 6, preferencialmente molibdênio e/ou tungstênio, e outro dos grupos 9 ou 10 como promotor, como níquel e/ou cobalto. A escolha e combinação entre os metais são geralmente realizadas de acordo com a aplicação alvo do catalisador, sendo comum utilizar catalisadores de molibdênio promovidos por níquel (NiMo) quando é necessário um maior poder hidrogenante, como nas reações de HDN e hidrogenação de aromáticos,

e por cobalto (CoMo) para reações de HDS (STANISLAUS *et al.*, 2010; GRANGE e VANHAEREN, 1997; MOULIJN *et al.*, 1993). Tais catalisadores são usualmente produzidos na forma oxidada, sendo necessário realizar uma etapa de ativação denominada de sulfetação, cujo objetivo é transformar os óxidos metálicos em sulfetos, visando à formação da fase ativa, que é a sulfetada. Em geral, esses catalisadores são suportados em um óxido refratário, podendo conter alguns aditivos, como fósforo e boro (MAITY *et al.*, 2011; TOPSØE, 2007; RABARIOHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; FUJIKAWA *et al.*, 2005a; EIJSBOUTS *et al.*, 1991).

O teor dos óxidos nos catalisadores de HDT também varia de acordo com a sua aplicação, sendo usual possuir uma formulação de 15 a 25 % m/m de MoO₃ e 2 a 6% m/m de óxido do promotor (NiO ou Co₃O₄) para o HDT de diesel e gasóleos. Contudo, apesar de as composições variarem de acordo com a aplicação, a relação atômica entre os metais varia em uma faixa mais estreita. Diversos estudos indicaram valores máximos de atividade catalítica para relações atômicas Ni (Co) / [Ni (Co) + Mo (W)] entre 0,3 e 0,4, independente do promotor utilizado e da aplicação específica em HDT (BUSCA, 2014; GAO *et al.*, 2011; GRANGE e VANHAEREN, 1997).

Os catalisadores CoMo, quando comparados aos NiMo, são mais seletivos para reações de dessulfurização direta, enquanto aqueles que utilizam níquel como promotor possuem maior atividade para reações de hidrogenação. Desse modo, os catalisadores promovidos por níquel favorecem as reações de HDN, HDA e a rota HID das reações de HDS, sendo capazes de converter compostos sulfurados mais refratários ao processo que reagem preferencialmente por essa via (BUSCA, 2014; MOHANTY, 2011; CASTELLANOS, 2002; KNUDSEN *et al.*, 1999). Contudo, devido a essa maior capacidade hidrogenante, geralmente as reações de HDS com catalisadores NiMo sofrem maiores efeitos de inibição causados pela presença de compostos aromáticos e nitrogenados na carga (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Considerando os suportes utilizados na síntese de catalisadores de HDT, alguns pesquisadores avaliaram os efeitos de diferentes tipos e misturas de suportes na atividade de tais catalisadores para as reações de HDT (FERRAZ, 2007; CASTELLANOS, 2002). Geralmente, um material, para ser usado como suporte, deve apresentar algumas características desejáveis, como elevada área superficial, estabilidade mecânica e térmica e uma distribuição de tamanhos de poros e interação com os precursores da fase ativa que estejam de acordo com o objetivo da reação (BUSCA, 2014; FERRAZ, 2007). Para

catalisadores de HDT, a γ -alumina é usualmente empregada como suporte, devido às suas boas propriedades mecânicas, texturais e ao seu baixo custo de produção (BUSCA, 2014; BREYSSE *et al.*, 2003; CHIANELLI e DAAGE, 1989).

II.2.1. ESTRUTURA DA FASE ATIVA

Em relação à fase ativa dos catalisadores de HDT, alguns modelos já foram propostos com o objetivo de melhor representar sua estrutura. Grande parte das pesquisas visava uma melhor compreensão sobre os efeitos da adição do metal promotor, seja ele níquel ou cobalto, na formação da fase ativa dos catalisadores, avaliando também os efeitos das modificações na fase ativa sobre a atividade dos catalisadores (VOGELAAR *et al.*, 2009; LAURITSEN *et al.*, 2007; TOPSØE, 2007; TOPSØE e TOPSØE, 1983; TOPSØE *et al.*, 1981). Inserido nesse contexto, o conhecimento sobre a estrutura do cristalito de sulfeto de molibdênio não promovido, uma das fases ativas mais básicas dos catalisadores NiMo de HDT, se fez necessário. O cristalito de MoS_2 consiste em uma estrutura de coordenação prismática triangular do átomo de molibdênio em relação aos átomos de enxofre, como apresentado na Figura II.5. Por sua vez, os cristalitos de sulfeto de molibdênio podem formar uma estrutura de lamelas, gerando empilhamentos onde as camadas são mantidas unidas através de forças de Van der Waals (WALTON *et al.*, 2013; LAURITSEN *et al.*, 2001).

Como mencionado anteriormente, os catalisadores de HDT são constituídos de sulfetos mistos contendo elementos do grupo 6 com elementos dos grupos 9 e 10. Estes sulfetos mistos possuem atividade intrínseca superior aos sulfetos simples dos elementos constituintes, o que foi denominado de “efeito de sinergia” em catalisadores de HDT.

O aumento de atividade catalítica pela associação de dois ou mais constituintes em um catalisador pode ter diversas origens, como a formação de nova fase ativa, efeito eletrônico de um componente em outro, funções diferentes atribuídas a cada constituinte, proteção contra desativação/sinterização, entre outros. Muito trabalho foi dedicado ao entendimento deste comportamento em catalisadores de HDT ao longo das últimas décadas, sendo que as principais teorias são brevemente resumidas a seguir.

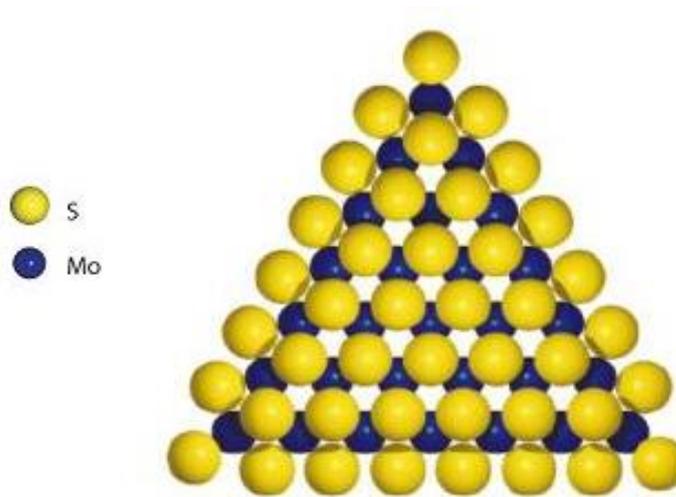


Figura II.5. Modelo do cristalito de sulfeto de molibdênio (LAURITSEN *et al.*, 2001).

Modelo de monocamada

Esse modelo foi proposto por LIPSCH e SCHUIT (1969), sendo um dos primeiros modelos sugeridos para a estrutura da fase ativa dos catalisadores de HDT. Os autores estudaram a estrutura de catalisadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e constataram que o molibdênio estava disperso no suporte na forma de uma monocamada de MoO_3 , ocupando somente 20 % da área da superfície do catalisador. Além disso, verificou-se que a estrutura de monocamada permanecia intacta após a sulfetação, enquanto a adição de cobalto promovia a formação de aluminato de cobalto com forte interação com o suporte. Posteriormente foi descoberto que a formação de fases com forte interação com o suporte é indesejável, pois gera catalisadores de menor atividade catalítica uma vez que estas fases não contribuem para a formação dos sulfetos ativos. Atualmente, sabe-se também que a formação destas fases em forte interação com o suporte pode ser evitada através do uso de precursores e métodos de impregnação adequados bem como condições de calcinação em temperaturas moderadas.

Modelo de pseudo-intercalamento

Após essa primeira proposta do modelo de monocamada, VOORHOEVE e STUIVER (1971) sugeriram a existência de uma estrutura que seguisse um modelo de pseudo-intercalamento, como apresentado na Figura II.6. Nesse modelo, admite-se que os átomos do promotor (Ni ou Co) estariam dispostos entre as camadas dos sulfetos dos

metais base (Mo ou W), promovendo o aumento da hidrogenação de aromáticos. Contudo, com o aumento da concentração do promotor, constata-se o surgimento de uma segunda fase contendo Ni ou Co, segregada da fase relacionada ao metal base.

Inicialmente, propôs-se que os átomos de promotor estariam ocupando os espaços interlamelares, porém foi demonstrado que esta intercalação seria energeticamente desfavorável. Além disso, tal estrutura deveria apresentar uma distância interlamelar (entre duas camadas de sulfeto de Mo ou W) alterada em relação ao sulfeto correspondente não promovido, o que não se observa na prática. Posteriormente, este modelo foi modificado considerando-se que os átomos de promotores estariam dispostos nas bordas dos cristalitos de sulfeto de Mo ou W, razão pela qual foi denominado de pseudo-intercalação. Outro aspecto a considerar é que este modelo implica que a fase ativa dos catalisadores estaria associada a estruturas multi-lamelares, se contrapondo ao modelo de monocamada anterior.

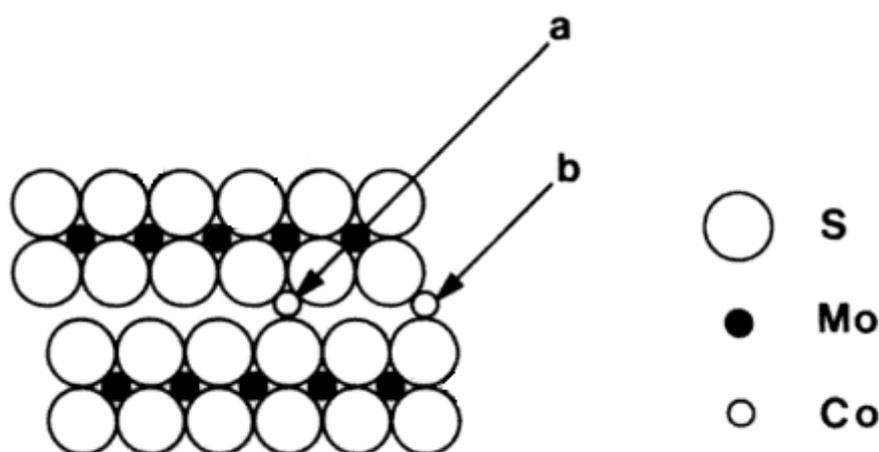


Figura II.6. A estrutura do dissulfeto de molibdênio com a localização do cobalto com intercalamento *bulk* (a) e conforme o modelo de pseudo-intercalamento (b) (TOPSØE e CLAUSEN, 1986).

Modelo de sinergia de contato

Em 1979, o modelo de sinergia de contato foi proposto por Delmon. Este modelo difere dos demais, pois considera a existência de fases separadas do sulfeto de Mo (W) e de Ni ou Co ao contrário dos demais que buscavam uma interpretação para a estrutura de um sulfeto misto (ou modificado). Nesse modelo, o efeito de modificação dos sítios ativos observado durante a reação de HDS é proveniente do contato entre as diferentes fases. A

sinergia de contato consiste na transferência de elétrons na junção das fases ou no derramamento de átomos de hidrogênio (*spillover*) da fase Co_9S_8 para a fase MoS_2 , o que promoveria a modificação dos sítios ativos, aumentando a sua atividade catalítica (MOHANTY, 2011; BAEZA *et al.*, 2004). Nesse modelo, dois tipos de sítios podem ser formados, sendo um deles constituído por um átomo de molibdênio triplamente insaturado (CUS Mo) e o outro compreendendo também o mesmo átomo de molibdênio, porém, acoplado a um radical -SH (CUS Mo-SH), como pode ser visto na Figura II.7. Acredita-se que os sítios do tipo CUS Mo sejam responsáveis pela hidrogenação do anel aromático, enquanto os CUS Mo-SH estão envolvidos com o rompimento da ligação C-S, agindo, então, na hidrogenólise (DELMON, 1993a e 1993b).

O modelo de sinergia de contato supõe a cooperação entre uma fase de sulfeto de Ni (Co), responsável pela ativação da molécula de hidrogênio, a qual migraria para a fase de sulfeto de Mo(W) alterando o grau de insaturação dos átomos superficiais e criando sítios adequados para as reações de hidrogenação e hidrogenólise de ligações C-heteroátomos. Este modelo ganhou relevância uma vez que testes realizados com misturas mecânicas dos sulfetos de Mo(W) e Co (Ni) também apresentavam maior atividade do que os sulfetos individuais. Além disso, permitia explicar vários efeitos de processo, como a inibição por H_2S , inibição por outros hidrocarbonetos etc., por uma abordagem puramente cinética. Por outro lado, a prova deste mecanismo sempre foi por via indireta devido à dificuldade de se caracterizar (ou quantificar) o derramamento de hidrogênio.

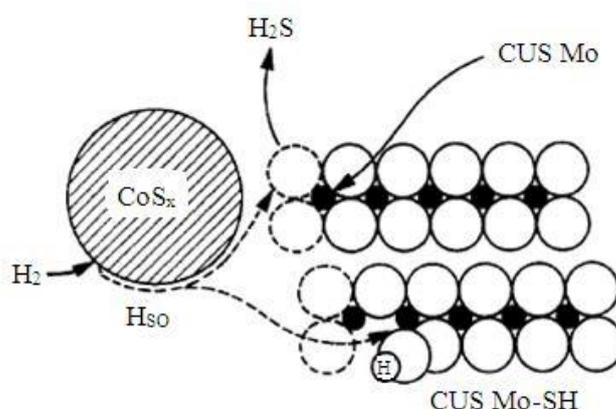


Figura II.7. Representação esquemática do modelo de sinergia de contato: formação dos centros de HID e de DDS pela ação do derramamento de hidrogênio (GRANGE e VANHAEREN, 1997).

Modelo de fase Co-Mo-S

Atualmente, o modelo de estrutura da fase ativa mais aceito é o de fase Co-Mo-S proposto por Topsøe em uma série de trabalhos (TOPSØE, 2007; TOPSØE *et al.*, 1999, TOPSØE e CLAUSEN, 1986; TOPSØE *et al.*, 1981). Nesse modelo, é sugerida a formação de uma nova fase sulfetada ao se adicionar cobalto ao sulfeto de molibdênio, denominada fase Co-Mo-S. Analisando-se a estrutura, acredita-se que os átomos dos promotores se localizem nas bordas dos cristalitos de sulfeto de molibdênio, formando as espécies Co-Mo-S e Ni-Mo-S, que possuem maior atividade catalítica (LAURITSEN *et al.*, 2007; TOPSØE, 2007; VRINAT *et al.*, 2005; LAURITSEN *et al.*, 2001). Esta fase foi inicialmente caracterizada através de espectroscopia Mössbauer, confirmada, posteriormente, por estudos de EXAFS e espectroscopia IV e, mais recentemente, através de estudos de microscopia de tunelamento e modelagem molecular. A maior parte dos estudos foi realizada com catalisadores CoMo a fim de compreender o papel do promotor na formação da fase ativa (VOGELAAR *et al.*, 2009; TOPSØE, 2007; LAURITSEN *et al.*, 2001).

Em relação aos sítios ativos após a sulfetação, há relatos na literatura sobre a existência de dois tipos de estrutura para as fases ativas dos catalisadores, denominadas Tipo I e Tipo II, possuindo diferentes características e a mesma estrutura triangular truncada. A fase do Tipo I é considerada a de menor atividade catalítica entre as duas, sendo representada por uma estrutura de camada única, de forte interação com o suporte e ligações do tipo Mo-O-Al, levando a uma alta dispersão das partículas de sulfeto de molibdênio. Por sua vez, a fase do Tipo II consiste em uma estrutura de multicamadas completamente sulfetadas, com menor interação dos precursores com o suporte e menor dispersão das nano partículas de MoS₂, o que levaria à formação de catalisadores de maior atividade catalítica (MOHANTY, 2011; ZHOU *et al.*, 2009; EIJSBOUTS, 1997; VAN VEEN *et al.*, 1993; EIJSBOUTS *et al.*, 1991).

A avaliação da estrutura da fase ativa de catalisadores promovidos por níquel também foi realizada por diversos autores (MOHANTY, 2011; ZHOU *et al.*, 2009; LAURITSEN *et al.*, 2007; EIJSBOUTS *et al.*, 1991). A formação de dois tipos de sítios ativos para os catalisadores NiMo também foi observada, existindo também estruturas dos Tipos I e II. A estrutura da fase do Tipo I é similar àquela encontrada para os catalisadores CoMo, com morfologia triangular truncada, enquanto as estruturas

observadas para a fase do Tipo II possuem forma mais complexa, dodecagonal. As estruturas observadas para as fases Co-Mo-S e Ni-Mo-S estão apresentadas na Figura II.8.

Considerando a formação das fases ativas para catalisadores NiMo, existem indícios de que a coordenação dos metais, tanto do níquel quanto do molibdênio, é capaz de influenciar o tipo de fase que pode ser gerado. Diversos pesquisadores sugerem que a coordenação tetraédrica promove a formação de fases de maior interação com o suporte, estando relacionada à fase ativa Ni-Mo-S do Tipo I. Por outro lado, a coordenação octaédrica é capaz de promover a formação da fase ativa do Tipo II, pois leva a uma menor interação com o suporte (BADOGA *et al.*, 2012; AL-DALAMA e STANISLAUS, 2011; MORGADO JR. *et al.*, 2009).

Além disso, observou-se também que o aumento da temperatura de sulfetação promove uma maior formação de sítios do Tipo II em detrimento dos sítios do Tipo I, visto que a temperatura mais alta favoreceria o rompimento das ligações Mo-O-Al presentes na fase do Tipo I, diminuindo a sua interação com o suporte. Contudo, visto que o aumento da temperatura facilita o processo de sinterização, essa técnica não é aconselhável para promover a formação de fase do Tipo II, pois pode levar, de forma oposta ao que é desejado, à diminuição da atividade catalítica (VILLARREAL *et al.*, 2015; TOPSØE, 2007; EIJSBOUTS *et al.*, 1991). Assim, o desenvolvimento de métodos de preparo que favoreçam a formação de sítios mais ativos e, ao mesmo tempo, não prejudiquem a estrutura catalítica tem sido bastante estudado, tais como a adição de outros promotores e agentes quelantes (KLIMOVA *et al.*, 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2012; KUBOTA *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2009).

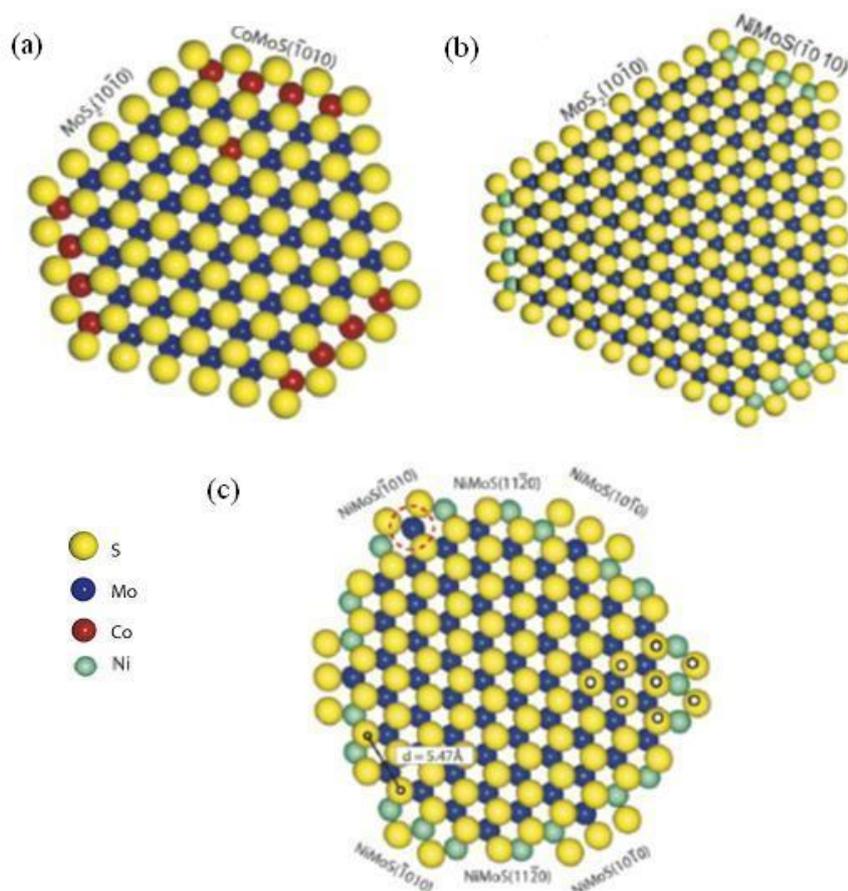


Figura II.8. Representação esquemática dos sítios ativos (a) Co – Mo –S, (b) Ni – Mo – S Tipo I, (c) Ni–Mo–S Tipo II (LAURITSEN *et al.*, 2007).

Ainda não há um consenso em relação à natureza dos sítios DDS e HID. Nos estudos realizados com os catalisadores formados somente por sulfetos de molibdênio não promovidos, observou-se a existência de dois tipos de bordas para a estrutura de MoS₂, sendo uma delas com terminação em enxofre e a outra em molibdênio, como pode ser visto na Figura II.9 (MOSES *et al.*, 2007; LAURITSEN *et al.*, 2004). Em ambos os estudos, foi observada a formação de sítios específicos de maior densidade eletrônica nas bordas do cristalito terminadas em molibdênio, que possuem caráter metálico, com abertura suficiente para adsorção de moléculas grandes e denominados *brim sites* (Figura II.10a). De acordo com MOSES *et al.* (2007), os resultados indicam que a vacância na extremidade terminada em enxofre possui maior atividade para a reação de hidrogenólise da ligação C-S, agindo mais facilmente nas reações de DDS de moléculas sulfuradas. Por sua vez, a barreira energética para que se inicie a etapa de hidrogenação é maior para a extremidade terminada em enxofre, além de a energia de ligação da molécula sulfurada a

essa borda ser menor. Portanto, é mais provável que as reações de HID ocorram nos *brim sites* da extremidade terminada em molibdênio sem a necessidade de formação de vacâncias de enxofre (MOSES *et al.*, 2007).

Em relação aos catalisadores de molibdênio promovidos por cobalto, MOSES *et al.* (2009) e TUXEN *et al.* (2012) avaliaram os efeitos da adição do metal promotor à fase ativa. Segundo MOSES *et al.* (2009), os sítios ativos Co-Mo-S apresentaram também uma característica metálica, com alta densidade eletrônica, sendo denominados como Co-Mo-S *brim sites* (Figura II.10b). Observou-se que, com a adição de cobalto, foram formadas vacâncias de enxofre, não sendo necessário que vacâncias adicionais, ou sítios coordenativamente insaturados (CUS), sejam formadas para que se inicie a reação, como ocorre nas extremidades terminadas em enxofre de catalisadores não promovidos. Deste modo, observou-se que a borda Co-Mo-S é capaz de realizar também reações de hidrogenólise, tendo barreiras de energia para esse tipo de reação menores do que as apresentadas nas bordas terminadas em molibdênio de catalisadores não promovidos (MOSES *et al.*, 2009). Verificou-se também que a borda Co-Mo-S apresentou barreiras de energia menores do que aquelas relacionadas à hidrogenação em sítios não promovidos, o que leva a uma maior capacidade de hidrogenação para catalisadores CoMo quando comparados com catalisadores não promovidos, um efeito já reportado na literatura (MOSES *et al.*, 2009).

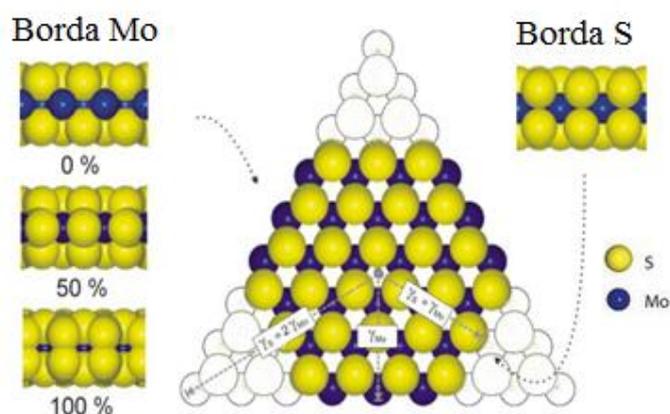


Figura II.9. Estrutura do sulfeto de molibdênio e as suas duas bordas (LAURITSEN *et al.*, 2004).

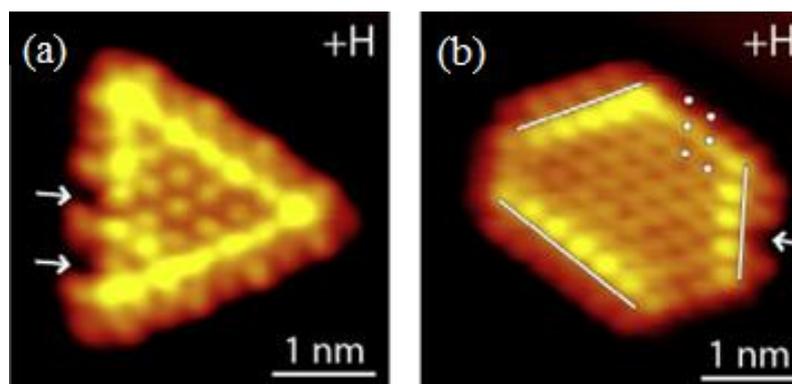


Figura II.10. Estrutura de borda para catalisadores de molibdênio (a) não promovidos e (b) promovidos por cobalto (TUXEN *et al.*, 2012).

Em relação à adsorção de moléculas refratárias, TUXEN *et al.* (2012) observaram que o DBT se adsorveu preferencialmente via átomo de enxofre através de ligação σ . Assim, verifica-se que em catalisadores não promovidos, o DBT é adsorvido majoritariamente nas vacâncias de enxofre presentes nos vértices da borda com terminação em enxofre. Tal efeito ocorre devido ao impedimento estérico à molécula de DBT nas vacâncias presentes no meio da borda com terminação em molibdênio, conforme ilustrado na Figura II.11. Para os catalisadores promovidos, foi observado que o DBT se adsorveu preferencialmente nas vacâncias de enxofre criadas pela adição de cobalto em detrimento da adsorção nas bordas não promovidas terminadas em molibdênio, devido à maior formação de vacâncias de enxofre nas bordas promovidas por cobalto. Não foi observada a adsorção do DBT nos *brim sites* dos catalisadores, fossem eles promovidos ou não. Contudo, esse resultado foi atribuído à mobilidade do DBT nas temperaturas utilizadas para realizar a técnica de caracterização, visto que é possível que o DBT se adsorva nos *brim sites* com energias semelhantes às apresentadas na adsorção do 4,6-DMDBT. Porém, é realmente esperado que o DBT reaja preferencialmente através de ligações σ , já que essa ligação é mais forte, resultando em produtos majoritários provenientes da rota DDS, como pode ser verificado experimentalmente. Por sua vez, o 4,6-DMDBT se adsorve preferencialmente através da ligação π , localizando-se acima das bordas próximas aos *brim sites* em configuração planar, na qual as metilas não impedem estericamente a sua adsorção (TUXEN *et al.*, 2012).

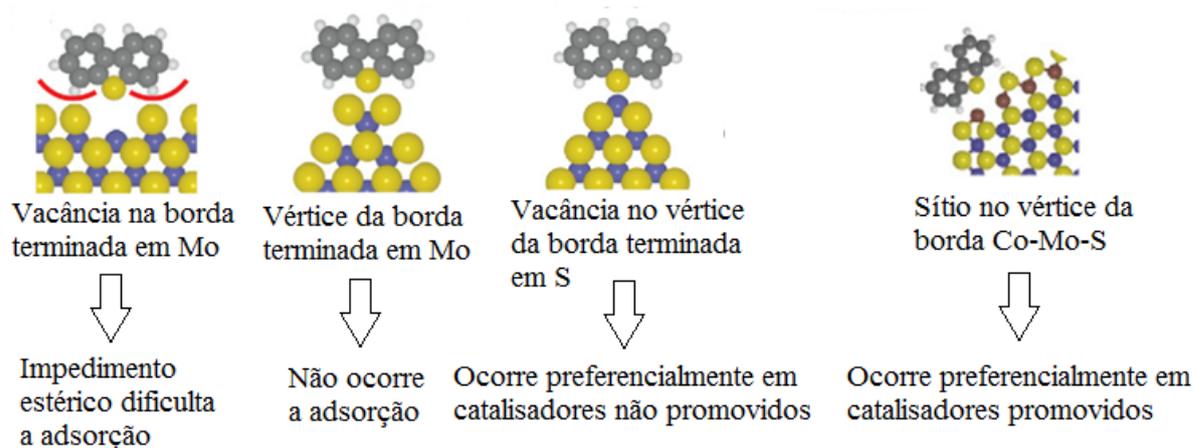


Figura II.11. Formas de adsorção do dibenzotiofeno em catalisadores de molibdênio promovidos e não promovidos (TUXEN *et al.*, 2012).

II.2.2. EFEITOS DA ADIÇÃO DE AGENTE QUELANTE

Conforme discutido anteriormente, a utilização de agentes quelantes vem se apresentando como uma alternativa promissora no preparo de catalisadores de HDT a fim de melhorar a sua atividade catalítica (BADOGA *et al.*, 2012; ESCOBAR *et al.*, 2008a; VAN DILLEN *et al.*, 2003).

Os agentes quelantes, também conhecidos como complexantes, são moléculas que podem atuar como ligantes mono ou polidentados, sendo capazes de formar complexos com íons metálicos, possuindo dois ou mais átomos que possam ser potenciais doadores de pares de elétrons. A formação do complexo ocorre através de uma reação ácido-base de Lewis, gerando complexos muito estáveis, devido a uma contribuição importante também da entropia, e não só da entalpia, visto que ocorre a substituição de diversas moléculas de solvente em torno do átomo metálico por uma molécula de quelante (VAN DILLEN *et al.*, 2003). Em geral, nos estudos realizados com catalisadores de HDT e agentes quelantes, os complexantes mais utilizados são o ácido cítrico (AC), o ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA) e o ácido nitriloacético (NTA). Essas estruturas de Lewis estão apresentadas na Figura II.12.

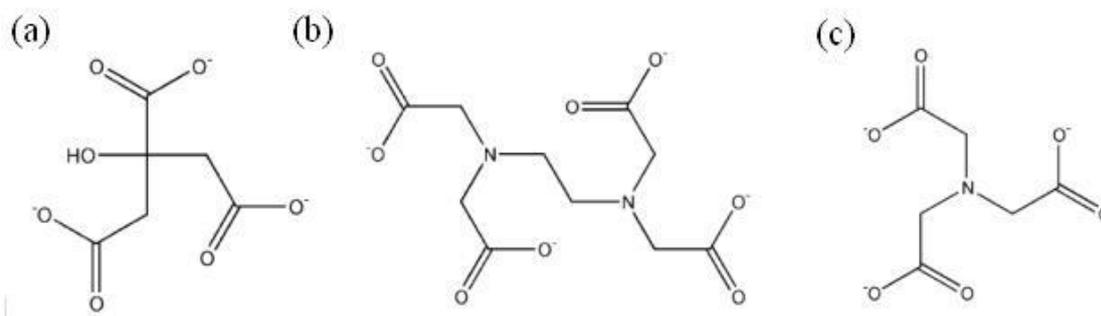


Figura II.12. Estrutura dos ânions dos agentes quelantes (a) ácido cítrico, (b) EDTA e (c) NTA (VAN DILLEN *et al.*, 2003).

Um dos primeiros estudos realizados com catalisadores de hidrotratamento contendo agentes quelantes foi apresentado na patente europeia EP0181035 publicada em 1986 (THOMPSON, 1985). Nesses experimentos foram utilizados catalisadores de molibdênio suportados em sílica e promovidos por níquel, usando como agentes complexantes o EDTA e o NTA. Observou-se que a adição desses compostos quelantes aumentou significativamente a atividade catalítica de HDS e HDN, principalmente o NTA (THOMPSON, 1985). Desde então, vários pesquisadores investigaram a utilização de NTA no preparo de catalisadores contendo molibdênio e promovidos por cobalto ou níquel, constatando o aumento da atividade catalítica (CATTANEO *et al.*, 1999; MEDICI e PRINS, 1996). Por fim, em uma série de estudos realizados por CATTANEO *et al.* (2001; 2000; 1999) e KISHAN *et al.* (2000), confirmou-se também que a maior formação de fase ativa do Tipo II e, conseqüentemente, atividade catalítica, não estava restrita somente ao uso do NTA, ocorrendo também com outros agentes quelantes.

A partir da avaliação dos efeitos da adição de agente quelante, verificou-se que a etapa determinante para a formação de fase ativa Ni (Co)-Mo-S do Tipo II é a transformação do óxido de níquel (cobalto) (II) em seu respectivo sulfeto de forma simultânea ou posterior à formação do sulfeto de molibdênio, a fim de que o promotor possa se depositar mais facilmente na borda do cristalito de sulfeto de molibdênio (KLIMOVA *et al.*, 2013; BADOGA *et al.*, 2012; AL-DALAMA e STANISLAUS, 2011; RINALDI *et al.*, 2010; RINALDI *et al.*, 2009; VAN DILLEN *et al.*, 2003). DE JONG *et al.* (1997) estudaram a adição de NTA a catalisadores CoMo e observaram que o agente quelante retardava a sulfetação do cobalto, permitindo que ela se iniciasse somente a 177°C, completando-se a 227 °C, enquanto a faixa de sulfetação do molibdênio permanecia constante entre 77 e 177 °C. Considerando os catalisadores NiMo, COULIER

et al. (2001) avaliaram os efeitos da adição de EDTA na sulfetação e verificaram que o níquel passou a ser sulfetado na faixa de 200 a 300 °C, enquanto o molibdênio continuou com a sua faixa de sulfetação inalterada. Nos dois estudos, a principal função do agente quelante foi retardar a sulfetação do promotor, permitindo que ela ocorresse a temperaturas mais altas, com um aumento de cerca de 100 °C, principalmente para os catalisadores sintetizados com EDTA, devido à formação de complexos mais estáveis. A sulfetação retardada de Ni ou Co permite que os cristalitos de sulfeto de molibdênio sejam formados antes que o promotor seja sulfetado, facilitando sua deposição nas bordas da camada da fase ativa. Se não houvesse a formação do complexo quelante-promotor, o promotor seria sulfetado antes, depositando-se sobre a fase ativa do catalisador, produzindo menos sítios do Tipo II e podendo bloquear os sítios ativos, diminuindo a atividade catalítica (KLIMOVA *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2011; KUBOTA *et al.*, 2010; RINALDI *et al.*, 2010; RINALDI *et al.*, 2009; VAN DILLEN *et al.*, 2003).

Atualmente, apesar de diversos trabalhos ainda serem realizados com EDTA e NTA, um dos quelantes mais estudados é o ácido cítrico, devido a sua maior facilidade em obtenção, manuseio, menor custo e resultados tão promissores quanto os que são obtidos ao se utilizarem outros agentes quelantes (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; VALENCIA e KLIMOVA, 2013). Em catalisadores NiMo, o ácido cítrico pode formar complexos com o molibdênio na faixa de pH entre 2 e 8, enquanto com o níquel complexos podem ser formados na faixa de pH entre 1 e 12, podendo aumentar a dispersão desses metais na superfície do catalisador (KLIMOVA *et al.*, 2013; MOHANTY, 2011; ESCOBAR *et al.*, 2008a; VAN DILLEN *et al.*, 2003). Contudo, se houver uma grande formação do complexo citrato-molibdênio, pode ocorrer a diminuição da quantidade de sítios ativos, visto que a sulfetação do molibdênio também é retardada. Portanto, é necessário controlar a quantidade de ácido cítrico utilizada, além do pH da solução contendo os metais e o agente quelante (VALENCIA e KLIMOVA, 2013; MOHANTY, 2011; OKAMOTO, 2009).

Além da formação do complexo níquel-citrato que retarda a sulfetação do promotor, o aumento da atividade catalítica também foi atribuído a alguns efeitos secundários relacionados à adição de ácido cítrico ao preparo dos catalisadores. Alguns desses efeitos são o aumento da dispersão no níquel nas partículas de MoS₂, causado pela formação do complexo citrato-metal que promove uma melhor distribuição da fase ativa na superfície do suporte, e do grau de sulfetação dos óxidos de molibdênio, possibilitando

maior formação de fase ativa (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; KLIMOVA *et al.*, 2013; MOHANTY, 2011; RINALDI *et al.*, 2010; OKAMOTO, 2009; RINALDI *et al.*, 2009). Além disso, verificou-se também a ocorrência de modificações nos modos de interação entre os sulfetos dos metais e a alumina, devido à reação entre o ácido cítrico e os grupamentos OH neutros e básicos do suporte, permitindo que a interação entre a alumina e a fase ativa seja moderada, aumentando a formação da fase ativa do Tipo II (LI *et al.*, 2011). A maior formação de fase ativa promovida também reduz a deposição de sulfeto de níquel sobre o sítio ativo, impedindo o seu bloqueio e não permitindo que ocorra a diminuição da atividade catalítica (MOHANTY, 2011. VAN DILLEN *et al.*, 2003). Adicionalmente, LI *et al.* (2011) verificaram também o aumento da atividade catalítica com a adição de ácido cítrico, justificando esse efeito pela formação de depósitos de carbono durante a sulfetação, que teriam o papel de isolar e diminuir o comprimento médio das lamelas de sulfeto de molibdênio, aumentando a quantidade de sítios catalíticos nas bordas da camada hexagonal, tendo mais sítios ativos do Tipo II.

O método de adição do agente quelante também influencia na atividade catalítica. Considerando, então, o preparo de catalisadores de HDT contendo agentes quelantes, são observadas duas metodologias dominantes, sendo uma delas a inserção diretamente na solução de impregnação junto com os precursores metálicos (coimpregnação) e a outra sendo a adição do agente quelante após o preparo e calcinação do catalisador (pós-tratamento). Para o método de coimpregnação dos precursores e ácido cítrico, deve-se dar especial atenção ao pH da solução. BRAGGIO (2015) e BRAGGIO *et al.* (2017) estudaram os efeitos de dois valores de pH (1 e 3) da solução de impregnação de catalisadores NiMo suportados em alumina, verificando que o catalisador sintetizado em pH 3 apresentou menor atividade catalítica e menor poder de hidrogenação, provavelmente devido à possibilidade de formação do complexo citrato-molibdênio em tal pH. Desse modo, o pH deve ser otimizado de forma a possibilitar a maior formação de espécies octaédricas de molibdênio em detrimento das tetraédricas, além de promover a formação do complexo níquel-citrato, minimizando a formação do complexo com molibdênio (VALENCIA e KLIMOVA, 2013; MOHANTY, 2011; OKAMOTO, 2009).

KUBOTA *et al.* (2010) e OKAMOTO (2009) investigaram os efeitos da adição de ácido cítrico a catalisadores CoMo através dos dois métodos. Seus resultados indicam que a incorporação do ácido cítrico após a calcinação foi mais eficiente para a síntese de catalisadores CoMo, possibilitando uma maior sulfetação do cobalto, que ocorria

posteriormente ou simultaneamente à do molibdênio, formando mais sítios ativos do Tipo II. Essa maior sulfetação foi atribuída à redispersão do óxido de molibdênio que pode ter ocorrido ao se adicionar o ácido cítrico, impedindo a formação de aglomerados que são gerados no processo de coimpregnação quando o molibdênio forma um complexo com o quelante. O mesmo efeito benéfico para a atividade catalítica de HDT do método de pós-tratamento foi também verificado para catalisadores NiMo sintetizados com ácido cítrico por BRAGGIO (2015) e BRAGGIO *et al.* (2019). Em tais trabalhos, foram comparados métodos de preparo diferentes nas reações de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno e de hidrodesnitrogenação da quinolina, observando-se que os catalisadores sintetizados pelo método de coimpregnação, independente do pH utilizado, apresentaram piores desempenhos tanto nas reações de HDS quanto nas reações de HDN em relação aos catalisadores sintetizados por pós-tratamento, que apresentaram também melhores propriedades hidrogenantes.

Uma forma de melhorar a sulfetação dos catalisadores NiMo é através do controle da razão AC/metal. A quantidade de ácido cítrico adicionada deve ser tal que maximize a formação do complexo citrato-níquel e, portanto, favoreça a formação da fase ativa do Tipo II. CALDERÓN-MAGDALENO *et al.* (2014) estudaram catalisadores NiMo sintetizados por coimpregnação com diversas razões AC/Ni, verificando que a atividade catalítica aumentava até a adição de uma quantidade de ácido cítrico correspondente a AC/Ni igual a 2. ESCOBAR *et al.* (2008a) também investigaram efeitos da razão molar AC/Ni em catalisadores NiMo sintetizados por coimpregnação, constatando um máximo de atividade para a razão AC/Ni igual a 2, conforme pode ser visto na Figura II.13. Por sua vez, MOHANTY (2011) avaliou catalisadores NiMo sintetizados por coimpregnação com a adição de ácido cítrico, verificando que a razão AC/Ni de máxima atividade foi igual a 1. Contudo, nos estudos de MOHANTY (2011), a atividade do catalisador de razão AC/Ni igual a 2 foi bastante semelhante à do catalisador de razão molar AC/Ni igual a 1, sendo que tais catalisadores possuíam teores maiores de níquel e molibdênio quando comparados aos outros catalisadores NiMo contendo ácido cítrico avaliados na literatura. Em geral, o excesso de ácido cítrico levou à diminuição da atividade catalítica para todos os estudos realizados, o que pode ser atribuído ao consumo de molibdênio octaédrico devido à formação do complexo citrato-molibdênio, retardando a sulfetação desse metal, o que não é desejável para a formação dos sítios ativos (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; VALENCIA e KLIMOVA, 2013; MOHANTY, 2011; OKAMOTO, 2009;

ESCOBAR *et al.*, 2008a). Não foram encontrados estudos na literatura que avaliassem o efeito de diversas razões molares AC/Ni em catalisadores CoMo ou NiMo sintetizados por pós-tratamento.

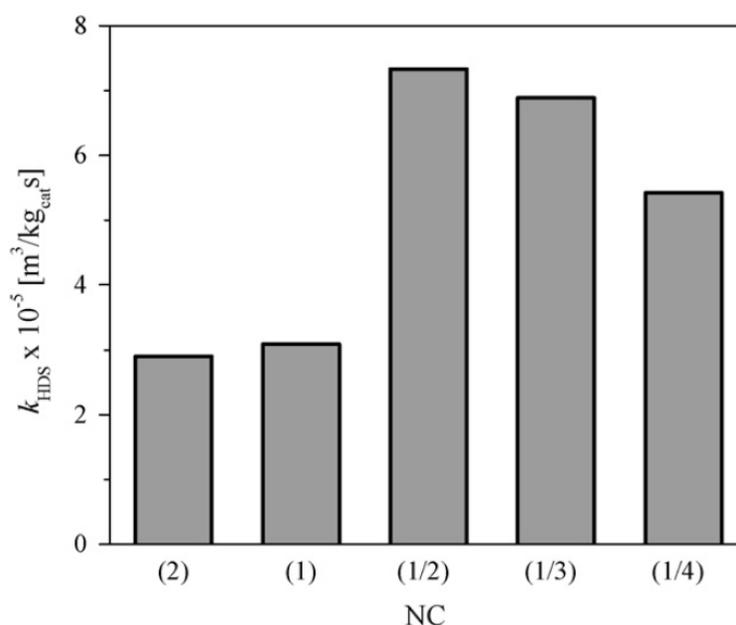


Figura II.13. Atividade de HDS de DBT para diferentes razões Ni/AC (ESCOBAR *et al.*, 2008a).

II.2.3. EFEITOS DA ADIÇÃO DE FÓSFORO

A adição de promotores, como fósforo, boro e flúor, aos catalisadores de HDT tem sido bastante estudada ao longo do tempo. Contudo, ainda hoje não há consenso em relação aos seus efeitos sobre a atividade e estrutura ativa de tais catalisadores. Na literatura, foram evidenciados tanto o aumento quanto a diminuição ou até manutenção da atividade catalítica com a incorporação de tais promotores aos catalisadores de HDT.

Entre os promotores citados, o fósforo é o mais estudado, pois ainda não foi possível alcançar um entendimento entre os pesquisadores sobre os efeitos desse aditivo nos catalisadores de HDT. Acredita-se que a presença do fósforo nos catalisadores altere significativamente as suas propriedades físico-químicas, como a dispersão das fases ativas, a estrutura de poros e redutibilidade, além de melhorar a solubilidade dos precursores nas soluções de impregnação, estabilizando-as (IWAMOTO e GRIMBLot, 1999).

Através da espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) (ATANASOVA *et al.*, 1988), descobriu-se que adições de pequenas quantidades de fósforo promoviam o aumento da dispersão de molibdênio e níquel. Por outro lado, diversos autores relataram que a adição de elevados teores de fósforo reduz a dispersão dos metais, favorecendo a formação de compostos de baixa ou nenhuma atividade catalítica, como MoO_3 , $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)$ e NiO (KRAUS e PRINS, 1997; KIM e WOO, 1992; RAMÍREZ *et al.*, 1992; DECANIO *et al.*, 1991).

Acredita-se que a introdução de fósforo aos catalisadores promova a diminuição da interação do molibdênio com a alumina, o que resulta na formação de poliânions, cuja sulfetação ocorre com maior facilidade, produzindo catalisadores mais ativos devido à maior formação de estruturas Ni – Mo – S Tipo II (LIU *et al.*, 2004; SUN *et al.*, 2003; EIJSBOUTS *et al.*, 1991). Além disso, a utilização de fósforo na síntese dos catalisadores promove maior solubilidade do MoO_3 ou heptamolibdato de amônio, formando fosfomolibdatos, estabilizando a solução contendo molibdênio e permitindo que os catalisadores sejam preparados com maiores teores de fase ativa e melhor distribuição metálica (XIANG *et al.*, 2011; IWAMOTO e GRIMBLLOT, 1999).

Em relação à atuação do fósforo sobre o níquel, verificou-se que com a adição de fósforo ocorre a promoção em maior proporção de espécies de níquel com coordenação octaédrica em detrimento das tetraédricas, tendo, então, uma menor interação com a alumina e sulfetando mais facilmente. Dessa forma, aumenta-se a quantidade de estruturas Ni – Mo – S formadas e, assim, a atividade catalítica (SUN *et al.*, 2003; JONES *et al.*, 1995).

Diversos autores estudaram a influência do teor de fósforo sobre as propriedades texturais dos catalisadores e, de forma geral, observou-se que o fósforo altera principalmente a área específica e o volume e diâmetro dos poros (FERDOUS *et al.*, 2004a; LIU *et al.*, 2004; LEWIS *et al.*, 1992; EIJSBOUTS *et al.*, 1991). FERDOUS *et al.* (2004a) relataram a diminuição da área específica em relação à alumina devido ao bloqueio de poros da alumina pelo material impregnado e pela sua solubilidade parcial em meio ácido para catalisadores até 2,7 % m/m de fósforo. Por outro lado, LIU *et al.* (2004) verificaram que a adição de fósforo pode provocar pequenos aumentos na área específica.

Em relação ao diâmetro e volume de poros, o efeito da adição de fósforo depende do método de síntese adotado. Quando os catalisadores são preparados pelo método de impregnação, verifica-se que ocorre uma diminuição do diâmetro e volume de poros, devido ao bloqueio dos poros pela deposição de fósforo e metais (IWAMOTO e GRIMBLLOT, 1999).

Em relação à redutibilidade, SAJKOWSKI *et al.* (1990) verificaram que a adição de fósforo a catalisadores Mo/Al₂O₃ aumentou a quantidade de espécies de molibdênio facilmente reduzidas, estando de acordo com o observado por ATANASOVA *et al.* (1997), que avaliaram a adição de fósforo a catalisadores NiMo/Al₂O₃ com diferentes teores de fósforo. No entanto, os autores verificaram que com elevados teores de fósforo ocorre a formação de espécies NiMoO₄, que são reduzidas em temperaturas mais elevadas.

Considerando a redutibilidade do níquel com a adição de fósforo, ARUNARKAVALLI (1996) verificou um aumento da redutibilidade do níquel com a adição de fósforo, especialmente em baixos teores, pois o fósforo previne a formação de aluminato de níquel. Por outro lado, ZHOU *et al.* (2009) relatam que a adição de fósforo pode diminuir a redutibilidade do níquel, por causa da maior polarização do P⁵⁺ em relação ao Al³⁺, ou seja, o fósforo promove uma maior interação entre o níquel e o alumínio, devido à maior carga positiva do fósforo em relação ao alumínio. A diminuição da redutibilidade de catalisadores contendo fósforo foi observada na literatura (ZHOU *et al.*, 2010; FERDOUS *et al.*, 2004b). Os autores relatam que a redutibilidade do catalisador diminui provavelmente devido à forte interação de Ni com a alumina e à formação de AlPO₄ na superfície de suporte. As formas de atuação do fósforo estão resumidas na Figura II.14.

Diante do exposto, não há um consenso na literatura sobre os efeitos da adição de fósforo sobre a atividade de catalisadores de HDT. Há relatos tanto de aumento quanto de diminuição de atividade catalítica. De forma geral, os efeitos do promotor dependem da quantidade adicionada ao catalisador, sendo reconhecido que altos teores prejudicam as reações de HDT. Para teores intermediários e baixos, os resultados reportados são variados (IWAMOTO e GRIMBLLOT, 1999).

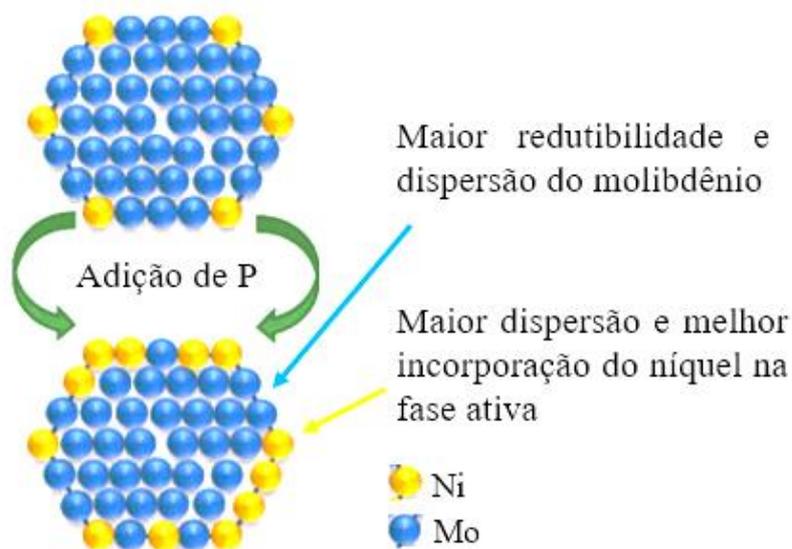


Figura II.14. Efeitos da adição de fósforo (MELLO *et al.*, 2017).

Na HDS de tiofenos, EIJSBOUTS *et al.* (1991) verificaram que a adição de fósforo diminuía a atividade do catalisador. De acordo com EIJSBOUTS *et al.* (1991), a adição de fósforo a catalisadores com elevados teores de níquel reduz a atividade devido à diminuição da dispersão da fase Ni – Mo – S, além de afetar somente as reações de hidrogenólise. Por sua vez, na HDS de DBT, FERDOUS *et al.* (2004a) perceberam que a adição de fósforo em um teor de 2,7 % m/m não alterou significativamente a conversão de DBT. No entanto, ZHOU *et al.* (2009) e JONES *et al.* (1995) verificaram um aumento da conversão de DBT para catalisadores contendo até 1 % m/m de fósforo, devido à promoção da rota HID em tais catalisadores. VILLETH (2014) estudou o efeito da adição de fósforo a catalisadores NiMo/Al₂O₃ utilizando DBT como molécula modelo e observou um máximo na atividade para o catalisador contendo 1 % m/m de P. MELLO (2014) e MELLO *et al.* (2017) avaliaram a adição de diversos teores de fósforo a catalisadores NiMo/Al₂O₃ nas reações de HDS de 4,6-DMDBT e HDN de quinolina, verificando um aumento da atividade catalítica até um teor de 2% m/m de fósforo, privilegiando as rotas de hidrogenação em ambas as reações. Tal fato foi atribuído aos maiores valores de acidez de Brönsted, melhor dispersão e maior formação de estruturas ativas para os catalisadores contendo até 2% m/m de fósforo. Vale ressaltar que em nenhum desses estudos foram utilizados catalisadores contendo agentes quelantes e promotores simultaneamente.

Considerando os estudos relacionados à utilização conjunta de ácido cítrico e fósforo, FUJIKAWA *et al.* (2005a) avaliaram os efeitos da adição de fósforo em catalisadores CoMo sintetizados com ácido cítrico por coimpregnação e verificaram um máximo de atividade para reações de HDS para um teor de 0,21 % m/m de fósforo. A maior atividade do catalisador contendo fósforo foi atribuída ao maior empilhamento das camadas de sulfeto de molibdênio e à maior formação de fases ativas do Tipo II (FUJIKAWA *et al.*, 2005a e 2005b). Na patente WO2011/056918, GABRIELOV *et al.* (2010) estudaram os efeitos da adição de fósforo a um catalisador CoMo sintetizado com ácido cítrico por coimpregnação, em que foi verificado que a adição de fósforo a catalisadores contendo 3,4% m/m de cobalto e razão molar AC/(Co+Mo) igual 1 foi prejudicial para a atividade de HDS. Desse modo, foram necessárias condições reacionais mais severas para que o catalisador possuindo fósforo removesse a mesma quantidade de enxofre da carga em relação ao catalisador contendo somente ácido cítrico. KOBAYASHI e NAGAI (2017) estudaram os efeitos da adição de ácido cítrico e fósforo simultaneamente a catalisadores NiMo suportados em alumina sintetizados por coimpregnação, contendo 5,2% m/m de óxido de níquel, na reação de HDS de 4,6-DMDBT. Em seu trabalho, foi verificado que a adição de até 2% m/m de fósforo a catalisadores NiMo contendo uma razão AC/Ni igual a 0,83 levou a um aumento na atividade catalítica, diminuindo, contudo, a rota de hidrogenação e promovendo a rota de dessulfurização direta. Por sua vez, ESCOBAR *et al.* (2017) estudaram os efeitos da adição de ácido cítrico em catalisadores NiMo suportados em alumina contendo fósforo, sintetizados tanto por coimpregnação como por pós-tratamento, possuindo teores de níquel de 3% m/m e de fósforo de 1,6% m/m, na HDS de benzotiofeno. Foi possível observar que a adição de ácido cítrico em uma razão molar AC/Ni igual a 1 diminuiu a atividade catalítica em relação ao catalisador sem quelante, tanto para o método de síntese de coimpregnação quanto para o de pós-tratamento. Tais resultados foram atribuídos à impossibilidade de dissociação do ácido cítrico em soluções de pH baixo, impedindo a formação do complexo com citrato no método de coimpregnação, e à redução na quantidade de espécies octaédricas de molibdênio no método de pós-tratamento.

Em relação à atuação do fósforo nas reações de HDN, verificou-se que a adição de tal promotor a catalisadores NiMo promoveu um aumento na conversão nas reações de HDN (FERDOUS *et al.*, 2004a; LIU *et al.*, 2004; EIJSBOUTS *et al.*, 1991). JONES *et al.* (1995) e LEWIS e KYDD (1991) reportaram um máximo de atividade catalítica

para reações de HDN de quinolina para teores de fósforo entre 1 a 3 % m/m. De acordo com JIAN *et al.* (1996), a incorporação de fósforo aos catalisadores aumenta a quantidade de sítios ativos do catalisador responsáveis pela hidrogenação do anel aromático, tendo um efeito positivo tanto na reação de HDN da orto-propilanilina quanto na HDN de quinolina (JIAN e PRINS, 1998; JIAN *et al.*, 1996). ZHOU *et al.* (2009) também avaliaram o papel do fósforo em reações de HDN de quinolina, verificando um máximo de atividade para teores de fósforo próximos de 1 % m/m devido ao maior número de sítios ativos do Tipo II existentes em tais catalisadores. Ressalta-se que em nenhum dos trabalhos mencionados anteriormente foram avaliadas condições reacionais amplas e nem reações simultâneas de HDS e HDN, não sendo possível verificar na literatura estudos relacionados à incorporação conjunta de fósforo e ácido cítrico em reações de HDS inibidas por compostos nitrogenados.

II.3. INIBIÇÃO

Um dos principais problemas presentes na produção de diesel de baixíssimo teor de enxofre é a presença de compostos inibidores da reação de HDS na carga reacional. Algumas substâncias são amplamente conhecidas como inibidoras da reação de HDS através da sua adsorção nos sítios ativos do catalisador, como o próprio H_2S , subproduto da reação de HDS, e os compostos nitrogenados e aromáticos, geralmente presentes nas frações de petróleo. Desse modo, é importante e necessário que o mecanismo da inibição causada por tais compostos nas reações de HDS seja compreendido, principalmente para as moléculas mais refratárias ao processo de remoção de enxofre, como os dibenzotiofenos, substituídos ou não.

A inibição causada por H_2S foi estudada por EGOROVA e PRINS (2004), que avaliaram o efeito da sua pressão parcial na conversão de DBT e 4,6-DMDBT utilizando catalisadores não promovidos e promovidos por níquel ou cobalto. Em tal estudo, verificou-se que o H_2S inibe fortemente as reações de HDS em altas concentrações para ambos os tipos de catalisadores, sendo mais pronunciado para os catalisadores promovidos, seja por níquel ou cobalto. Além disso, de acordo com STANISLAUS *et al.* (2010), o H_2S em baixas concentrações pode ter um efeito benéfico, mantendo o catalisador sulfetado, e a sua inibição é mais significativa para compostos sulfurados não alquilados, como o DBT. Considerando os efeitos nas rotas reacionais da HDS, muitos

autores constataram que a rota DDS é mais prejudicada pela presença de H₂S em relação à HID, atribuindo esse fato à adsorção preferencial do H₂S nas vacâncias de enxofre, responsáveis pela DDS, e a sua adsorção insignificante nos *brim sites*, que se acredita que estejam relacionados à hidrogenação (STANISLAUS *et al.*, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; EGOROVA e PRINS, 2004; KABE *et al.*, 2001). Tal fato justifica os resultados obtidos por EGOROVA e PRINS (2004), que observaram maior inibição na última etapa da rota HID, que consiste na reação de hidrogenólise da ligação C-S, sugerindo que essa etapa e a rota DDS ocorrem no mesmo tipo de sítio catalítico.

Quanto aos efeitos de inibição causados por compostos aromáticos, existem opiniões controversas sobre o assunto, existindo tanto estudos que observaram que os aromáticos afetam ambas as rotas da HDS quanto aqueles que constatam a maior inibição da rota HID (STANISLAUS *et al.*, 2010). SONG *et al.* (2006) avaliaram a inibição da HDS de DBT e 4,6-DMDBT utilizando diversos compostos aromáticos. Em seu estudo, verificou-se que, apesar de os compostos aromáticos inibirem a HDS de ambos os reagentes, o 4,6-DMDBT era inibido mais fortemente, o que foi atribuído ao seu impedimento estérico e a sua reação preferencial pela rota HID. Além disso, foi constatado que aromáticos condensados causavam maior efeito inibitório, provavelmente devido a sua maior capacidade de adsorção nos sítios de HID, decorrente da maior disponibilidade dos seus elétrons para realizar ligações do tipo π (STANISLAUS *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2006).

Considerando a inibição causada pela presença de moléculas nitrogenadas, acredita-se na existência de uma competição pelos sítios catalíticos entre os compostos sulfurados e nitrogenados. Contudo, a intensidade da inibição depende da natureza do composto nitrogenado e da sua concentração no meio reacional. Os compostos nitrogenados podem ser classificados em básicos ou neutros, sendo que, em geral, acredita-se que os primeiros, como a quinolina e a acridina, são responsáveis pelos maiores efeitos de inibição em reações de HDS, devido às suas maiores constantes de equilíbrio de adsorção (KUN e FLORA, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010; GIRGIS e GATES, 1991). Contudo, de acordo com LAREDO *et al.* (2013), apesar de existirem estudos confirmando o maior efeito inibitório da quinolina em relação ao carbazol, existe uma certa divergência quanto à natureza das espécies nitrogenadas capazes de proporcionar um maior efeito inibitório, devido à possibilidade de formação de

compostos básicos menos reativos do que a quinolina a partir da hidrogenação de compostos neutros, como o carbazol.

MURTI *et al.* (2003) analisaram os efeitos de inibição de espécies nitrogenadas em reações de HDS utilizando catalisadores de molibdênio promovidos tanto por cobalto quanto por níquel. Nesse estudo, constatou-se que os catalisadores que possuíam maior quantidade de sítios ácidos foram mais susceptíveis à inibição. Em relação às rotas de reação de HDS, GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.* (2012) observaram que ambas as vias são inibidas pelos compostos nitrogenados, sendo a rota HID prejudicada mais fortemente, devido à adsorção preferencial do composto nitrogenado modelo em sítios de hidrogenação. Segundo STANISLAUS *et al.* (2010), a inibição causada por compostos nitrogenados é mais pronunciada para compostos sulfurados impedidos estericamente, devido à maior inibição da sua principal rota reacional. Em trabalhos anteriores do grupo, MELLO *et al.* (2017), MELLO (2014) e POLCK (2010) verificaram a existência de uma competição entre a quinolina e o 4,6-DMDBT pelos sítios de hidrogenação, inibindo mais a rota HID da HDS, visto que, em seu mecanismo reacional, a quinolina necessariamente sofre uma etapa inicial de hidrogenação, que ocorre nos mesmos sítios da rota HID. MELLO *et al.* (2017) e MELLO (2014) observaram um maior efeito de inibição para os catalisadores que possuíam acidez de Brønsted mais pronunciada. Tal fato foi atribuído às maiores constantes de adsorção da quinolina conforme a acidez de Brønsted aumentava, resultando em uma adsorção mais forte e estável da molécula nitrogenada nos sítios catalíticos.

II.3.1. AVALIAÇÃO DA INIBIÇÃO POR NITROGENADOS

Na literatura, não existem muitos estudos que avaliem a cinética da inibição da HDS por compostos nitrogenados, havendo somente muitas investigações majoritariamente qualitativas, sem a determinação de taxas cinéticas ou velocidades específicas de reação. Nos trabalhos que de fato realizam essa avaliação cinética dos efeitos de inibição causados pela presença de compostos nitrogenados, modelos de Langmuir-Hinshelwood, adaptados ou não, costumam ser utilizados a fim de investigar a competição pelos sítios ativos a partir da adsorção dos compostos. Nesse contexto, LAREDO *et al.* (2001) avaliaram a inibição provocada por indol, carbazol e uma mistura de compostos nitrogenados básicos e não básicos na HDS de DBT. Eles se basearam em

um modelo de Langmuir-Hinshelwood, proposto por VOPA e SATTERFIELD (1988), admitindo-se uma taxa de reação de HDS, representada pela Equação II.1. Nesse modelo, admite-se que a reação superficial é a etapa limitante e considera-se a existência de dois tipos de sítio, um em que ocorre a adsorção de DBT, o composto nitrogenado e H_2S e o outro para o hidrogênio, que se adsorveria de forma não dissociativa, desprezando a adsorção do restante dos produtos orgânicos.

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

Em sua adaptação do modelo proposto na Equação II.1, LAREDO *et al.* (2001) consideraram os produtos $K_{DBT}C_{DBT}$ e $K_{H_2S}C_{H_2S}$ insignificantes, próximos de zero, enquanto o produto $K_H C_H$ seria muito maior do que um, resultando nas Equações II.2 e II.3. A Equação II.2 considera o sistema sem inibição, enquanto a Equação II.3 se refere ao sistema contendo o composto nitrogenado.

$$r_{HDS} = k_{DBT}C_{DBT} \quad (II.2)$$

$$r_{HDS} = k'_{DBT}C_{DBT} \quad (II.3)$$

em que k_{DBT} é a velocidade específica de reação global sem inibição e k'_{DBT} é a velocidade específica de reação global com inibição.

A partir das constantes de reação global para os sistemas com inibição e sem inibição, LAREDO *et al.* (2001) calcularam um fator de inibição (ϕ), a fim de determinar o grau de inibição de cada experimento (Equação II.4). O fator de inibição pode assumir valores entre 0 e 1, sendo o valor mínimo correspondente à reação na ausência de compostos inibidores e o valor máximo para a reação completamente inibida.

$$\phi = \frac{k_{DBT} - k'_{DBT}}{k_{DBT}} \quad (II.4)$$

Além do fator de inibição, LAREDO *et al.* (2001) avaliaram os efeitos de inibição da quinolina na HDS de DBT através da constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado. Para isso, foi utilizado o modelo de Langmuir-Hinshelwood proposto na Equação II.1 com as mesmas hipóteses anteriores, adicionando somente um termo de adsorção do composto nitrogenado no denominador para representar a inibição. Em tal modelo, foi admitido que $K_N C_N$ é muito maior que os demais produtos dos componentes presentes. No termo de adsorção da quinolina, foi introduzido um expoente fracionário, sem significado físico aparente, para a concentração do composto nitrogenado, considerada constante ao longo da reação, o qual é ajustado aos dados experimentais. Nesse modelo, apresentado na Equação II.5, supõe-se que a inibição ocorre devido à adsorção competitiva nos sítios catalíticos entre as moléculas nitrogenadas e sulfuradas.

$$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}}}{1 + (K_N C_N)^n} \quad (\text{II.5})$$

Com isso, pode-se relacionar a velocidade específica da reação inibida com a Equação II.5, como apresentado nas Equações II.6 e II.7, possibilitando o cálculo da constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado através do ajuste de diferentes valores de n , determinando-se qual deles é o mais adequado. O parâmetro n é somente para ajuste da equação, já que é muito complicado descrever o fenômeno de adsorção através de uma taxa de Langmuir tão simples, não sendo sempre possível atribuir um significado físico a tal parâmetro.

$$k'_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} = \frac{k_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}}}{1 + (K_N C_N)^n} \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{k'_{\text{DBT}}}{k_{\text{DBT}}} = \frac{1}{1 + (K_N C_N)^n} \quad (\text{II.7})$$

Por fim, rearranjando a Equação II.7, obtém-se a Equação II.8, que é a usualmente empregada na determinação da constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado.

$$\frac{k_{DBT}}{k'_{DBT}} = 1 + (K_N C_N)^n \quad (II.8)$$

em que K_N é a constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado e C_N é a concentração inicial do composto nitrogenado.

De forma mais rigorosa, é de se esperar que a intensidade do efeito de inibição dos compostos nitrogenados decresça ao longo do leito catalítico em função de sua conversão. Além disso, é conhecido que a amônia formada na reação, embora também seja um inibidor das reações de HDS e HID, causa menor impacto na atividade catalítica que os nitrogenados orgânicos originais e seus intermediários reacionais.

II.4. UTILIZAÇÃO DE LEITOS EM SÉRIE

Visando atingir os baixíssimos teores de enxofre requisitados pela legislação, alguns autores propuseram a utilização de reatores contendo leitos em série, que consistem em um ou mais estágios de reação. De acordo com os estudos realizados, a aplicação da metodologia de leitos em série permite um equilíbrio ótimo entre atividade e seletividade, sendo possível utilizar catalisadores com propriedades diferentes em cada leito de acordo com a composição da carga inicial que se deseja processar (STANISLAUS *et al.*, 2010; CHOI *et al.*, 2003; BUCHANAN, 2000).

STANISLAUS *et al.* (2010) descrevem um processo contendo três zonas, mostrando algumas combinações possíveis entre catalisadores CoMo e NiMo, como apresentado na Figura II.15. Na primeira zona, a principal reação que ocorre é a dessulfurização direta, reduzindo o teor de enxofre da carga. Na segunda zona, ocorre a remoção quase completa de compostos nitrogenados, diminuindo o potencial de inibição da carga para a terceira zona. Por fim, na terceira zona, estando a carga livre de compostos nitrogenados inibidores, a reação de hidrogenação da hidrodessulfurização passa a acontecer com maior taxa, removendo compostos sulfurados aromáticos mais refratários ao processo de HDS. A combinação entre catalisadores que apresentou os melhores benefícios foi aquela em que havia um único leito de catalisador NiMo, inserido entre dois leitos de CoMo, pois foi capaz de reduzir os níveis de contaminantes utilizando uma quantidade menor de hidrogênio e menores temperaturas, conforme pode ser visto na Figura II.16. Dessa forma, a fim de se obter um produto dentro das especificações do

diesel de baixíssimo teor de enxofre, é necessário que se otimizem os catalisadores utilizados em cada leito, visando a diminuição de custos operacionais, aproveitando o potencial máximo e as características específicas de cada catalisador.



Figura II.15. Exemplo de um reator com três zonas (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Na patente US6017443, BUCHANAN (2000) revela um processo de hidrotratamento utilizando dois leitos com catalisadores diferentes. Em sua pesquisa, ele mostrou que leitos em série podem ter uma operação bastante versátil, devido aos diferentes tipos de catalisadores com propriedades diversas que podem ser utilizados, sendo capaz de processar cargas pesadas com contaminantes variados. No seu trabalho, o primeiro leito pelo qual a carga passa é responsável pela remoção de grande parte dos componentes sulfurados e nitrogenados, possibilitando que o segundo catalisador utilizado tenha uma menor resistência a contaminantes em prol de uma maior atividade.

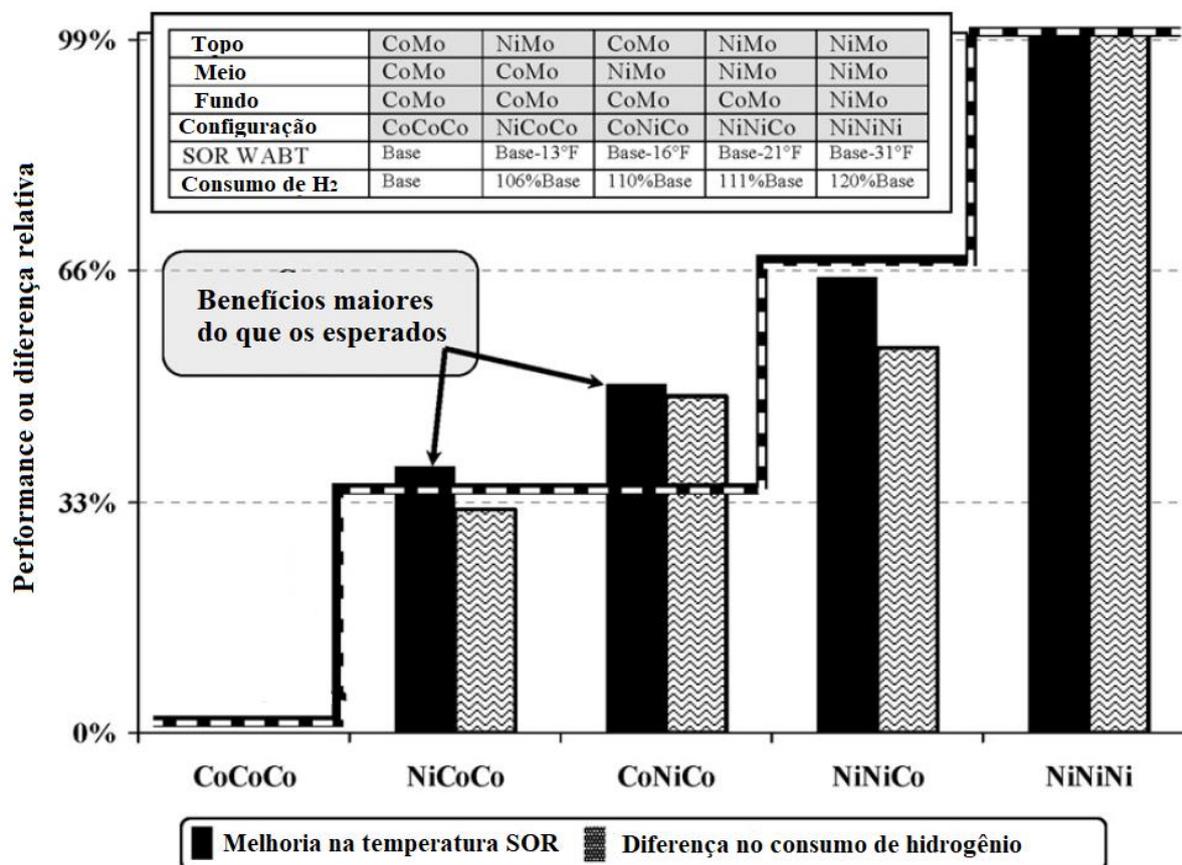


Figura II.16. Efeito inesperado em relação à localização dos catalisadores no reator (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Por sua vez, CHOI *et al.* (2003) utilizaram um sistema contendo dois leitos de catalisadores diferentes e com reposição de hidrogênio entre os leitos. Os autores verificaram que o catalisador utilizado no primeiro leito deve ser capaz de remover o máximo possível de compostos refratários de enxofre, assim como os compostos nitrogenados, a fim de diminuir a inibição causada por eles na HDS. No segundo leito, o catalisador deve promover a remoção completa dos compostos sulfurados refratários restantes, a fim de atingir os baixíssimos teores de enxofre determinados pela legislação. Além disso, os autores constataram que nem sempre os catalisadores mais ativos, como os NiMo suportados em alumina, são os mais adequados para determinadas posições no reator, pois devem ser considerados os efeitos de inibição a que tais catalisadores podem ser submetidos dependendo da carga e da conversão destes contaminantes ao longo do reator. Dessa forma, eles demonstraram a importância em se determinar e alcançar um compromisso entre atividade catalítica e resistência à inibição dos catalisadores utilizados

em cada leito, visando à produção de óleo diesel dentro das especificações com menor custo de processo.

Outro aspecto importante a considerar é que as reações de HDS ocorrem em paralelo às reações de HDN e de hidrogenação de aromáticos, estas últimas sendo responsáveis pelo aumento do consumo de hidrogênio, um insumo caro no processo. A estratégia de utilização de leitos em série pode ser adotada visando otimizar o desempenho em termos de qualidade de produto (menor teor de enxofre, por exemplo) com menor consumo de hidrogênio.

II.5. MODELAGEM CINÉTICA

II.5.1. PROCEDIMENTO NUMÉRICO

Os procedimentos numéricos utilizados visando a estimação de parâmetros são, necessariamente, métodos que minimizem funções objetivo previamente estabelecidas. Em problemas usualmente encontrados na área de engenharia, que são bastante complexos, raramente a otimização da função objetivo é realizada através de uma solução analítica, sendo necessária a aplicação de métodos numéricos para a determinação do ponto ótimo do sistema (SCHWAAB e PINTO, 2007a).

Os métodos numéricos podem ser classificados como determinísticos ou heurísticos. Os métodos determinísticos são aqueles em que a busca pelo mínimo da função é realizada através de uma estimativa inicial, tendo rápida convergência e alta precisão dos valores obtidos. Porém, devido às não linearidades geralmente presentes em sistemas de engenharia, a minimização da função objetivo pode se tornar muito complicada, visto que podem existir correlações fortes entre os parâmetros, parâmetros não significativos e estimativas iniciais não adequadas, o que dificulta o cálculo das derivadas empregadas na estimação (SCHWAAB, 2005).

Com o objetivo de superar tais dificuldades, os métodos heurísticos vêm sendo utilizados com cada vez mais frequência. A principal característica desses métodos é o grande número de avaliações da função objetivo na região de busca determinada, possuindo caráter aleatório, maximizando, desse modo, a probabilidade de se encontrar o ótimo global (SCHWAAB e PINTO, 2007a). Dentre esses métodos, alguns podem ser

destacados, como o método de Monte Carlo, o Algoritmo Genético, o Algoritmo de Recozimento Simulado e o Enxame de Partículas.

Considerando os métodos heurísticos mencionados, SCHWAAB (2005), em sua dissertação de mestrado, demonstrou que o método de Enxame de Partículas foi mais eficiente do que os demais para a estimação de parâmetros cinéticos. Além de possibilitar a otimização dos valores, sem necessidade de estimativas iniciais e do cálculo das derivadas, o método permitiu ainda a análise estatística rigorosa dos parâmetros estimados.

O método do Enxame de Partículas consiste na minimização da função objetivo através da troca de informações entre partículas que se movem no espaço de busca, com velocidades que dependem dos valores encontrados para as estimações realizadas dentro da região de busca. Ele não necessita de uma estimativa dos valores iniciais para os parâmetros, apenas da delimitação da região de busca. O movimento de cada partícula em cada interação depende de sua inércia, do melhor ponto que a própria partícula encontrou até o momento e o melhor ponto que o conjunto de partículas encontrou (SCHWAAB *et al.*, 2008b; SCHWAAB e PINTO, 2007a; SCHWAAB, 2005).

II.5.2. MODELOS E TAXAS DE REAÇÃO PARA A HDS

A cinética de reação representa um componente crucial no desenvolvimento de projetos e simulação de reatores, sendo necessário que sejam realizados estudos a fim de determinar o comportamento cinético do sistema. Contudo, para as reações de hidrotratamento, o desenvolvimento de modelos cinéticos é bastante complicado, devido à enorme quantidade de compostos diferentes que podem ser encontrados nas correntes de petróleo e em seus produtos finais, além da ocorrência de inibição entre os diversos compostos presentes nas cargas reacionais (MELLO *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2013).

A modelagem cinética de reações de HDS tem sido bastante estudada nos últimos anos, tendo diversos modelos cinéticos reportados na literatura, divididos em três abordagens. A primeira delas é o estudo cinético sofisticado, utilizando cargas reais de petróleo, o que pode representar uma grande dificuldade, devido à presença de componentes em excesso nas cargas reais. A segunda é a utilização da cinética aparente de cargas reais de petróleo ou moléculas modelo, assumindo modelos cinéticos mais

simples, como os de lei de potências e pseudoprimeira ordem. A última categoria envolve mecanismos de reação, utilizando moléculas modelo e cinética de Langmuir-Hinshelwood, avaliando os parâmetros cinéticos de reação e adsorção (CHEN *et al.*, 2004; DA COSTA *et al.*, 2002).

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood são bastante utilizados em estudos cinéticos que levam em consideração o efeito de inibição de compostos nitrogenados, aromáticos e do próprio H₂S produzido na reação de HDS. Utilizando tal abordagem, é possível descrever uma variedade de modelos, considerando os diferentes tipos de adsorção dos compostos nos sítios (dissociativa ou não dissociativa) e a presença ou não de mais de um tipo de sítio ativo, sendo, geralmente, um deles voltado para a rota de hidrogenação e o outro para a hidrogenólise (MELLO, 2014; JIMÉNEZ *et al.*, 2007). Os modelos de Langmuir-Hinshelwood podem ser divididos em duas categorias, uma delas sendo a avaliação da cinética de HDS de forma global, considerando a conversão do composto sulfurado em produtos de forma geral, e a outra avaliando a cinética das reações de HID e DDS individualmente. Nas Tabelas II. 5 e II.6 estão apresentados alguns exemplos de modelos de Langmuir-Hinshelwood já descritos na literatura anteriormente.

No modelo proposto por VAN HASSELT *et al.* (1999), leva-se em consideração a dessulfurização de uma carga real de forma global, contendo diversos compostos sulfurados, que passam por reações de hidrogenação e saturação de ligações duplas. Desse modo, de acordo com os autores, a adição de diversas reações de primeira-ordem, associadas à conversão de diferentes compostos sulfurados, leva à uma ordem de reação aparente entre 1 e 2 em relação à concentração inicial dos reagentes sulfurados. Além disso, os autores também consideraram que o hidrogênio se adsorve de forma não dissociativa e que existem efeitos de inibição provenientes da formação de H₂S no meio reacional ao longo da reação.

TSAMATSOULIS e PAPAYANNAKOS (1998) propuseram dois modelos cinéticos globais para a reação de HDS de cargas contendo mais de um reagente sulfurado, considerando a ordem de reação do reagente sulfurado variável e também avaliando os efeitos de inibição causados pela presença de H₂S, além daqueles causados pela adsorção do próprio hidrogênio em um dos modelos. Em ambos os modelos estudados, a pressão de hidrogênio foi considerada como uma variável que influenciava no comportamento da taxa de reação, estimando a sua ordem de reação em um dos modelos e, no outro, adotando-se a ordem igual a 1 para o hidrogênio.

Por sua vez, VILLETH (2014) propôs três diferentes modelos de Langmuir-Hinshelwood para as reações de HDS de DBT, avaliando a cinética de forma global. Em seu primeiro modelo apresentado na Tabela II.5, considerou-se que a etapa limitante era a reação química, sendo que a adsorção do hidrogênio e do DBT aconteciam no mesmo tipo de sítio, com a adsorção dissociativa do hidrogênio. No segundo modelo, considerou-se também a reação química como etapa limitante, com a adsorção de DBT e hidrogênio ocorrendo em dois tipos de sítios diferentes, supondo que o hidrogênio se adsorve de forma dissociativa. Por fim, em seu último modelo, foi considerada a reação química como etapa limitante, com a adsorção de DBT e hidrogênio em sítios diferentes e o hidrogênio se adsorvendo de forma não dissociativa.

Tabela II.5. Modelos de Langmuir-Hinshelwood globais utilizados na literatura.

Referência	Modelo
VAN HASSELT <i>et al.</i> (1999)	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{HDS}} C_{\text{S}}^2 C_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}}$
TSAMATSOULIS e PAPAYANNAKOS (1998)	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{HDS}} P_{\text{H}_2}^{n1} C_{\text{DBT}}^{n2}}{1 + K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}}}$
	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{HDS}} P_{\text{H}_2} C_{\text{DBT}}^{n2}}{1 + K_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{H}_2\text{S}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$
	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}})^3}$
VILLETH (2014)	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}})(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}})^2}$
	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$

Considerando agora os modelos de Langmuir-Hinshelwood que avaliaram as cinéticas das reações individuais na Tabela II.6, GIRGIS e GATES (1991) propuseram um modelo em que a reação superficial era a etapa limitante para ambas as rotas

reacionais DDS e HID. Na rota DDS, supõem-se que a adsorção de DBT e hidrogênio ocorre em dois sítios diferentes, existindo também a inibição causada pela adsorção do H₂S nos sítios catalíticos. Apesar de ser levada em consideração a adsorção de hidrogênio no denominador da taxa de hidrogenólise, os seus parâmetros não puderam ser estimados, o que é um indício de que a adsorção de hidrogênio em tal taxa não é tão significativa. Desse modo, ainda não foi possível determinar nesse trabalho se as moléculas orgânicas e o hidrogênio realmente se adsorvem em sítios diferentes ou se competem pelo mesmo sítio. Em relação à taxa proposta para a via de hidrogenação, foram utilizadas as hipóteses de que somente a adsorção do DBT seria relevante, sem considerar os efeitos de inibição causados pela presença de H₂S, visto que tal gás não se adsorve nos sítios de hidrogenação.

No trabalho de FROMENT *et al.* (1994), os autores consideraram que a reação superficial era a etapa limitante e assumiram a existência de dois sítios diferentes, um de hidrogenólise e um de hidrogenação. Na via DDS, é considerada a adsorção de DBT, hidrogênio e H₂S nos sítios de hidrogenólise, sendo que a adsorção de hidrogênio é não dissociativa. Na rota HID, assume-se que ocorre a adsorção de DBT no sítio de hidrogenação, considerando-se a adsorção de hidrogênio e H₂S desprezíveis.

Por fim, BRODERICK e GATES (1981) sugeriram um modelo em que a reação superficial era a etapa limitante, assumindo a existência de dois sítios diferentes para a adsorção de hidrogênio e das moléculas sulfuradas. Na rota DDS, considerou-se a adsorção de DBT e H₂S em um tipo de sítio, enquanto o hidrogênio se adsorve de forma não dissociativa em outro tipo de sítio. O mesmo ocorre para a via HID, com a adsorção de DBT em um sítio e do hidrogênio, de forma não dissociativa, em outro sítio, desconsiderando a adsorção de H₂S, visto que tal gás não se adsorve nos sítios de hidrogenação.

Tabela II.6. Modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliando as reações individuais utilizados na literatura.

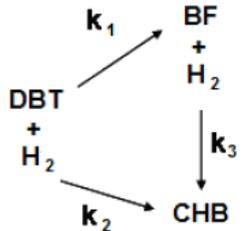
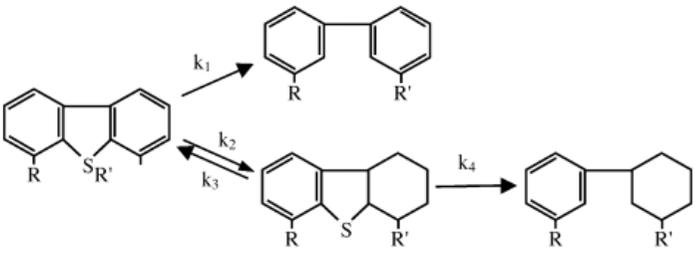
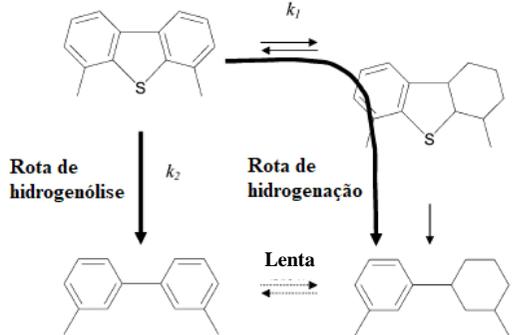
Referência	Hidrogenólise	Hidrogenação
GIRGIS e GATES (1991)	$r_{\text{DDS}} = \frac{kK_{\text{DBT}}K_{\text{H}_2}C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}}C_{\text{H}_2\text{S}})^2(1 + K_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2})}$	$r_{\text{HID}} = \frac{k'K'_{\text{DBT}}K'_{\text{H}_2}C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{1 + K'_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}}}$
FROMENT <i>et al.</i> (1994)	$r_{\text{DDS}} = \frac{kK_{\text{DBT}}K_{\text{H}_2}C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{\left(1 + K_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{S}}\left(\frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}_2}}\right)\right)^3}$	$r_{\text{HID}} = \frac{k'C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{(1 + K'_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}})^3}$
BRODERICK e GATES (1981)	$r_{\text{DDS}} = \frac{kC_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}}C_{\text{H}_2\text{S}})^2(1 + K_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2})}$	$r_{\text{HID}} = \frac{k'C_{\text{DBT}}C_{\text{H}_2}}{(1 + K'_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}})(1 + K'_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2})}$

Geralmente, para os modelos de Langmuir-Hinshelwood, é necessário que diversos parâmetros sejam estimados, como as constantes de adsorção de cada composto, como pode ser observado nas Tabelas II.5 e II.6, o que pode ser complicado de se realizar de forma adequada. Desse modo, modelos de lei de potência costumam ser os mais utilizados para as cinéticas de remoção de enxofre, apesar do agrupamento dos parâmetros, devido a sua simplicidade e capacidade de descrever de forma adequada grande parte dos comportamentos observados nas reações de hidrotreatamento (MELLO *et al.*, 2018; POLCK, 2010; CHEN *et al.*, 2004). Os modelos de lei de potências ainda podem ser divididos em duas categorias, sendo uma delas a avaliação da HDS do composto sulfurado de forma global, enquanto a outra vertente visa avaliar a cinética das reações individuais, determinando as velocidades específicas de cada reação envolvida no esquema reacional do composto sulfurado. Nas Tabelas II. 7 e II.8 estão apresentados alguns exemplos de modelos de lei de potências já utilizados na literatura. Ressalta-se que os modelos de lei de potências sugeridos são empíricos, não sendo baseados em mecanismos de reação, tendo validade somente para a faixa de condições operacionais em que os parâmetros foram estimados.

Tabela II.7. Modelos de lei de potências globais utilizados na literatura.

Referência	Modelo
MELLO <i>et al.</i> (2017); BRAGGIO (2015); VILLETH (2014); BASTOS (2011); POLCK (2010); WANG e PRINS (2009); KIM <i>et al.</i> (2005)	$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} C_{\text{DBT}}^{n1} C_{\text{H}_2}^{n2}$ $r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^n$
CHEN <i>et al.</i> (2004)	$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} C_{\text{DBT}}^{1,12} C_{\text{H}_2}^{0,85}$
COTTA <i>et al.</i> (2000)	$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} C_{\text{DBT}}^{1,2} P_{\text{H}_2}^{1,5}$

Tabela II.8. Modelos de lei de potências avaliando as reações individuais utilizados na literatura.

Referência	Esquema reacional	Modelo
MELLO <i>et al.</i> (2017); BRAGGIO (2015); VILLETH (2014); BASTOS (2011); POLCK (2010)		$-r_{\text{DBT}} = k_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_1} + k_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_2}$ $r_{\text{BF}} = k_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_1} - k_3 C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}^{n_3}$ $r_{\text{CHB}} = k_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_2} + k_3 C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}^{n_3}$
CHEN <i>et al.</i> (2004)		$r_{\text{DBT} \rightarrow \text{BF}} = k_1 C_{\text{DBT}}$ $r_{\text{DBT} \rightarrow \text{THDBT}} = k_2 C_{\text{DBT}} - k_3 C_{\text{THDBT}}$ $r_{\text{THDBT} \rightarrow \text{CHB}} = k_2 C_{\text{DBT}} - k_3 C_{\text{THDBT}} - k_4 C_{\text{THDBT}}$
KIM <i>et al.</i> (2005)		$r_1 = k_1 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{\text{H}_2}$ $r_2 = k_2 C_{4,6\text{-DMDBT}}$

II.6. COMENTÁRIOS FINAIS

Como relatado ao longo da revisão bibliográfica, existem diversos trabalhos na literatura relacionados à síntese e avaliação de catalisadores contendo agentes quelantes, particularmente o ácido cítrico, em reações de HDS. Contudo, em tais trabalhos, o foco principal estava relacionado aos efeitos da adição de ácido cítrico de acordo com diferentes métodos de preparo, havendo alguns que também investigaram a influência dos teores de ácido cítrico nas reações de HDS de compostos sulfurados. Apesar disso, na literatura, não foi possível verificar a existência de estudos que avaliassem os efeitos dos teores de ácido cítrico adicionados a catalisadores NiMo sintetizados por pós-tratamento.

Além disso, embora existam trabalhos que tenham utilizado catalisadores NiMo contendo fósforo e ácido cítrico sintetizados por pós-tratamento, em nenhum desses estudos foram avaliadas variações dos teores de fósforo e ácido cítrico a fim de otimizar a atividade de tais catalisadores para reações de HDS. Em relação às reações simultâneas de HDS e HDN, ressalta-se que, nos trabalhos mencionados anteriormente, somente foram avaliadas as reações individuais para os catalisadores contendo fósforo e ácido cítrico, não sendo possível verificar a existência de estudos relacionados à incorporação conjunta de fósforo e ácido cítrico em reações de HDS inibidas por compostos nitrogenados. Desse modo, a avaliação de tais catalisadores em reações de competição se torna primordial, tendo em vista que as cargas de petróleo apresentam diversos compostos nitrogenados e sulfurados que podem influenciar as taxas de remoção de tais contaminantes nos processos industriais.

Na literatura, muitos estudos também foram realizados em reatores batelada, em condições distantes daquelas empregadas na indústria. Ademais, quando se considera a modelagem cinética de reações de HDS, a maior parte dos autores avalia modelos simples de lei de potências global em relação ao reagente sulfurado, utilizando faixas bastante restritas de condições reacionais e sem apresentar a avaliação estatística dos parâmetros obtidos. Dessa forma, são necessários estudos mais aprofundados, que sejam mais próximos das condições reacionais utilizadas na indústria, empregando reatores contínuos e faixas de temperatura e pressão mais amplas. Outro fator importante a ser verificado é o estudo da cinética das reações de HDS de forma que maiores variações nas faixas das condições experimentais sejam avaliadas, incorporando os erros experimentais aos

modelos e apresentando também a avaliação estatística dos parâmetros obtidos, de forma que os modelos cinéticos sugeridos representem melhor o fenômeno físico.

Por fim, considerando a vertente relacionada à utilização de leitos em série, verifica-se que, na literatura, não são encontrados muitos trabalhos que avaliem os efeitos das condições operacionais sobre a distribuição de produtos e em reações simultâneas de HDS e HDN. Além disso, não foram encontradas anterioridades que avaliassem os efeitos da ordem dos leitos conjuntamente com as variações nas condições de processo sobre a distribuição de produtos e atividade catalítica como um todo. Assim, verifica-se que a avaliação dos efeitos das ordens dos leitos e da variação nas condições operacionais em reações simultâneas de HDS e HDN se torna bastante importante, a fim de otimizar o desempenho em termos de qualidade de produto (menores teores de contaminantes), com menor consumo de hidrogênio e menos desgaste dos catalisadores empregados.

III. CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO E OBJETIVOS

III.1. CONTRIBUIÇÕES

Tendo em vista as lacunas de conhecimento existentes na literatura, conforme apresentado no capítulo anterior, as contribuições do presente trabalho estão apresentadas a seguir:

- Realização de estudos relacionados à avaliação da razão molar AC/Ni para catalisadores NiMo sintetizados por pós-tratamento em reações simultâneas de HDS e HDN.
- Avaliação da incorporação e do teor de fósforo em catalisadores NiMo contendo ácido cítrico sintetizados por pós-tratamento em reações simultâneas de HDS e HDN.
- Utilização de condições reacionais mais abrangentes, mais próximas de condições industriais.
- Realização da modelagem cinética considerando a avaliação estatística dos parâmetros obtidos.
- Avaliação da utilização de leitos em série considerando as reações de competição entre HDS e HDN.

III.2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a reação de HDS, na presença e na ausência de compostos nitrogenados, visando maximizar a remoção de enxofre a partir de duas vertentes. A primeira compreende a avaliação de catalisadores NiMo, mais ativos para a rota HID, porém mais suscetíveis ao envenenamento por compostos nitrogenados, de modo a dar continuidade a uma série de estudos desenvolvidos no grupo. A segunda abordagem abrange a avaliação do comportamento de tais catalisadores NiMo em leitos em série NiMo + CoMo a fim de maximizar a conversão de HDS em presença de compostos nitrogenados e a utilização de leitos em série.

III.2.1. AVALIAÇÃO DE CATALISADORES NiMo

O desenvolvimento dos catalisadores NiMo tem por objetivo avaliar a atividade dos catalisadores NiMo através das seguintes etapas:

- Avaliação dos efeitos de diferentes razões molares AC/Ni na atividade catalítica de catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizados por pós-tratamento em reações de HDS, na presença e ausência de compostos nitrogenados.
- Avaliação dos efeitos da adição de diferentes teores de fósforo ao catalisador contendo ácido cítrico de maior atividade catalítica sintetizado no presente trabalho em reações de HDS, na presença e ausência de compostos nitrogenados.
- Realização da modelagem cinética da HDS de DBT utilizando modelos de lei de potências, considerando a avaliação estatística dos modelos e parâmetros.

III.2.2. AVALIAÇÃO UTILIZANDO LEITOS EM SÉRIE

Tal etapa do trabalho tem por objetivo investigar a utilização de leitos em série através das seguintes etapas:

- Avaliação dos efeitos da ordem dos catalisadores em leitos em série, utilizando o catalisador NiMo de melhor desempenho estudado no presente trabalho e um catalisador CoMo sem a adição de promotores e quelantes.
- Investigação dos efeitos das variáveis de processo (temperatura, pressão e velocidade espacial) sobre a capacidade de remoção de enxofre e nitrogênio do sistema em ambas as ordens dos catalisadores utilizadas.
- Avaliação dos efeitos da ordem dos catalisadores nos leitos em série em reações simultâneas de HDS de DBT e HDN de quinolina.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. REAGENTES

Os reagentes utilizados nos testes catalíticos e preparo dos catalisadores estão apresentados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Reagentes utilizados.

Material	Fornecedor	Aplicação
Nitrogênio U.P	Air Products	Secagem
Dissulfeto de carbono (CS ₂) P.A.	Vetec	Sulfetação
n-hexano 97 %	Vetec	
Dibenzotiofeno 98 %	Sigma-Aldrich	
Quinolina (Q) 96 %	Acros Organics	Testes
Hidrogênio U.P	Air Products	catalíticos
Mistura de n-parafinas (C13 - C18)	Petrobras	
Alumina Pural SB	Sasol	
Heptamolibdato de amônio P.A. (99 %)	Merck	
Nitrato de níquel 99 %	Acros	
Nitrato de cobalto 98 %	Isofar	
Ácido cítrico 99,5 %	Vetec	Síntese dos catalisadores
Ácido fosfórico PA (orto), concentração de 85 % m/m em solução aquosa	Isofar	
Hidróxido de amônio, concentração de 28-30 % m/m em solução aquosa	Vetec	
Ácido nítrico 65 %	Merck	

IV.2. PREPARO DOS CATALISADORES

IV.2.1. CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO

Os catalisadores foram sintetizados através da técnica de impregnação ao ponto úmido, utilizando alumina Pural SB calcinada como suporte. A composição dos catalisadores foi de 15 % m/m de MoO₃ e razão atômica Ni/(Ni+Mo) igual a 0,3, como

proposto por MORGADO JR. *et al.* (2009), variando-se a razão AC/Ni entre 0 e 3 (WU *et al.*, 2014; VALENCIA e KLIMOVA, 2013).

Os precursores utilizados foram heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O), nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O) e ácido cítrico como agente quelante. O volume de poros da alumina foi determinado a fim de definir o volume máximo de solução de impregnação durante o procedimento de solubilização dos sais. Antes da impregnação, a alumina foi moída e peneirada, adequando-se a granulometria para +60-100 *mesh* Tyler (0,250-0,149 mm), e seca em seguida a 120 °C por 2 h.

Foram preparados cinco catalisadores, quatro com ácido cítrico e um sem, para fins de comparação, empregando-se razões molares AC/Ni iguais a 0, 0,5, 1, 2 e 3. O método de síntese utilizado foi o de pós-tratamento, descrito em KUBOTA *et al.* (2010), BRAGGIO (2015) e BRAGGIO *et al.* (2019).

Primeiramente o heptamolibdato de amônio foi completamente solubilizado em água deionizada através do uso de vigorosa agitação. Em seguida, foi adicionado o nitrato de níquel a essa solução, com agitação até sua total solubilização, ajustando-se o pH da solução para 3 através da adição de ácido nítrico. Depois, essa solução foi adicionada lentamente à alumina, com constante homogeneização, de modo a evitar grânulos. Após a impregnação, os catalisadores permaneceram em repouso por 1 h, sendo realizada a secagem em estufa a 120 °C por 12 h após esse período. Após a secagem, os catalisadores foram calcinados a 450 °C por 1 h, adotando a mesma metodologia de trabalhos anteriores do grupo (BRAGGIO, 2015; MELLO, 2014; VILLETH, 2014). Foi necessário realizar duas etapas de impregnação devido à dificuldade na solubilização do molibdênio e à instabilidade da solução, que precipitava se fosse utilizada a massa total de sais de uma única vez. Depois da calcinação, para os catalisadores contendo o quelante, adicionou-se o ácido cítrico à água deionizada, sem ajuste de pH, resultando em uma solução de pH 1. Tais soluções foram impregnadas aos catalisadores calcinados, permanecendo em repouso por 1 h após a impregnação e passando por uma etapa de secagem a 120 °C por 12 h em seguida. Não houve etapa de calcinação final após a adição de ácido cítrico aos catalisadores devido à possível degradação do agente quelante a altas temperaturas. A nomenclatura adotada foi NiMoxAC, em que x é a razão molar AC/Ni. A Figura IV.1 resume o preparo dos catalisadores NiMo sem fósforo descrito acima.

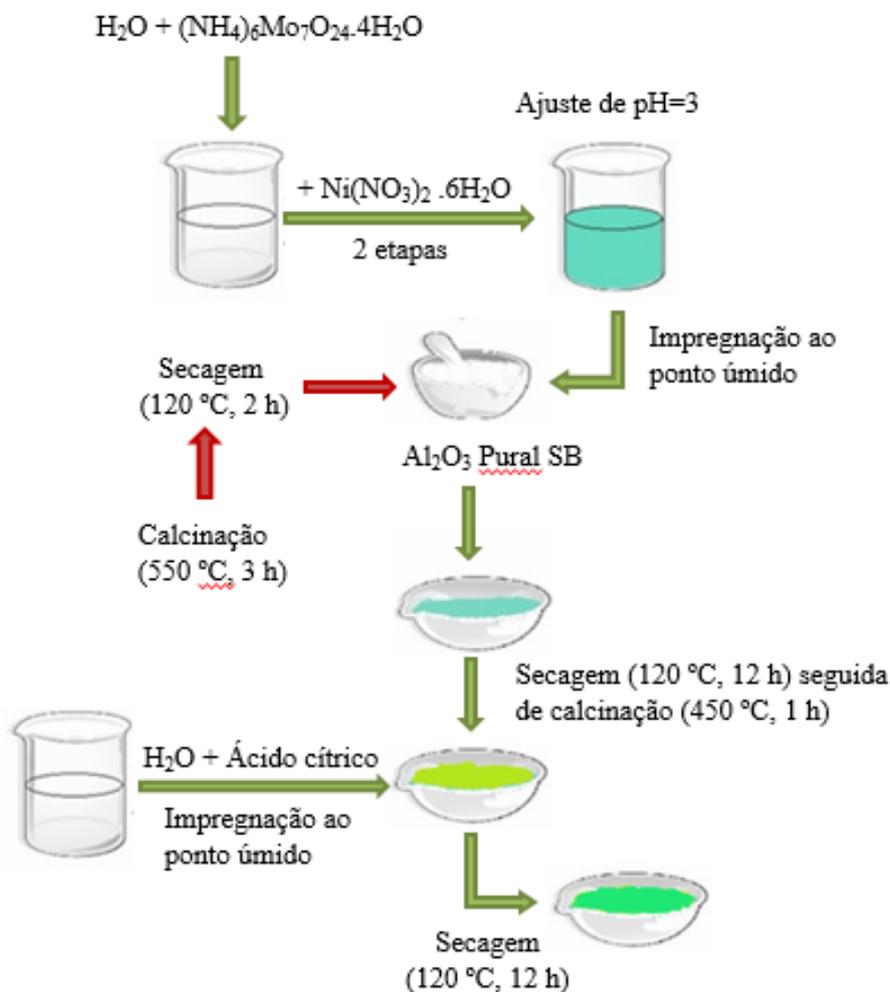


Figura IV.1. Preparo dos catalisadores NiMo contendo ácido cítrico sem fósforo.

IV.2.2. CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO

Os catalisadores foram sintetizados através da técnica de impregnação ao ponto úmido, utilizando alumina Pural SB calcinada como suporte. A composição dos catalisadores foi de 15 % m/m de MoO_3 e razão atômica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ igual a 0,3, como proposto por MORGADO JR. *et al.* (2009), utilizando-se a razão molar AC/Ni que levou ao catalisador de maior atividade anteriormente e variando-se o teor de fósforo entre 0 e 2 % em massa.

Como precursores foram utilizados heptamolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ácido fosfórico (H_3PO_4) , nitrato de níquel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e ácido cítrico como agente quelante. O volume de poros da alumina foi determinado a fim de definir o volume máximo de solução de impregnação durante o procedimento de

solubilização dos sais. Antes da impregnação, a alumina foi moída e peneirada, adequando-se a granulometria para +60-100 *mesh* Tyler (0,250-0,149 mm), e seca em seguida a 120 °C por 2 h.

Foram preparados três catalisadores contendo fósforo, com os teores de 0,5, 1 e 2% m/m P, mantendo-se a razão molar AC/Ni constante. O fósforo foi incorporado através da metodologia de coimpregnação, enquanto o ácido cítrico seguiu a metodologia de pós-tratamento utilizada anteriormente.

Primeiramente adicionou-se o ácido fosfórico à água deionizada, solubilizando-se, em seguida, o heptamolibdato de amônio com vigorosa agitação, a fim de solubilizar totalmente o sal. Em sequência, foi adicionado o nitrato de níquel, com agitação até sua completa solubilização. Depois, essa solução foi adicionada lentamente à alumina, com constante homogeneização, de modo a evitar grânulos. Após a impregnação, os catalisadores permaneceram em repouso por 1 h, sendo realizada a secagem em estufa a 120 °C por 12 h após esse período. Após a secagem, os catalisadores foram calcinados em mufla a 450 °C por 1 h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, adotando a mesma metodologia de trabalhos anteriores do grupo (BRAGGIO, 2015; MELLO, 2014; VILLETH, 2014). Foi realizada somente uma etapa de impregnação dos precursores metálicos, devido à estabilização da solução de impregnação na presença de fósforo. Após a calcinação, adicionou-se o ácido cítrico à água deionizada, sem ajuste de pH, resultando em uma solução de pH 1, impregnando-se tal solução aos catalisadores calcinados contendo fósforo. Os catalisadores permaneceram em repouso por 1 h após a impregnação, em seguida foi realizada a secagem a 120 °C por 12 h. Não houve etapa de calcinação final após a adição de ácido cítrico aos catalisadores devido à possível degradação do agente quelante a altas temperaturas. A nomenclatura adotada foi NiMoyPxAC, em que y é o teor de fósforo (% m/m P) e x é a razão molar AC/Ni. A Figura IV. 2 resume o preparo dos catalisadores NiMo contendo fósforo descrito acima.

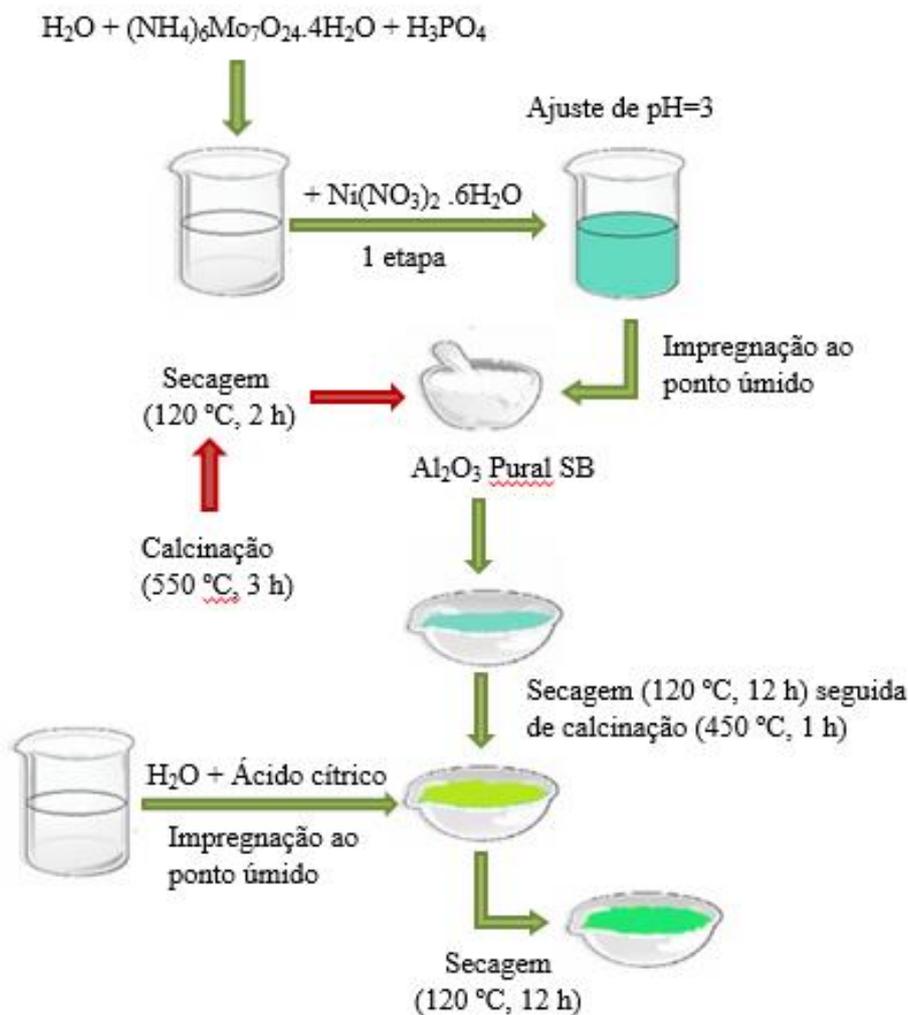


Figura IV.2. Preparo dos catalisadores NiMo contendo ácido cítrico e fósforo.

IV.2.3. CATALISADOR CoMo

O catalisador foi sintetizado através da técnica de impregnação ao ponto úmido, utilizando alumina Pural SB calcinada como suporte. A composição do catalisador foi de 15 % m/m de MoO_3 e razão atômica $Co/(Co+Mo)$ igual a 0,3, como proposto por MORGADO JR. *et al.* (2009).

Os precursores utilizados foram heptamolibdato de amônio $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$, nitrato de cobalto $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$. O volume de poros da alumina foi determinado a fim de definir o volume máximo de solução de impregnação durante o procedimento de solubilização dos sais. Antes da impregnação, a alumina foi moída e peneirada, adequando-se a granulometria para +60-100 *mesh* Tyler (0,250-0,149 mm), e seca em seguida a 120 °C por 2 h.

Primeiramente o heptamolibdato de amônio foi completamente solubilizado em água deionizada através do uso de vigorosa agitação. Em seguida, foi adicionado o nitrato de cobalto a essa solução, com agitação até sua completa solubilização, ajustando-se o pH da solução para 3 através da adição de ácido nítrico. Depois, essa solução foi adicionada lentamente à alumina, com constante homogeneização, de modo a evitar grânulos. Foi necessário realizar duas etapas de impregnação devido à dificuldade na solubilização do molibdênio e à instabilidade da solução, que precipitava se fosse utilizada a massa total de sais de uma única vez. Após a impregnação, o catalisador permaneceu em repouso por 1 h, e em seguida foi realizada a secagem em estufa a 120 °C por 12 h. Após a secagem, o catalisador foi calcinado a 450 °C por 1 h, adotando a mesma metodologia de trabalhos anteriores do grupo (BRAGGIO, 2015; MELLO, 2014; VILLETH, 2014). A nomenclatura adotada foi CoMo. Na Figura IV.3 está resumido o processo de síntese do catalisador CoMo, conforme descrito acima.

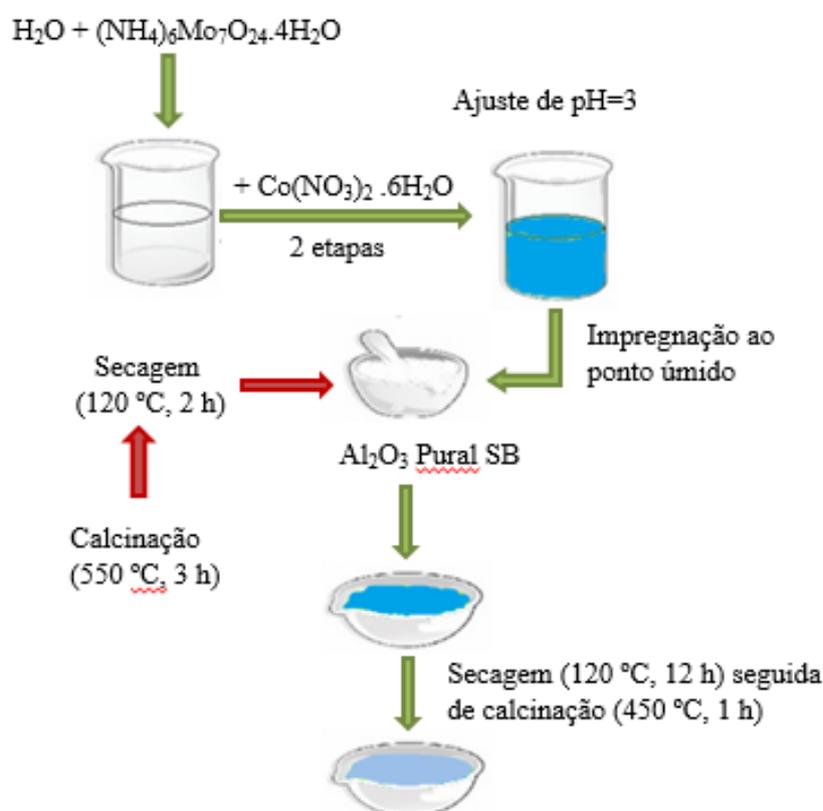


Figura IV.3. Preparo do catalisador CoMo.

IV.3. CARACTERIZAÇÃO

Os catalisadores foram caracterizados quanto as suas propriedades químicas, estruturais, texturais, térmicas e redutoras. Devido à dificuldade de caracterização de catalisadores na fase sulfetada, algumas técnicas de caracterização foram realizadas para amostras dos catalisadores calcinados, sendo a calcinação feita a 450 °C por 1 h.

IV.3.1. ANÁLISE QUÍMICA

ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA

A espectroscopia de emissão óptica por plasma foi realizada a fim de avaliar quantitativamente a composição química dos catalisadores calcinados. Tal método consiste na absorção da radiação ultravioleta por parte dos elétrons do elemento químico, que passam por um salto quântico ao serem excitados, liberando a energia recebida inicialmente ao retornarem ao seu estado inicial. Essa energia liberada possui comprimento de onda específico, sendo possível relacioná-la a cada elemento químico de forma qualitativa, e sua intensidade pode ser associada à quantidade de determinado elemento químico presente na amostra.

Utilizaram-se 200 mg de amostra, que foi fundida a 1000 °C com 0,4 e 0,6 g de fundente meta e tetraborato de lítio, respectivamente. A massa resultante, após resfriada, foi dissolvida com ácido nítrico e avolumada com água até 50 mL. Os elementos de interesse foram quantificados em solução por espectrometria de emissão óptica por plasma em equipamento ICPOES marca Perkin Elmer, modelo Optima 7300.

IV.3.2. ANÁLISE TEXTURAL

ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO DOS CATALISADORES CALCINADOS

A adsorção de nitrogênio é utilizada para avaliar as propriedades texturais dos catalisadores, determinando sua área específica e distribuição de volume e tamanho de poros. A análise foi feita para os catalisadores calcinados. As medidas de adsorção física de N₂ foram realizadas a -196 °C em um equipamento TriStar 3000 da Micromeritics, sendo feito um pré-tratamento das amostras pesadas anteriormente (0,3 g) sob vácuo a 300 °C por 18 h. A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett

e Teller), o volume de microporos pelo método *t-plot* e a área e volume de mesoporos pelo método BJH, através da isoterma de dessorção (BARRETT *et al.*, 1951).

IV.3.3. ANÁLISE TÉRMICA

TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria foi utilizada para quantificar a variação de massa das amostras em função do aumento de temperatura. Essa análise tem por objetivo avaliar a estabilidade térmica da amostra, sendo, também, empregada para o cálculo da LOI (*loss of ignition*) do catalisador, a fim de garantir que os dados cinéticos fossem comparados em bases mássicas semelhantes.

As análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras sem calcinação, sendo utilizado o Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer, modelo Pyris 1 TGA. A metodologia empregada para a análise termogravimétrica foi baseada em um procedimento para a determinação da LOI de catalisadores com agentes quelantes utilizado por alguns fabricantes de catalisadores, como a Albemarle. Cerca de 10 mg de amostra foram aquecidos, com vazão de ar sintético (30 mL min^{-1}), até $450 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $35 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e permanecendo nessa condição por 1 h. Em seguida, a amostra foi novamente aquecida, atingindo $550 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, e permanecendo nessa temperatura por 1 h.

IV.3.4. ANÁLISE ESTRUTURAL

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X se baseia na difração da radiação eletromagnética decorrente do espalhamento elástico de elétrons, que é uma consequência da incidência do feixe de raios X. Dessa forma, de acordo com o ângulo de incidência do feixe, são observados máximos de intensidade associados à rede cristalina. Assim, a difração de raios X permite identificar a estrutura cristalina e a composição dos materiais cristalinos.

As análises de difração de raios X foram feitas em um difratômetro Rigaku Miniflex II usando radiação $K\alpha$ do cobre, filtrada usando um monocromador (voltagem: 30 kV; corrente: 15 mA), com velocidade de $0,05 \text{ }^\circ \text{ s}^{-1}$ e uma varredura de um ângulo (2θ) em uma faixa de $2\text{-}80 \text{ }^\circ$.

IV.3.5. SULFETAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

A sulfetação à temperatura programada foi realizada para identificar as zonas de consumo de H_2S e a evolução da sulfetação. Para isso, utilizou-se o equipamento Autochem 2920 da Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas PFEIFFER, modelo OMNISTARTM422.

Primeiramente as amostras foram pesadas e submetidas a um tratamento térmico *in situ*, que consistiu no aquecimento até 140 °C com ar sintético (60 mL min⁻¹), a uma taxa de 15 °C min⁻¹, permanecendo nessa condição por 20 min. Em seguida, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. Ao atingir a temperatura ambiente, a purga com argônio (30 mL min⁻¹) foi iniciada, continuando por 10 min, passando, então, para a etapa de estabilização da linha base com uma mistura 5 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 mL min⁻¹), durante 30 min. Em seguida, realizou-se a sulfetação, aquecendo o sistema até 400 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, permanecendo nessa condição por 1 h. Por fim, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. Para determinar o consumo de H_2S e evolução da sulfetação, foram acompanhados os fragmentos 2 (H_2) e 34 (H_2S) no espectrômetro de massas. A calibração do sinal do espectrômetro de massas foi realizada após cada análise, utilizando concentrações conhecidas de H_2S .

IV.3.6. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES REDUTORAS

REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES CALCINADOS (TPR)

A redução à temperatura programada foi realizada no equipamento Autochem 2920 da Micromeritics com os catalisadores calcinados. As amostras foram pesadas anteriormente e introduzidas em um reator de quartzo. Inicialmente, foi realizado um pré-tratamento das amostras, que consistiu na secagem *in situ* a 300 °C a 10 °C min⁻¹ de taxa durante 1 h com 30 mL min⁻¹ de ar sintético. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 35 °C, mudando para gás argônio (50 mL min⁻¹) ao se atingir a temperatura, permanecendo nessa condição por 30 min, visando a eliminação completa de ar sintético do reator. Depois, foi iniciada a passagem da mistura redutora pela amostra, permanecendo 15 min com 50 mL min⁻¹ de 10 % H_2/Ar para estabilizar a linha base. O sistema foi aquecido até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, permanecendo

nessa temperatura por 1 h.

REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES SULFETADOS (TPR-S)

A redução à temperatura programada foi realizada no equipamento Autochem 2920 da Micromeritics, utilizando-se uma peneira molecular no *trap* a fim de impedir a passagem de H₂S para o detector durante a redução. As amostras foram pesadas anteriormente e introduzidas em um reator de quartzo. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas com ar sintético (60 mL min⁻¹) a 140 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, por 20 min. Em seguida, as amostras foram purgadas com argônio (50 mL min⁻¹) por 15 min, para eliminar o ar sintético presente no sistema. Após esse tempo, as amostras foram colocadas em atmosfera sulfetante com 100 mL min⁻¹ da mistura 1% H₂S/H₂, mantendo-se assim por 15 min. Depois, iniciou-se a sulfetação com o aumento da temperatura até 230 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, permanecendo nessa condição por 30 min. Em seguida, elevou-se a temperatura novamente até 400 °C com uma taxa de 5 °C min⁻¹, mantendo-se nessa condição por 1 h. Acompanhou-se a sulfetação através do sinal do detector de condutividade térmica, visando a quantificação do consumo de H₂S. Ao término da sulfetação, as amostras foram purgadas novamente com argônio (50 mL min⁻¹) para a eliminação do H₂S fisissorvido e a temperatura foi reduzida para 35 °C. Ao atingir 35 °C, as amostras continuaram em atmosfera inerte de argônio por 2 min, sendo alterado em seguida para a mistura redutora de 10 % H₂/Ar (50 mL min⁻¹) e permanecendo nessa condição por 30 min para estabilização da linha base. Por fim, iniciou-se a redução com o aumento da temperatura até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, permanecendo nessa condição por 1 h.

IV.3.7. QUIMISSORÇÃO DE NO

A quimissorção de NO foi empregada para quantificar a densidade de sítios ativos dos catalisadores na fase sulfetada. A técnica é baseada na adsorção química de uma molécula sonda nos sítios catalíticos, utilizando-se, no caso, o NO. É importante notar que a técnica de quimissorção de NO não faz distinção entre os tipos de sítios ativos, sendo possível que o NO se adsorva tanto em átomos de níquel quanto de molibdênio, sem diferenciar o tipo de fase ativa.

O equipamento utilizado foi o Autochem 2920 da Micromeritics, no qual as amostras foram pesadas anteriormente (0,1 g) e tratadas termicamente *in situ*, com uma vazão de 60 mL min⁻¹ de ar sintético, com uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ até 140 °C, permanecendo nessa condição por 20 min. Em seguida, as amostras foram purgadas com He (50 mL min⁻¹) por 30 min, dando-se início à sulfetação após a purga. A sulfetação foi realizada com uma mistura de 1 % H₂S/H₂ (100 mL min⁻¹) e consistiu em um procedimento com dois patamares de temperatura. Primeiramente, as amostras foram aquecidas até 230 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, mantendo-se essa temperatura por 30 min. Em seguida, realizou-se um novo aquecimento até 400 °C, com uma taxa de 5 °C min⁻¹, permanecendo nessa condição por 1 h. Após a sulfetação, as amostras foram resfriadas até 35 °C empregando argônio (50 mL min⁻¹), para a eliminação de todo o H₂S fisissorvido, permanecendo nessa condição por 5 min. Após o resfriamento, iniciou-se a estabilização da linha base utilizando He (50 mL min⁻¹), permanecendo nessa condição por 30 min.

A quimissorção de NO foi realizada a 35 °C através de pulsos (0,6266 mL), com uma mistura de 10 % NO/He. Foram realizados pulsos até que se atingisse a saturação da superfície, ou seja, não ocorresse mais a adsorção de NO, ou até que se atingissem 40 pulsos no máximo. A quantificação de NO adsorvido foi feita através da diferença entre o volume de NO injetado por pulso e o volume de NO não adsorvido, representado pelo volume correspondente à área de cada pico observado. O somatório dos volumes de NO adsorvido em cada pulso fornece a quantidade total de NO adsorvido na amostra.

IV.3.8. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO UTILIZANDO NO COMO MOLÉCULA SONDA

A análise de infravermelho de NO foi realizada para identificar os tipos de sítios ativos presentes nos catalisadores. O método se baseia nas diferentes bandas de absorção de IV por NO que podem ser observadas na região do infravermelho, sendo possível relacioná-las ao enxofre ligado a átomos de molibdênio ou níquel.

Os experimentos foram conduzidos em uma célula de vidro, que permite a realização de tratamentos térmicos sob vácuo. Pastilhas autossuportadas de 8 mg cm⁻² dos catalisadores foram preparadas, com uma pressão de 7 t cm⁻². A célula de vidro foi transferida para a capela onde ocorreu o pré-tratamento *in situ* dos catalisadores na forma

óxida com ar (150 mL min^{-1}) a uma taxa de $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $110 \text{ }^\circ\text{C}$, que permaneceram nessa temperatura por 45 min. Após essa etapa, as amostras foram purgadas com argônio (150 mL min^{-1}) por 45 min, sendo seguido pelo procedimento de sulfetação. A sulfetação empregou uma mistura de 15 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (100 mL min^{-1}), tendo dois patamares de temperatura em seu procedimento. Primeiramente, as amostras foram aquecidas até 230°C , com uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, mantendo-se nessa condição por 30 min. Em seguida, as amostras foram novamente aquecidas até $400 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, permanecendo nessa temperatura por 2 h. Após a sulfetação, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) com argônio (100 mL min^{-1}), tendo suas entradas bloqueadas em seguida para que pudessem ser transferidas para o forno acoplado ao espectrômetro. Após a instalação da célula no forno, realizou-se novo aquecimento até $300 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, mantendo-se essa temperatura por 2 h, e fazendo vácuo até 4×10^{-6} Torr. Espectros de *background* foram obtidos antes da adsorção de NO. Em seguida, mantendo-se a temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, as amostras foram expostas a pulsos de 50 Torr de NO, aguardando o equilíbrio do sistema por 5 min a cada pulso. Depois, o sistema foi colocado novamente sob vácuo de 4×10^{-6} Torr. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Nicolet 6700 utilizando uma resolução de 4 cm^{-1} e 512 varreduras.

IV.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

IV.4.1. UNIDADE DE TESTES CATALÍTICOS

Na avaliação dos catalisadores, foi utilizada uma unidade *PID Eng & Tech*, como apresentada nas Figuras IV.4 e IV.5. Tal unidade consiste em um reator tubular alimentado por carga. Nos testes catalíticos para a otimização de catalisadores NiMo, a carga foi alimentada no sentido *upflow*, visto que tais experimentos foram realizados no CENPES – PETROBRAS, devido à existência de problemas na unidade do laboratório LDPC, e o reator já estava adaptado para funcionar com tal sentido de alimentação. Contudo, no caso dos experimentos utilizando leitos em série, o sentido de alimentação de carga foi *downflow*, sendo empregada a unidade do laboratório LDPC após o seu reparo.

O armazenamento das soluções utilizadas nos testes catalíticos foi feito em tanques de aço inox com capacidade de 700 mL, como mostrado na Figura IV.4. A entrada de carga na unidade é feita através de bombeamento, utilizando uma bomba de

deslocamento positivo alternativo HPLC da Gilson, Inc (Modelo 307 HPLC), com capacidade de controlar com precisão vazões entre 0,05 e 5,0 mL min⁻¹. O reator, vaporizador de carga e sistema de válvulas estão instalados em uma estufa aquecida (*hotbox*), para garantir a isotermicidade no sistema e evitar a condensação de reagentes e produtos gasosos nas linhas e válvulas, além de facilitar o escoamento de cargas mais pesadas. As temperaturas do reator e da *hotbox* são monitoradas através de termopares e controladas por controladores TOHO, modelo TTM-005. A unidade é equipada com medidores de vazão mássica Bronshorst® HIGH-TECH (modelo EL-FLOW), permitindo o ajuste das vazões das correntes gasosas.

A corrente de saída do reator é levada a um separador gás-líquido acoplado a um controlador de nível. Esse controlador permite a retirada de líquido ao se atingir um valor de altura de líquido especificado como *setpoint*. Na parte superior do separador localiza-se a saída de gases, que são redirecionados para a *hotbox* e, em seguida, para o sistema de controle de pressão. Esse sistema consiste em uma válvula reguladora micrométrica, fornecendo uma vazão de saída de gás constante. O fluxograma da unidade é apresentado na Figura IV.6.

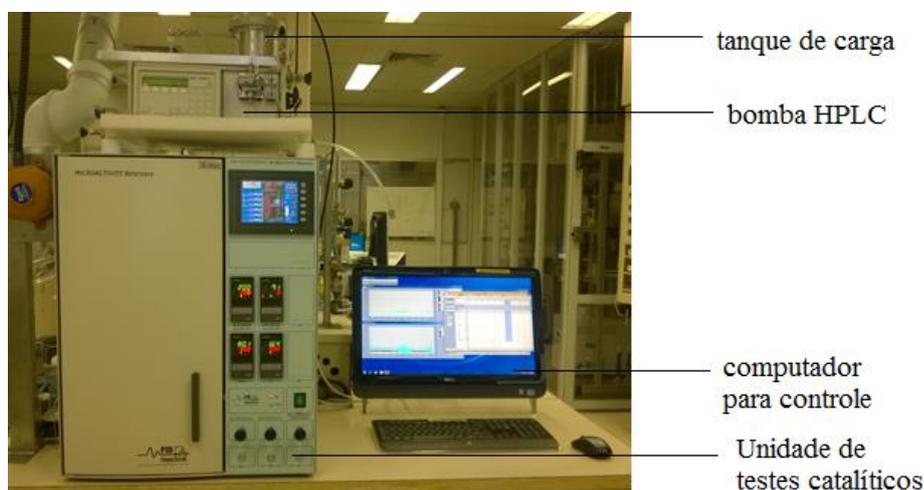


Figura IV.4. Visão geral da unidade de testes catalíticos *PID Eng & Tech*.

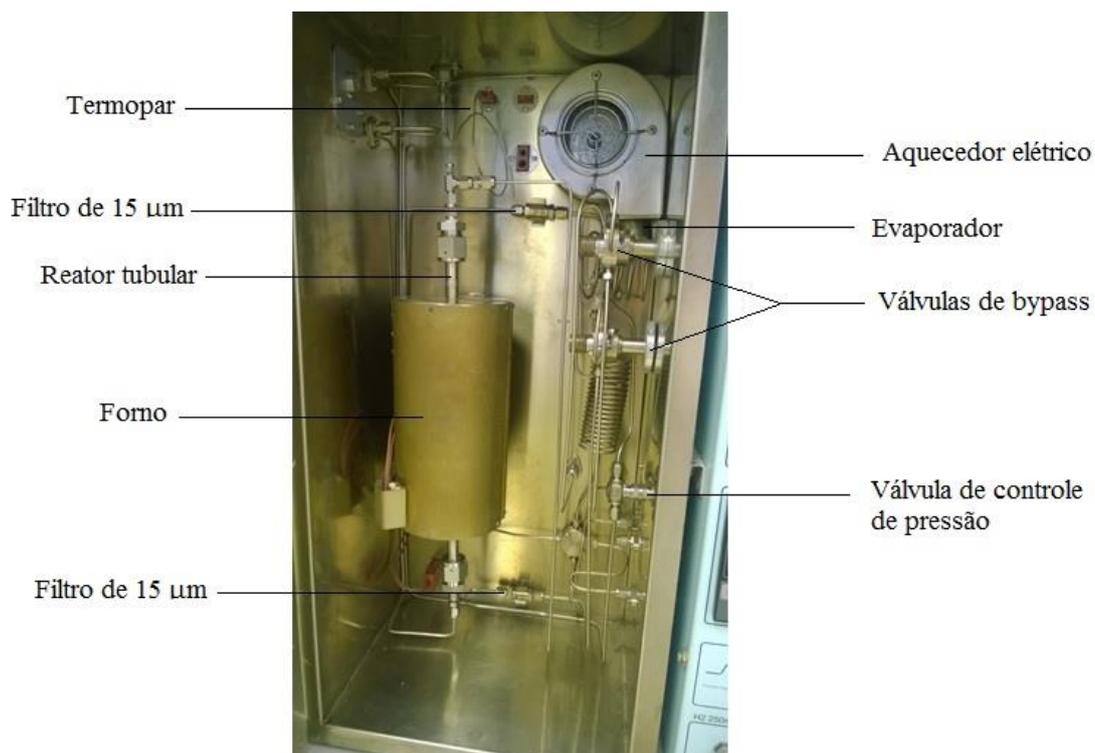


Figura IV.5. Visão interna da unidade de testes catalíticos *PID Eng & Tech*.

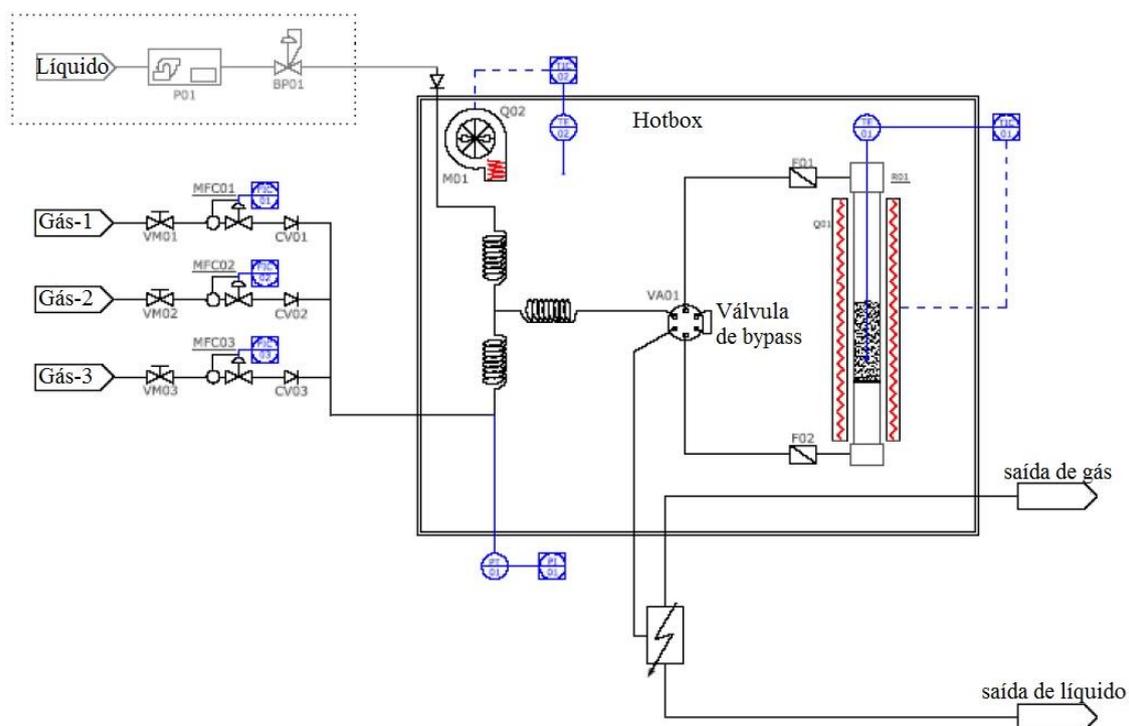


Figura IV.6. Fluxograma da unidade de testes catalíticos (Manual do usuário *PID Eng & Tech*).

IV.4.2. CROMATOGRAFIA A GÁS

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

As curvas analíticas dos compostos com padrão comercial (DBT, BF, CHB, Q, 1-THQ, OPA, DHQ, PB e PCH) foram obtidas através do preparo de soluções com concentrações conhecidas, obtendo-se um fator de resposta para cada composto que possivelmente estaria presente na HDS de DBT e na HDN de quinolina. Os cromatogramas típicos das reações estão apresentados no Apêndice A.

IV.4.3. PENEIRAMENTO DO SiC

Da mesma forma que os catalisadores foram adequados à granulometria em seu preparo, o SiC, empregado como diluente e para preencher os espaços vazios no reator, também foi macerado e peneirado, a fim de ser adequado à granulometria dos catalisadores, com o objetivo de evitar caminhos preferenciais dos reagentes no leito catalítico. A faixa granulométrica utilizada foi de +60-100 *mesh* Tyler (0,250-0,149 mm) para o SiC utilizado no leito catalítico e de +80-100 *mesh* Tyler para o SiC usado para preencher o reator.

IV.4.4. CARREGAMENTO DO REATOR

Para carregar o reator, a massa dos catalisadores foi pesada considerando o seu coeficiente de perda de massa (LOI), para garantir que a massa de catalisador em base seca fosse a mesma em todos os testes realizados (1,14 g de catalisador para cada leito). Não foi realizada nenhuma etapa de secagem ou calcinação anterior para os catalisadores com agente quelante. O coeficiente de perda de massa foi determinado através da análise de termogravimetria, com as condições especificadas anteriormente. A massa de catalisador introduzida no reator (massa de catalisador úmido) foi calculada conforme a Equação IV.1.

$$\text{massa de catalisador úmido} = \frac{\text{massa de catalisador seco (g)}}{(1-\text{LOI})} \quad (\text{IV.1})$$

REAÇÕES UTILIZANDO SOMENTE UM LEITO CATALÍTICO

Para preparar o reator contendo um único leito catalítico, adicionou-se 0,5 cm de lã de quartzo ao fundo do reator, a fim de evitar o entupimento causado pela passagem de sólidos. Em seguida, adicionou-se SiC, na granulometria de +80-100 *mesh* Tyler, de forma que esse leito ficasse com 14 cm de altura, inserindo mais uma camada de lã de quartzo de 0,5 cm de altura após o SiC. Depois, a mistura composta pelo catalisador e 1,5g de SiC, ambos na granulometria de +60-100 *mesh* Tyler, foi adicionada ao reator, de forma que o termopar se localizasse no meio do leito catalítico. A altura do leito de catalisador é de 3 cm. Após a adição do leito catalítico, foi inserida mais uma camada de lã de quartzo de 0,5 cm de altura. Depois da lã, foi adicionado mais SiC na granulometria de +80-100 *mesh* Tyler, de forma a ter um leito de 14 cm de altura. Por fim, foi colocada mais uma camada de 0,5 cm de lã de quartzo, para impedir a passagem de sólidos para a tubulação. A Figura IV.7 apresenta o carregamento do reator com as suas respectivas camadas.

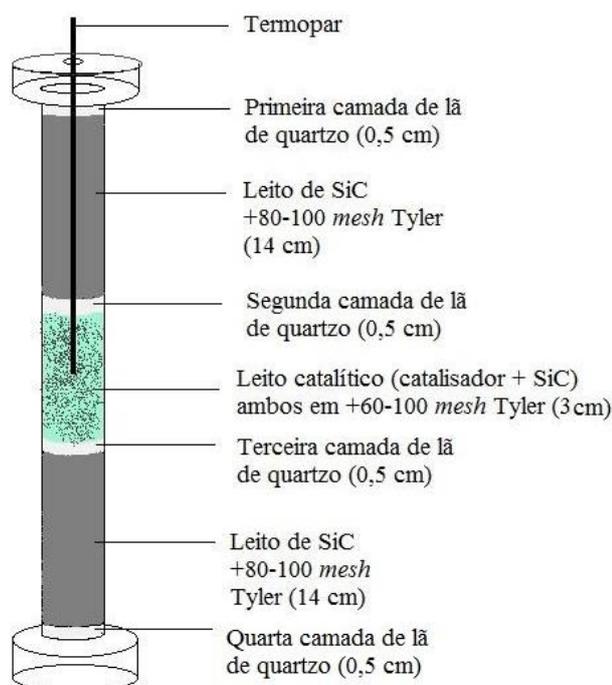


Figura IV.7. Carregamento do reator com leito único.

REAÇÕES UTILIZANDO LEITOS EM SÉRIE

Para preparar o reator contendo dois leitos em série, foi utilizado um reator tubular distinto daquele usado para avaliar os catalisadores NiMo em um único leito, sendo um reator que continha uma placa porosa, não sendo necessário preencher totalmente o volume do reator com SiC, conforme realizado no reator anterior. Desse modo, para o carregamento do reator adicionou-se uma fina camada de lã de quartzo sobre a placa porosa do reator, a fim de evitar a passagem de sólidos que poderiam aderir e entupir a placa. Em seguida, a mistura composta pelo primeiro catalisador e SiC foi inserida no reator ao redor do poço do termopar, formando o primeiro leito catalítico. Esse leito foi coberto por mais uma camada de lã de quartzo para que ele se mantivesse fixo ao longo das reações. Em seguida, a mistura contendo o segundo catalisador e SiC foi adicionada ao reator ao redor do poço do termopar, formando o segundo leito catalítico. Esse leito também recebeu mais uma camada de lã de quartzo para mantê-lo fixado e impedir a mistura com os demais componentes. Depois, o reator foi preenchido com SiC, a fim de minimizar o espaço vazio dentro do sistema e manter a temperatura uniforme dentro do reator. Por fim, esse leito de SiC foi coberto por uma camada de lã de quartzo com o objetivo de evitar entupimentos e proteger válvulas e conexões como medida de segurança. A Figura IV.8 apresenta o carregamento do reator com as suas respectivas camadas.

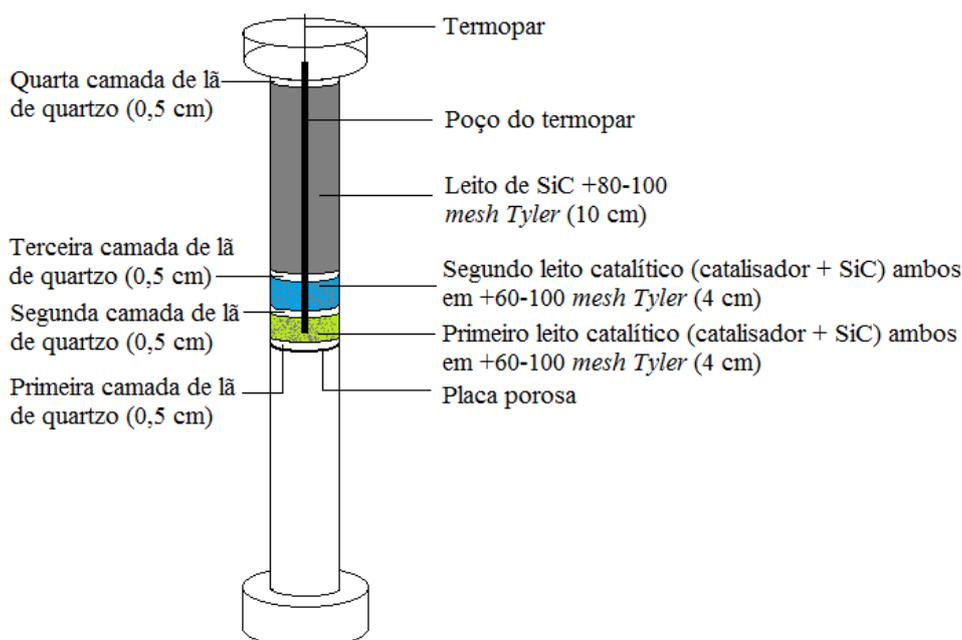


Figura IV.8. Carregamento do reator com leitos em série.

IV.4.5. TESTE DE PRESSÃO

Para minimizar problemas decorrentes de vazamento de hidrogênio, realizou-se um teste de pressão. Esse teste foi conduzido a 90 bar de H₂ para os testes realizados com um único leito, pressão cerca de 10 % maior do que o valor máximo utilizado nas reações realizadas (80 bar), e a 70 bar de H₂ para os testes realizados com dois leitos em série, cuja pressão máxima atingiu 60 bar. A unidade é considerada adequada para iniciar os testes catalíticos se houver variação de no máximo 1 bar após 3 horas de teste de pressão. Além disso, possíveis vazamentos são rastreados com detector de gás inflamável portátil.

IV.4.6. SECAGEM E SULFETAÇÃO

Após o teste de pressão, foi iniciada a secagem do leito catalítico. Nesse procedimento foram utilizados 30 mL min⁻¹ de N₂ a 120 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, e 6 bar, permanecendo nessa condição por 30 min.

Em seguida, foi iniciada a etapa de sulfetação, na qual ocorreu a ativação do catalisador. Esse procedimento foi realizado com uma solução de 4% em massa de dissulfeto de carbono (CS₂) em n-hexano. O procedimento começou com a elevação da pressão com H₂ até 30 bar, conforme o reator é preenchido pela carga de sulfetação (0,1 mL min⁻¹). Ao atingir 30 bar, a vazão de H₂ foi ajustada para 40 mL min⁻¹, esperando-se o gotejamento de líquido na saída da unidade, ou seja, garantindo a total molhabilidade do leito catalítico. Quando isso ocorreu, elevou-se a temperatura até 230 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, permanecendo nessa condição por 1 h. Após esse patamar, a temperatura foi novamente elevada até 350 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, mantendo-se essa condição por 2 h. O procedimento adotado está ilustrado na Figura IV.9.

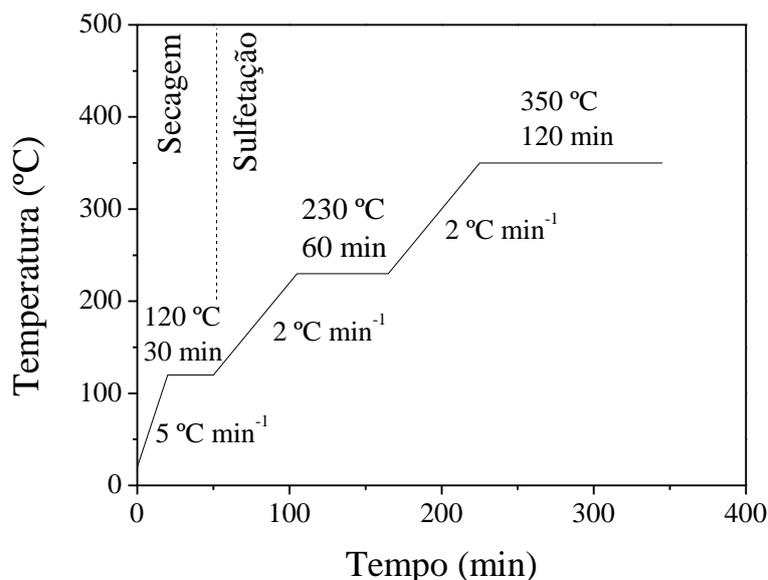


Figura IV.9. Procedimentos de secagem e sulfetação utilizados.

IV.4.7. TESTES CATALÍTICOS

REAÇÕES DE HDS DE DBT UTILIZANDO SOMENTE UM LEITO CATALÍTICO

Para as reações de HDS em um único leito catalítico, foram preparadas soluções com 1000 mg kg^{-1} de enxofre (1000 ppm S) em uma mistura de parafinas na faixa C13 a C18¹, representativa do diesel. A avaliação de limitações difusionais extra e intrapartícula foi realizada através dos critérios de Weisz-Prater e Mears (Apêndice B), verificando-se que as condições reacionais escolhidas e o tamanho de partícula eram adequados para se admitir que a reação é a etapa limitante.

Após a sulfetação do catalisador, a reação é iniciada com a elevação da pressão até o valor desejado, ajustando-se as vazões de carga e hidrogênio para os valores de trabalho, mantendo-se uma relação H_2/carga igual a 400. O início da reação é considerado a partir do momento em que o reator atinge a temperatura de interesse, coletando-se amostras a cada 1 h para avaliação da conversão e de formação de produtos. O regime permanente é alcançado em torno de 5 horas de reação, no qual não são mais percebidas variações na conversão do reagente e na distribuição de produtos.

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

A conversão de DBT (X_{DBT}), rendimentos (R_i) e seletividades (S_i) dos produtos foram calculados com base na concentração inicial de DBT ($C_{\text{DBT},0}$), de acordo com as Equações IV.2 a IV.4 a seguir.

$$X_{\text{DBT}}(\%) = \left(\frac{C_{\text{DBT},0} - C_{\text{DBT}}}{C_{\text{DBT},0}} \right) \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

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

$$S_i(\%) = \left(\frac{C_i}{\sum C_i} \right) \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

em que:

$C_{\text{DBT},0}$ e C_{DBT} : concentração inicial e final de DBT (mol L^{-1}), respectivamente.

C_i : concentração de produtos da HDS (mol L^{-1}), i =BF, CHB e DCH.

Na Tabela IV.2 são apresentadas as condições experimentais utilizadas, que foram determinadas de modo que as conversões obtidas se encontrassem dentro de uma faixa adequada para comparação dos catalisadores, entre 5 e 90 %. Os valores de temperatura, pressão e velocidade espacial horária mássica (WHSV) foram baseados em trabalhos anteriores do grupo, que verificaram faixas de condições operacionais adequadas a fim de se obter valores de conversão dentro daqueles desejados (BRAGGIO *et al.*, 2019; BRAGGIO *et al.*, 2017; BRAGGIO, 2015; MELLO *et al.*, 2018; MELLO *et al.*, 2017) A WHSV foi calculada de acordo com a Equação IV.5, considerando-se a densidade da carga igual a 760 g L^{-1} , medida pelo CENPES-PETROBRAS.

$$\text{WHSV} = \frac{v_{c,m}}{m_c} \quad (\text{IV.5})$$

em que:

WHSV: velocidade espacial horária mássica (h^{-1}).

$v_{c,m}$: velocidade mássica da carga (g h^{-1}).

m_c : massa de catalisador (g).

Tabela IV.2. Condições experimentais utilizadas na HDS de DBT com um único leito.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)
230	31	8
210	31	4
230	51	8
190	51	10
200	51	8
220	51	8
210	31	6
210	31	8
230	81	8
220	81	4
190	31	6
245	81	10

REAÇÕES DE HDS DE DBT E HDN DE QUINOLINA UTILIZANDO SOMENTE UM LEITO CATALÍTICO

Na avaliação do efeito de inibição causado pela quinolina utilizando-se somente um leito catalítico, a quinolina foi introduzida ao sistema em concentrações de 20, 70, 120 e 300 ppm de nitrogênio, mantendo-se o mesmo teor de enxofre das reações somente de HDS, utilizando a condição reacional de 245 °C, 81 bar e 10 h⁻¹ e a relação H₂/carga igual a 400. O procedimento experimental utilizado para iniciar e acompanhar as reações de competição é o mesmo aplicado para as reações de HDS descrito anteriormente. Contudo, ao término dos experimentos na presença de quinolina, a fim de determinar a estabilidade dos catalisadores quanto à inibição por nitrogenados, foi realizado um ensaio na mesma condição inicial sem quinolina (O_{final}). Antes deste ensaio, foi feita uma lavagem do sistema utilizando a solução reacional de DBT até a completa eliminação da quinolina e demais compostos nitrogenados provenientes da reação de HDN no efluente do reator.

Para as reações de quinolina, sabe-se que a saturação do primeiro anel aromático da molécula nitrogenada é muito rápida, sendo estabelecido um equilíbrio entre a

quinolina e a 1,2,3,4-tetraidroquinolina (1-THQ) e 5,6,7,8-tetraidroquinolina (5-THQ). Desse modo, geralmente, a conversão do composto nitrogenado (X_Q) é expressa considerando-se também as concentrações de 1-THQ e 5-THQ presentes no efluente do reator, como apresentado na Equação IV.6.

$$X_Q(\%) = \left(\frac{C_{Q_0} - C_Q - C_{1-THQ} - C_{5-THQ}}{C_{Q_0}} \right) \times 100 \quad (\text{IV.6})$$

em que:

C_{Q_0} e C_Q : concentração inicial e final de quinolina (mol L^{-1}), respectivamente.

C_{1-THQ} e C_{5-THQ} : concentração de 1-THQ e 5-THQ (mol L^{-1}), respectivamente.

Já a conversão da quinolina em produtos de HDN (X_{HDN}) foi determinada segundo a Equação IV.7, devido a dificuldades na identificação e quantificação de alguns produtos nitrogenados, o que prejudicava o balanço de carbono e afetava a conversão de HDN de forma significativa. Os produtos de HDN não nitrogenados são o propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH).

$$X_{HDN}(\%) = \sum R_{NN}(\%) \quad (\text{IV.7})$$

em que:

R_{NN} : rendimento em produtos não nitrogenados.

Os rendimentos em produtos (R_i) na HDN foram calculados com base na concentração inicial de quinolina, de acordo com a Equação IV.8.

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{Q_0}} \right) \times 100 \quad (\text{IV.8})$$

em que:

C_i : concentração de produtos na HDN (mol L^{-1}), $i=1$ -THQ, 5-THQ, ortopropilânina (OPA), decaidroquinolina (DHQ), propilcicloexilamina (PCHA), PB, PCHE e PCH.

REAÇÕES DE HDS DE DBT UTILIZANDO LEITOS EM SÉRIE

A avaliação da HDS de DBT utilizando leitos em série seguiu o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente para os testes catalíticos com um único leito. Desse modo, foi utilizada uma solução com 1000 mg kg^{-1} de enxofre (1000 ppm S) em uma mistura de parafinas na faixa C13 a C18², representativa do diesel. Após a sulfetação dos catalisadores, a reação é iniciada com a elevação da pressão até o valor desejado, ajustando-se as vazões de carga e hidrogênio para os valores de trabalho, mantendo-se uma relação H_2/carga igual a 400. Em seguida, iniciou-se o aquecimento do reator, até que a temperatura desejada seja atingida, momento a partir do qual o início da reação é considerado. Depois, amostras foram coletadas a cada 1 h para avaliação da conversão e de formação de produtos. O regime permanente foi alcançado em torno de 5 horas de reação, no qual não são mais percebidas variações na conversão do reagente (inferiores a 0,2 %) e na distribuição de produtos.

A conversão de DBT, rendimentos e seletividades dos produtos foram calculados com base na concentração inicial de DBT, de acordo com as Equações IV.2 a IV.4 apresentadas anteriormente. Foram realizados testes preliminares utilizando os catalisadores em leitos únicos a fim de definir as faixas de condições experimentais que seriam avaliadas nos testes catalíticos contendo ambos os catalisadores em leitos em série, de modo a obter conversões que se encontrassem dentro de uma faixa adequada para comparação das configurações dos catalisadores no reator. Na Tabela IV.3 são apresentadas as condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos da HDS de DBT com leitos em série.

² Mistura de hidrocarbonetos C13 - C18 fornecida pelo CENPES-PETROBRAS.

Tabela IV.3. Condições experimentais utilizadas na HDS de DBT com leitos em série.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)
230	61	10
210	61	10
190	61	10
210	46	10
210	31	10

REAÇÕES DE HDS DE DBT E HDN DE QUINOLINA UTILIZANDO LEITOS EM SÉRIE

A avaliação do efeito de inibição causado pela quinolina utilizando-se leitos em série foi realizada utilizando-se uma concentração de quinolina de 300 ppm de N, mantendo-se o mesmo teor de enxofre das reações somente de HDS de DBT e a relação H₂/carga igual a 400. Também foram realizados experimentos preliminares com os catalisadores em leito único a fim de determinar as condições experimentais adequadas para os experimentos com leitos em série. O procedimento experimental utilizado para iniciar e acompanhar as reações de competição é o mesmo aplicado para as reações de HDS descrito anteriormente para os leitos em série. Semelhante ao que foi feito para os testes com um único leito, ao término dos experimentos na presença de quinolina, a fim de determinar a estabilidade dos catalisadores quanto à inibição por nitrogenados, foi realizado um ensaio na mesma condição inicial (230 °C, 61 bar, 10 h⁻¹) sem quinolina (O_{final}). Antes deste ensaio, foi feita uma lavagem do sistema utilizando a solução reacional de DBT até a completa eliminação da quinolina e demais compostos nitrogenados provenientes da reação de HDN no efluente do reator. As conversões de quinolina e produtos de HDN e os rendimentos foram calculados com base nas Equações IV.6 a IV.8 apresentadas anteriormente. Na Tabela IV.4 são apresentadas as condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos das reações simultâneas de HDS de DBT e HDN de quinolina com leitos em série.

Tabela IV.4. Condições experimentais utilizadas nas reações simultâneas de HDS de DBT e HDN de quinolina com leitos em série.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)
230	61	10
230	61	8
230	46	8
230	61	16
250	61	16
260	61	16
260	46	16
260	31	16

IV.4.8. MODELAGEM CINÉTICA

DISTRIBUIÇÃO DA DENSIDADE DE PROBABILIDADE DOS ERROS EXPERIMENTAIS

A determinação da distribuição da densidade de probabilidade dos erros experimentais é de extrema importância para a resolução de problemas de estimação de parâmetros, visto que tal distribuição está diretamente relacionada à definição da função objetivo que deve ser minimizada. Desse modo, a caracterização dos erros experimentais de forma correta é essencial, podendo ser realizada através de diversas réplicas em todas as condições experimentais utilizadas.

Contudo, a caracterização dos erros experimentais de forma confiável se torna extremamente exaustiva, visto que seria necessária uma grande quantidade de réplicas para cada condição experimental. Tal fato se deve à dificuldade na garantia de que o sistema seja homocedástico, ou seja, de que as variâncias das variáveis estudadas são iguais e constantes para todas as condições experimentais. No entanto, como ocorre muitas vezes em problemas de engenharia e ciências básicas que dependem da parte experimental, nem sempre é possível realizar tantos experimentos em um curto espaço de tempo nem com o capital disponível para a pesquisa (SCHWAAB e PINTO, 2007a; SCHWAAB, 2005).

Assim, a adoção da hipótese de que os erros experimentais seguem a distribuição normal é comum, considerando-se a possibilidade de que tais erros sejam negativos ou

positivos e que têm menor probabilidade de ocorrer conforme seu valor absoluto aumenta. A curva normal de distribuição de probabilidades oferece diversas vantagens, como a facilidade no tratamento matemático, a menor inserção de informações extras ao problema e a capacidade de descrição de muitas medidas experimentais (SCHWAAB, 2005). Essa hipótese é geralmente adotada na ausência da real distribuição de probabilidades dos erros experimentais, sendo necessário, contudo, conviver com as incertezas inerentes a essa decisão. Com isso, dificuldades adicionais podem surgir durante o processo de decisão sobre a adequação do modelo, conseqüentes da falta de precisão na determinação da curva de distribuição de probabilidade e da função objetivo.

DETERMINAÇÃO DA FUNÇÃO OBJETIVO

A função objetivo é aquela que deve ser minimizada durante a estimação dos parâmetros e a sua determinação é de extrema importância. As funções objetivo podem ser diferentes de acordo com as hipóteses adotadas em cada estudo, assim, as características do sistema estudado são refletidas na definição da função objetivo. Os métodos mais comuns de determinação da função objetivo são o de mínimos quadrados e o de máxima verossimilhança, sendo este último mais rigoroso em relação às diferenças entre as variâncias de cada variável envolvida.

O método da máxima verossimilhança se baseia em diversas suposições. A primeira hipótese assumida é de que as distribuições dos erros experimentais na faixa de condições experimentais são conhecidas. O segundo pressuposto é de que o modelo é perfeito, levando-se em consideração que um modelo conhecidamente ruim não seria testado. A terceira suposição é de que os experimentos foram bem feitos, o que é coerente, pois, se o ponto experimental fosse ruim ele seria excluído do conjunto de dados utilizado. Considerando-se esses três pressupostos, observa-se que os erros experimentais seguem a mesma distribuição de probabilidade dos desvios entre os valores medidos e previstos. Assim, considerando-se que a distribuição da densidade de probabilidades dos erros experimentais é normal, a determinação da função objetivo procede de acordo com o apresentado na Equação IV.9.

$$f(z^e; z; V_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_z)}} \exp \left[-\frac{1}{2} (z^e - z)^T V_z^{-1} (z^e - z) \right] \quad (\text{IV.9})$$

Considerando-se agora que existe uma independência na realização dos experimentos, a curva de probabilidades que descreve o conjunto de observações experimentais pode ser modificada, sendo reescrita na forma apresentada na Equação IV.10.

$$\wp(z^e; z; V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_{zi})}} \exp \left[-\frac{1}{2} (z_i^e - z_i)^T V_{zi}^{-1} (z_i^e - z_i) \right] \right\} \quad (IV.10)$$

Além disso, se as medições das variáveis independentes (x_i) não estão correlacionadas com as medições das variáveis dependentes (y_i), a curva de densidade de probabilidades pode ser representada pela Equação IV.11.

$$\wp(z^e; z; V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_{xi})}} \exp \left[-\frac{1}{2} (x_i^e - x_i)^T V_{xi}^{-1} (x_i^e - x_i) \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_{yi})}} \exp \left[-\frac{1}{2} (y_i^e - y_i)^T V_{yi}^{-1} (y_i^e - y_i) \right] \right\} \quad (IV.11)$$

Também pode-se considerar que as variáveis independentes são medidas com bastante precisão, minimizando-se seus erros experimentais. Deste modo, o termo $(x_i^e - x_i) \approx 0$, resultando na curva de densidade de probabilidades apresentada na Equação IV.12.

$$\wp(z^e; z; V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(V_{yi})}} \exp \left[-\frac{1}{2} (y_i^e - y_i)^T V_{yi}^{-1} (y_i^e - y_i) \right] \right\} \quad (IV.12)$$

Admitindo-se que para cada experimento todas as medições são realizadas de forma independente, a curva de densidade de probabilidades pode ser reescrita na forma apresentada na Equação IV.13.

$$\wp(z^e; z; V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \prod_{j=1}^{NY} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{yij}^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij})^2}{\sigma_{yij}^2} \right] \right\} \quad (IV.13)$$

A introdução dos parâmetros desconhecidos do modelo na função probabilística é realizada através da utilização da hipótese do modelo perfeito. Assim, como no modelo perfeito é possível obter uma relação entre as variáveis dependentes (y^m), as variáveis independentes (x^m) e os parâmetros (α), a incorporação da Equação IV.14 à Equação IV.13 resulta na Equação IV.15.

$$y^m = f(x^m, \alpha) \quad (IV.14)$$

$$\wp(z^e; z; V_z) = \prod_{i=1}^{NE} \prod_{j=1}^{NY} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{yij}^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(x_i, \alpha))^2}{\sigma_{yij}^2} \right] \right\} \quad (IV.15)$$

Admitindo-se a hipótese do experimento bem feito como válida, é razoável que se aceite que os pontos experimentais utilizados são altamente prováveis, sendo aqueles que apresentam máxima probabilidade. Desta forma, o problema de estimação de parâmetros é definido como a maximização da função $\wp(z^e; z; V_z)$, conhecido como problema de estimação de parâmetros por máxima verossimilhança. No caso da distribuição apresentada na Equação IV.15, percebe-se que o seu ponto de máximo coincide com o ponto de máximo do logaritmo dessa função. Assim, é conveniente representar a função de densidade de probabilidades como apresentado na Equação IV.16.

$$\ln \wp(z^e; z; V_z) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{yij}^2}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(x_i, \alpha))^2}{\sigma_{yij}^2} \quad (IV.16)$$

O primeiro termo do somatório é constante, independente dos valores dos parâmetros. Portanto, determinar o ponto de máximo da Equação IV.16 é o mesmo que procurar o ponto de máximo da função apresentada na Equação IV.17, o que é equivalente a calcular o ponto de mínimo da função apresentada na Equação IV.18.

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(x_i, \alpha))^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \quad (\text{IV.17})$$

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(x_i, \alpha))^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \quad (\text{IV.18})$$

A métrica apresentada na Equação IV.18 é usualmente chamada de função de mínimos quadrados ponderados, na qual se admite que os erros seguem uma distribuição normal, sem que haja correlação entre eles, e que as variáveis independentes não estão sujeitas a erros, sendo as hipóteses de modelo perfeito e experimentos bem feitos aceitáveis, além de considerar que as variâncias são distintas.

ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

A estimação de parâmetros cinéticos foi realizada somente para os testes catalíticos com um único leito. Para todos os catalisadores, as réplicas foram realizadas na mesma condição (210 °C, 31 bar e WHSV igual a 4 h⁻¹), em que era possível obter valores de conversão médios, e os erros calculados e extrapolados para as demais condições experimentais, através da variância relativa, considerada constante, calculada utilizando os valores de média e variância da condição de réplica. Os erros foram calculados com base nos valores de conversão e de concentração, utilizando a hipótese de variância relativa, ou seja, considerando que os erros seguem a mesma tendência ao longo de toda a faixa de conversão e concentração. O intervalo de confiança adotado para a estimação de parâmetros foi de 95 %. O procedimento numérico utilizado foi híbrido, realizando, primeiramente, a estimação através do método do Enxame de Partículas para a busca global, seguido de método determinístico de Gauss-Newton a partir da estimativa inicial obtida pelo Enxame, a fim de acelerar a convergência e obter valores mais precisos. No procedimento de estimação foram utilizadas 1000 iterações, 100 partículas, fator de inércia $w_0 = 0,75$ e constante ao longo do cálculo e os parâmetros cognitivo e social, c_1 e c_2 , respectivamente, iguais a 1,5 (SCHWAAB, 2005). A função objetivo adotada foi a de

mínimos quadrados ponderados, apresentada na Equação IV.18. A concentração de hidrogênio dissolvido foi determinada a partir de um cálculo de flash realizado no programa HYSYS, utilizando Soave-Redlich-Kwong (SRK) como a equação de estado, obtendo-se os valores apresentados na Tabela IV.5. A temperatura de referência foi a média da faixa de temperatura utilizada nos testes catalíticos (215 °C), conforme sugerido por SCHWAAB e PINTO (2007b) e SCHWAAB *et al.* (2008a) como uma das abordagens possíveis, e a concentração de hidrogênio de referência foi 0,2411 mol L⁻¹. Para os ajustes dos modelos estimados, foi utilizado o *software* Origin, obtendo-se os valores de R²_{adj.}.

Tabela IV.5. Condições experimentais adotadas na estimação de parâmetros.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)	C _{H₂} (mol L ⁻¹)
230	31	8	0,167
210	31	4	0,153
230	51	8	0,274
190	51	10	0,262
200	51	8	0,239
220	51	8	0,228
210	31	6	0,153
210	31	8	0,153
230	81	8	0,431
220	81	4	0,412
190	31	6	0,140
245	81	10	0,459

HDS GLOBAL

Uma taxa global da reação de HDS pode ser determinada utilizando o modelo de lei de potências a fim de se realizar uma primeira aproximação, em que somente é considerada a conversão do reagente. Desse modo, admite-se que as reações são de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT, conforme descrito por diversos autores anteriormente na literatura (MELLO *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2010; FARAG, 2010; STEINER e BLEKKAN, 2002; FARAG *et al.*, 2000). Assim, a taxa global apresentada

na Equação IV.19 é adotada, a qual é obtida pelo balanço molar de DBT para o reator em fluxo empistonado, operando em regime estacionário e de modo isotérmico.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = r_{HDS} \quad (IV.19)$$

em que τ é o tempo espacial, r_{HDS} é a taxa global de reação e C_{DBT} é a concentração molar de DBT.

Para a estimação dos parâmetros globais de reação utilizando o modelo de lei de potências de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT, a Equação IV.20 deve ser substituída na equação de balanço, representada pela Equação IV.19.

$$r_{HDS} = k_{global} C_{DBT} C_{H_2}^n \quad (IV.20)$$

em que k_{global} é a velocidade específica da reação global, n é a ordem de reação em relação ao hidrogênio e C_{H_2} é a concentração molar de hidrogênio.

Resultando no modelo proposto para a HDS global do DBT, apresentado na Equação IV.21.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_{global} C_{DBT} C_{H_2}^n \quad (IV.21)$$

SCHWAAB e PINTO (2008) sugeriram em seu trabalho uma reparametrização para equações que possuíssem parâmetros no expoente, visando diminuir a correlação entre os parâmetros cinéticos, como a apresentada na Equação IV.21, que representa o modelo de taxa da HDS global utilizado. A reparametrização proposta está apresentada nas Equações IV.22 a IV.24.

$$-\frac{dC_{\text{DBT}}}{dt} = \exp\left(A_{\text{ref}} - \frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right) + n \ln\left(\frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2,\text{ref}}}\right)\right) C_{\text{DBT}} \quad (\text{IV.22})$$

$$A_{\text{ref}} = a - \frac{E_1}{RT_{\text{ref}}} + n \ln(C_{\text{H}_2,\text{ref}}) \quad (\text{IV.23})$$

$$\ln(k_0) = a \quad (\text{IV.24})$$

em que:

$C_{\text{H}_2,\text{ref}}$: concentração de hidrogênio de referência considerando todos os valores utilizados nos experimentos realizados (mol L^{-1})

E_i : energia de ativação aparente, parâmetro do modelo (J mol^{-1})

R : constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : temperatura (K)

T_{ref} : temperatura de referência (K)

A_{ref} e n : parâmetros do modelo

k_0 : fator pré-exponencial da equação de Arrhenius

REAÇÕES INDIVIDUAIS

Considerando as reações individuais da HDS de DBT, o esquema reacional normalmente adotado para propor as taxas de reação e modelos cinéticos está apresentado na Figura IV.10, no qual só são consideradas as reações de DBT levando aos produtos finais e a reação de BF sendo hidrogenado até CHB.

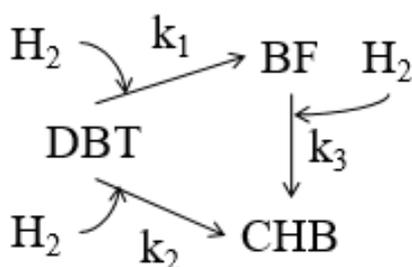


Figura IV.10. Esquema reacional para o DBT.

Para determinar as velocidades específicas de cada rota de reação individualmente, o balanço molar é desenvolvido para os reagentes e produtos. Admitindo-se somente a presença de DBT, BF e CHB no meio reacional, nas Equações IV.25 a IV.27, tem-se que:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -r_1 - r_2 \quad (IV.25)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = r_1 - r_3 \quad (IV.26)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = r_2 + r_3 \quad (IV.27)$$

Sendo r_1 a reação de hidrogenólise do DBT resultando em BF, r_2 a reação de hidrogenação do DBT formando CHB e r_3 a reação de hidrogenação do BF em CHB.

Para o modelo de lei de potências, as taxas reacionais propostas são baseadas no esquema reacional apresentado na Figura IV.10 admitindo que a ordem parcial em relação ao DBT e BF é um. Deste modo, as taxas podem ser representadas pelas Equações IV.28 a IV.30.

$$r_1 = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n_1} \quad (IV.28)$$

$$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n_2} \quad (IV.29)$$

$$r_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n_3} \quad (IV.30)$$

Resultando no modelo apresentado nas Equações IV.31 a IV.33, em que k_i são as velocidades específicas das reações individuais i e n_i os expoentes fracionários ajustáveis relacionados às ordens parciais em relação ao hidrogênio.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n_1} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n_2} \quad (IV.31)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n_1} - k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n_3} \quad (IV.32)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n_2} + k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n_3} \quad (IV.33)$$

Para tal modelo também foi realizada uma reparametrização das constantes cinéticas visando a diminuição da correlação entre os parâmetros, conforme apresentado nas Equações IV.34 a IV.36.

$$k_i = \exp\left(-a_i + b_i \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right) \quad (IV.34)$$

$$E_i = RT_{ref} b_i \quad (IV.35)$$

$$\ln k_{0,i} = b_i - a_i \quad (IV.36)$$

em que:

a_i e b_i : parâmetros do modelo

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. EFEITOS DA RAZÃO MOLAR AC/Ni NA ATIVIDADE DE CATALISADORES NiMo

Nesse capítulo serão apresentados os resultados de caracterização e testes catalíticos relacionados à avaliação da razão molar AC/Ni dos catalisadores NiMo.

V.1.1. CARACTERIZAÇÃO

ANÁLISE QUÍMICA

A composição química dos catalisadores calcinados obtida através da espectroscopia de emissão óptica por plasma está apresentada na Tabela V.1.

Tabela V.1. Análise química dos catalisadores sem fósforo calcinados.

Catalisador	Composição (% m/m)			
	Nominal		Real	
	Mo	Ni	Mo	Ni
NiMo0AC	10	2,6	11	2,8
NiMo0,5AC	10	2,6	10	2,5
NiMo1AC	10	2,6	9,4	2,4
NiMo2AC	10	2,6	10	2,7
NiMo3AC	10	2,6	10	2,6

Observa-se que os valores reais das composições estão de acordo com os valores nominais considerando-se o erro da técnica, indicando que o método de preparo foi adequado em relação à incorporação dos metais ao suporte.

ANÁLISE TEXTURAL

A análise textural para os catalisadores calcinados está apresentada na Tabela V.2. As isotermas de adsorção estão apresentadas no Apêndice C. Percebe-se que, para os catalisadores calcinados, houve a diminuição da área específica, do volume de poros e do diâmetro de poros em relação às propriedades do suporte. Tal resultado pode ser atribuído à própria incorporação de uma fase metálica não porosa e bem dispersa no suporte, como

já observado por ESCOBAR *et al.* (2008b) e KLIMOVA *et al.* (2013), tendo em vista que a área normalizada dos catalisadores foi semelhante à do suporte. Não houve diferenças significativas entre as propriedades texturais dos catalisadores, sendo os valores de áreas específicas, volumes e diâmetros de poros semelhantes, dentro do erro da técnica (10%).

Tabela V.2. Análise textural para os catalisadores sem fósforo calcinados.

Catalisador	Área específica¹ (m ² g ⁻¹)	Área corrigida² (m ² g ⁻¹)	Volume de poros³ (cm ³ g ⁻¹)	Volume corrigido⁴ (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros⁵ (Å)
Al ₂ O ₃	191	191	0,50	0,50	80
NiMo0AC	162	199	0,36	0,44	75
NiMo0,5AC	165	206	0,32	0,38	74
NiMo1AC	164	200	0,36	0,44	76
NiMo2AC	168	206	0,39	0,47	74
NiMo3AC	173	212	0,39	0,47	72

¹ Pelo método BET; ² Área específica normalizada pela massa de suporte na amostra; ³ Volume de poros da curva de dessorção, pelo método BJH; ⁴ Volume de poros normalizado pela massa de suporte na amostra; ⁵ Diâmetro médio, da curva de dessorção, pelo método BJH.

ANÁLISE TÉRMICA

Na Figura V.1 são apresentados os perfis de perda de massa dos catalisadores. A partir da curva que representa a derivada da análise termogravimétrica (DTG) é possível avaliar com mais precisão as temperaturas em que ocorrem eventos de perda de massa, os quais foram separados por faixas de temperaturas. A perda de massa total representa o valor da LOI para os catalisadores, utilizada no carregamento do reator e apresentada na Tabela V.3. Observando-se a Tabela V.3, percebe-se que existem duas regiões de perda de massa significativa entre 25 e 550 °C. De acordo com KLIMOVA *et al.* (2013), que avaliaram catalisadores NiMo contendo ácido cítrico, a região entre 25 e 200 °C está relacionada à evaporação de água fisissorvida, enquanto a região entre 200 e 450 °C se refere à decomposição dos precursores de níquel e molibdênio e do ácido cítrico. Dessa forma, é possível constatar que a perda de massa nessa segunda região aumenta gradualmente

conforme a maior adição de ácido cítrico aos catalisadores, o que está de acordo com a literatura (KLIMOVA *et al.*, 2013).

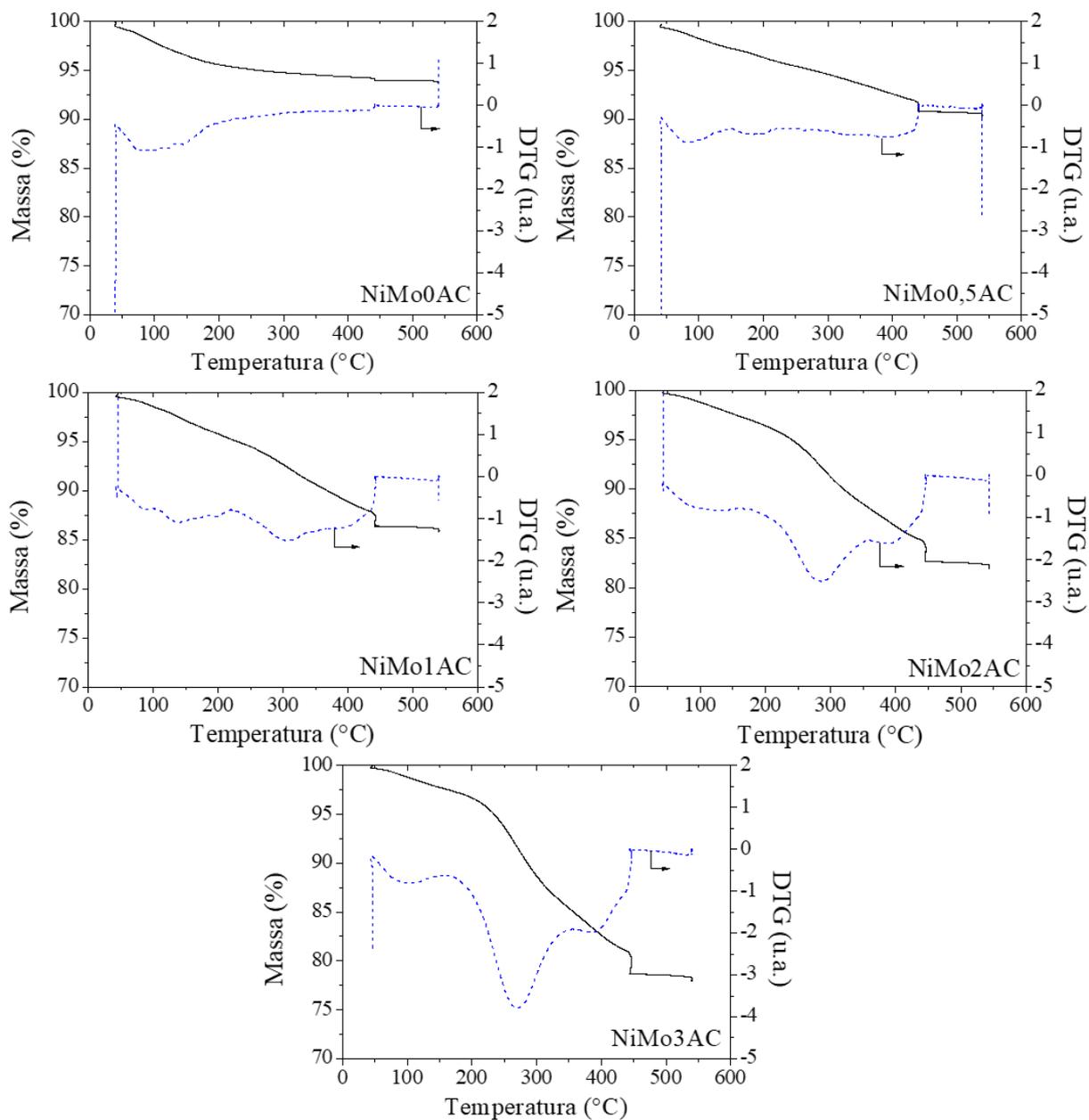


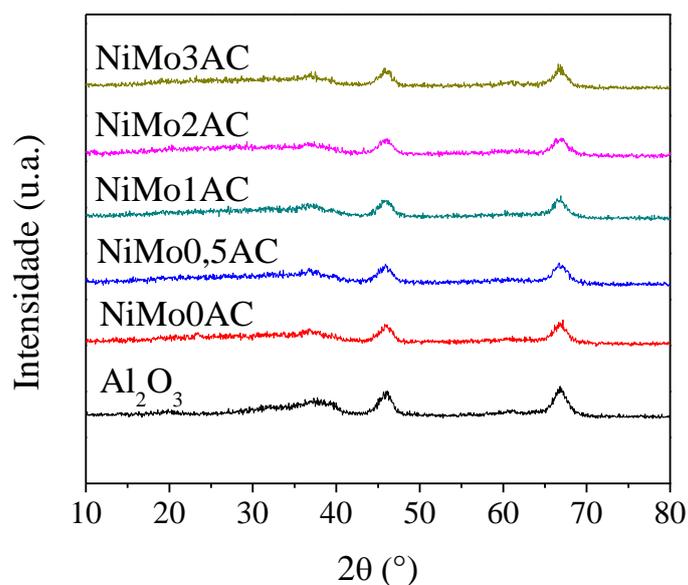
Figura V.1. Perfis de perda de massa para os catalisadores sem fósforo.

Tabela V.3. Perdas de massa para os catalisadores sem fósforo.

Catalisador	Perda de massa (%)			LOI
	25 - 200 °C	200 - 450 °C	450 - 550 °C	
NiMo0AC	4,4	1,4	0,3	6,1
NiMo0,5AC	4,7	4,5	0,2	9,4
NiMo1AC	4,2	9,4	0,4	14,0
NiMo2AC	3,6	13,8	0,3	17,7
NiMo3AC	3,3	18,1	0,3	21,7

ANÁLISE ESTRUTURAL

Os difratogramas dos catalisadores calcinados são apresentados na Figura V.2, em que se pode identificar essencialmente os picos referentes à γ -Al₂O₃ a $2\theta = 37,3^\circ$, $39,5^\circ$, $45,5^\circ$ e $66,6^\circ$ (JCPDS 48-367) (ZHANG *et al.*, 2019).

**Figura V.2.** Difratogramas dos catalisadores sem fósforo calcinados.

A adição dos precursores ao suporte de alumina alterou o difratograma em relação à intensidade dos picos característicos da alumina, principalmente na faixa de $15-40^\circ$, provavelmente devido ao recobrimento da superfície do suporte pelos metais e quelante. Como pode ser visto na Figura V.2, os difratogramas de todos os catalisadores não apresentaram o pico característico do cristal de MoO₃, na região de $2\theta = 14,5^\circ$, $27,3^\circ$ e $28,2^\circ$ (JCPDS 01-706), indicando que não houve a formação de fases cristalinas de molibdênio (KIM *et al.*, 2016). Em relação ao níquel, a fase NiO cristalina é representada por picos nas

regiões de $2\theta=37,2^\circ$, $43,3^\circ$ e $67,2^\circ$, sendo bastante próximos aos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dificultando, então, a sua discriminação. A identificação de picos relacionados às fases cristalinas de níquel foi realizada para elevados teores de níquel, entre 5 e 15% m/m, por RYNKOWSKI *et al.* (1993). Ainda em relação às fases contendo níquel, ZĂVOIANU *et al.* (2001) estudaram a formação de NiMoO_4 em catalisadores suportados, que pode ser observado nas regiões de $2\theta=10,8^\circ$, $20,6^\circ$, $21,4^\circ$, $26,9^\circ$, $29,5^\circ$ e $33,0^\circ$. Essa fase cristalina também não foi observada para os catalisadores avaliados no presente trabalho. Assim, a ausência dessas fases cristalinas de níquel e molibdênio sugere que, para todos os catalisadores preparados, não houve a formação de fases de baixa dispersão, o que já foi observado anteriormente na literatura para catalisadores sintetizados empregando o ácido cítrico (VALENCIA e KLIMOVA, 2012; ESCOBAR *et al.*, 2008b).

SULFETAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

Na Figura V.3 são apresentados os perfis de TPS dos catalisadores sem fósforo. De acordo com diversos autores, nos perfis de TPS de catalisadores NiMo, podem ser observadas duas regiões de consumo de H_2S durante a sulfetação. A primeira região, a baixas temperaturas, pode ser atribuída à sulfetação parcial por troca de ligação O - S de espécies Mo^{6+} do óxido de molibdênio, gerando oxissulfetos (VILLARREAL *et al.*, 2015; ZEPEDA *et al.*, 2014; ZANELLA *et al.*, 2002; WEI *et al.*, 1998). Ainda em baixas temperaturas, a reação por troca de ligação pode continuar acontecendo com os oxissulfetos, formando espécies MoS_3 , instáveis, que se transformam na espécie MoS_2 através da redução do molibdênio, ocorrendo a liberação de H_2S , como pode ser visto nos perfis de TPS (VILLARREAL *et al.*, 2015). A liberação de H_2S pode ser também associada à redução dos oxissulfetos, levando à formação de espécies MoO_2 (VILLARREAL *et al.*, 2015; ZEPEDA *et al.*, 2014; ZANELLA *et al.*, 2002; WEI *et al.*, 1998). A segunda região, a altas temperaturas e após a liberação de H_2S , está associada à sulfetação completa de espécies de Mo^{4+} da fase MoO_2 , gerando MoS_2 . Contudo, maiores consumos de H_2S na região de alta temperatura indicam que baixos graus de sulfetação podem ocorrer, devido à maior dificuldade na sulfetação de espécies Mo^{4+} , promovendo a redução do molibdênio antes de sua sulfetação (VILLARREAL *et al.*, 2015). Na Figura V.4 estão esquematizadas as reações que ocorrem a baixa e alta temperatura.

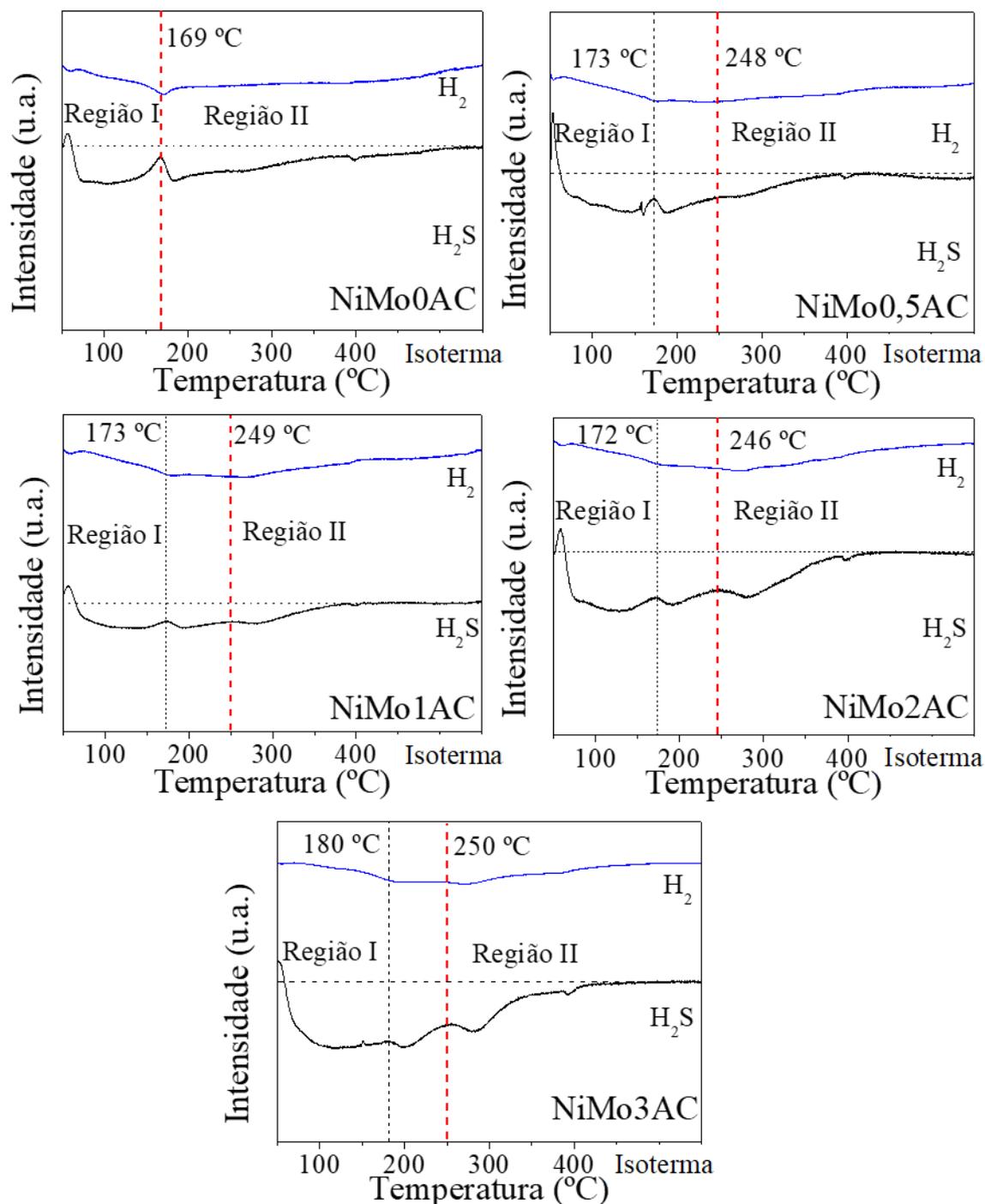


Figura V.3. Perfis de TPS para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

Nos perfis de sulfetação dos catalisadores, observa-se que com a adição de ácido cítrico houve a formação de um segundo pico de liberação de H₂S em temperaturas mais altas, posicionado na linha tracejada vermelha. Além disso, adicionando-se mais ácido cítrico, percebe-se um aumento do segundo pico de liberação de H₂S, indicando que o agente quelante atua diretamente na sulfetação dos catalisadores, formando estruturas que

são sulfetadas em temperaturas mais altas, como os complexos de níquel-citrato, o que é um dos efeitos desejados quando se adiciona um agente quelante, conforme já explicado anteriormente.

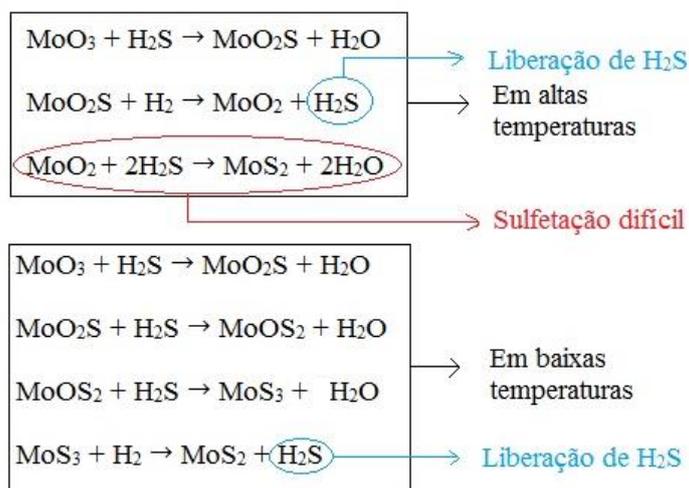


Figura V.4. Reações que podem ocorrer durante a sulfetação em baixas e altas temperaturas.

As frações de consumos de H_2S nas Regiões I e II e o consumo total estão associados à quantidade de espécies sulfetadas de Mo^{6+} e de Mo^{4+} , respectivamente, e estão apresentadas para os catalisadores sem fósforo na Tabela V.4. A Região I foi definida como o consumo de H_2S antes do último pico de liberação de H_2S , enquanto a Região II é aquela em que ocorre o consumo de H_2S após o último pico de liberação, conforme realizado por VILLARREAL *et al.* (2015), estando separadas nos gráficos da Figura V.3 por uma linha tracejada vermelha. Ressalta-se que, apesar da atuação do quelante se dar principalmente em relação ao níquel, não foram encontrados estudos que avaliassem a sulfetação considerando também os efeitos do agente quelante sobre o promotor. O grau de sulfetação dos catalisadores foi calculado com base nos teores reais de molibdênio e níquel.

Observando-se a Tabela V.4, percebe-se que, com a adição de ácido cítrico, a sulfetação passou a ocorrer principalmente na Região I, em que o óxido de molibdênio é sulfetado com maior facilidade, formando estruturas MoS_3 a baixas temperaturas, que são decompostas em duas etapas, gerando a fase MoS_2 . Esse resultado indica que a sulfetação dos catalisadores contendo ácido cítrico ocorreu principalmente por meio da troca da

ligação Mo–O pela Mo–S, permitindo que a fase MoS₂ fosse formada em temperaturas mais baixas, possibilitando a formação de mais estruturas do tipo Ni – Mo – S.

Tabela V.4. Resultados de TPS para os catalisadores sem fósforo.

Catalisador	Fração do consumo de H ₂ S da Região I	Fração do consumo de H ₂ S da Região II	Grau de sulfetação ^(a) (%)
NiMo0AC	0,36	0,64	59
NiMo0,5AC	0,69	0,31	71
NiMo1AC	0,64	0,36	88
NiMo2AC	0,71	0,29	91
NiMo3AC	0,74	0,26	87

(a) Graus de sulfetação baseados nas seguintes reações de sulfetação: $(\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoS}_2 + 3\text{H}_2\text{O})$ e $(3\text{NiO} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O})$.

Na Figura V.5 é apresentado o comportamento do grau de sulfetação em relação às razões molares AC/Ni. Considerando os teores de ácido cítrico utilizados, percebe-se que os catalisadores contendo ácido cítrico a partir da razão molar AC/Ni igual a 1 apresentaram altos graus de sulfetação. Tal fato pode ser atribuído à maior formação de estruturas ativas sulfetadas para esses catalisadores, evidenciando a ocorrência de uma sulfetação mais eficiente.

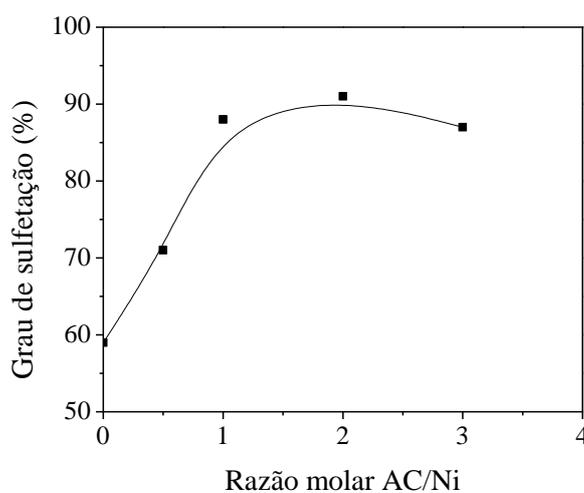
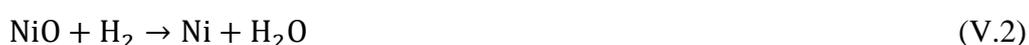


Figura V.5. Comportamento do grau de sulfetação em relação à razão molar AC/Ni.

REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES CALCINADOS

Os perfis de redução para os catalisadores calcinados, assim como as temperaturas para cada pico de redução, estão apresentados na Figura V.6. Ressalta-se que a deconvolução dos picos foi realizada considerando-se a soma das curvas normais, utilizando um pacote já definido no *software* do Origin. Contudo, deve ser mencionado que não existe a obrigatoriedade de que redução à temperatura programada dos catalisadores siga o comportamento de curvas normais, sendo possível que existam erros associados à tal hipótese utilizada. Para catalisadores NiMo calcinados, em geral são observados três picos de redução. O primeiro pico, localizado em baixas temperaturas, está relacionado à redução de Ni²⁺ a Ni⁰ e de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; SOLÍS *et al.*, 2006; CORDERO e AGUDO, 2000; BRITO e LAINE, 1993). O segundo pico, localizado na faixa intermediária de temperaturas, pode ser associado à redução de espécies octaédricas de Ni²⁺, de NiO com forte interação com o suporte, de Mo⁴⁺ a Mo⁰, de MoO₃ mássico e de estruturas de MoO₃ com maior interação com o suporte (SOLÍS *et al.*, 2006; HOFFER *et al.*, 2000). Por fim, o terceiro pico de redução, a temperaturas elevadas, pode ser atribuído à redução de espécies de molibdênio de maior interação com a alumina, e da fase cristalina NiMoO₄ (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; FERDOUS *et al.*, 2004a; QU *et al.*, 2003; CORDERO e AGUDO, 2000).

Na Tabela V.5 são apresentados os consumos de H₂ para cada pico e o grau de redução. O grau de redução foi determinado a partir da razão entre os consumos experimental e teórico, utilizando o teor real de óxidos e considerando as reações de redução dos óxidos de Ni e Mo, de acordo com a estequiometria apresentada nas Equações V.1 e V.2. O consumo de hidrogênio foi avaliado a partir da integração das áreas associadas aos picos de redução, normalizando-o pela massa de catalisador empregada na análise. Os graus de redução variaram entre 47 e 82 %, o que pode estar associado à redução incompleta dos óxidos de molibdênio e espinélios de níquel, estando de acordo com o observado por KLIMOVA *et al.* (2013).



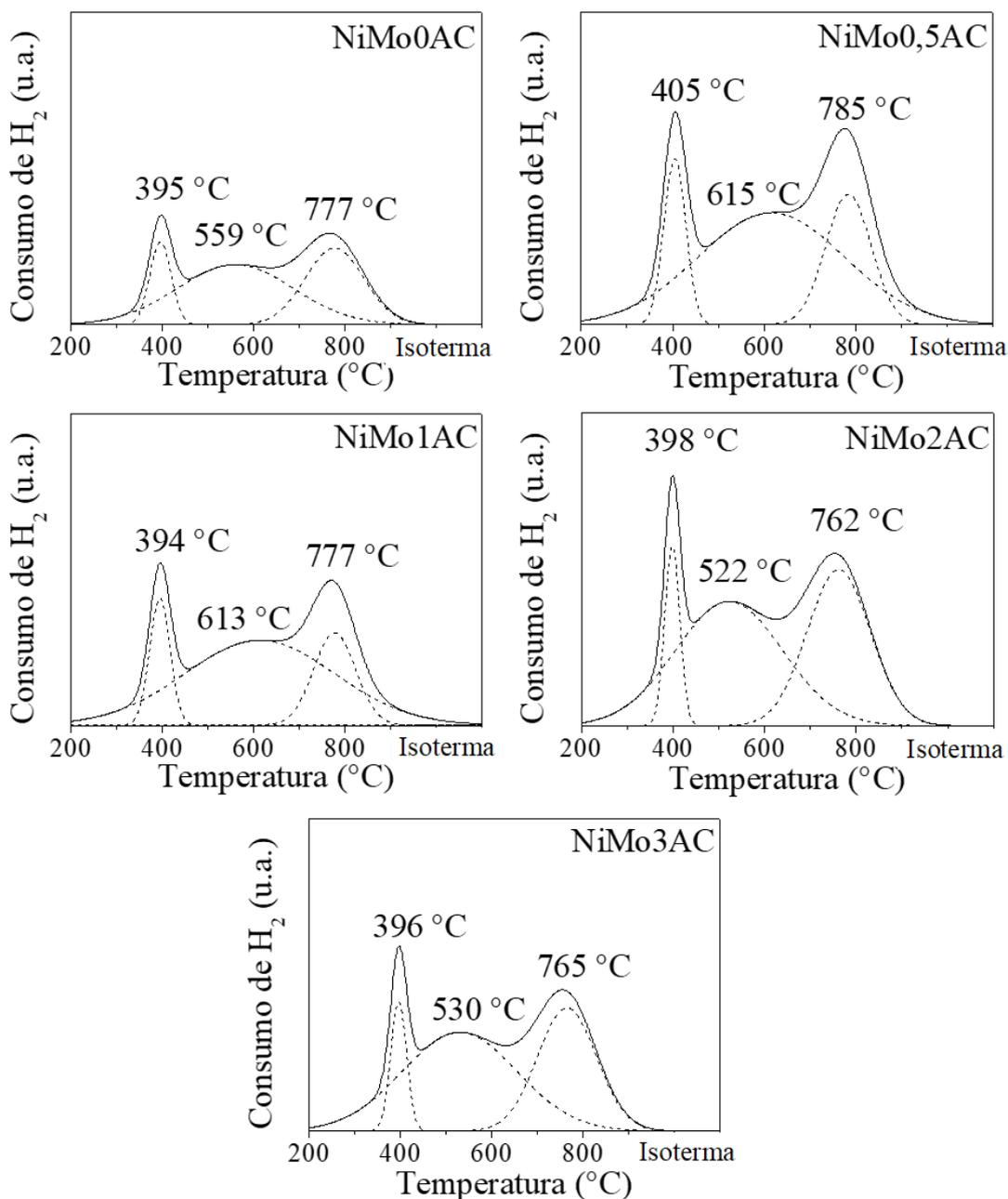


Figura V.6. Decomposição de picos dos perfis de TPR dos catalisadores sem fósforo calcinados preparados com diferentes teores de ácido cítrico (patamar isotérmico em 800 °C).

Tabela V.5. Resultados de TPR para os catalisadores sem fósforo calcinados.

Catalisador	Consumo de H ₂ (μmol g ⁻¹)			Grau de redução (%)
	1º pico	2º pico	Total	
NiMo0AC	278	801	1836	47
NiMo0,5AC	313	1061	1924	54
NiMo1AC	280	1264	2001	60
NiMo2AC	280	1389	2682	75
NiMo3AC	297	1621	2919	82

A partir da análise da Tabela V.5, observa-se um aumento do grau de redução e do consumo de hidrogênio total com a adição de ácido cítrico, existindo uma boa correlação com a razão molar AC/Ni, como pode ser visto nas Figuras V.7 (a) e V.7 (c). Além disso, na Figura V.7. (b), verifica-se que existe uma boa correlação entre a razão AC/Ni e o consumo de hidrogênio relacionado ao segundo pico de redução, o que é um indício de que, com a adição de ácido cítrico, houve uma maior formação de espécies de maior redutibilidade, como níquel octaédrico e molibdênio de menor interação com o suporte. Desse modo, observou-se um aumento gradativo do grau de redução e do consumo de hidrogênio com a adição de ácido cítrico, sugerindo a formação de fases de maior redutibilidade. Tal resultado está de acordo com a literatura, que mostra que a adição de ácido cítrico a catalisadores NiMo promove um maior grau de redução, aumentando o consumo de hidrogênio (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; KLIMOVA *et al.*, 2013; VALENCIA *et al.*, 2010).

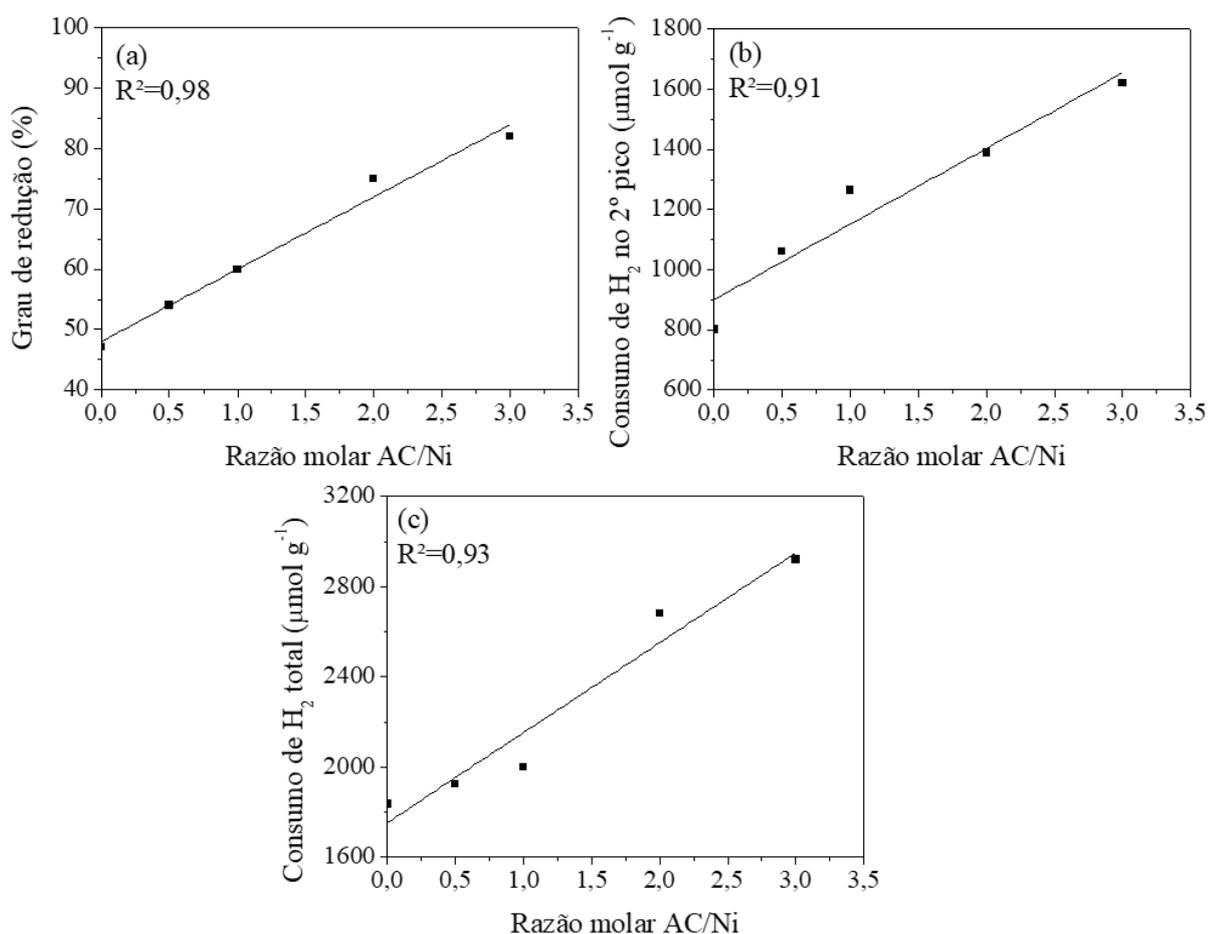


Figura V.7. Correlação entre grau de redução (a); consumo de hidrogênio no segundo pico (b); consumo de hidrogênio total (c) e a razão molar AC/Ni.

REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES SULFETADOS

Os perfis de redução para os catalisadores sulfetados estão apresentados na Figura V.8. Diversos estudos foram realizados visando identificar as diferentes estruturas presentes nos perfis de redução de catalisadores sulfetados, e para isso foram empregados catalisadores NiMo, CoMo (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.*, 2008; ZANELLA *et al.*, 2002; CEDEÑO *et al.*, 2000), NiW (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.*, 2008; ZUO *et al.*, 2004; MANGNUS *et al.*, 1994) e CoW (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.*, 2008). Os perfis de TPR dos catalisadores NiMo sulfetados apresentaram três picos de redução, como observado também por RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.* (2008). De acordo com diversos pesquisadores, o primeiro pico pode ser atribuído à redução de estruturas MoS₂ com enxofre fracamente adsorvido nas lamelas, representando a formação das vacâncias de enxofre, ou sítios coordenativamente insaturados (CUS) (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.*, 2008; ZANELLA *et al.*, 2002; CEDEÑO *et al.*, 2000). O segundo pico pode ser atribuído à redução dos sulfetos de níquel localizados nas bordas das lamelas de MoS₂, representando a fase Ni – Mo – S, de maior atividade catalítica (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.*, 2008). O terceiro pico, localizado em maiores temperaturas, pode ser relacionado à redução dos planos basais, ou seja, a fase MoS₂ *bulk* (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.*, 2008; ZANELLA *et al.*, 2002; CEDEÑO *et al.*, 2000). Na Tabela V.6 são apresentados os resultados do TPR-S para os catalisadores preparados com diferentes teores de ácido cítrico e sem fósforo.

Tabela V.6. Resultados do TPR-S para os catalisadores sem fósforo.

Catalisador	Consumo de H₂ no 1º pico (µmol g⁻¹)	Consumo de H₂ no 2º pico (µmol g⁻¹)	Consumo de H₂ no 3º pico (µmol g⁻¹)	Consumo de H₂ total (µmol g⁻¹)
NiMo0AC	78	132	104	315
NiMo0,5AC	60	108	156	324
NiMo1AC	88	147	199	435
NiMo2AC	84	156	162	402
NiMo3AC	46	154	120	321

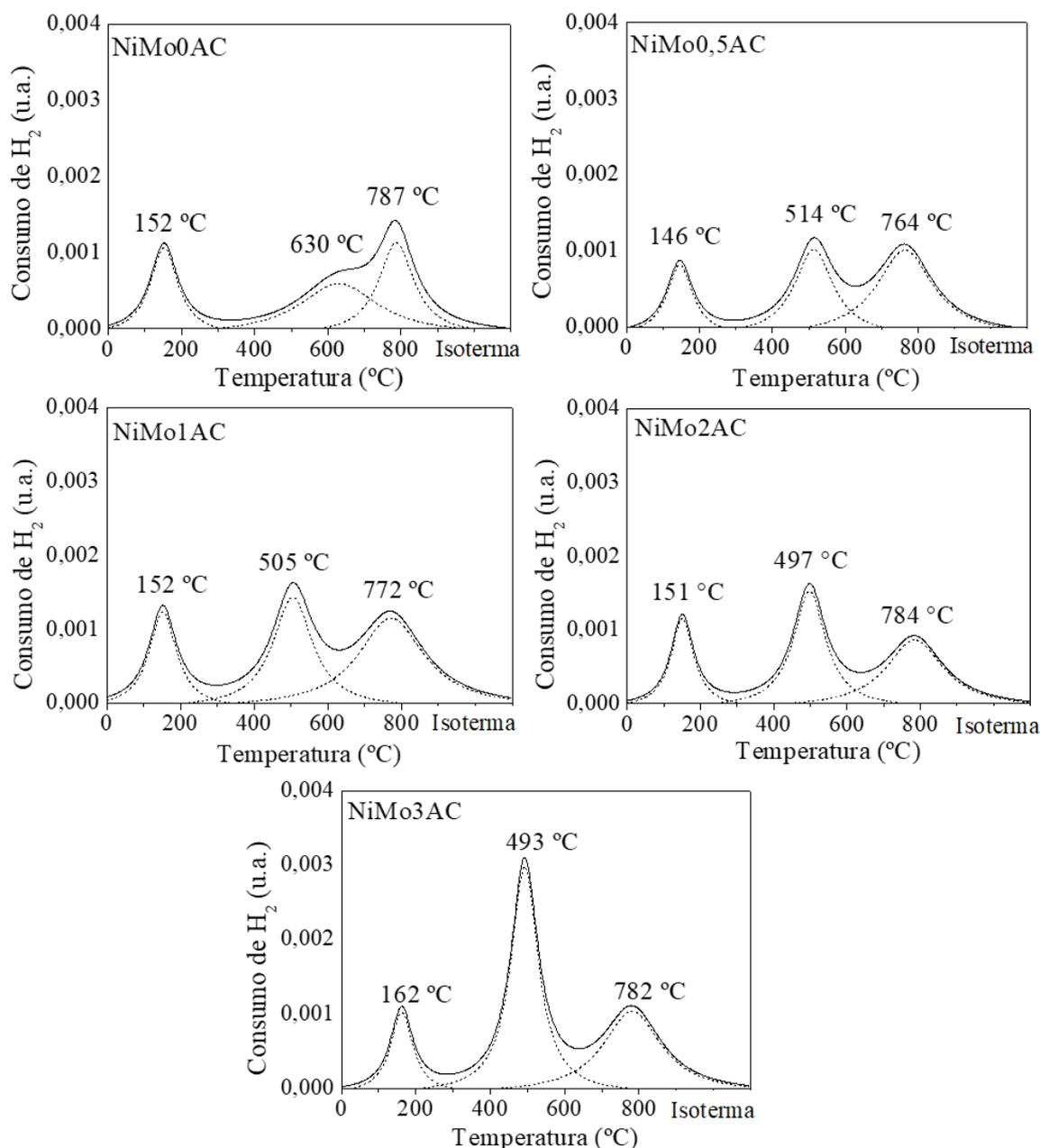


Figura V.8. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores sulfetados, sem fósforo e preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

Observando os resultados da Tabela V.6, considerando que a faixa de consumo está na ordem de $300 \mu\text{mol g}^{-1}$ de hidrogênio, percebe-se que tais valores não representam uma redução total dos sulfetos em relação ao consumo teórico, que se encontraria próximo de $2000 \mu\text{mol g}^{-1}$ de hidrogênio. Ainda na Tabela V.6, pode-se observar que a adição de ácido cítrico em uma razão molar AC/Ni igual a 0,5 levou à diminuição do consumo de hidrogênio no primeiro e no segundo picos, que são associados aos sítios de MoS_2 coordenativamente insaturados (CUS) e à fase Ni – Mo – S, respectivamente. Com a adição

de mais ácido cítrico, percebe-se que houve o aumento do consumo de hidrogênio no primeiro e no segundo picos até a razão molar AC/Ni igual a 2, indicando uma maior formação de estruturas ativas, tanto em relação às vacâncias de enxofre (CUS), quanto à fase Ni – Mo – S. Por sua vez, com o aumento da quantidade de ácido cítrico até uma razão molar AC/Ni igual a 3, ocorreu a diminuição do consumo de hidrogênio no primeiro pico, associado às vacâncias de enxofre. Tal fato pode indicar que um excesso de ácido cítrico promove a formação de aglomerados de molibdênio e citrato, e, portanto, de estruturas MoS₂ mássicas ou cristalinas, dificultando a sulfetação do molibdênio antes do promotor.

Também é possível observar que, com a adição de ácido cítrico, houve a diminuição das temperaturas de redução do segundo pico. Tal redução pode ser uma evidência da formação de fases ativas de menor interação com o suporte e, conseqüentemente, de maior atividade, sugerindo a existência de fases Ni – Mo – S do Tipo II para esses catalisadores contendo quelante. Contudo, através da técnica de redução à temperatura programada dos catalisadores sulfetados, não é possível diferenciar e quantificar de forma precisa os tipos de fase Ni – Mo – S que de fato foram formados.

QUIMISSORÇÃO DE NO

De acordo com TOPSØE e TOPSØE (1983), o NO se adsorve basicamente nas bordas dos sítios MoS₂ ou em átomos de níquel ou cobalto localizados também nas bordas, considerados os sítios ativos dos catalisadores de HDS (KWAK *et al.*, 1999; TOPSØE e CLAUSEN, 1986; VALYON e HALL, 1983). Através da técnica de quimissorção de NO, acredita-se que seja possível relacionar a atividade catalítica com a densidade de sítios dos catalisadores, como visto por MELLO (2014), que avaliou catalisadores NiMo contendo fósforo como promotor na HDS de 4,6-DMDBT. Na Tabela V.7 são apresentadas as densidades de sítios ativos para os catalisadores sem fósforo sulfetados *in situ* e preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

Tabela V.7. Densidade de sítios ativos para os catalisadores sem fósforo sulfetados e preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

Catalisador	Densidade de sítios ativos ($\mu\text{mol NO g}_{\text{cat}}^{-1}$)
NiMo0AC	187
NiMo0,5AC	132
NiMo1AC	195
NiMo2AC	216
NiMo3AC	239

As densidades de sítios ativos estão de acordo com aquelas obtidas por outros autores, que encontraram densidade de NO em catalisadores de hidrotreamento na faixa entre 100 e 250 $\mu\text{mol NO g}_{\text{cat}}^{-1}$ (NIELSEN *et al.*, 2000; VALYON e HALL, 1983). O catalisador que apresentou a maior densidade de sítios ativos foi o de razão molar AC/Ni igual a 3, sendo seguido pelo catalisador de razão molar AC/Ni igual a 2. Observa-se que a adição de ácido cítrico em uma razão igual a 0,5 reduziu a densidade de sítios ativos, aumentando a partir da razão molar AC/Ni igual a 1. Contudo, essa técnica de caracterização não permite a discriminação do tipo de estrutura em que o NO está adsorvido, o que representa outro fator importante para determinar a atividade catalítica. Assim, para catalisadores preparados com agente quelante, em que o objetivo é formar maior quantidade de fase Ni – Mo – S, de maior atividade, os resultados podem ser conflitantes com a atividade catalítica (NIELSEN *et al.*, 2000; TOPSØE e TOPSØE, 1983).

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO UTILIZANDO NO COMO MOLÉCULA SONDA

Os espectros de infravermelho de NO dos catalisadores sulfetados estão apresentados na Figura V.9. Nos espectros de infravermelho de NO dos catalisadores para a faixa de 1700 a 1900 cm^{-1} é possível observar três bandas de absorção referentes à fase ativa. A banda observada em aproximadamente 1840 cm^{-1} é atribuída à adsorção de NO em espécies de níquel sulfuradas, podendo representar a fase Ni – Mo – S ou sulfeto de níquel. Por sua vez, as bandas localizadas próximas a 1800 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} estão relacionadas ao NO adsorvido em espécies de molibdênio (ZANELLA *et al.*, 2002; CEDEÑO *et al.*, 1999; ATANASOVA e LÓPEZ-AGUDO, 1995; TOPSØE e TOPSØE, 1983). Existem bandas sobrepostas na região de 1800 cm^{-1} , atribuídas a espécies de

molibdênio com diferentes graus de sulfetação (ATANASOVA e LÓPEZ-AGUDO, 1995). Deslocamentos para elevados números de onda de NO podem indicar a formação de espécies menos sulfetadas, contudo, esse efeito não foi observado para os catalisadores deste trabalho (CEDEÑO *et al.*, 1999; ATANASOVA e LÓPEZ-AGUDO, 1995). As bandas próximas a 1500 cm^{-1} para os catalisadores sintetizados com agente quelante também foram observadas por ATANASOVA e LÓPEZ-AGUDO (1995), que estudaram catalisadores NiMo promovidos por fósforo, associando-as à adsorção de NO à alumina em temperatura ambiente e à superfície de níquel metálico recoberta por oxigênio. O fato de essas bandas não serem observadas para todos os catalisadores indica que elas estão relacionadas ao preparo com ácido cítrico, que pode ter facilitado a adsorção do NO, como observado por ATANASOVA e LÓPEZ-AGUDO (1995) em catalisadores com elevados teores de fósforo.

Para fins de comparação entre os catalisadores, as razões entre as absorvâncias das bandas associadas à adsorção de NO aos átomos de níquel (1840 cm^{-1}) e aquelas relacionadas aos átomos de molibdênio (1800 cm^{-1}) foram calculadas e estão apresentadas na Tabela V.8. Tais razões foram associadas aos valores de densidade de sítios obtidos pela quimissorção de NO, estimando-se, então, as densidades dos sítios do tipo MoS₂ e Ni – Mo – S.

Tabela V.8. Razão entre bandas de adsorção de NO para os catalisadores sem fósforo sulfetados.

Catalisador	Razão entre as bandas 1840 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}	Densidade de sítios ativos pela quimissorção de NO ($\mu\text{mol NO g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Densidade de sítios MoS ₂ (absorbância u.a.)	Densidade de sítios Ni – Mo – S (absorbância u.a.)
NiMo0AC	1,64	187	71	116
NiMo0,5AC	1,50	132	52	80
NiMo1AC	1,50	195	79	116
NiMo2AC	1,60	216	82	133
NiMo3AC	1,70	239	89	150

Pode-se observar que os catalisadores apresentaram resultados muito semelhantes em relação à razão entre as bandas 1840 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} . Percebe-se que, com a adição de ácido cítrico a uma razão molar AC/Ni de 0,5, ocorreu a diminuição da densidade de sítios associados às vacâncias de enxofre e à fase Ni – Mo – S, havendo o aumento gradual

da densidade de tais estruturas a partir da razão molar AC/Ni igual a 1. Contudo, a técnica de espectroscopia de infravermelho utilizando NO como molécula sonda não é capaz de diferenciar os tipos de fase Ni – Mo – S formados, podendo haver discrepâncias em relação à atividade catalítica e os resultados da caracterização, principalmente para catalisadores contendo agentes quelantes, cujo objetivo é a obtenção de fases Ni – Mo – S de maior atividade.

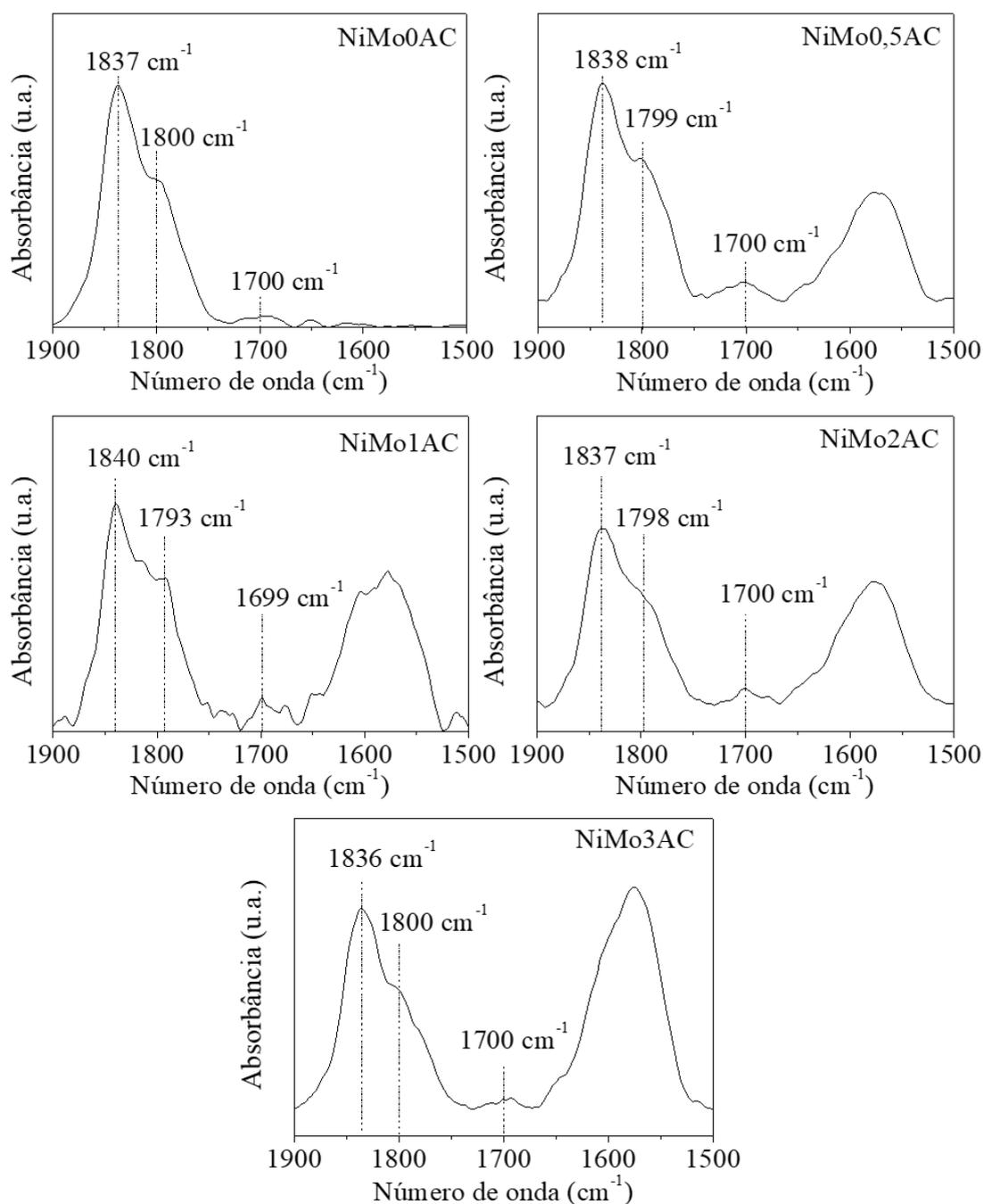


Figura V.9. Espectros de infravermelho de NO para os catalisadores sem fósforo sulfetados e preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

V.1.2. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

As condições experimentais utilizadas estão apresentadas na Tabela V.9, enquanto os resultados de conversão e rendimentos em tais condições operacionais estão descritos no Apêndice D, na Tabela D.1. Para todos os catalisadores, foram realizadas réplicas na mesma condição (210 °C, 31 bar e WHSV igual a 4 h⁻¹) e os erros calculados e extrapolados para as demais condições experimentais, através da variância relativa calculada a partir das réplicas. O balanço de carbono obtido para todos os experimentos realizados foi acima de 95%. Observa-se que, em alguns casos, a soma dos rendimentos não foi tão próxima do valor da conversão, podendo ter ocorrido a coeluição de algum produto formado e não identificado no cromatograma.

Tabela V.9. Condições experimentais dos testes catalíticos com as condições de réplica em **negrito.**

Exp.	T (°C)	P (bar)	WHSV (h⁻¹)
1	230	31	8
2	210	31	4
3	230	51	8
4	190	51	10
5	200	51	8
6	220	51	8
7	210	31	4
8	210	31	6
9	210	31	8
10	230	81	8
11	220	81	4
12	190	31	6
13	210	31	4
14	245	81	10

WHSV

A conversão de DBT em função da velocidade espacial horária mássica está apresentada na Figura V.10. Os experimentos foram realizados a 210 °C e 31 bar, sendo possível observar a diminuição da conversão com o aumento da WHSV, como esperado. Os perfis dos catalisadores NiMo0AC e NiMo0,5AC ficaram bastante semelhantes, ocorrendo o mesmo para os catalisadores NiMo1AC e NiMo3AC.

Para avaliar o efeito da velocidade espacial mássica na HDS de DBT, utilizou-se um modelo cinético simplificado de lei de potências de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT e de ordem zero em relação ao hidrogênio, a fim de determinar as velocidades específicas da reação, mantendo-se fixas a pressão e temperatura. Utilizando-se este modelo no balanço de massa em um reator tubular, conforme apresentado a seguir nas Equações V.3 a V.6, tem-se:

$$-\frac{dF_{DBT}}{dW} = (-r_{HDS}) = k_{HDS}C_{DBT} \quad (V.3)$$

$$-\frac{d(C_{DBT}v)}{dW} = k_{HDS}C_{DBT} \quad (V.4)$$

$$-\frac{dC_{DBT}}{C_{DBT}} = k_{HDS} \times \frac{dW}{v} \quad (V.5)$$

$$-\ln\left(\frac{C_{DBT}}{C_{DBT,0}}\right) = k_{HDS} \times \frac{W}{v} = k_{HDS} \times \frac{\rho}{WHSV} \quad (V.6)$$

em que:

$C_{DBT,0}$ e C_{DBT} : concentração inicial e final de DBT (mol L^{-1}), respectivamente.

W: massa de catalisador (g).

ρ : densidade da carga (g L^{-1}).

WHSV: velocidade espacial horária mássica (h^{-1}).

v: vazão volumétrica de carga (L h^{-1}).

k_{HDS} : velocidade específica da reação de HDS ($\text{L h}^{-1} \text{g}^{-1}$).

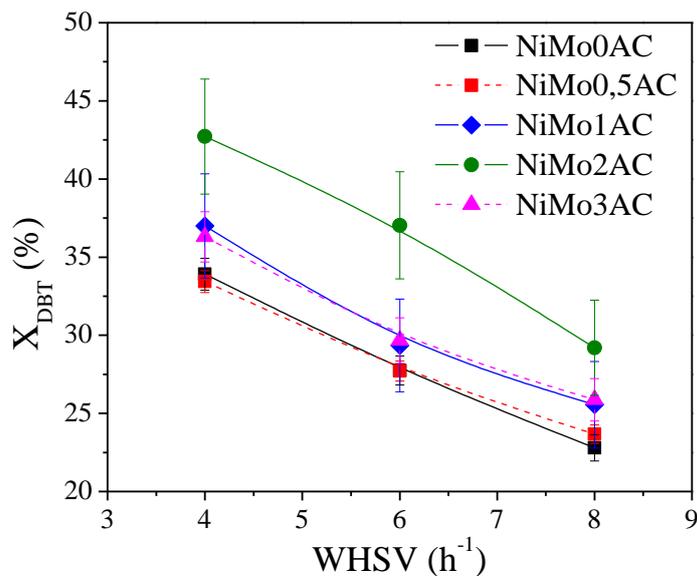


Figura V.10. Efeito da WHSV sobre a conversão de DBT para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (210 °C, 31 bar).

Os ajustes obtidos para essa regressão, considerando o coeficiente linear igual a zero e utilizando a densidade da carga (ρ) igual a 760 g L⁻¹, medida no CENPES-PETROBRAS, estão apresentados na Figura V.11 e os valores na Tabela V.10.

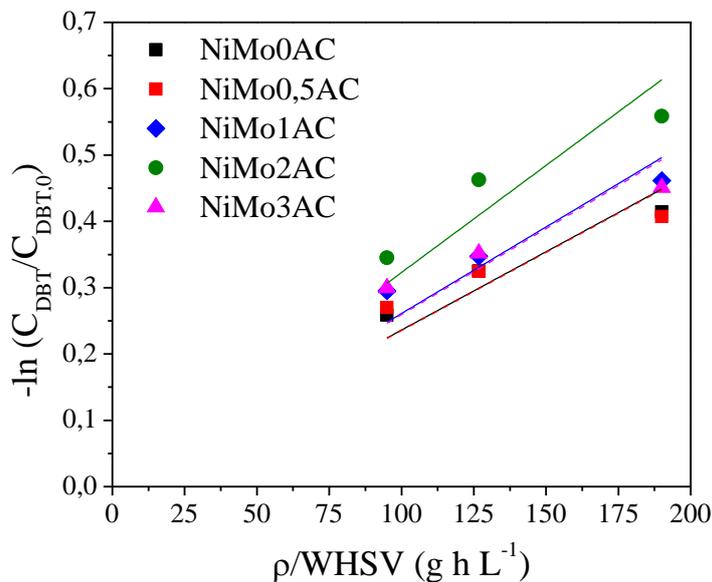


Figura V.11. Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (210 °C, 31 bar).

Um ajuste adequado aos dados experimentais foi observado para todos os catalisadores, que apresentaram coeficientes de determinação acima de 0,9, indicando que o modelo de pseudoprimeira ordem foi capaz de descrever os dados obtidos nessas condições. Contudo, observa-se que os pontos de maior conversão apresentaram maiores desvios em relação à reta, indicando que o modelo simplificado possui suas limitações, sendo apropriado somente como uma primeira aproximação para estimar o efeito das variáveis operacionais.

Verifica-se que o catalisador NiMo2AC apresentou maior velocidade específica de reação, o que está relacionado com uma maior atividade, estando também de acordo com os dados reacionais apresentados anteriormente. Os catalisadores NiMo1AC e NiMo3AC apresentaram constantes semelhantes, assim como os catalisadores NiMo0AC e NiMo0,5AC, estando até suas curvas sobrepostas na Figura V.11, o que pode indicar que tais catalisadores possuem atividades catalíticas similares.

Tabela V.10. Velocidades específicas para o modelo de primeira ordem para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (210 °C, 31 bar).

Catalisador	$k_{HDS} [x 10^{-3}]$ ($L h^{-1} g^{-1}$)	R²
NiMo0AC	2,36 ± 0,16	0,987
NiMo0,5AC	2,36 ± 0,19	0,981
NiMo1AC	2,61 ± 0,17	0,987
NiMo2AC	3,23 ± 0,25	0,983
NiMo3AC	2,59 ± 0,20	0,982

PRESSÃO DE HIDROGÊNIO

Os efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT e distribuição de produtos são apresentados nas Figuras V.12 e V.13, respectivamente, a 230 °C e 8 h⁻¹.

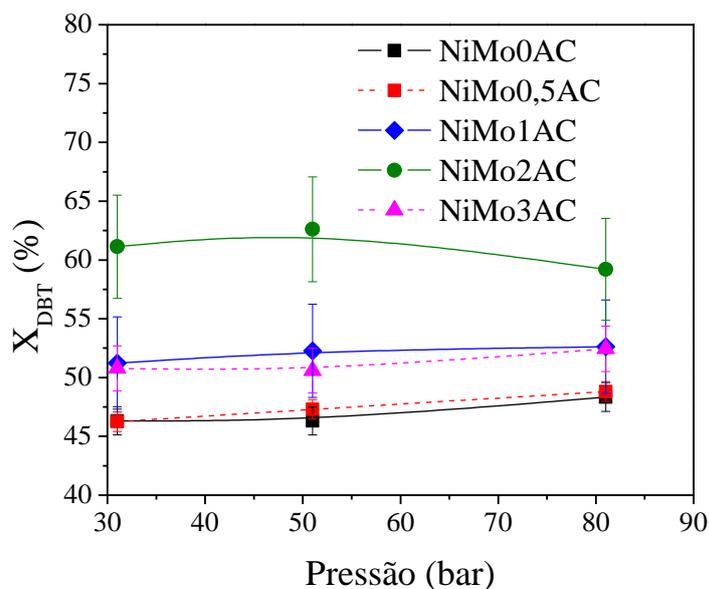


Figura V.12. Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (230°C, 8 h⁻¹).

Não foram observados efeitos significativos sobre a conversão de DBT com o aumento da pressão, somente havendo alteração da distribuição de produtos. O aumento do rendimento em CHB em detrimento do de BF em pressões mais elevadas de hidrogênio sugere um favorecimento das reações de hidrogenação em função de uma maior concentração de hidrogênio na fase líquida. Para os catalisadores contendo ácido cítrico, na Figura V.13, foram observadas inclinações maiores tanto na diminuição do rendimento em BF quanto no aumento do rendimento em CHB, indicando que para esses catalisadores os efeitos do aumento de pressão são mais expressivos, sugerindo que suas propriedades hidrogenantes foram melhoradas.

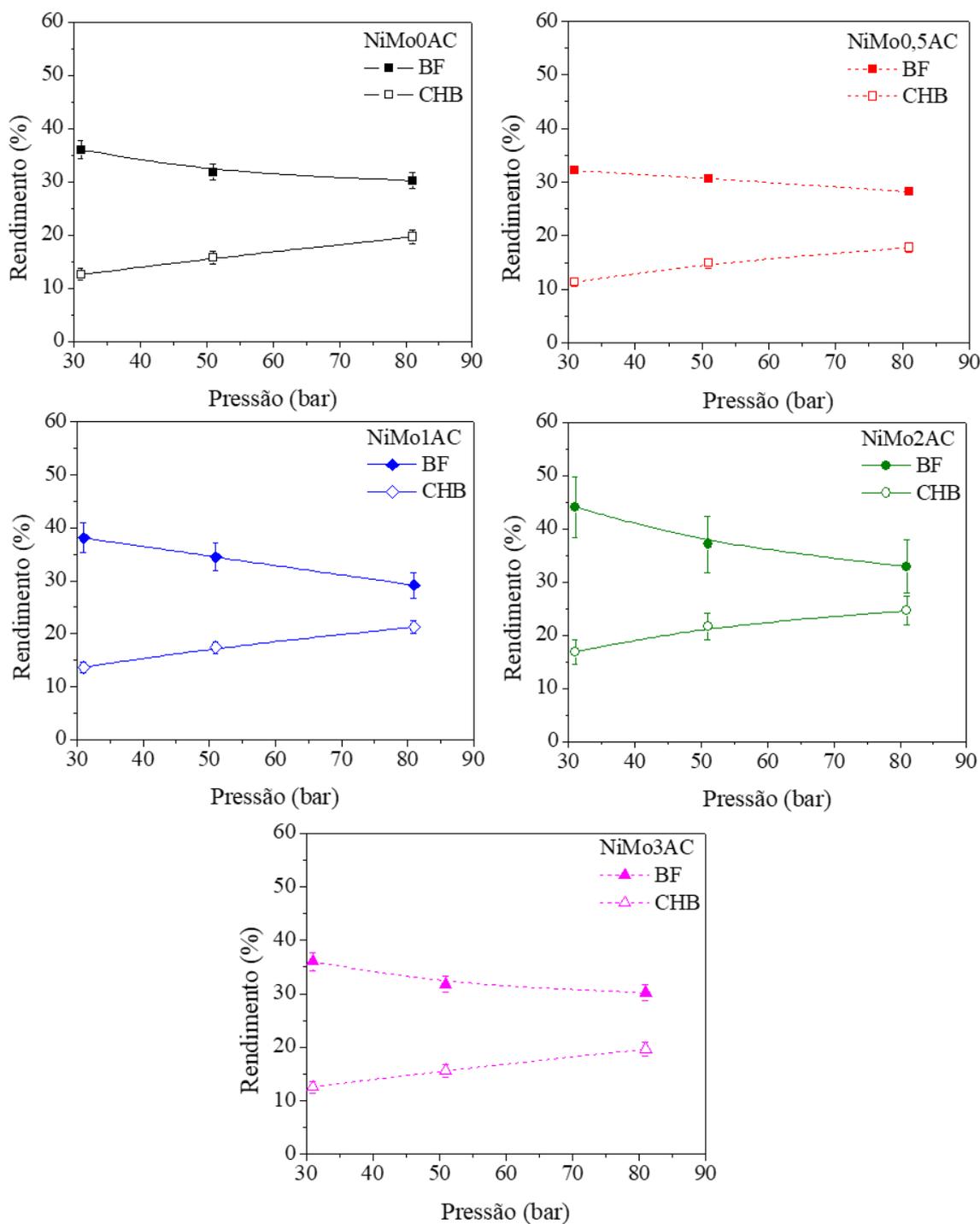


Figura V.13. Efeitos da pressão sobre a distribuição de produtos para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (230°C, 8 h⁻¹).

TEMPERATURA

A conversão de DBT em função da temperatura está apresentada na Figura V.14. Os experimentos foram realizados a 51 bar e 8 h⁻¹, sendo possível observar maiores conversões com o aumento da temperatura, como já era esperado.

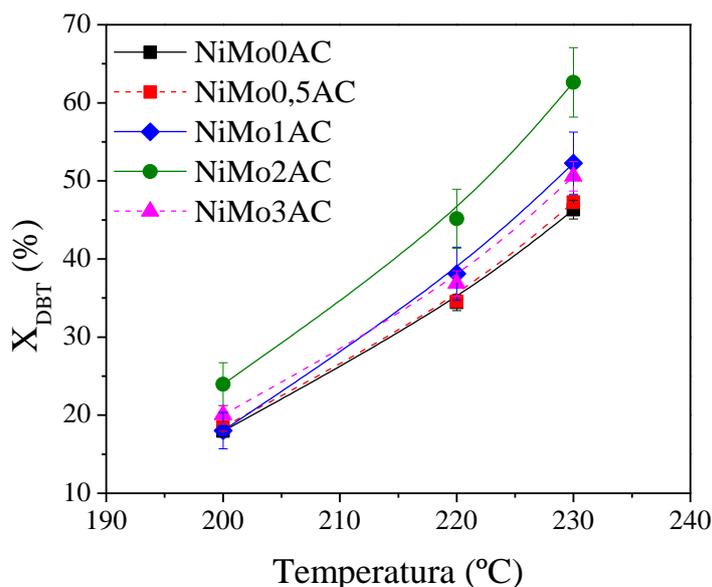


Figura V.14. Efeito da temperatura na conversão de DBT para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (51 bar, 8h⁻¹).

Na avaliação do efeito da temperatura na HDS de DBT, foi utilizado o mesmo modelo anterior de lei de potências de pseudoprimeira ordem, a fim de determinar as velocidades específicas de reação em diferentes temperaturas, mantendo a pressão e WHSV fixas. Dessa forma, foi estimada a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial da reação a partir da regressão linear da equação de Arrhenius (Equação V.7). Os ajustes obtidos estão apresentados na Figura V.15 e Tabela V.11.

$$k_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS},0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{V.7})$$

em que:

k_{HDS} : velocidade específica da reação de HDS (L h⁻¹ g⁻¹)

$k_{\text{HDS},0}$: fator pré-exponencial da reação de HDS (L h⁻¹ g⁻¹)

E: energia de ativação (J mol⁻¹)

R: constante universal dos gases (J mol⁻¹ K⁻¹)

T: temperatura (K)

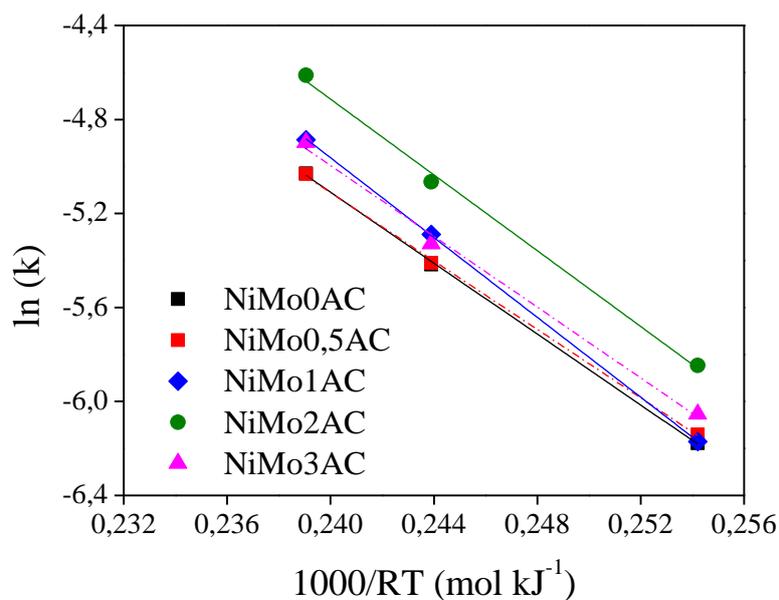


Figura V.15. Ajuste da equação de Arrhenius para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (51 bar, 8h⁻¹).

Tabela V.11. Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (51 bar, 8 h⁻¹).

Catalisador	E (kJ mol ⁻¹)	ln k _{HDS,0}	R ²
NiMo0AC	75 ± 2	13,0 ± 0,4	0,999
NiMo0,5AC	75 ± 3	12,4 ± 0,4	0,999
NiMo1AC	85 ± 1	15,4 ± 0,2	0,997
NiMo2AC	80 ± 4	14,6 ± 1,1	0,994
NiMo3AC	75 ± 5	13,1 ± 1,1	0,993

Observando os ajustes apresentados, percebe-se que o modelo foi capaz de descrever os dados experimentais de forma adequada, obtendo-se valores de coeficiente de determinação acima de 0,9, sendo uma boa primeira aproximação para avaliar os efeitos das variáveis de processo. Nota-se também que os valores de energias de ativação aparentes são bem semelhantes entre si, apresentando um valor ligeiramente maior para o catalisador NiMo1AC. Não foi possível observar uma correlação entre os valores de energia de ativação aparente e os teores de ácido cítrico incorporados aos catalisadores.

V.1.3. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DA RAZÃO MOLAR AC/Ni

Analisando-se a Tabela D.1, percebe-se que foram obtidos maiores rendimentos em BF para todos os catalisadores, indicando que a rota majoritária é a DDS. Para fins de comparação, foram calculadas as velocidades específicas de reação para cada catalisador, que estão apresentadas na Tabela V.12, utilizando a Equação V.6. Os erros das velocidades específicas de reação foram calculados de acordo com o apresentado no Apêndice E. Observa-se que os valores obtidos para as velocidades específicas de reação se encontram na mesma ordem de grandeza de alguns valores obtidos na literatura, em condições reacionais diferentes, conforme pode ser visto na Tabela V.12.

Tabela V.12. Velocidades específicas da reação de HDS para o modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Catalisador	k_{HDS} [x 10⁻³] (L h⁻¹ g⁻¹)
NiMo0AC	13,7 ± 0,4
NiMo0,5AC	13,9 ± 0,2
NiMo1AC	15,9 ± 0,3
NiMo2AC	19,0 ± 0,1
NiMo3AC	15,7 ± 0,7
NiMo/Al ₂ O ₃ (300 °C, 20,3 bar) (KIM <i>et al.</i> , 2005)	7,6
CoMoP/Al ₂ O ₃ (350 °C, 62 bar) (ALI <i>et al.</i> , 2012)	19,4

Em relação aos efeitos da adição de ácido cítrico, observou-se que a adição de pequenas quantidades do agente quelante, como no catalisador NiMo0,5AC, não alterou significativamente a atividade catalítica e a conversão de DBT, conforme pode ser visto na Tabela V.12 ao avaliar os valores das velocidades específicas de reação. Contudo, como pode ser visto na Figura V.16, a adição de ácido cítrico ao catalisador NiMo promoveu ligeiramente a rota HID para todos os catalisadores contendo ácido cítrico, levando a maiores rendimentos em CHB, indicando que o ácido cítrico promoveu a formação de estruturas ativas mais hidrogenantes, como já observado na literatura anteriormente (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; KLIMOVA *et al.*, 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2013). A adição de ácido cítrico a partir da razão molar AC/Ni igual a 1 promoveu o aumento da conversão de DBT de todos os catalisadores quando comparados aos resultados obtidos pelo catalisador sem ácido cítrico. Tal resultado está de acordo com

a literatura, visto que efeitos positivos em relação à adição de ácido a catalisadores NiMo já foram relatados, sendo relacionados à capacidade do agente quelante de formar complexos com os promotores, retardando a sua sulfetação e promovendo a formação de estruturas de maior atividade e maior potencial hidrogenante (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; KLIMOVA *et al.*, 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2013).

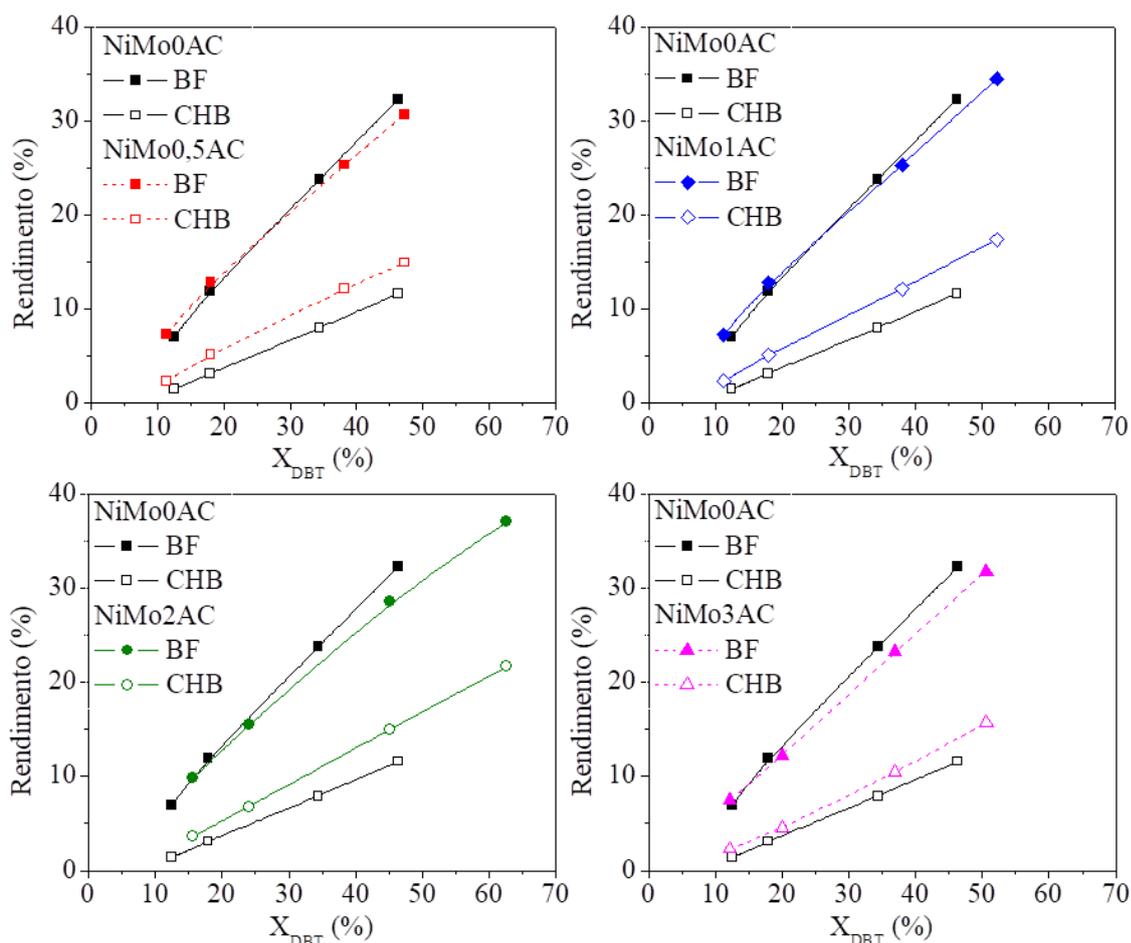


Figura V.16. Distribuição de produtos em função da conversão para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (51 bar).

Os resultados dos testes catalíticos estão de acordo com o que foi observado na caracterização dos catalisadores. A formação de estruturas ativas de menor interação com o suporte foi observada tanto no TPR dos catalisadores calcinados quanto no TPR-S. No TPR ocorreu o aumento do consumo de hidrogênio e grau de redução dos catalisadores, sugerindo a formação de fases de menor interação com o suporte, de maior redutibilidade, geralmente associadas a estruturas mais ativas e hidrogenantes. No TPR-S, para os

catalisadores de razão molar AC/Ni acima de 0,5, percebe-se que houve o aumento da formação de estruturas associadas às fases ativas, observando-se maiores consumos de hidrogênio no primeiro e no segundo picos para tais catalisadores. Contudo, para o catalisador de razão molar AC/Ni igual a 3, ocorreu a redução do consumo de hidrogênio em ambos os picos. Apesar disso, para todos os catalisadores contendo ácido cítrico houve a redução das temperaturas de redução do segundo pico de consumo de hidrogênio, indicando a formação de fases sulfetadas de menor interação com o suporte, que, em geral, apresentam maior poder hidrogenante e atividade catalítica. Mesmo para o catalisador NiMo_{0,5}AC, apesar de não se observar aumento significativo na atividade total para conversão de DBT, de forma consistente se observa um aumento do rendimento de CHB em relação ao catalisador preparado sem ácido cítrico. Por sua vez, a análise de TPS indicou que a sulfetação dos catalisadores foi mais eficiente com a adição de ácido cítrico, indicando a formação de estruturas mais facilmente sulfetadas, que também podem ser associadas às fases mais ativas.

Em relação aos efeitos da quantidade de ácido cítrico adicionada ao catalisador, observa-se que houve um máximo de atividade catalítica para a razão AC/Ni igual a 2, o que pode ser associado à maior formação do complexo entre níquel e citrato quando comparado aos catalisadores com razões AC/Ni iguais a 0,5 e 1, possibilitando uma formação máxima de fases mais ativas, de menor interação com o suporte, conforme observado anteriormente por diversos autores (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; KLIMOVA *et al.*, 2013; MOHANTY, 2011; ESCOBAR *et al.*, 2008a). Este resultado está de acordo com o observado na literatura por CALDERÓN-MAGDALENO *et al.* (2014) e ESCOBAR *et al.* (2008a) para catalisadores NiMo sintetizados por coimpregnação, com teores de metais similares aos utilizados no presente trabalho, que determinaram uma razão ótima de AC/Ni também igual a 2. Assim como pode ser verificado na literatura, o excesso de ácido cítrico levou à diminuição da atividade catalítica, o que pode ser atribuído à formação do complexo citrato-molibdênio. Tal fato pode ter promovido o retardamento da sulfetação do molibdênio, diminuindo a formação de estruturas de maior atividade, visto que os sulfetos de molibdênio passaram a ser formados posteriormente aos sulfetos de níquel (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; VALENCIA e KLIMOVA, 2013; MOHANTY, 2011; OKAMOTO, 2009; ESCOBAR *et al.*, 2008a). Considerando as propriedades hidrogenantes dos catalisadores contendo ácido cítrico, percebe-se a partir da Figura V.17 e Tabela D.1 que os catalisadores apresentam comportamentos similares em

relação à distribuição de produtos, observando-se somente o aumento da atividade catalítica até a razão molar AC/Ni igual a 2.

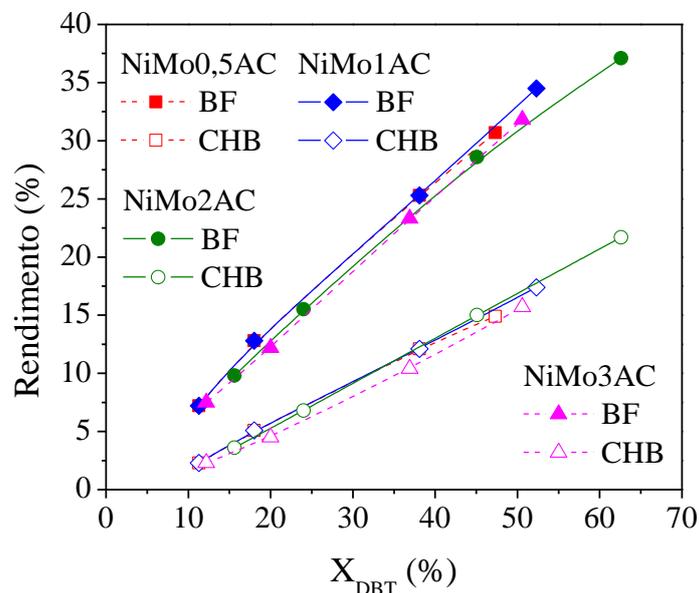


Figura V.17. Distribuição de produtos em função da conversão somente para os catalisadores contendo somente ácido cítrico (51 bar).

Tais resultados estão de acordo com o observado na análise de TPR-S, que revela um maior consumo de hidrogênio no primeiro e segundo pico para o catalisador de razão AC/Ni igual a 2, indicando a maior formação de estruturas ativas, considerando tanto vacâncias de enxofre quanto a fase Ni – Mo – S. Na análise de TPR-S ainda é possível observar a diminuição da densidade de estruturas de vacâncias de enxofre com o excesso de ácido cítrico, que pode ser atribuída à formação de aglomerados de molibdênio-citrato, levando ao retardamento da sulfetação de tal estrutura e prejudicando a formação dos sítios coordenativamente insaturados. Além disso, na análise de TPS, observa-se que o catalisador NiMo2AC apresentou um alto grau de sulfetação, indicando que a sua sulfetação foi bastante eficiente, promovendo a formação de mais estruturas ativas.

V.1.4. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DE INIBIÇÃO POR NITROGENADOS

INIBIÇÃO DA HDS DE DBT PELA QUINOLINA

Para investigar os efeitos da inibição da HDS de DBT pela quinolina, foram realizados experimentos em sequência empregando diversas concentrações de quinolina. A fim de determinar a estabilidade dos catalisadores quanto à inibição por nitrogenados, ao término dos experimentos na presença de quinolina foi realizado um ensaio na mesma condição inicial sem quinolina (O_{final}), comparando-a com a condição antes de introduzir quinolina na alimentação (O_{inicial}). Antes deste ensaio, foi feita uma lavagem do sistema utilizando a solução reacional de DBT até a completa eliminação da quinolina e demais compostos nitrogenados provenientes da reação de HDN no efluente do reator. A Tabela D.2, no Apêndice D, apresenta as conversões e rendimentos dos produtos de HDS de DBT para a condição de quinolina avaliada (245°C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Com o objetivo de comparar os catalisadores, foram calculadas as velocidades específicas da reação de HDS em cada concentração de quinolina adicionada, apresentadas na Tabela V.13, utilizando a Equação V.6. Pode-se observar a diminuição da atividade catalítica para a reação de HDS e da conversão de DBT com o aumento da concentração de quinolina, ocorrendo também a modificação da distribuição de produtos para todos os catalisadores, como visto nas Figuras V.18 e V.19. Nota-se que o rendimento em BF aumentou enquanto o de CHB diminuiu de forma significativa, como já relatado por diversos autores que estudaram os efeitos de diferentes compostos nitrogenados na HDS de DBT (FARAG *et al.*, 2014; LAREDO *et al.*, 2001; NAGAI *et al.*, 1986; NAGAI e KABE, 1983). De acordo com NAGAI e KABE (1983), o aumento do rendimento em BF pode ser associado à menor competição existente entre o DBT e o 1,2,3,4,10,11-hexahidro-dibenzotiofeno pelos sítios relacionados à rota DDS, já que, com a adição de quinolina, a hidrogenação do DBT é prejudicada, formando menos 1,2,3,4,10,11-hexahidro-dibenzotiofeno e diminuindo também o rendimento em CHB. Portanto, foi constatado que, apesar de a quinolina afetar ambas as rotas da HDS de DBT, o maior efeito do composto nitrogenado é sobre a rota HID, conforme sugerido na literatura (FARAG *et al.*, 2014; STANISLAUS *et al.*, 2010; EGOROVA e PRINS, 2004; KWAK *et al.* 2001; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; NAGAI *et al.*, 1986; NAGAI e KABE, 1983).

Tabela V.13. Velocidades específicas da reação de HDS dos catalisadores sem fósforo em diferentes concentrações de quinolina preparados com diferentes teores de ácido cítrico (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Concentração de quinolina	k _{HDS} [x 10 ⁻³] (L h ⁻¹ g ⁻¹)				
	NiMo0AC	NiMo0,5AC	NiMo1AC	NiMo2AC	NiMo3AC
O _{inicial}	13,7	13,9	15,9	19,0	15,7
20	12,4	12,4	14,3	18,0	14,4
70	11,2	11,3	12,7	15,0	12,9
120	11,0	10,6	11,5	14,0	12,0
300	10,0	9,9	10,5	12,7	11,4
O _{final}	13,5	13,9	12,0	19,4	15,9

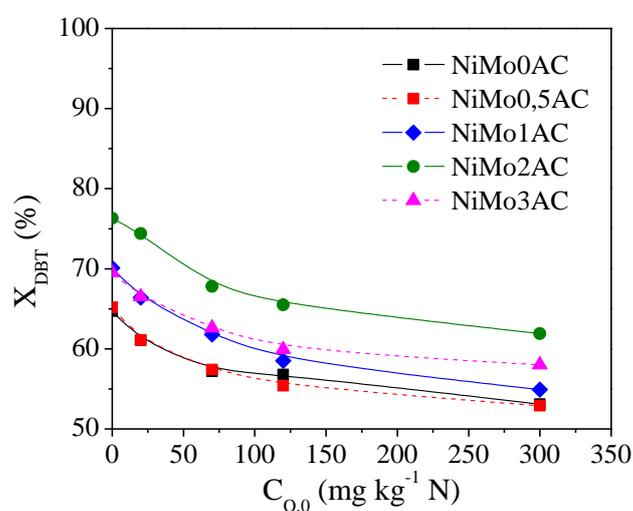


Figura V.18. Conversão de DBT na presença de quinolina para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

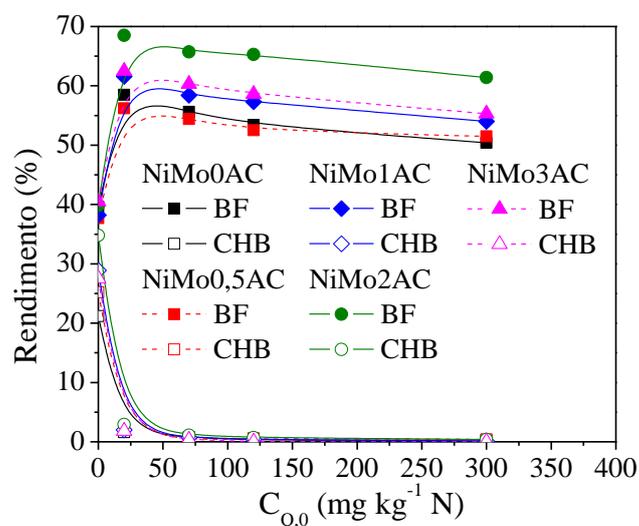


Figura V.19. Rendimento em produtos de HDS na presença de quinolina para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

Observa-se que o catalisador NiMo2AC apresentou as maiores velocidades específicas e conversões de HDS ao longo dos testes com quinolina, havendo um máximo de atividade para tal razão molar, com posterior diminuição para o catalisador NiMo3AC. Todos os catalisadores sofreram fortes efeitos de inibição, resultando na redução quase completa da rota HID nas concentrações mais altas de quinolina.

Considerando a estabilidade dos catalisadores após a retirada do composto nitrogenado do meio reacional, observa-se, a partir da análise da Figura V.20 (a), que, com exceção do catalisador NiMo1AC, todos os catalisadores tiveram suas conversões de DBT regeneradas. Porém, houve uma leve modificação na distribuição de produtos, diminuindo a formação de CHB, conforme pode ser visto nas Figuras V.20 (b) e (c). Por sua vez, o catalisador NiMo1AC não retornou a sua atividade inicial, diferente do que ocorreu com os demais, que mantiveram as suas conversões, com algumas modificações na distribuição de produtos, mais deslocada no sentido de formação de BF e diminuindo a formação de CHB.

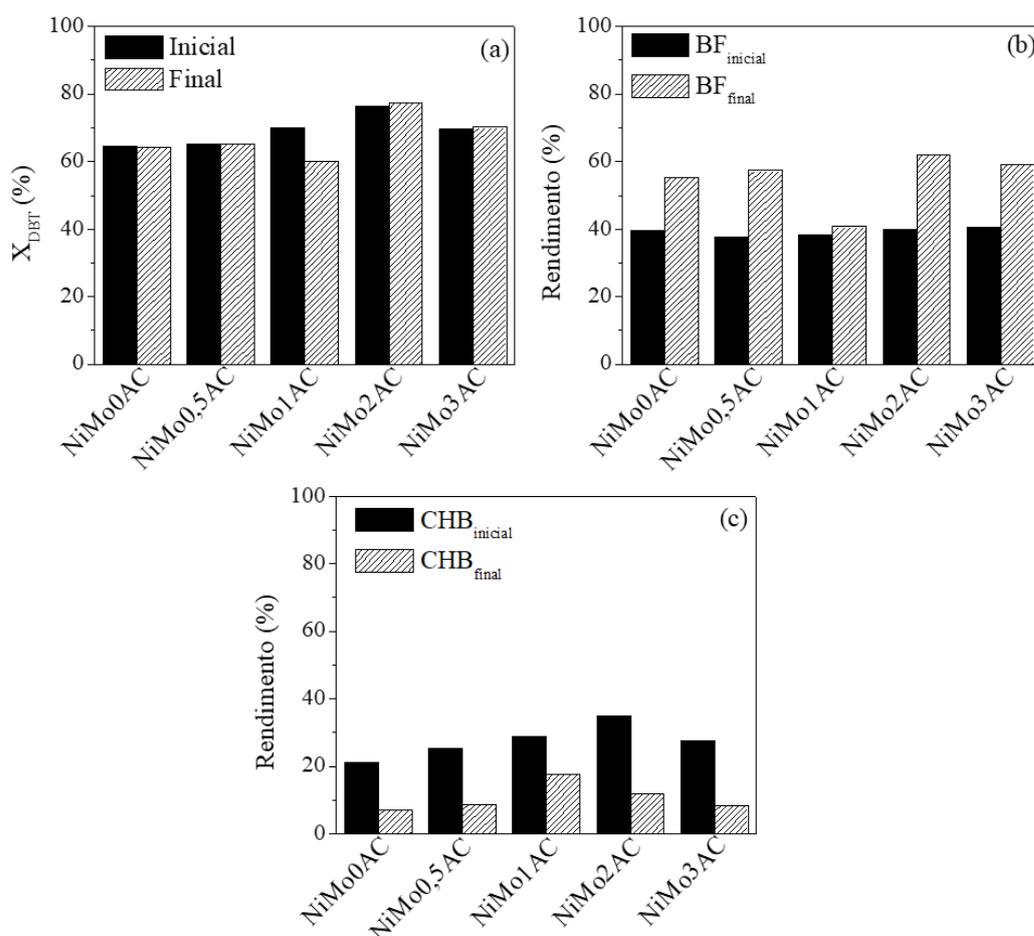


Figura V.20. Resultados antes e depois da adição de quinolina para (a) conversão de DBT, (b) rendimento em BF e (c) rendimento em CHB para os catalisadores sem fósforo (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

RESULTADOS DA HDN DE QUINOLINA

Os resultados da HDN da quinolina com seus respectivos rendimentos em produtos estão apresentados na Tabela D.3, no Apêndice D. A fim de comparar as atividades de HDN dos catalisadores, foram calculadas velocidades específicas da reação de HDN em cada concentração de quinolina adicionada, apresentadas na Tabela V.14, utilizando a Equação V.8, em que se considerou uma cinética de pseudoprimeira ordem.

$$k_{\text{HDN}} = -\frac{\text{WHSV}}{\rho} \ln(1 - X_{\text{Q}}) \quad (\text{V.8})$$

em que:

ρ : densidade da carga (g L^{-1}).

WHSV: velocidade espacial horária mássica (h^{-1}).

k_{HDN} : velocidade específica da reação de HDN ($\text{L h}^{-1} \text{g}^{-1}$).

X_{Q} : conversão de quinolina.

Tabela V.14. Velocidades específicas da reação de HDN dos catalisadores sem fósforo, preparados com diferentes teores de ácido cítrico, em diferentes concentrações de quinolina (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Concentração de quinolina (mg kg ⁻¹ N)	$k_{\text{HDN}} [\times 10^{-3}] (\text{L h}^{-1} \text{g}^{-1})$				
	NiMo0AC	NiMo0,5AC	NiMo1AC	NiMo2AC	NiMo3AC
20	16,9	19,7	23,6	26,3	20,2
70	9,0	10,8	11,9	12,8	10,4
120	6,8	7,4	8,4	8,1	7,3
300	4,6	4,8	5,0	5,3	5,1

Observa-se a diminuição da velocidade específica de reação e da conversão de quinolina com o aumento da sua concentração para todos os catalisadores. Tal efeito se deve à inibição da reação pela própria quinolina e seus intermediários nitrogenados, já que há uma maior adsorção dos compostos nitrogenados nos sítios de hidrogenação com o aumento da concentração inicial de quinolina. Portanto, há uma maior inibição da função de hidrogenação, essencial para a conversão da quinolina, como observado por LAREDO *et al.* (2004) e MILLER e HINEMAN (1984), que utilizaram carbazol e quinolina, respectivamente. O principal produto de HDN foi o propilcicloexano e os intermediários

de maior rendimento foram a 1,2,3,4-tetraidroquinolina e os isômeros cis e trans da decaidroquinolina. Na Figura V.21 são apresentados os rendimentos dos produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada. Consta-se que o catalisador NiMo2AC apresentou os maiores rendimentos em todos os produtos de HDN, além das maiores velocidades específicas de reação, independente da concentração inicial de quinolina. Tal fato está de acordo com os seus resultados de testes catalíticos e de caracterização, que indicam que ele possui a maior atividade catalítica, além de apresentar a maior densidade de sítios ativos CUS e Ni – Mo – S, os últimos sendo associados às reações de hidrogenação. Além disso, observa-se a diminuição significativa dos rendimentos dos produtos de HDN com o aumento da concentração inicial de quinolina para todos os catalisadores, conforme esperado, uma vez que houve a diminuição da conversão de quinolina e o aumento da concentração de produtos nitrogenados, inibindo ainda mais a reação de HDN.

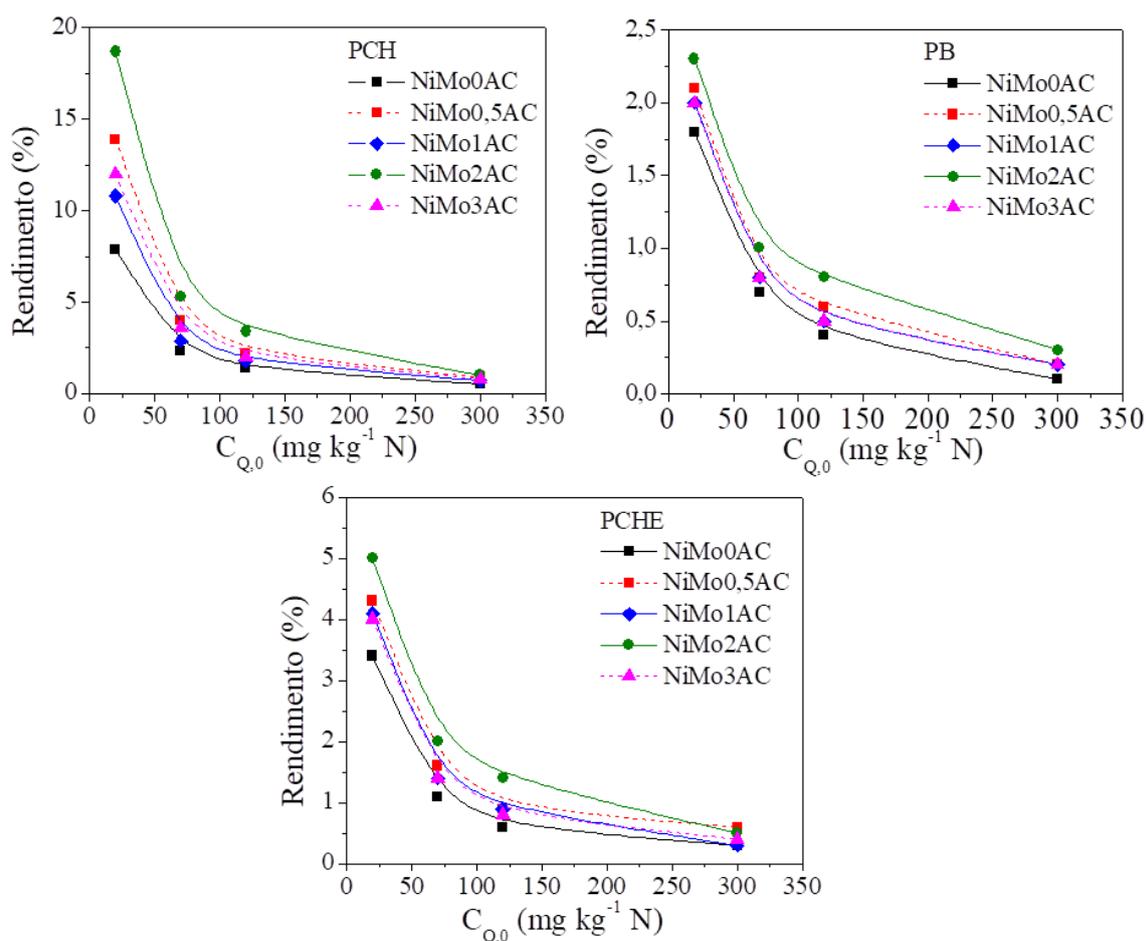


Figura V.21. Rendimento em produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno).

As Figuras V.22 e V.23 apresentam a conversão e os rendimentos em produtos de HDN e intermediários em função da concentração de quinolina alimentada, respectivamente. Observa-se que a formação de intermediários foi favorecida com o aumento da concentração de quinolina, devido à inibição dos sítios de hidrogenação pela própria quinolina e os demais intermediários (BRAGGIO *et al.*, 2019; LAREDO *et al.*, 2001). Percebe-se que a adição de ácido cítrico em qualquer teor promoveu a conversão de quinolina aos seus produtos de HDN, obtendo-se maiores rendimentos de produtos de HDN para os catalisadores com agente quelante, conforme observado anteriormente por alguns autores para catalisadores sintetizados com EDTA (BADOGA *et al.*, 2014; BADOGA *et al.*, 2012). Tal efeito corrobora as propriedades mais hidrogenantes dos catalisadores contendo ácido cítrico, observadas nos testes catalíticos de HDS, que podem também ser relacionadas aos resultados de caracterização, principalmente considerando os resultados do TPR, TPR-S e TPS, conforme discutido anteriormente. Além disso, nota-se que o catalisador NiMo2AC apresentou maior atividade para conversão da quinolina com maior rendimento de produtos de HDN e menor formação de intermediários, ao menos para baixos teores de quinolina. Esse resultado também está de acordo com o observado na caracterização por TPR-S e TPS, visto que o catalisador NiMo2AC apresentou uma maior densidade de sítios ativos sulfetados e o maior grau de sulfetação entre os catalisadores contendo ácido cítrico. Em teores elevados de quinolina, a inibição é intensa e todos os catalisadores tendem a apresentar desempenhos similares.

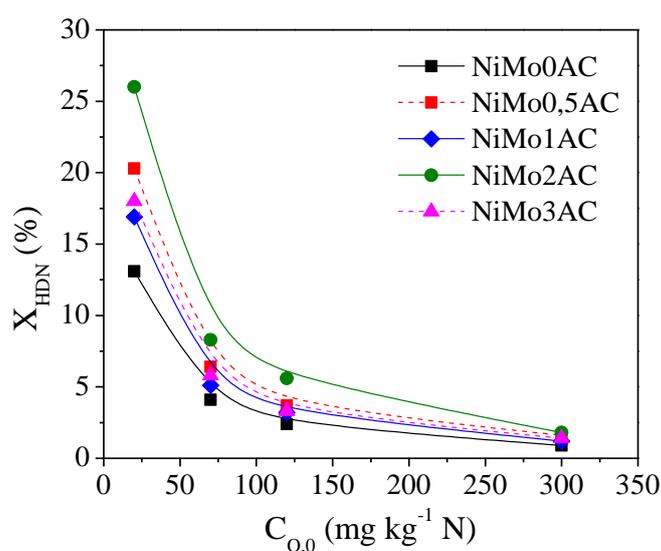


Figura V.22. Conversão de HDN em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

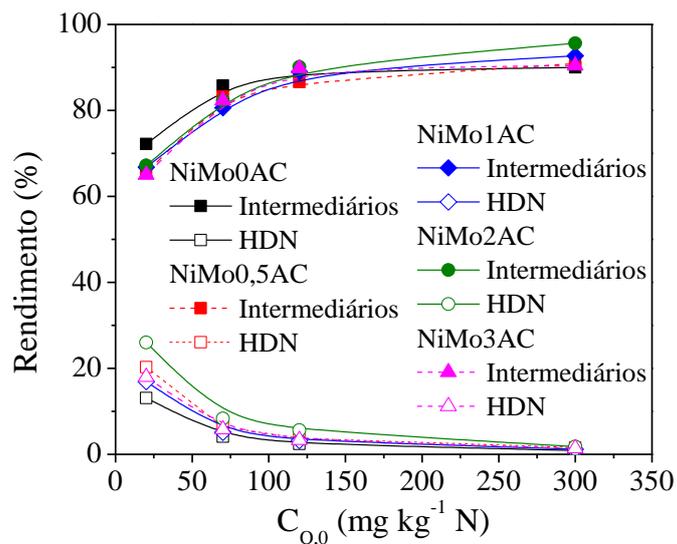


Figura V.23. Rendimento em produtos de HDN e intermediários em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

FATOR DE INIBIÇÃO DA QUINOLINA

A fim de comparar os resultados das reações de inibição por nitrogenados para todos os catalisadores, o fator de inibição da quinolina (ϕ) foi calculado através da Equação V.9, com base no trabalho de LAREDO *et al.* (2001).

$$\phi = \frac{k_{\text{HDS}} - k'_{\text{HDS}}}{k_{\text{HDS}}} \quad (\text{V.9})$$

em que:

k_{HDS} : constante de reação de HDS global para a reação sem inibição.

k'_{HDS} : constante de reação de HDS global para a reação inibida.

Na Tabela D.4, no Apêndice D, são apresentados 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.

O comportamento do fator de inibição para os catalisadores avaliados em função da concentração inicial de quinolina (mol L^{-1}) na HDS de DBT está apresentado na Figura

V.24. Ele reflete a evolução da redução da atividade de HDS em função da concentração de quinolina. Para teores até 4 mmol L^{-1} de quinolina, se observa um aumento praticamente linear do fator de inibição, aumentando de forma menos proporcional para teores maiores. Verifica-se também que os catalisadores mais ativos foram também os que apresentaram maiores fatores de inibição. Como já discutido anteriormente, isto pode ser associado ao fato de que o composto nitrogenado se adsorve preferencialmente nos sítios de hidrogenação.

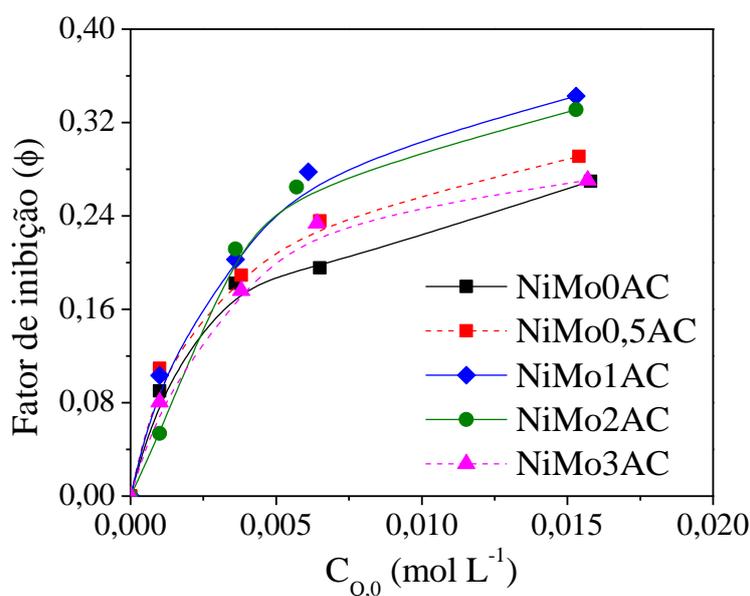


Figura V.24. Fator de inibição da HDS de DBT em função da concentração inicial de quinolina para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

PARÂMETROS DE ADSORÇÃO DA QUINOLINA

Para representar a cinética de HDS do DBT na presença de quinolina foi utilizada a Equação V.10, um rearranjo do modelo de Langmuir-Hinshelwood proposto por VOPA e SATTERFIELD (1988) e adaptado por LAREDO *et al.* (2001), mostrado anteriormente.

$$\frac{k_{DBT}}{k'_{DBT}} = 1 + (K_N C_N)^n \quad (\text{V.10})$$

Empregando a Equação V.10 obtém-se a constante de equilíbrio de adsorção aparente da quinolina (K_N) a partir dos valores experimentais e do expoente ajustável n , como apresentado na Tabela V.15.

Tabela V.15. Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

Catalisador	n	Constante de Equilíbrio de Adsorção Aparente K_N (L mol ⁻¹)	Coefficiente de Determinação (R ²)
NiMo0AC		27,2	0,9949
NiMo0,5AC		31,9	0,9936
NiMo1AC	1	39,8	0,9929
NiMo2AC		36,3	0,9935
NiMo3AC		29,4	0,9936
NiMo0AC		9,4	0,9997
NiMo0,5AC		12,5	0,9997
NiMo1AC	0,5	19,0	0,9996
NiMo2AC		16,3	0,9989
NiMo3AC		10,8	0,9993
NiMo0AC		0,7	0,9989
NiMo0,5AC		1,2	0,9989
NiMo1AC	0,25	2,6	0,9966
NiMo2AC		2,0	0,9951
NiMo3AC		0,9	0,9983

Observando a Tabela V.15, percebe-se que, apesar de muito próximos, os melhores ajustes simultâneos foram obtidos para o valor de $n = 0,5$. Esse resultado está de acordo com o que já foi observado em estudos anteriores, nos quais foram estudados catalisadores NiMo promovidos por fósforo (MELLO *et al.*, 2017; VILLETH, 2014).

A inibição, em geral, é associada à competição entre o DBT e a quinolina pelos sítios ativos do catalisador, havendo contribuições de fatores cinéticos e termodinâmicos para tal reação. Sabe-se que as ligações C-S são mais fracas do que as C-N, sendo possível admitir que a velocidade específica da reação de HDN é menor do que a de HDS. Entretanto, valores elevados da constante de equilíbrio de adsorção da quinolina favorecem

a reação de HDN através da adsorção preferencial do composto nitrogenado em detrimento do DBT. A avaliação de efeitos de inibição através da constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado também foi realizada por SÁNCHEZ-MINERO *et al.* (2008), que utilizaram carbazol como composto modelo. Desse modo, é possível comparar os valores das constantes de equilíbrio de adsorção da quinolina a fim de avaliar os efeitos de inibição sofridos por cada catalisador. Então, observa-se que os catalisadores contendo ácido cítrico apresentaram constantes de equilíbrio de adsorção maiores do que as do catalisador sem ácido cítrico em todos os ajustes, indicando que os catalisadores com quelante estão submetidos a efeitos de inibição mais significativos. Além disso, avaliando-se os valores das constantes de equilíbrio de adsorção da quinolina, percebe-se que aquelas obtidas para os catalisadores NiMo1AC e NiMo2AC foram muito maiores do que as dos demais em todos os ajustes, compatível com os maiores fatores de inibição obtidos para estes catalisadores na seção anterior.

Apesar de a concentração de quinolina variar ao longo do experimento, espera-se que o efeito de inibição seja relativamente constante, já que as ordens de grandeza de inibição da quinolina e de seus principais produtos nitrogenados são similares (VOPA e SATTERFIELD, 1988). Os ajustes obtidos para a equação cinética adotada empregando-se a concentração inicial de quinolina representaram adequadamente o efeito inibitório aproximadamente constante ao longo do experimento. Tal efeito pode ser relacionado tanto aos comportamentos semelhantes de inibição dos compostos nitrogenados, quanto à baixa conversão de HDN, tendo baixos rendimentos em hidrocarbonetos, alterando pouco a inibição causada por compostos nitrogenados. Deve-se ressaltar que foi observado um efeito médio de inibição, considerando-se todos os compostos nitrogenados presentes no meio reacional.

V.2. EFEITOS DO TEOR DE FÓSFORO EM CATALISADORES NiMo

Nesse capítulo serão apresentados os resultados de caracterização e testes catalíticos relacionados à avaliação dos efeitos da adição de fósforo ao catalisador NiMo2AC, que apresentou a melhor atividade catalítica anteriormente. Para os catalisadores contendo fósforo não foi possível realizar a caracterização da fase sulfetada devido a problemas operacionais nos equipamentos.

V.2.1. CARACTERIZAÇÃO

ANÁLISE QUÍMICA

A composição química dos catalisadores calcinados obtida através da espectroscopia de emissão óptica por plasma está apresentada na Tabela V.16.

Tabela V.16. Análise química dos catalisadores com fósforo calcinados.

Catalisador	Composição (% m/m)					
	Nominal			Real		
	Mo	Ni	P	Mo	Ni	P
NiMo0,5P2AC	10	2,6	0,5	12	2,7	0,6
NiMo1P2AC	10	2,6	1,0	13	3,2	1,0
NiMo2P2AC	10	2,6	2,0	13	2,9	2,2

Na Tabela V.16, percebe-se que os teores reais se encontram próximos aos nominais, havendo uma maior discrepância para o molibdênio e o níquel quando o fósforo foi adicionado, apresentando teores reais maiores do que os nominais. Contudo, apesar das diferenças entre os valores reais e nominais, os teores reais dos três catalisadores são semelhantes, sendo possível compará-los.

ANÁLISE TEXTURAL

A análise textural para os catalisadores com fósforo calcinados está apresentada na Tabela V.17. As isotermas de adsorção estão apresentadas no Apêndice C. Do mesmo modo como ocorreu para os catalisadores contendo somente ácido cítrico, observa-se a diminuição da área específica, do volume de poros e do diâmetro de poros em relação às propriedades do suporte. Conforme apresentado anteriormente, tal resultado pode ser atribuído à incorporação da fase metálica não porosa e bem dispersa no suporte. Não foi possível observar diferenças significativas entre as propriedades texturais dos catalisadores com a adição de fósforo, com todos os catalisadores apresentando áreas específicas, volumes e diâmetros de poros semelhantes entre si, dentro do erro da técnica.

Tabela V.17. Análise textural para os catalisadores com fósforo calcinados.

Catalisador	Área	Área	VOLUME de	VOLUME	DIÂMETRO
	específica ¹ (m ² g ⁻¹)	corrigida ² (m ² g ⁻¹)	poros ³ (cm ³ g ⁻¹)	corrigido ⁴ (cm ³ g ⁻¹)	de poros ⁵ (Å)
Al ₂ O ₃	191	191	0,50	0,50	80
NiMo0AC	162	199	0,36	0,44	75
NiMo2AC	168	206	0,39	0,47	74
NiMo0,5P2AC	167	207	0,37	0,46	71
NiMo1P2AC	160	202	0,35	0,44	71
NiMo2P2AC	159	206	0,34	0,44	69

¹ Pelo método BET; ² Área específica normalizada pela massa de suporte na amostra; ³ Volume de poros da curva de dessorção, pelo método BJH; ⁴ Volume de poros normalizado pela massa de suporte na amostra; ⁵ Diâmetro médio, da curva de dessorção, pelo método BJH.

ANÁLISE TÉRMICA

Na Figura V.25 são apresentados os perfis de perda de massa dos catalisadores contendo fósforo. Os eventos de perda de massa foram separados por faixas de temperatura, de acordo com a curva DTG, conforme realizado anteriormente para os catalisadores contendo somente ácido cítrico. A perda de massa total representa o valor da LOI para os catalisadores, utilizada no carregamento do reator e apresentada na Tabela V.18.

Observando-se a Tabela V.18, percebe-se um comportamento semelhante para os catalisadores contendo fósforo em relação ao catalisador que possui somente ácido cítrico, com duas regiões de perda de massa significativa entre 25 e 550 °C. A primeira região é associada à evaporação de água fisissorvida, enquanto a segunda região está relacionada à decomposição dos precursores de níquel, molibdênio, ácido cítrico e fósforo (KLIMOVA *et al.*, 2013).

Tabela V.18. Perdas de massa para os catalisadores com fósforo.

Catalisador	Perda de massa (%)			LOI
	25 - 200 °C	200 - 450 °C	450 - 550 °C	
NiMo2AC	3,6	13,8	0,3	17,7
NiMo0,5P2AC	3,8	13,4	0,2	17,4
NiMo1P2AC	3,9	13,0	0,2	17,1
NiMo2P2AC	3,7	13,6	0,3	17,6

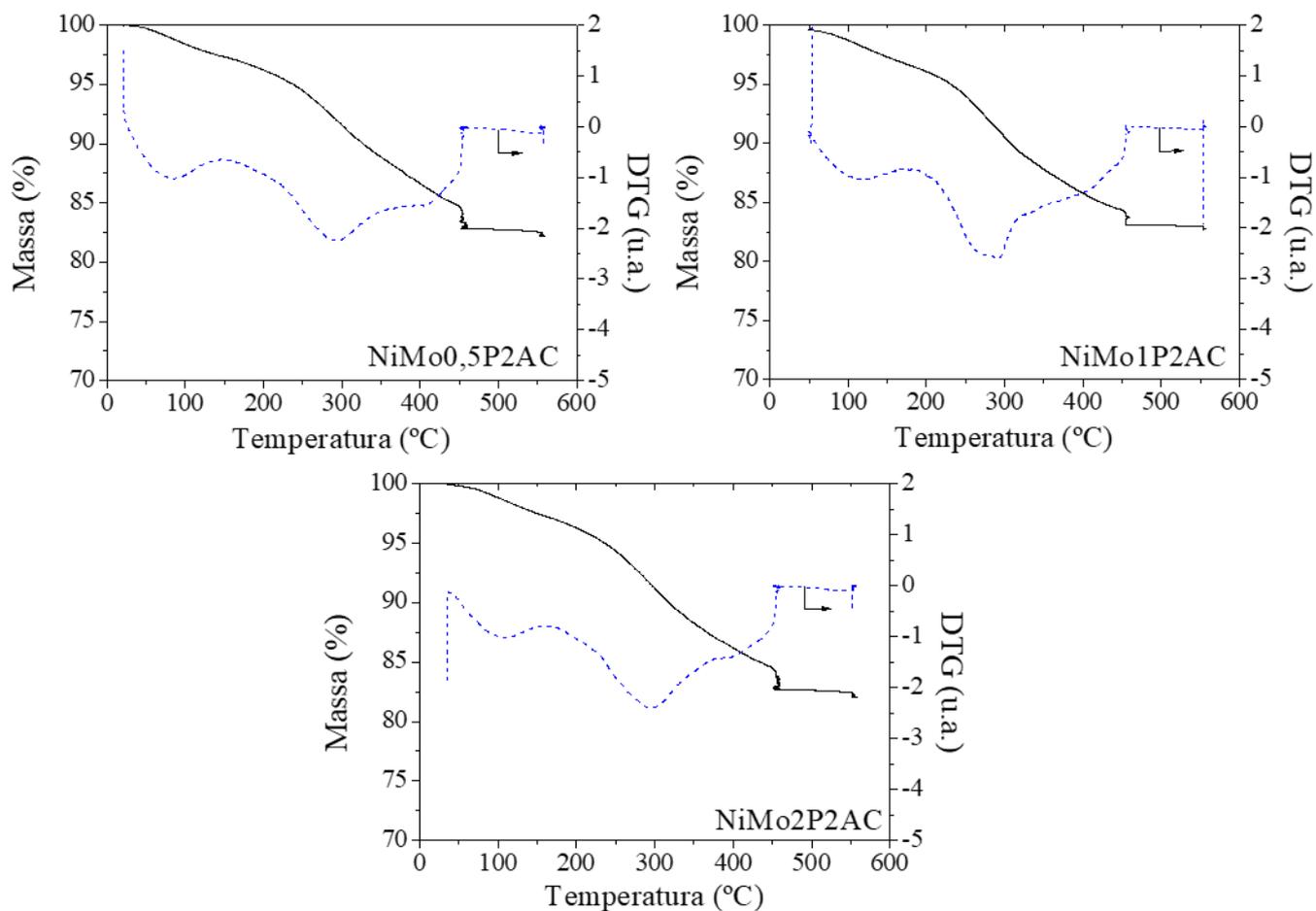


Figura V.25. Perfis de perda de massa para os catalisadores com fósforo.

ANÁLISE ESTRUTURAL

Os difratogramas dos catalisadores calcinados são apresentados na Figura V.26. A partir de sua análise é possível identificar os picos referentes à γ - Al_2O_3 a $2\theta = 37,3^\circ$, $39,5^\circ$, $45,5^\circ$ e $66,6^\circ$ (JCPDS 48-367) (ZHANG *et al.*, 2019).

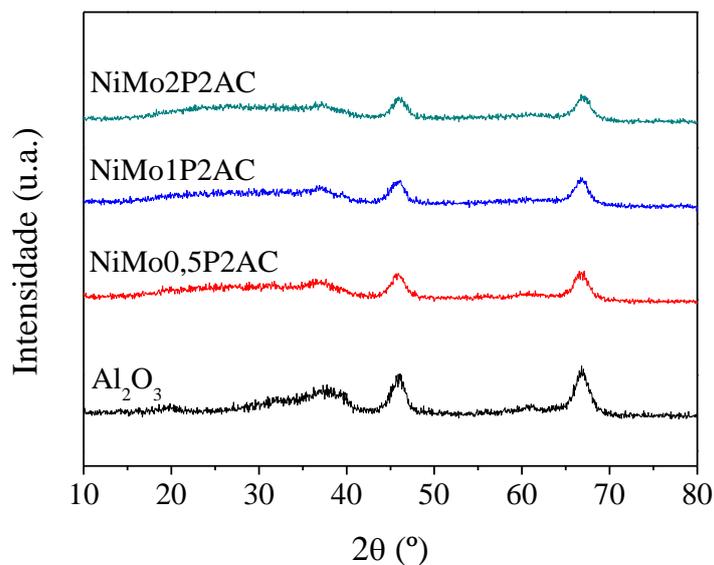


Figura V.26. Difratogramas dos catalisadores com fósforo calcinados e do suporte.

É possível observar na Figura V.26 o mesmo comportamento visto anteriormente para os catalisadores sem fósforo, ocorrendo somente a diminuição da intensidade dos picos característicos da alumina devido ao recobrimento da superfície do suporte. Todos os difratogramas dos catalisadores não apresentaram os picos característicos das fases cristalinas de molibdênio, níquel e fósforo, indicando que os catalisadores foram preparados de modo que a formação de estruturas cristalinas de baixa dispersão foi evitada.

REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES CALCINADOS

Os perfis de redução para os catalisadores contendo fósforo calcinados, assim como as temperaturas para cada pico de redução, estão apresentados na Figura V.27. Conforme apresentado anteriormente, para catalisadores NiMo calcinados, em geral são observados três picos de redução, conforme pode ser visto na Figura V.27. Na Tabela V.19 são apresentados o consumo de H_2 para cada pico e o grau de redução. O grau de redução foi determinado através da razão entre os consumos experimental e teórico, utilizando o teor real de óxidos e considerando as reações de redução dos óxidos de Ni e Mo, de acordo com o apresentado para os catalisadores contendo somente ácido cítrico (Equações V.1 e V.2). O consumo de hidrogênio foi avaliado a partir da integração das áreas associadas aos picos de redução, normalizando-o pela massa de catalisador empregada na análise. O grau de

redução variou entre 29 e 75 %, podendo estar associado à redução incompleta dos óxidos de molibdênio.

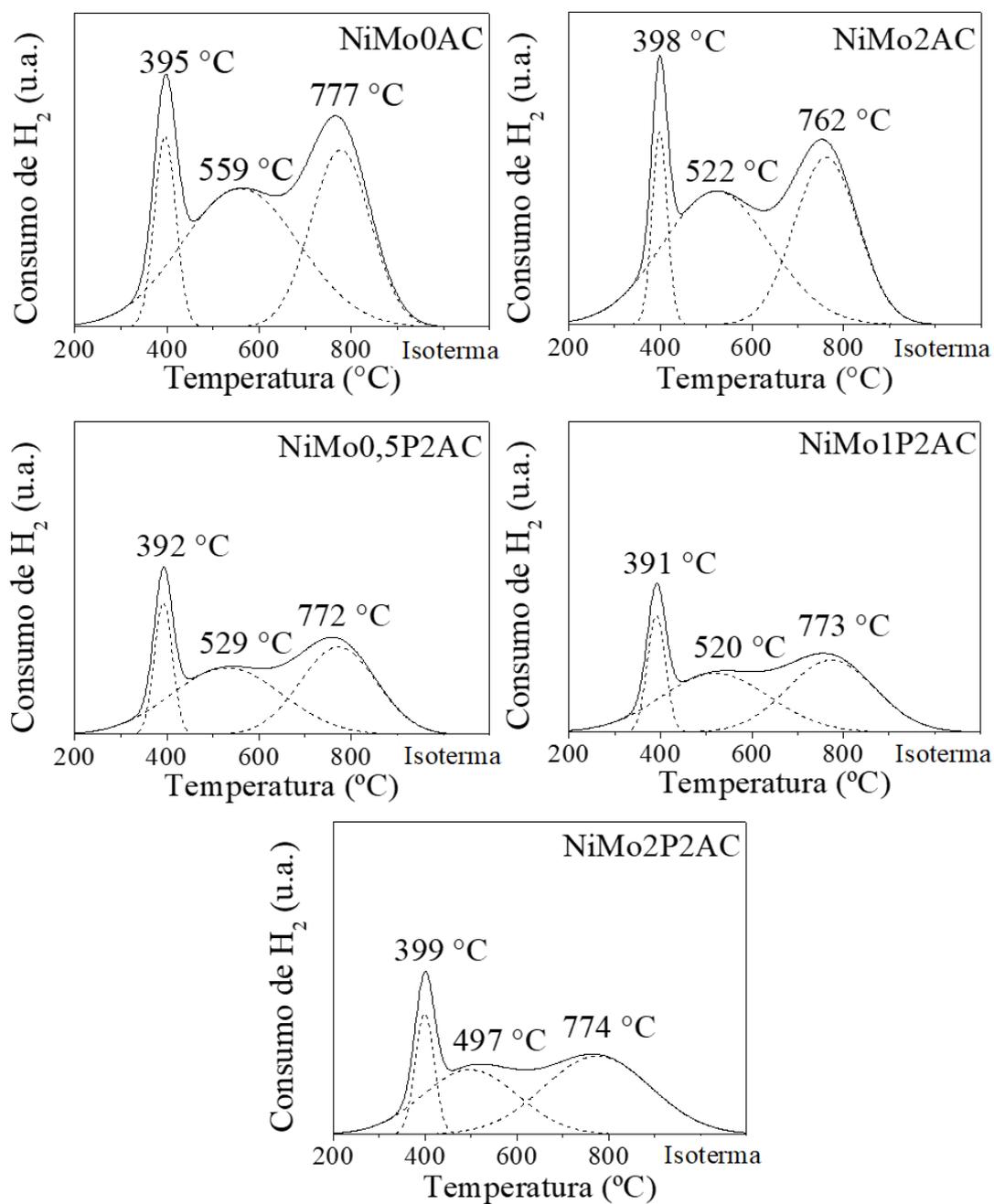


Figura V.27. Decomposição de picos dos perfis de TPR dos catalisadores com fósforo calcinados.

Tabela V.19. Resultados de TPR para os catalisadores com e sem fósforo calcinados.

Catalisador	Consumo de H ₂ (μmol g ⁻¹)			Grau de redução (%)
	1º pico	2º pico	Total	
NiMo0AC	278	801	1836	47
NiMo2AC	280	1389	2682	75
NiMo0,5P2AC	226	619	1478	35
NiMo1P2AC	209	472	1328	29
NiMo2P2AC	226	475	1514	33

Considerando os efeitos da adição de ácido cítrico aos catalisadores contendo fósforo, percebe-se que houve a diminuição do grau de redução e dos consumos de hidrogênio para todos os catalisadores contendo fósforo quando comparados aos catalisadores NiMo2AC e NiMo0AC. Tal fato pode ter ocorrido devido à menor formação de espécies octaédricas de molibdênio, que são mais facilmente reduzidas, com a adição de ácido cítrico aos catalisadores contendo fósforo, conforme observado por ESCOBAR *et al.* (2017), ou à presença de fosfomolibdatos, que são reduzidos de forma mais difícil. Além disso, alguns autores já relataram também a diminuição da redutibilidade dos metais com a adição de fósforo, devido à maior interação do níquel com a alumina na presença de tal promotor e à possível formação de fases de menor redutibilidade, como NiMoO₄ e AlPO₄ (ZHOU *et al.*, 2010; FERDOUS *et al.*, 2004b; ATANASOVA *et al.*, 1997). Desse modo, tais resultados indicam que a adição simultânea de fósforo e ácido cítrico pode ter sido prejudicial para a formação de estruturas de menor interação com o suporte e redutibilidade, que, geralmente, são associadas às fases ativas de maior atividade catalítica, resultando em catalisadores com estruturas de menor redutibilidade do que os catalisadores contendo somente ácido cítrico ou sem o agente quelante.

V.2.2. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

Os resultados de conversão e rendimentos obtidos para os catalisadores são apresentados na Tabela D.5, no Apêndice D. Para os catalisadores contendo fósforo, o procedimento experimental foi semelhante ao dos catalisadores sem fósforo, utilizando as condições reacionais apresentadas na Tabela V.9 e realizando-se réplicas na mesma

condição (210°C, 31 bar e WHSV igual a 4 h⁻¹). Os erros experimentais foram calculados de maneira semelhante, com base na variância relativa calculada utilizando os valores de média e variância da condição de réplica, extrapolando-se tais valores para as demais condições reacionais. O balanço de carbono obtido para todos os experimentos realizados foi acima de 95%. Observa-se que, em alguns casos, a soma dos rendimentos não foi tão próxima do valor da conversão, podendo ter ocorrido a coeluição de algum produto formado e não identificado no cromatograma.

Com base nos resultados obtidos para as réplicas, pode-se afirmar que todos os catalisadores apresentaram uma boa estabilidade ao longo de todo o programa experimental, tanto da atividade quanto da seletividade para as reações de hidrogenação e dessulfurização direta.

WHSV

A avaliação dos efeitos da WHSV para os catalisadores contendo fósforo foi realizada de forma semelhante à dos catalisadores sem fósforo, com os experimentos realizados a 210 °C e 31 bar. A conversão de DBT em função da velocidade espacial mássica está apresentada na Figura V.28. Como esperado, foi observada a diminuição da conversão com o aumento da velocidade espacial mássica. Os perfis dos catalisadores NiMo0AC e NiMo1P2AC foram praticamente idênticos. O catalisador NiMo2AC foi o mais ativo, enquanto o NiMo2P2AC apresentou a menor atividade.

Para avaliar o efeito da velocidade espacial mássica na HDS de DBT, utilizou-se um modelo de lei de potências de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT e de ordem zero em relação ao hidrogênio, a fim de determinar as velocidades específicas da reação, mantendo-se fixas a pressão e temperatura, conforme realizado anteriormente para os catalisadores sem fósforo. Os ajustes obtidos para essa regressão, considerando o coeficiente linear igual a zero e utilizando a densidade da carga (ρ) igual a 760 g L⁻¹, estão apresentados na Figura V.29 e os valores na Tabela V.20.

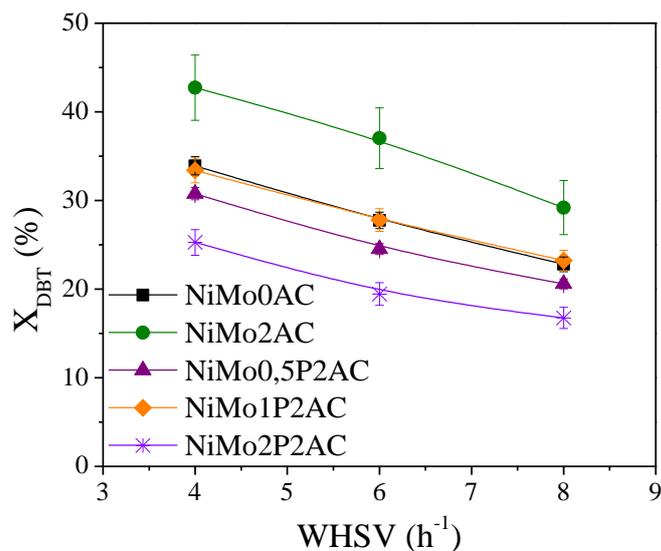


Figura V.28. Efeito da WHSV sobre a conversão de DBT para os catalisadores contendo fósforo (210 °C, 31 bar).

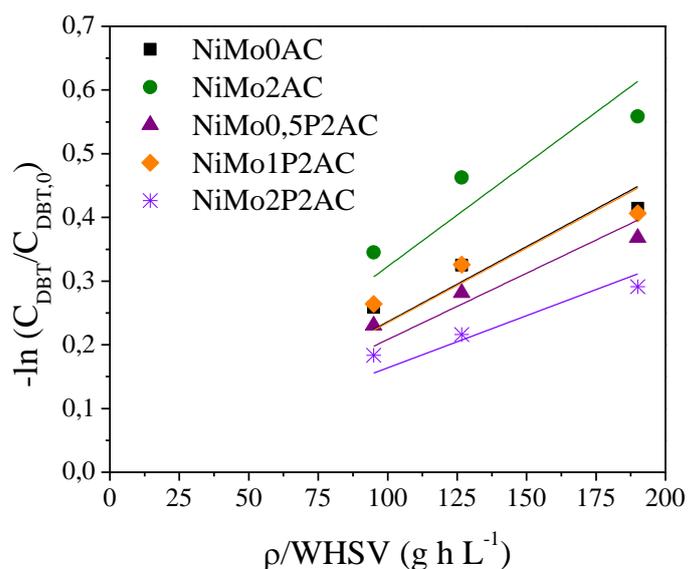


Figura V.29. Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores contendo fósforo (210 °C, 31 bar).

Observou-se um ajuste adequado aos dados experimentais, com coeficientes de determinação acima de 0,9, indicando que o modelo simplificado de pseudoprimeira ordem pode ser utilizado como uma aproximação inicial para descrever os efeitos das variáveis de processo. Analisando-se a Tabela V.20, verifica-se que o catalisador NiMo2AC apresentou a maior velocidade específica de reação, o que está relacionado com uma maior atividade, estando também de acordo com os dados reacionais apresentados anteriormente.

Os catalisadores NiMo0AC e NiMo1P2AC apresentaram constantes semelhantes, enquanto o catalisador NiMo2P2AC exibiu a menor velocidade específica de reação. Desse modo, observa-se que a adição simultânea de fósforo e ácido cítrico foi prejudicial para a atividade, independentemente do teor.

Tabela V.20. Velocidades específicas para o modelo de primeira ordem para os catalisadores com e sem fósforo (210 °C, 31 bar).

Catalisador	k _{HDS} [$\times 10^{-3}$] (L h ⁻¹ g ⁻¹)	R ²
NiMo0AC	2,36 \pm 0,16	0,987
NiMo2AC	3,23 \pm 0,25	0,983
NiMo0,5P2AC	2,08 \pm 0,13	0,988
NiMo1P2AC	2,35 \pm 0,18	0,982
NiMo2P2AC	1,64 \pm 0,10	0,989

PRESSÃO DE HIDROGÊNIO

Os efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT e distribuição de produtos são apresentados nas Figuras V.30 e V.31, respectivamente, a 230 °C e 8 h⁻¹.

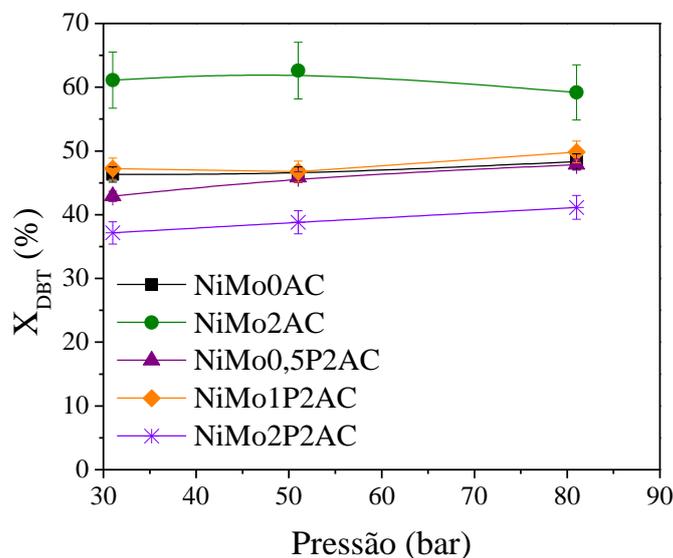


Figura V.30. Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT para os catalisadores contendo fósforo (230 °C, 8 h⁻¹).

Não foram observados efeitos pronunciados na conversão de DBT com o aumento da pressão para todos os catalisadores. Contudo, com o aumento da pressão ocorreu a modificação da distribuição de produtos, havendo uma promoção da rota HID, aumentando-se o rendimento em CHB em detrimento do de BF, em função da maior concentração de hidrogênio na fase líquida.

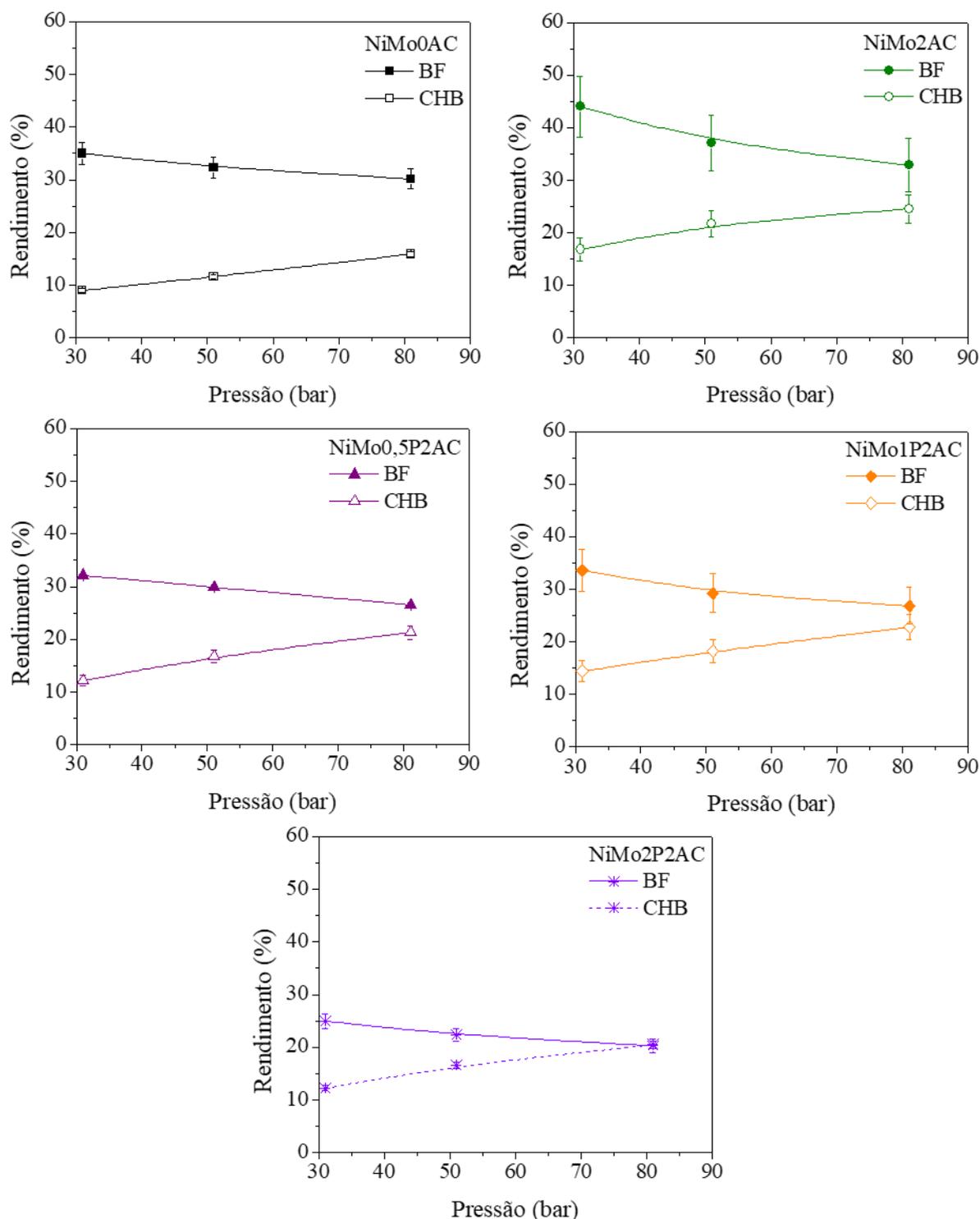


Figura V.31. Efeitos da pressão sobre a distribuição de produtos para os catalisadores contendo fósforo (230°C, 8 h⁻¹).

TEMPERATURA

A conversão de DBT em função da temperatura está apresentada na Figura V.32. Os experimentos foram realizados a 51 bar e 8 h^{-1} , observando-se maiores conversões com o aumento da temperatura, como já era esperado.

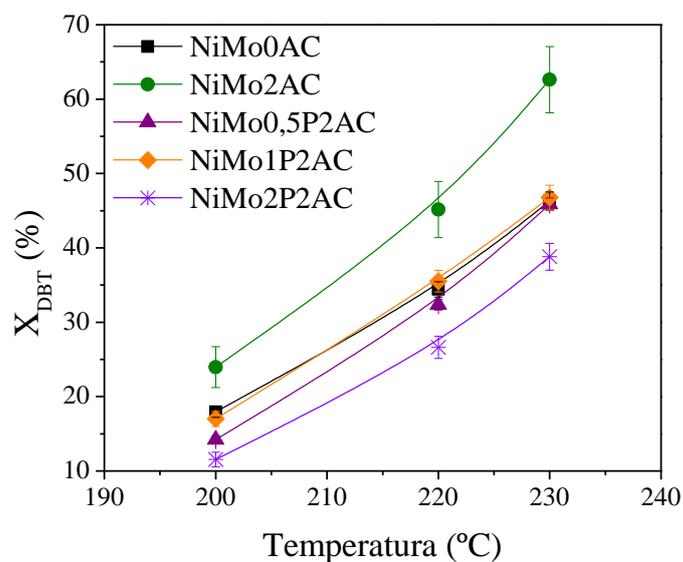


Figura V.32. Efeito da temperatura na conversão de DBT para os catalisadores contendo fósforo (51 bar, 8 h^{-1}).

Na avaliação do efeito da temperatura na HDS de DBT, foi utilizado o mesmo procedimento anterior, estimando a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial da reação a partir da regressão linear da equação de Arrhenius. Os ajustes obtidos estão apresentados na Tabela V.21 e Figura V.33.

Tabela V.21. Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores contendo fósforo (51 bar, 8 h^{-1}).

Catalisador	E (kJ mol ⁻¹)	ln k ₀	R ²
NiMo0AC	75 ± 2	13,0 ± 0,4	0,999
NiMo2AC	80 ± 4	14,6 ± 1,1	0,994
NiMo0,5P2AC	92 ± 1	16,9 ± 0,1	0,999
NiMo1P2AC	80 ± 1	14,1 ± 0,3	0,999
NiMo2P2AC	90 ± 1	16,3 ± 0,2	0,999

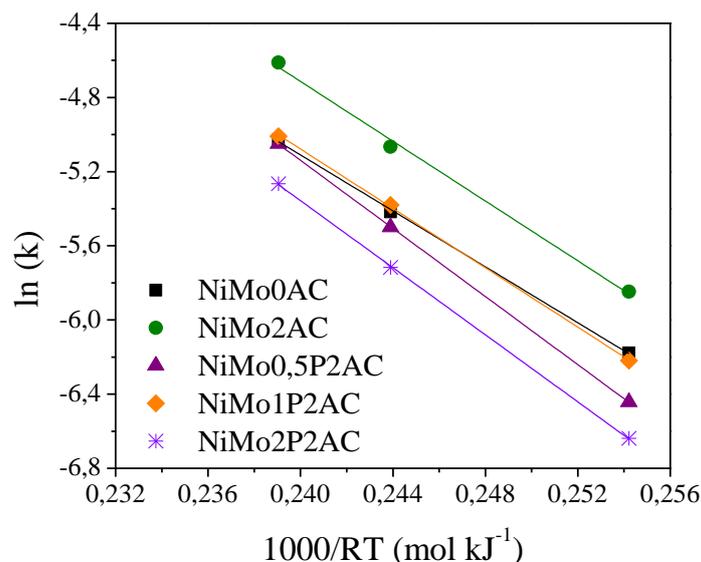


Figura V.33. Regressão linear da equação de Arrhenius para os catalisadores contendo fósforo (51 bar, 8 h⁻¹).

A partir dos dados da Tabela V.21, percebe-se que o modelo foi capaz de descrever de forma adequada os dados experimentais, sendo uma boa aproximação inicial para avaliar os efeitos das variáveis de processo. Os valores de energia de ativação aparente foram semelhantes, sendo que o catalisador NiMo0,5P2AC apresentou um valor ligeiramente maior que os demais. Não foi possível observar uma correlação entre os valores de energia de ativação e os teores de fósforo incorporados aos catalisadores.

V.2.3. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DO TEOR DE FÓSFORO

Analisando-se os dados da Tabela D.5, observa-se que a rota DDS foi majoritária, obtendo-se maiores rendimentos em BF para todos os catalisadores. Assim como foi realizado para os catalisadores sem fósforo, foram calculadas as velocidades específicas de reação para cada catalisador, apresentadas na Tabela V.22. As velocidades específicas de reação se encontram na mesma ordem de grandeza de alguns valores encontrados na literatura, conforme observado anteriormente para os catalisadores sem fósforo.

Considerando-se os efeitos da adição de ácido cítrico aos catalisadores contendo fósforo, observou-se que, para qualquer teor do promotor, houve a diminuição da velocidade específica de reação e da conversão de DBT em relação ao catalisador contendo somente ácido cítrico. Percebe-se, então, que, com a incorporação de fósforo, o ácido cítrico não atuou da mesma forma que o fez para os catalisadores sem fósforo, o que pode

estar associado à formação de compostos Ni-P e Mo-P, que podem ter dificultado a formação dos complexos citrato-molibdênio e citrato-níquel. Tal resultado está de acordo com o observado por ESCOBAR *et al.* (2017), que estudaram catalisadores NiMo contendo ácido cítrico e fósforo, sintetizados tanto por coimpregnação quanto por pós-tratamento, atribuindo a diminuição da atividade catalítica com a adição simultânea de fósforo e ácido cítrico à menor formação de espécies octaédricas de molibdênio. A técnica de TPR também corrobora tais resultados, pois indica que, com a adição simultânea de fósforo e ácido cítrico, foram formadas estruturas de menor redutibilidade e maior interação com o suporte. Desse modo, os catalisadores contendo fósforo apresentaram menores graus de redução e consumos de hidrogênio, o que pode ser associado à formação de estruturas sulfetadas de menor atividade catalítica.

Tabela V.22. Velocidades específicas da reação de HDS para o modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores contendo fósforo (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Catalisador	$k_{HDS} [x 10^{-3}]$ (L h ⁻¹ g ⁻¹)
NiMo0AC	13,7 ± 0,4
NiMo2AC	19,0 ± 0,1
NiMo0,5P2AC	14,6 ± 0,2
NiMo1P2AC	15,2 ± 0,5
NiMo2P2AC	11,8 ± 0,4
NiMo/Al ₂ O ₃ (300 °C, 20,3 bar) (KIM <i>et al.</i> , 2005)	7,6
CoMoP/Al ₂ O ₃ (350 °C, 62 bar) (ALI <i>et al.</i> , 2012)	19,4

Entretanto, é possível observar que, com a incorporação do fósforo, apesar da redução da atividade quando comparado ao catalisador NiMo2AC, ocorreu um aumento do poder hydrogenante em relação ao catalisador NiMo0AC, havendo um maior rendimento em CHB quando os dados são comparados em uma mesma base de conversão, ou seja, uma maior seletividade para a rota HID, conforme apresentado na Figura V.34. Tal resultado pode ser associado aos tipos de estruturas ativas que foram formadas, que poderiam ser avaliadas com maior precisão caso as técnicas de caracterização da fase sulfetada pudessem ter sido realizadas. Contudo, tendo em vista a ausência da caracterização da fase sulfetada para os catalisadores contendo fósforo, é muito difícil associar de forma adequada as técnicas de caracterização e os resultados dos testes catalíticos. Apesar disso, alguns autores já revelaram o aumento da capacidade de hidrogenação dos catalisadores com a

adição de fósforo, atribuindo tal efeito à melhor dispersão e maior formação de estruturas ativas (MELLO *et al.*, 2017; MELLO, 2014; VILLETH, 2014; ZHOU *et al.*, 2009; JONES *et al.*, 1995). No entanto, vale ressaltar que em nenhum desses estudos foram utilizados catalisadores contendo agentes quelantes e promotores simultaneamente.

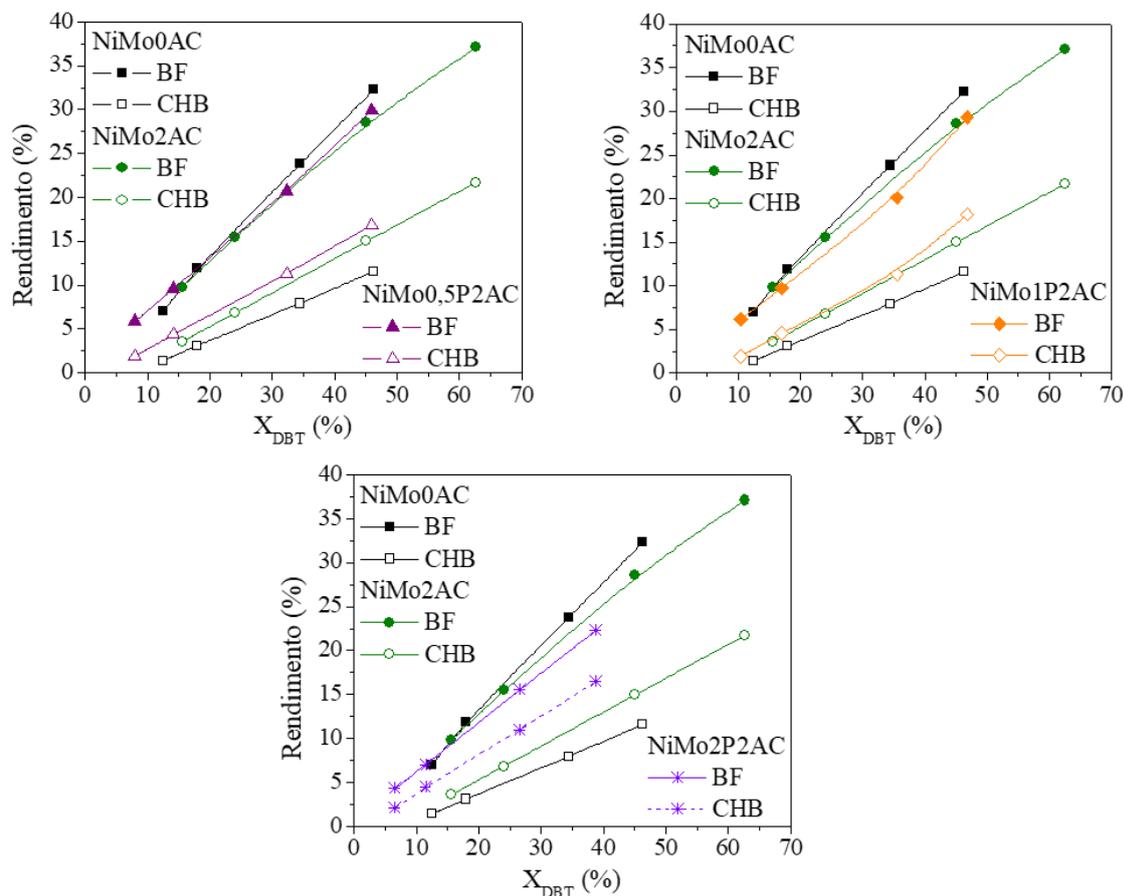


Figura V.34. Distribuição de produtos em função da conversão para os catalisadores contendo fósforo (51 bar).

Considerando os efeitos da quantidade de fósforo adicionada ao catalisador, observa-se que os catalisadores NiMo0,5P2AC e NiMo1P2AC apresentaram as maiores velocidades específicas entre os catalisadores contendo fósforo, sendo, inclusive, mais ativos do que o catalisador NiMo0AC. Contudo, apesar de apresentar a menor atividade catalítica entre todos os catalisadores avaliados, o catalisador NiMo2P2AC apresentou propriedades hydrogenantes melhoradas, conforme pode ser observado na Figura V.35. Tal resultado já foi observado por MELLO *et al.* (2017) e VILLETH (2014), que avaliaram os efeitos da adição de diferentes teores de fósforo em catalisadores NiMo na HDS de DBT,

encontrando um máximo de atividade para o catalisador com 1% m/m de fósforo. Essa maior atividade foi atribuída à maior formação de sítios ativos e de sítios ácidos de Brønsted, havendo uma redução da atividade para o catalisador contendo 2% m/m de fósforo. Contudo, ressalta-se que, em tal estudo, não foram sintetizados catalisadores contendo também agentes quelantes. Entretanto, como as análises de caracterização de fase sulfetada não puderam ser realizadas para os catalisadores contendo fósforo, não foi possível associar de forma adequada as técnicas de caracterização da fase reduzida com a atividade catalítica, visto que o fósforo atua principalmente na formação das estruturas ativas sulfetadas, assim como o ácido cítrico.

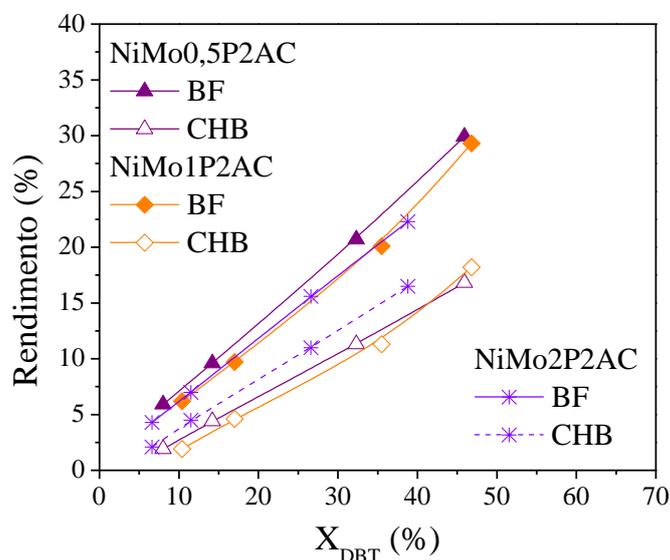


Figura V.35. Distribuição de produtos em função da conversão somente para os catalisadores contendo fósforo (51 bar).

V.2.4. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DE INIBIÇÃO POR NITROGENADOS

INIBIÇÃO DA HDS DE DBT PELA QUINOLINA

A avaliação dos efeitos da inibição da HDS de DBT pela quinolina foi realizada adotando a mesma metodologia usada para os catalisadores que não continham fósforo, empregando diversas concentrações de quinolina. A estabilidade dos catalisadores em relação à inibição por nitrogenados também foi determinada de forma semelhante. A Tabela D.6, no Apêndice D, apresenta as conversões e rendimentos dos produtos de HDS de DBT para a condição de quinolina avaliada (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹). Conforme realizado

anteriormente para os catalisadores sem fósforo, as velocidades específicas da reação de HDS em cada concentração de quinolina foram calculadas, estando apresentadas na Tabela V.23.

Tabela V.23. Velocidades específicas da reação de HDS dos catalisadores contendo fósforo em diferentes concentrações de quinolina (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Concentração de quinolina	$k_{HDS} [x 10^{-3}] (L h^{-1} g^{-1})$				
	NiMo0AC	NiMo2AC	NiMo0,5P2AC	NiMo1P2AC	NiMo2P2AC
$O_{inicial}$	13,7	19,0	14,6	15,2	11,8
20	12,4	18,0	12,6	12,0	9,7
70	11,2	15,0	11,5	10,5	8,2
120	11,0	14,0	10,4	9,8	7,5
300	10,0	12,7	9,7	9,2	7,3
O_{final}	13,5	19,4	13,6	13,9	10,2

O comportamento observado para os catalisadores contendo fósforo, apresentado nas Figuras V.36 e V.37 e na Tabela V.23, foi semelhante ao dos catalisadores sem fósforo. Verificou-se a diminuição das velocidades específicas de reação e da conversão de DBT com o aumento da concentração de quinolina e a modificação também na distribuição de produtos para todos os catalisadores. Houve o aumento do rendimento em BF em detrimento do de CHB, devido à menor competição existente entre o DBT e o seu intermediário hidrogenado pelos sítios da rota DDS, conforme observado anteriormente para os catalisadores sem fósforo e por diversos autores (FARAG *et al.*, 2014; NAGAI *et al.*, 1986; NAGAI e KABE, 1983). Desse modo, a rota HID foi reduzida quase completamente, enquanto a rota DDS sofreu um leve aumento em baixas concentrações de quinolina, com a sua posterior redução em concentrações mais altas. Portanto, constata-se que a quinolina afeta ambas as rotas da HDS de DBT, tendo um maior efeito sobre a rota HID, conforme também observado por outros autores (FARAG *et al.*, 2014; STANISLAUS *et al.*, 2010; EGOROVA e PRINS, 2004; KWAK *et al.* 2001; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; NAGAI *et al.*, 1986; NAGAI e KABE, 1983).

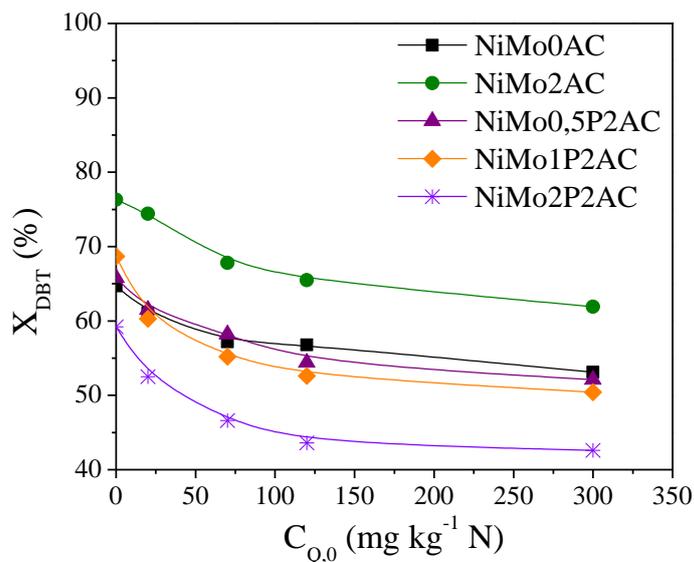


Figura V.36. Conversão de DBT na presença de quinolina para os catalisadores contendo fósforo.

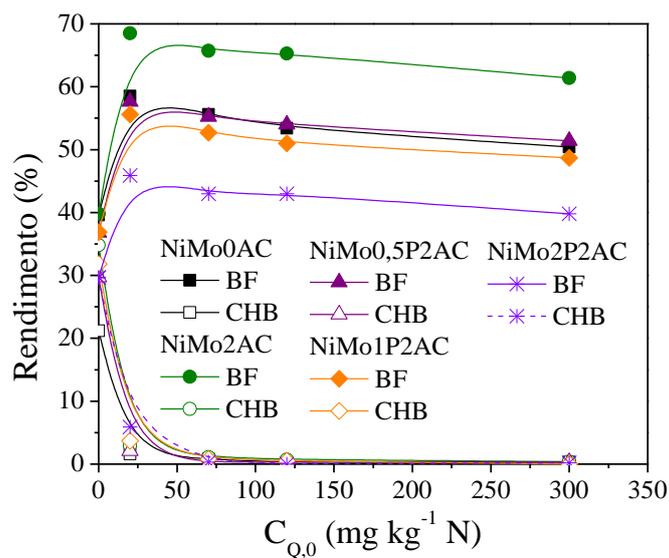


Figura V.37. Rendimento em produtos de HDS na presença de quinolina para os catalisadores contendo fósforo.

O catalisador NiMo2AC apresentou as maiores velocidades específicas de reação e conversões de HDS ao longo dos testes com quinolina, enquanto os catalisadores contendo fósforo sofreram fortes efeitos de inibição. Analisando-se a estabilidade dos catalisadores, observa-se que os catalisadores sem fósforo tiveram as suas conversões de DBT regeneradas completamente, enquanto os catalisadores contendo fósforo apresentaram pequenas reduções nas velocidades específicas e conversão de DBT, conforme pode ser

visto na Figura V.38 (a). Contudo, para todos os catalisadores houve a modificação na distribuição de produtos, diminuindo a formação de CHB e aumentando a de BF, como pode ser observado nas Figuras V.38 (b) e (c).

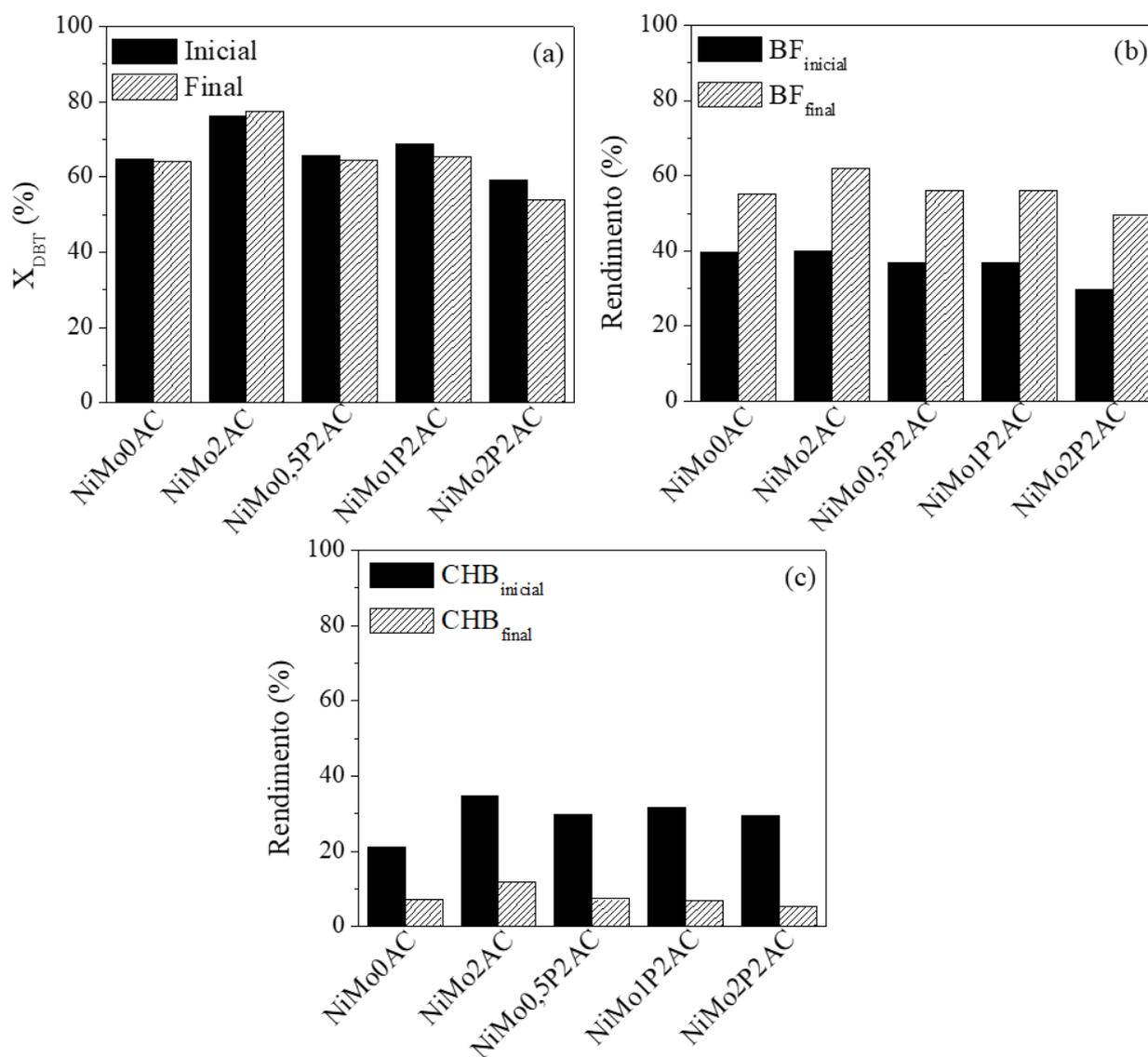


Figura V.38. Resultados antes e depois da adição de quinolina para (a) conversão de DBT, (b) rendimento em BF e (c) rendimento em CHB para os catalisadores contendo fósforo (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

RESULTADOS DA HDN DE QUINOLINA

Os resultados da HDN da quinolina com seus respectivos rendimentos em produtos estão apresentados na Tabela D.7, no Apêndice D. Para fins de comparação entre as atividades catalíticas para as reações de HDN dos catalisadores, foram calculadas velocidades específicas da reação de HDN em cada concentração de quinolina,

apresentadas na Tabela V.24, adotando a mesma metodologia reportada para os catalisadores sem fósforo.

Tabela V.24. Velocidades específicas da reação de HDN dos catalisadores contendo fósforo em diferentes concentrações de quinolina (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Concentração de quinolina (mg kg ⁻¹ N)	k _{HDN} [x 10 ⁻³] (L h ⁻¹ g ⁻¹)				
	NiMo0AC	NiMo2AC	NiMo0,5P2AC	NiMo1P2AC	NiMo2P2AC
20	16,9	26,3	23,6	24,6	20,2
70	9,0	12,8	11,9	10,3	10,4
120	6,8	8,1	8,4	7,2	7,3
300	4,6	5,3	5,0	4,8	5,1

Observa-se a diminuição da conversão de quinolina com o aumento da sua concentração para todos os catalisadores, devido à inibição da reação pela própria quinolina e seus intermediários nitrogenados, conforme observado anteriormente para os catalisadores sem fósforo. O produto majoritário da HDN da quinolina foi o propilcicloexano e os intermediários de maior rendimento foram a 1,2,3,4-tetrahydroquinolina e os isômeros cis e trans da decaidroquinolina. Na Figura V.39 são apresentados os rendimentos dos produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada. Percebe-se que o catalisador NiMo2AC obteve os maiores rendimentos em todos os produtos de HDN, assim como as maiores velocidades específicas da reação de HDN, independente da concentração de quinolina alimentada. Entre os catalisadores contendo fósforo, o catalisador com teor de fósforo de 0,5% m/m apresentou os maiores rendimentos em produtos de HDN.

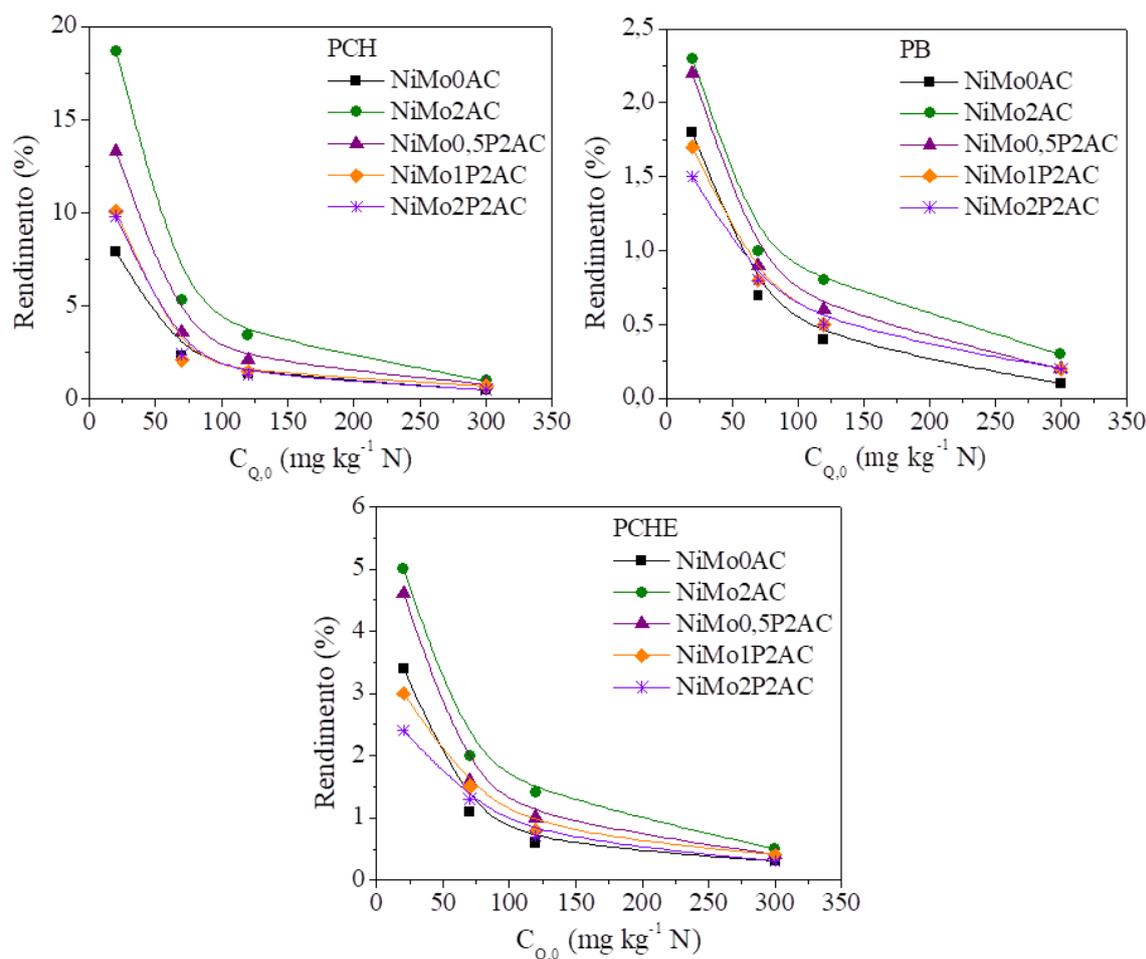


Figura V.39. Rendimento em produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores contendo fósforo (PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno).

As Figuras V.40 e V.41 apresentam a conversão e os rendimentos em produtos de HDN e intermediários em função da concentração de quinolina alimentada, respectivamente. Observa-se o favorecimento da formação de intermediários nitrogenados e a diminuição da conversão de HDN com o aumento da concentração de quinolina, devido à inibição causada pela própria quinolina e seus respectivos intermediários nitrogenados. Percebe-se que a adição de fósforo em um teor de 0,5 % m/m melhorou as propriedades hidrogenantes do catalisador em relação ao catalisador sem fósforo e sem ácido cítrico, apresentando maiores conversões de HDN. Contudo, quando comparando ao catalisador contendo somente ácido cítrico, a adição de fósforo foi prejudicial para as propriedades hidrogenantes, reduzindo a conversão de HDN e aumentando a formação de intermediários nitrogenados. Desse modo, o catalisador NiMo2AC apresentou a maior atividade de HDN.

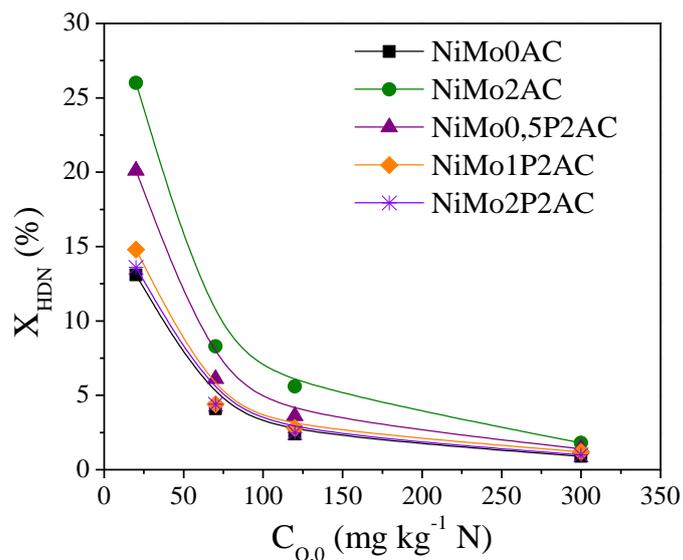


Figura V.40. Conversão de HDN em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores contendo fósforo.

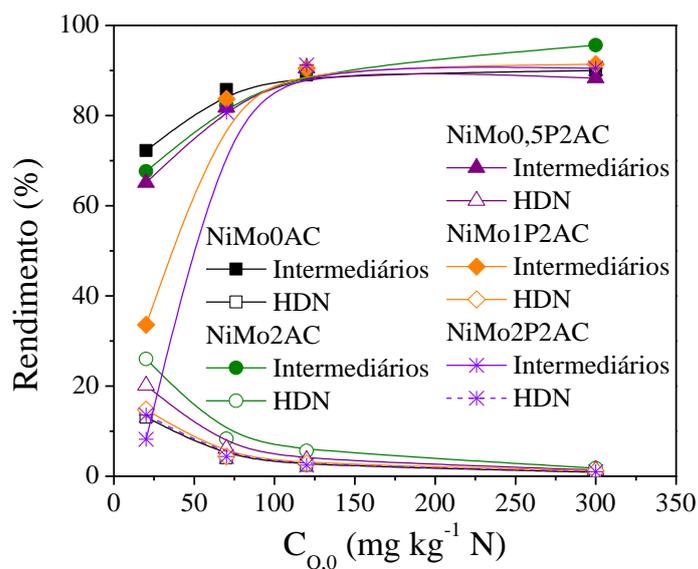


Figura V.41. Rendimento em produtos de HDN e intermediários (considerando 1-THQ e 5-THQ como intermediários nitrogenados) em função da concentração de quinolina alimentada para os catalisadores contendo fósforo.

FATOR DE INIBIÇÃO DA QUINOLINA

O fator de inibição dos catalisadores contendo fósforo foi calculado de acordo com a Equação V.9. Na Tabela D.8, no Apêndice D, são apresentados 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.

O comportamento do fator de inibição para os catalisadores avaliados em função da concentração de quinolina inicial (mol L^{-1}) na HDS de DBT está apresentado na Figura V.42. Percebe-se que os catalisadores contendo fósforo foram os mais inibidos, tendo um máximo de inibição para os catalisadores com teores de fósforo de 1 e 2 % m/m. Assim, observa-se que, apesar da menor atividade de tais catalisadores, os seus sítios ativos estão mais sujeitos à inibição devido à adsorção da quinolina. Já foi reportado na literatura que, com a adição de fósforo, podem ser formados mais sítios ácidos de Brönsted, aumentando-se a acidez dos catalisadores e tornando-os mais sujeitos à inibição por compostos nitrogenados, que se adsorvem mais facilmente em sítios ácidos (MELLO *et al.*, 2017; MELLO, 2014). Contudo, tal hipótese não pode ser comprovada no presente trabalho, tendo em vista que não foram realizadas técnicas de caracterização da fase sulfetada capazes de avaliar a acidez dos catalisadores.

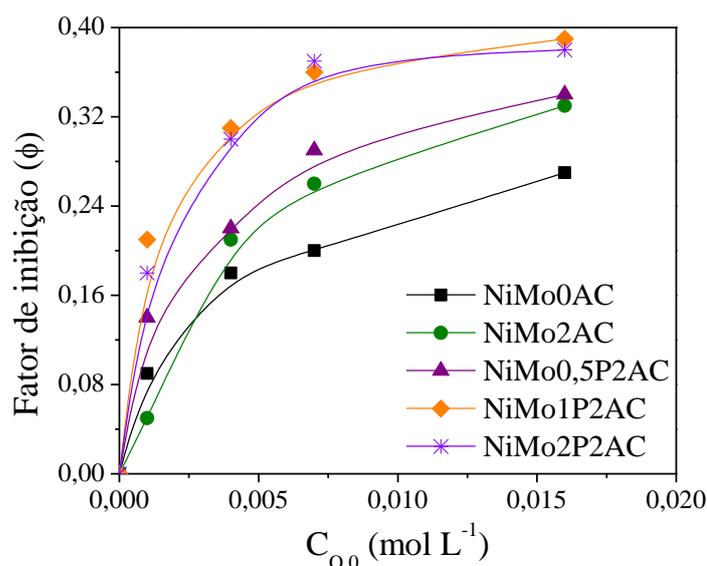


Figura V.42. Fator de inibição da HDS de DBT em função da concentração inicial de quinolina para os catalisadores contendo fósforo.

PARÂMETROS DE ADSORÇÃO DA QUINOLINA

O cálculo dos parâmetros de adsorção da quinolina foi realizado conforme demonstrado anteriormente para os catalisadores sem fósforo, através da Equação V.10. Assim, na Tabela V.25 são apresentados os valores das constantes de equilíbrio de adsorção da quinolina para cada valor do expoente ajustável n .

Tabela V.25. Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n para os catalisadores contendo fósforo.

Catalisador	n	Constante de Equilíbrio de Adsorção Aparente K_N (L mol⁻¹)	Coefficiente de Determinação (R²)
NiMo0AC		27,2	0,9949
NiMo2AC		36,3	0,9935
NiMo0,5P2AC	1	39,9	0,9897
NiMo1P2AC		53,2	0,9764
NiMo2P2AC		52,1	0,9781
NiMo0AC		9,4	0,9997
NiMo2AC		16,3	0,9989
NiMo0,5P2AC	0,5	19,9	0,9991
NiMo1P2AC		37,1	0,9964
NiMo2P2AC		34,6	0,9963
NiMo0AC		0,7	0,9989
NiMo2AC		2,0	0,9951
NiMo0,5P2AC	0,25	3,1	0,9982
NiMo1P2AC		11,4	0,9994
NiMo2P2AC		9,8	0,9979

Observando a Tabela V.25, percebe-se que, apesar de muito próximos, os melhores ajustes simultâneos foram obtidos para os valores de $n = 0,25$ e $n = 0,5$. O efeito inibitório foi considerado aproximadamente constante, conforme discutido anteriormente para os catalisadores sem fósforo, sendo possível obter bons ajustes para a equação cinética adotada utilizando tal hipótese. Esse efeito pode ser associado aos comportamentos de inibição semelhantes entre os compostos nitrogenados e à baixa conversão de HDN, gerando poucos hidrocarbonetos que poderiam alterar os efeitos de inibição. Ressalta-se novamente que a inibição observada foi um efeito médio considerando-se todos os compostos nitrogenados presentes no meio reacional.

É possível observar que os catalisadores contendo fósforo apresentaram as maiores constantes de equilíbrio de adsorção em todos os ajustes, sendo o maior valor obtido para o teor de fósforo de 1 % m/m. Tal fato indica que os catalisadores contendo fósforo sofrem um maior efeito de inibição com a adição de compostos nitrogenados, o que está de acordo com os testes catalíticos apresentados anteriormente. Conforme mencionado anteriormente, esse comportamento pode ser atribuído à formação de estruturas catalíticas de maior acidez, como os sítios ácidos de Brønsted, estando mais sujeitos à inibição por nitrogenados, que se adsorvem preferencialmente em sítios de maior acidez (MELLO *et al.*, 2017; MELLO, 2014).

V.3. MODELAGEM CINÉTICA

Nos capítulos anteriores foi realizada uma abordagem com uma cinética simples de primeira ordem com o intuito de analisar as contribuições individuais das variáveis de processo e de preparo e a inibição causada pela presença de compostos nitrogenados. Contudo, anteriormente, não foram utilizados todos os dados experimentais e nem foram avaliados os modelos implementados. Desse modo, nesse capítulo será realizada a modelagem cinética dos catalisadores NiMo estudados anteriormente, utilizando uma abordagem que considera a avaliação estatística dos modelos e parâmetros obtidos, considerando todos os dados experimentais e diferentes modelos cinéticos, considerando as reações globais e individuais, com parâmetros exponenciais variáveis.

A metodologia do cálculo dos erros dos parâmetros, a covariância e correlação entre os parâmetros obtidos para cada modelo e as faixas de adequação das funções objetivo de cada modelo estão apresentadas nos Apêndices E, F e G, respectivamente, para todos os modelos utilizados. Somente para fins de informação, foram testados alguns outros modelos cinéticos, apresentados no Apêndice H. Contudo, para tais modelos, não foi possível obter valores para os parâmetros, devido a problemas na faixa de busca dos parâmetros e impossibilidade de convergência do método Gauss-Newton.

HDS GLOBAL

Os parâmetros cinéticos obtidos para a HDS global de DBT, com os seus respectivos erros, estão apresentados para todos os catalisadores na Tabela V.26. O modelo utilizado foi o Modelo I, apresentado na Equação V.11.

$$-\frac{dC_{DBT}}{dt} = k_{global}C_{DBT}C_{H_2}^n \quad (V.11)$$

Tabela V.26. Parâmetros cinéticos para o Modelo I ($T_{ref} = 215$ °C).

Catalisador	A_{ref}	E_i (kJ mol ⁻¹)	n	$\ln(k_0)$	F_{obj}
NiMo0AC	1,62±0,02	106±3	-0,03±0,04	27,7±0,7	350
NiMo0,5AC	1,62±0,01	103±1	0,03±0,02	27,0±0,4	1190
NiMo1AC	1,76±0,04	108±7	-0,02±0,10	28,3±1,8	33
NiMo2AC	1,99±0,07	109±11	-0,07±0,15	28,8±2,8	23
NiMo3AC	1,74±0,03	109±5	-0,05±0,07	28,6±1,2	129
NiMo0,5P2AC	1,57±0,01	110±1	0,07±0,02	28,7±0,4	562
NiMo1P2AC	1,66±0,02	108±4	0,04±0,05	28,3±0,9	134
NiMo2P2AC	1,37±0,03	113±4	0,07±0,06	29,3±1,1	53

Conforme pode ser observado na Tabela V.26, com exceção do parâmetro n, os demais parâmetros foram significativos para todos os catalisadores. Por sua vez, o parâmetro n só foi significativo para três catalisadores, NiMo0,5AC, NiMo0,5P2AC e NiMo2P2AC. De qualquer forma, o efeito da concentração de H₂ na cinética global do DBT foi pequeno.

As correlações paramétricas foram de baixas a moderadas, tendo um máximo de 0,72 (Apêndice F) para o catalisador NiMo0AC, indicando que a reparametrização foi eficiente. Os ajustes do Modelo I estão apresentados na Figura V.43 para os catalisadores que apresentaram o parâmetro n significativo. Observa-se que os ajustes dos modelos estão bons, tendo todos os pontos experimentais dentro do erro de predição do modelo e apresentando coeficientes de determinação acima de 0,9. É importante notar que as funções

objetivo estão acima dos seus limites de adequação, apresentados no Apêndice G, calculados pela função χ^2 para o Modelo I, o que pode indicar que o modelo não é adequado, ou os erros experimentais são muito grandes ou que a distribuição dos erros experimentais não é normal. Os valores de energia de ativação aparente encontrados estão na mesma ordem de grandeza dos observados na literatura, considerando-se os erros dos parâmetros, como apresentado na Tabela V.27. Além disso, pode-se observar que os valores de energia de ativação aparente estimados são maiores do que aqueles obtidos pela taxa de pseudoprimeira ordem para os efeitos de temperatura. Contudo, na estimação dessas energias de ativação aparentes foram utilizados todos os dados experimentais, considerando-se os efeitos de diferentes condições reacionais, sendo, portanto, mais representativas.

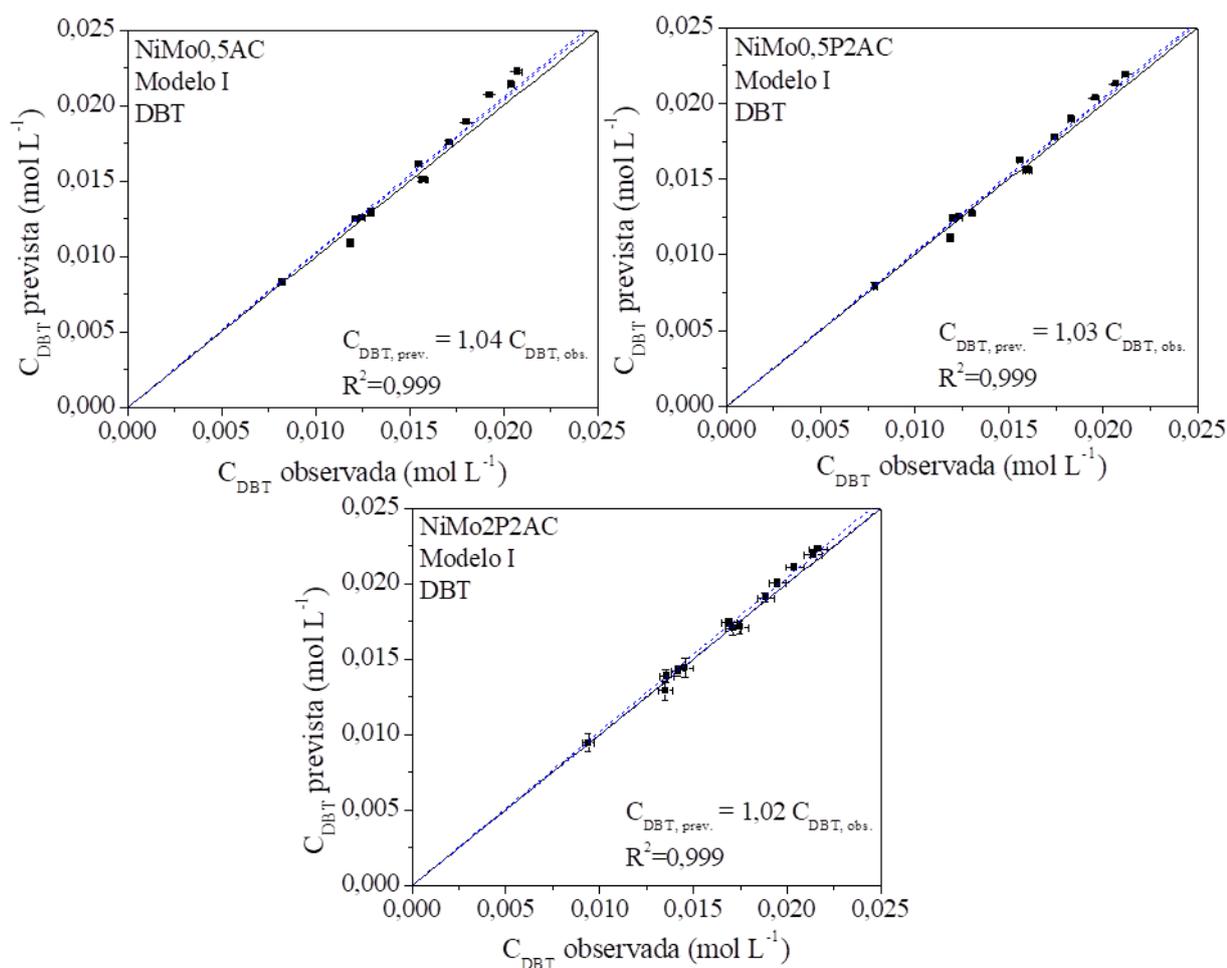


Figura V.43. Ajuste do Modelo I para os catalisadores com parâmetros significativos.

Tabela V.27. Energias de ativação aparente encontradas na literatura para HDS global de DBT.

Catalisador	E_i (kJ mol⁻¹)
NiMo/Al ₂ O ₃ (SONG <i>et al.</i> , 2006)	115
NiMo/Al ₂ O ₃ (KALLINIKOS <i>et al.</i> , 2010)	129
Comercial (POLCK, 2010)	125
NiMoAC/Al ₂ O ₃ (BRAGGIO, 2015)	95-108
NiMoP/Al ₂ O ₃ (VILLETH, 2014)	101-116

Apesar de o Modelo I ter sido adequado para descrever o comportamento cinético de alguns catalisadores, no geral a contribuição da concentração de H₂ foi pequena. Desse modo, a estimativa foi refeita, retirando-se esta contribuição, para todos os catalisadores para fins de comparação, gerando o Modelo II, apresentado na Equação V.12, cujos resultados da estimativa estão apresentados na Tabela V.28.

$$-\frac{dC_{DBT}}{dt} = k_{global}C_{DBT} \quad (V.12)$$

Tabela V.28. Parâmetros cinéticos para o Modelo II (T_{ref} = 215 °C).

Catalisador	A_{ref}	E_i (kJ mol⁻¹)	ln(k₀)	F_{obj}
NiMo0AC	0,84±0,02	104±2	26,6±0,5	353
NiMo0,5AC	0,86±0,01	105±1	26,6±0,2	1200
NiMo1AC	0,97±0,04	107±5	27,3±1,3	33
NiMo2AC	1,20±0,06	105±8	27,2±2,0	24
NiMo3AC	0,94±0,03	107±3	27,2±0,8	132
NiMo0,5P2AC	0,75±0,01	113±1	28,7±0,3	618
NiMo1P2AC	0,86±0,02	110±3	28,0±0,7	137
NiMo2P2AC	0,52±0,03	117±3	29,3±0,8	59

Com base na Tabela V.28, pode-se constatar que as estimações para todos os catalisadores resultaram em parâmetros significativos. Esse resultado está de acordo com o observado para os testes catalíticos, que indicam que não há um efeito significativo da pressão de hidrogênio na conversão de HDS para a maior parte dos catalisadores, sendo justificável que a ordem parcial em relação à concentração de hidrogênio seja nula na HDS global. É importante notar que, conforme visto para o Modelo I, as funções objetivo também se encontram acima dos seus limites de adequação para todos os catalisadores. Os valores de energia de ativação aparente estimados se encontram na mesma ordem de grandeza daqueles observados na literatura, sendo também maiores do que aqueles obtidos pela taxa de pseudoprimeira ordem para os efeitos de temperatura. A correlação entre os parâmetros foi baixa, tendo um máximo de 0,69 (Apêndice F) para o catalisador NiMo2P2AC. Os ajustes do modelo de HDS global de DBT sem o parâmetro n aos dados experimentais estão apresentados na Figura V.44. Pode-se observar que os ajustes dos modelos foram adequados, tendo todos os pontos experimentais dentro do erro de predição do modelo e coeficientes de determinação acima de 0,9.

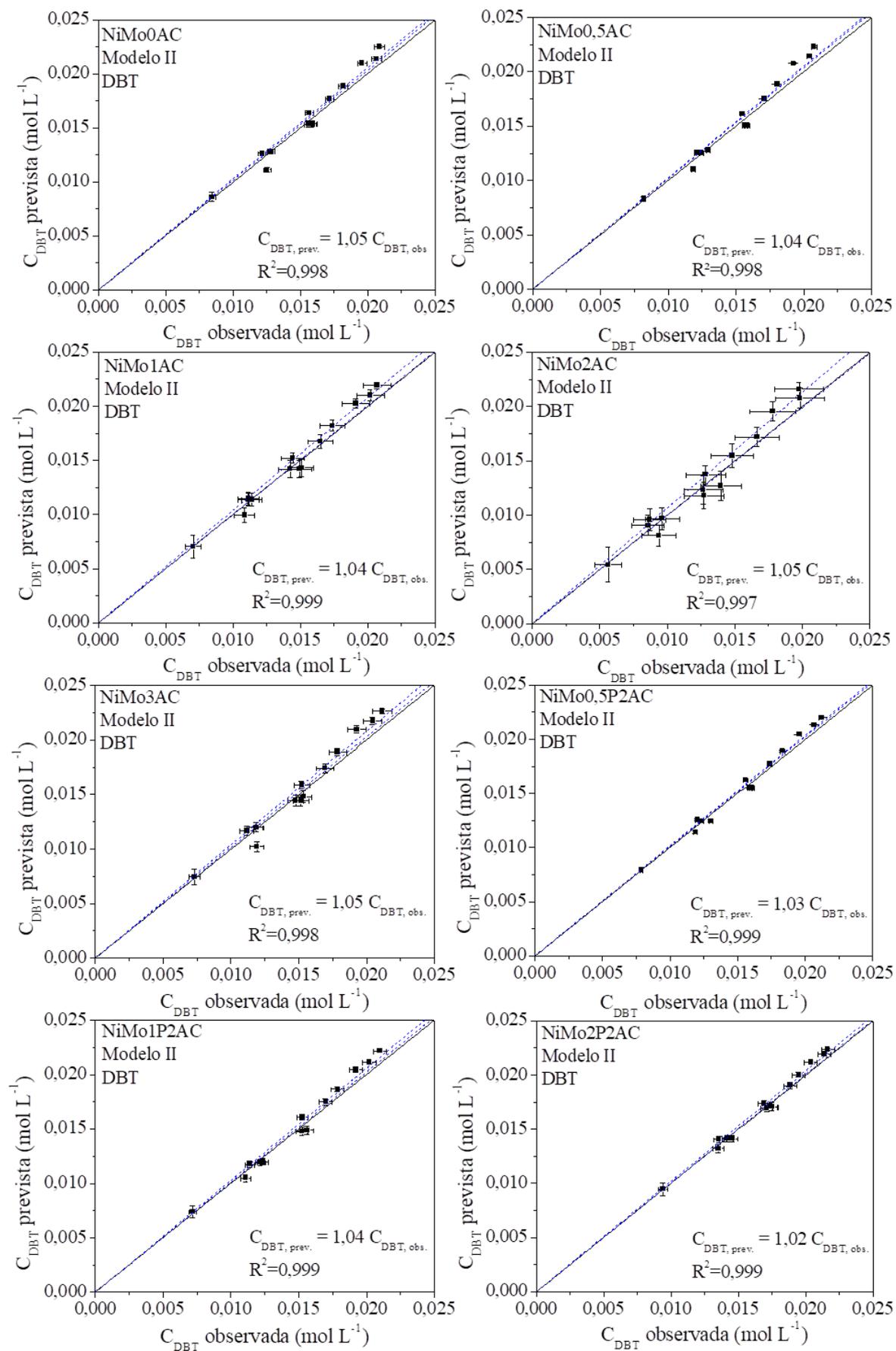


Figura V.44. Ajuste do Modelo II para os catalisadores com parâmetros significativos.

REAÇÕES INDIVIDUAIS

O esquema reacional adotado para a estimação inicial dos parâmetros cinéticos das reações individuais está apresentado na Figura V.45. No esquema apresentado, são propostas três reações em série-paralelo, em que todas apresentam a influência da concentração de hidrogênio. Em tal modelo, são avaliadas as reações de dessulfurização direta do DBT gerando BF, a reação de hidrogenação do DBT levando a CHB e a de hidrogenação do BF a CHB. Desse modo, o modelo, denominado Modelo III, resulta nas Equações V.13 a V.15. Os parâmetros cinéticos obtidos para Modelo III, com os seus respectivos erros, estão apresentados para todos os catalisadores na Tabela V.29.

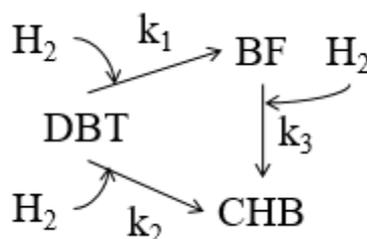


Figura V.45. Esquema reacional do Modelo III.

$$-\frac{dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_1} + k_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_2} \quad (\text{V.13})$$

$$\frac{dC_{\text{BF}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_1} - k_3 C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}^{n_3} \quad (\text{V.14})$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_2} + k_3 C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}^{n_3} \quad (\text{V.15})$$

Como pode ser visto na Tabela V.29, não foi possível obter parâmetros significativos para todos os catalisadores. Desse modo, a estimação foi refeita, considerando-se o parâmetro n_3 igual a zero, devido às suas altas correlações paramétricas, principalmente em relação aos parâmetros da reação de hidrogenação de BF a CHB. Então, passou-se a considerar um esquema reacional em que a concentração de hidrogênio não exerceria influência sobre a reação de hidrogenação de BF a CHB, ou seja, o hidrogênio não participaria da reação, conforme apresentado na Figura V.46.

Assim, o Modelo IV foi gerado (Equações V.16 a V.18) e seus resultados de estimação estão apresentados na Tabela V.30.

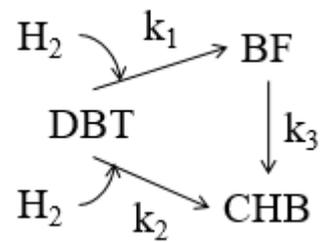


Figura V.46. Esquema reacional do Modelo IV.

$$-\frac{dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n1} + k_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n2} \quad (\text{V.16})$$

$$\frac{dC_{\text{BF}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n1} - k_3 C_{\text{BF}} \quad (\text{V.17})$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n2} + k_3 C_{\text{BF}} \quad (\text{V.18})$$

Tabela V.29. Parâmetros cinéticos para o Modelo III ($T_{ref} = 215 \text{ }^\circ\text{C}$).

Parâmetros	NiMo0AC	NiMo0,5AC	NiMo1AC	NiMo2AC	NiMo3AC	NiMo0,5P2AC	NiMo1P2AC	NiMo2P2AC
a₁	-0,29±0,09	-0,83±0,05	-0,41±0,20	-0,69±0,30	-0,69±0,11	-0,85±0,04	-0,38±0,3	0,19±0,13
b₁	25,8±1,2	21,6±0,6	24,4±2,4	25,0±2,6	22,7±1,4	23,2±0,6	25,1±3,5	26,9±2,7
E₁(kJ mol⁻¹)	105±5	88±2	99±9	101±11	92±5	94±3	102±14	109±11
ln(k_{0,1})	26,1±1,2	22,5±0,6	24,8±2,4	25,7±2,7	23,4±1,4	24,0±0,6	25,5±3,6	26,7±2,7
a₂	-0,13±0,2	1,37±0,4	-0,42±0,20	-0,52±0,52	0,24±0,40	1,79±0,6	-0,19±0,5	-0,45±0,12
b₂	25,7±3,1	43,8±3,7	25,1±4,3	22,9±4,6	31,7±5,2	51,1±5,7	29,0±7,0	24,8±3,7
E₂(kJ mol⁻¹)	104±13	178±15	102±2	93±19	129±21	208±23	118±28	101±15
ln(k_{0,2})	25,8±3,2	42,5±3,8	25,5±4,3	23,4±4,8	31,4±5,3	49,4±6,0	29,2±7,2	25,2±3,7
a₃	0,29±2,0	-1,72±0,16	0,69±2,28	-0,82±2,34	-1,33±0,54	-2,10±0,10	-1,11±1,93	0,13±3,65
b₃	0±44	0±3	0±86	18,6±17,2	0±10	1,53±2,58	0±38	0±150
E₃(kJ mol⁻¹)	0±177	0±13	0±350	75±70	0±41	6±11	0±152	0±610
ln(k_{0,3})	-0,3±45,3	1,7±3,2	0,7±87,0	19,4±19,0	1,3±10,6	3,6±2,6	1,1±3,4	-0,1±153
n₁	-0,18±0,05	0,07±0,03	-0,13±0,12	-0,10±0,19	-0,02±0,07	0,08±0,02	-0,10±0,16	-0,15±0,08
n₂	0,56±0,13	0,11±0,18	0,44±0,16	0,36±0,37	0,40±0,25	0,39±0,32	0,41±0,37	0,56±0,09
n₃	0,59±1,4	0,45±0,12	1,23±2,04	0,87±2,14	0,51±0,37	0,48±0,08	0,61±1,38	0,83±2,96
F_{obj}	683	1900	163	107	497	1390	173	365

Tabela V.30. Parâmetros cinéticos para o Modelo IV ($T_{ref} = 215 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Parâmetros	NiMo0AC	NiMo0,5AC	NiMo1AC	NiMo2AC	NiMo3AC	NiMo0,5P2AC	NiMo1P2AC	NiMo2P2AC
a₁	-0,26±0,07	-0,66±0,04	-0,33±0,14	-0,57±0,22	-0,53±0,07	-0,58±0,03	-0,26±0,20	0,23±0,09
b₁	26,0±0,8	22,8±0,5	24,8±1,7	25,5±2,4	23,4±0,9	24,4±0,4	25,3±1,8	27,1±1,1
E₁(kJ mol⁻¹)	106±3	93±2	101±7	103±10	95±3	99±2	102±7	110±5
ln(k_{0,1})	26,3±0,8	23,5±0,5	25,2±1,7	26,0±2,4	23,9±0,9	24,9±0,4	25,5±1,9	26,8±1,1
a₂	-0,22±0,05	0,34±0,17	-0,56±0,10	-0,76±0,19	-0,27±0,15	-0,42±0,26	-0,39±0,21	-0,50±0,05
b₂	25,2±1,2	34,9±2,1	24,3±2,5	21,9±4,1	28,2±2,4	33,8±2,1	28,5±3,2	24,6±1,1
E₂(kJ mol⁻¹)	102±5	142±8	99±10	89±16	114±10	137±9	116±13	100±5
ln(k_{0,2})	25,4±1,2	34,5±2,1	24,9±2,5	22,7±4,1	28,4±2,5	34,2±2,2	28,9±3,2	25,1±1,2
a₃	1,21±0,4	-0,98±0,08	1,14±1,02	0,38±0,92	-0,43±0,19	-1,33±0,04	-0,07±0,6	1,51±1,18
b₃	6,1±16,7	5,3±2,3	9,5±43,0	23,9±13,5	2,9±6,3	5,2±1,7	0±20	4,7±49,0
E₃(kJ mol⁻¹)	25±68	22±10	39±175	97±55	12±25	21±7	0±83	19±199
ln(k_{0,3})	4,9±16,5	6,3±2,3	8,4±42,6	23,5±13,6	3,3±6,2	6,5±1,6	0,1±20,1	3,2±48,6
n₁	-0,19±0,04	-0,03±0,02	-0,18±0,08	-0,18±0,12	-0,11±0,04	-0,08±0,01	-0,16±0,08	-0,18±0,05
n₂	0,62±0,05	0,70±0,12	0,53±0,07	0,53±0,15	0,68±0,11	1,68±0,3	0,54±0,15	0,59±0,04
F_{obj}	685	2080	166	109	522	1670	176	367

Observa-se que, utilizando-se o Modelo IV, foi possível obter parâmetros significativos somente para os catalisadores NiMo_{0,5}AC e NiMo_{0,5}P₂AC, cujos ajustes estão apresentados na Figura V.47. Observa-se que o ajuste do modelo foi adequado, tendo a maioria dos pontos experimentais dentro do erro de predição do modelo e apresentando coeficientes de determinação acima de 0,9. Desse modo, verifica-se que, para tais catalisadores, um modelo em série-paralelo consegue descrever bem os dados, indicando que todas as reações propostas ocorrem na presença de tais catalisadores, contanto que o hidrogênio não exerça influência na reação de hidrogenação de BF a CHB. Ressalta-se que as funções objetivo estão acima dos seus limites de adequação, sugerindo que o modelo não é adequado, os erros experimentais são muito grandes ou que a distribuição dos erros experimentais não é normal.

Apesar dos bons ajustes obtidos, foram observadas correlações paramétricas altas, inclusive para os catalisadores que apresentaram significância estatística para o Modelo IV, principalmente relacionadas aos parâmetros n_1 , n_2 , a_3 e b_3 . Além disso, não foi possível obter parâmetros significativos para alguns catalisadores, sendo necessário que a estimação fosse refeita para todos, para fins de comparação. Avaliando-se a significância estatística e a correlação paramétrica, percebe-se que os parâmetros relacionados à rota de hidrogenação do BF ao CHB apresentavam altos valores de correlação e não eram estatisticamente significantes para a maior parte dos catalisadores, indicando que a presença de tal reação não descrevia bem os dados experimentais.

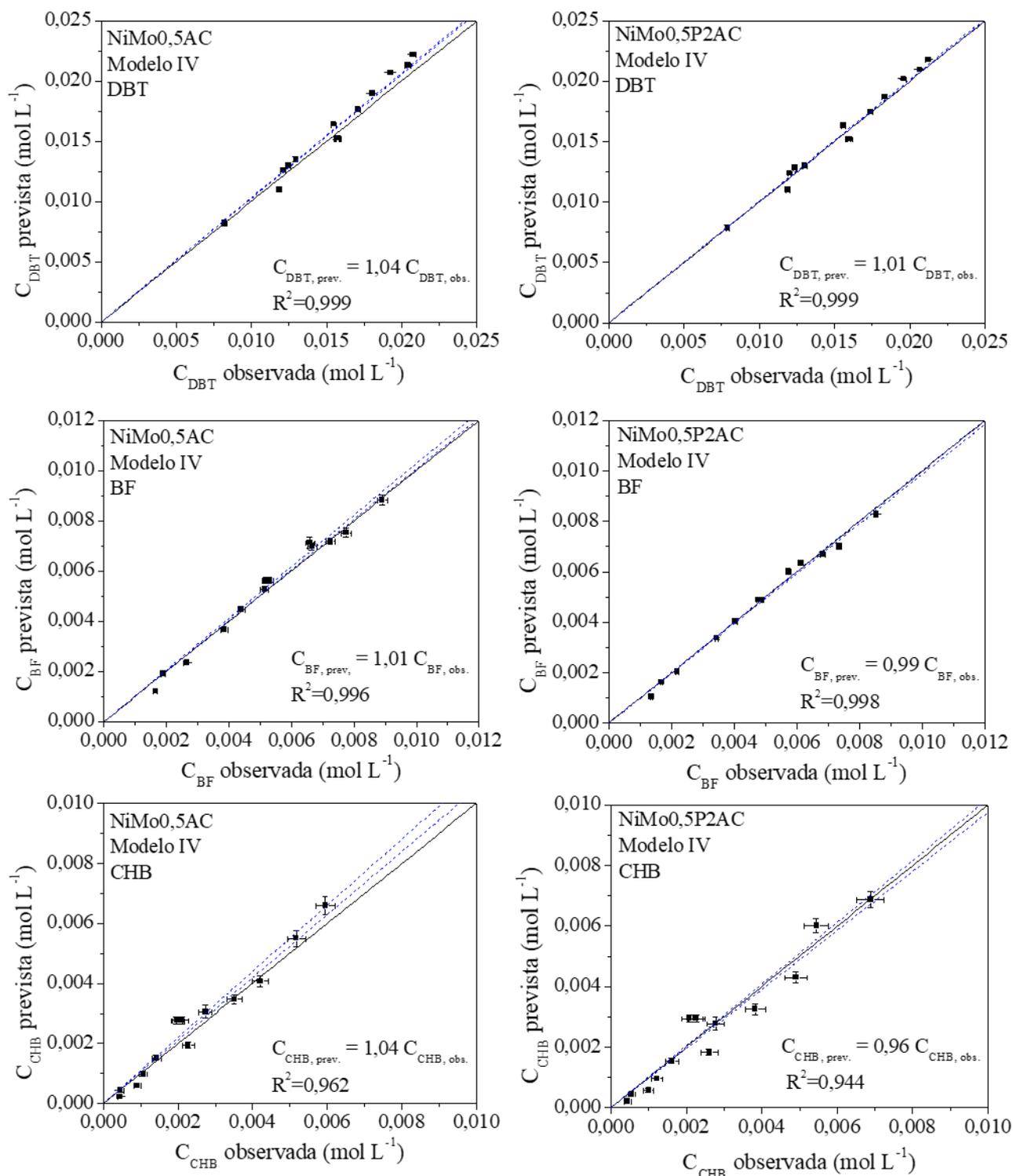


Figura V.47. Ajuste do Modelo IV para os catalisadores com parâmetros significativos.

Assim, foi gerado um novo modelo (Modelo V), em que a rota de hidrogenação do BF ao CHB foi desconsiderada, conforme pode ser visto na Figura V.48, apresentado nas Equações V.19 a V.21, cujos resultados estão apresentados na Tabela V.31. Tal modelo está de acordo com o observado por NAGAI *et al.* (1986), que mostra que a reação de hidrogenação de BF a CHB raramente ocorre em presença de altas concentrações de DBT, pois a adsorção do DBT é mais forte do que a do BF, reagindo preferencialmente. Assim, a dificuldade na estimação dos parâmetros da reação de hidrogenação do BF a CHB pode estar associada às baixas conversões de DBT obtidas nas condições experimentais avaliadas.

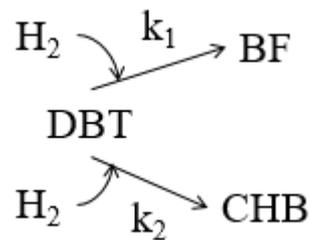


Figura V.48. Esquema reacional do Modelo V.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (V.19)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} \quad (V.20)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (V.21)$$

Tabela V.31. Parâmetros cinéticos para o Modelo V ($T_{ref} = 215\text{ °C}$).

Parâmetros	NiMo0AC	NiMo0,5AC	NiMo1AC	NiMo2AC	NiMo3AC	NiMo0,5P2AC	NiMo1P2AC	NiMo2P2AC
a₁	-0,20±0,06	-0,31±0,03	-0,28±0,12	-0,44±0,18	-0,32±0,07	-0,13±0,02	-0,11±0,13	0,27±0,08
b₁	26,3±0,7	24,2±0,3	25,0±1,3	24,6±1,9	24,6±0,7	26,0±0,2	26,4±1,4	27,3±0,9
E₁(kJ mol⁻¹)	107±3	98±1	102±5	100±8	99±3	106±1	107±6	111±4
ln(k_{0,1})	26,5±0,7	24,5±0,34	25,3±1,3	25,0±2,0	24,9±0,7	26,2±0,2	26,5±1,5	27,0±0,9
a₂	-0,23±0,05	-0,32±0,06	-0,57±0,09	-0,80±0,17	-0,46±0,10	-0,64±0,06	-0,50±0,16	-0,50±0,05
b₂	25,1±0,5	25,7±0,7	24,4±1,0	24,3±1,8	24,8±1,1	23,8±0,7	26,5±1,7	24,5±0,5
E₂(kJ mol⁻¹)	102±2	104±3	99±4	99±7	101±4	97±3	107±7	100±2
ln(k_{0,2})	25,3±0,6	26,1±0,7	25,0±1,0	25,1±1,8	25,3±1,1	24,4±0,7	27,0±1,8	25,0±0,5
n₁	-0,20±0,04	-0,09±0,02	-0,19±0,07	-0,21±0,11	-0,14±0,04	-0,14±0,01	-0,19±0,08	-0,18±0,05
n₂	0,56±0,03	0,43±0,04	0,50±0,06	0,45±0,11	0,49±0,06	0,61±0,04	0,45±0,10	0,57±0,03
F_{obj}	710	2940	171	114	657	5190	187	370

Aplicando-se o Modelo V, foi possível obter parâmetros significativos para todos os catalisadores, com exceção do catalisador NiMo1P2AC. Correlações paramétricas de alto valor foram observadas, principalmente entre os parâmetros da rota DDS. Os valores negativos e/ou próximos de zero observados para o parâmetro n_1 para todos os catalisadores estão de acordo com os resultados apresentados para os efeitos de pressão, que indicam que maiores concentrações de hidrogênio influenciam pouco ou negativamente os rendimentos em BF. Os ajustes do Modelo V estão apresentados nas Figuras V.49 a V.51 para os catalisadores que apresentaram parâmetros significativos. Observa-se que o modelo se ajustou de forma adequada aos dados experimentais, apresentando a maioria dos pontos experimentais dentro dos erros de predição do modelo e coeficientes de determinação acima de 0,9 para todos os compostos avaliados. Mais uma vez, nota-se que as funções objetivo estão acima dos seus limites de adequação. Além disso, percebe-se que houve um aumento expressivo das funções objetivo para os catalisadores NiMo0,5AC e NiMo0,5P2AC, os dois únicos catalisadores que apresentaram significância estatística para a reação de hidrogenação de BF a CHB no Modelo IV. Isso pode indicar que a reação de hidrogenação de BF a CHB apresenta uma importância significativa na descrição dos dados experimentais, sendo possível que o Modelo IV descreva de forma mais adequada o comportamento real das concentrações para tais catalisadores. Contudo, para fins de comparação com os demais catalisadores, as simplificações dos modelos também foram realizadas para esses catalisadores.

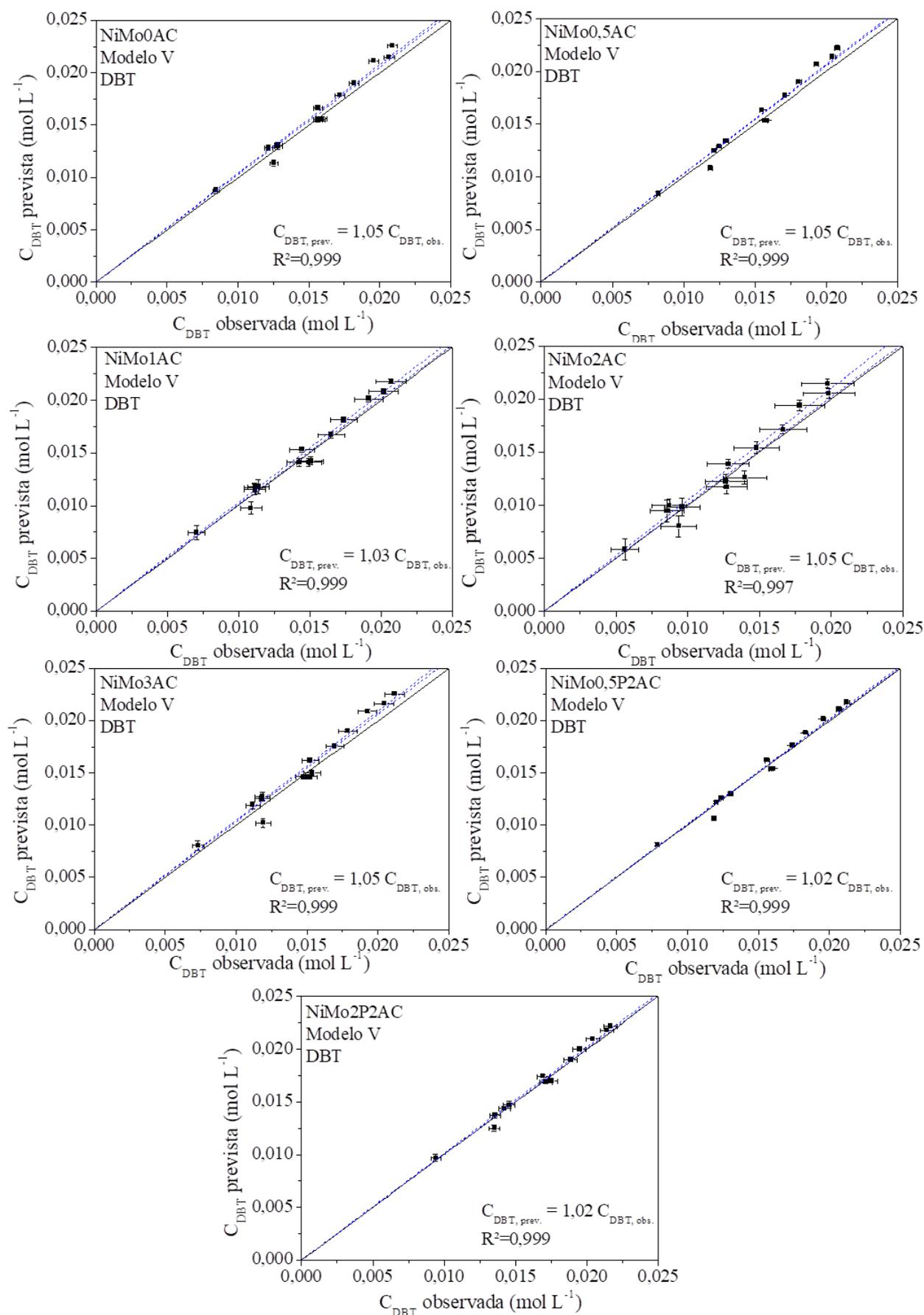


Figura V.49. Ajuste do Modelo V para o DBT para os catalisadores com parâmetros significativos.

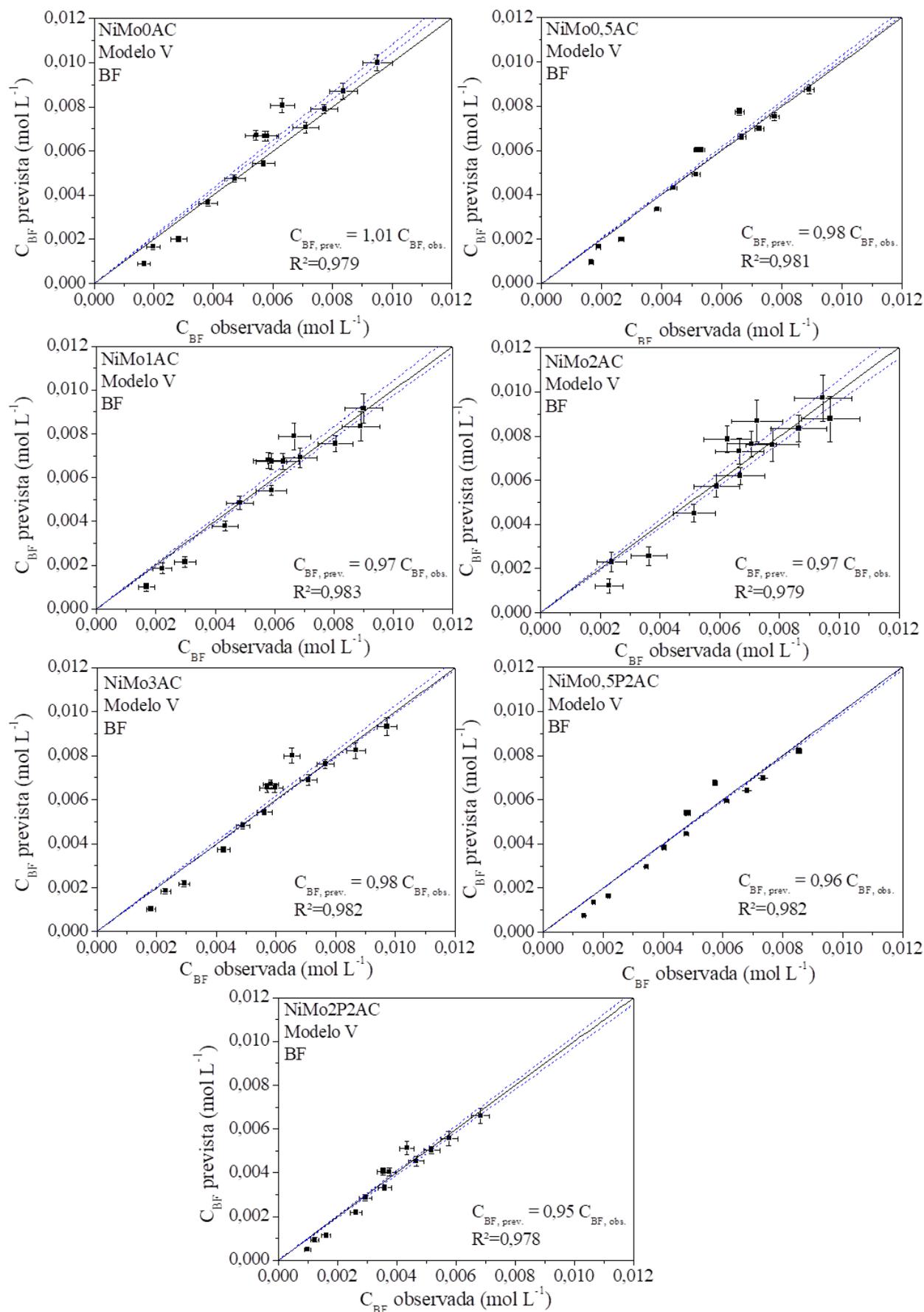


Figura V.50. Ajuste do Modelo V para o BF para os catalisadores com parâmetros significativos.

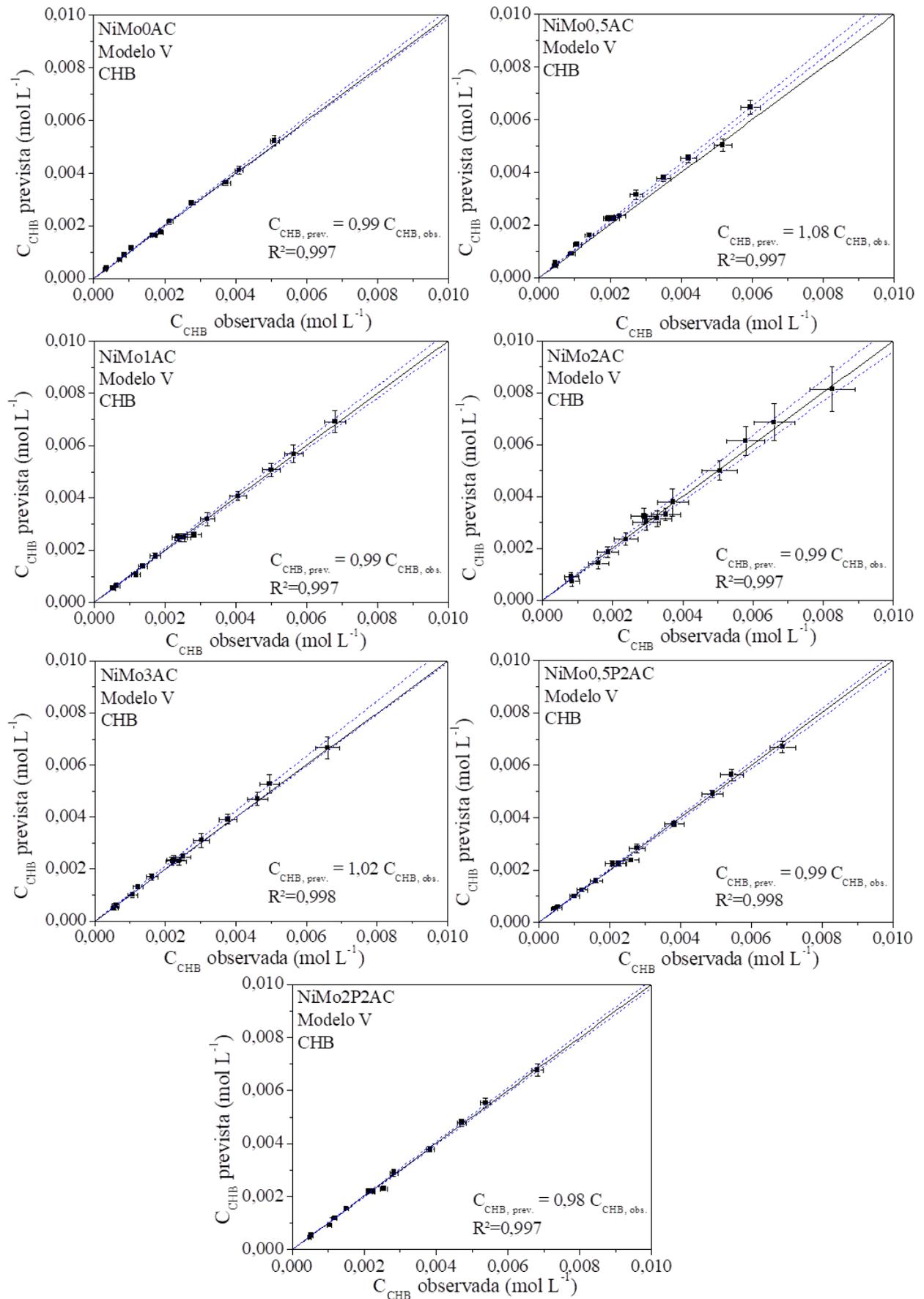


Figura V.51. Ajuste do Modelo V para o CHB para os catalisadores com parâmetros significativos.

Como para o catalisador NiMo1P2AC o parâmetro a_1 da rota DDS não teve significância estatística, o parâmetro n_1 foi considerado igual a zero, devido às altas correlações paramétricas entre esse parâmetro e o a_1 . Desse modo, foi proposto um novo modelo, em que o hidrogênio não participaria da reação de dessulfurização direta do DBT gerando BF, conforme pode ser visto na Figura V.52. O Modelo VI utilizado na nova estimação está apresentado nas Equações V.22 a V.24 e os resultados da estimação são mostrados na Tabela V.32 para todos os catalisadores.

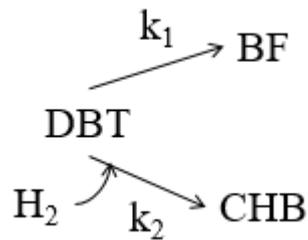


Figura V.52. Esquema reacional do Modelo IV.

$$-\frac{dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{DBT}} + k_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_2} \quad (\text{V.22})$$

$$\frac{dC_{\text{BF}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{DBT}} \quad (\text{V.23})$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}^{n_2} \quad (\text{V.24})$$

Tabela V.32. Parâmetros cinéticos para o Modelo VI ($T_{ref} = 215 \text{ }^\circ\text{C}$).

Parâmetros	NiMo0AC	NiMo0,5AC	NiMo1AC	NiMo2AC	NiMo3AC	NiMo0,5P2AC	NiMo1P2AC	NiMo2P2AC
a₁	-0,53±0,01	-0,45±0,01	-0,59±0,03	-0,77±0,04	-0,55±0,01	-0,36±0,01	-0,41±0,03	-0,20±0,02
b₁	23,6±0,5	23,0±0,2	22,5±0,9	21,9±1,4	22,7±0,5	24,2±0,2	23,9±1,0	24,9±0,6
E₁(kJ mol⁻¹)	96±2	93±1	92±4	89±5	92±2	98±0,6	97±4	101±3
ln(k_{0,1})	24,1±0,7	23,4±0,3	23,1±1,3	22,7±1,9	23,3±0,7	24,5±0,2	24,3±1,4	24,9±0,9
a₂	-0,25±0,05	-0,25±0,06	-0,62±0,09	-0,87±0,16	-0,51±0,01	-0,68±0,06	-0,33±0,14	-0,53±0,05
b₂	24,9±0,5	23,6±0,7	24,1±1,0	23,8±1,7	24,4±1,1	23,5±0,7	27,8±1,6	24,3±0,5
E₂(kJ mol⁻¹)	101±2	107±3	98±4	97±7	99±4	95±3	113±7	99±2
ln(k_{0,2})	25,2±0,8	26,6±1,0	24,7±1,4	24,7±2,5	25,0±1,5	24,1±0,9	28,2±2,3	24,9±0,7
n₂	0,57±0,03	0,38±0,04	0,53±0,06	0,50±0,10	0,52±0,06	0,63±0,04	0,34±0,08	0,58±0,03
F_{obj}	818	3040	197	126	704	5720	209	423

Através da observação da Tabela V.32, percebe-se que as estimações para todos os catalisadores resultaram em parâmetros significativos. Os valores das funções objetivo também se encontram fora das faixas de adequação. A correlação entre quase todos os parâmetros foi baixa, excluindo o parâmetro n_2 , que possui alta correlação paramétrica com os parâmetros associados à rota HID. Os ajustes do Modelo VI estão apresentados nas Figuras V.53 a V.55 para todos os catalisadores. Os ajustes do modelo foram bons, apresentando coeficientes de determinação acima de 0,9 para todos os compostos e maioria dos pontos experimentais dentro das faixas de erro de predição. Os valores de energia de ativação aparente encontrados para a rota DDS também estão um pouco abaixo dos observados na literatura, considerando-se os erros dos parâmetros, como pode ser visto na Tabela V.33. O Modelo VI também está de acordo com o observado por NAGAI *et al.* (1986), mostrando que a reação de hidrogenação do BF a CHB raramente é observada em baixas conversões de DBT. Além disso, a pouca influência do hidrogênio na reação de dessulfurização direta do DBT a BF também está de acordo com o que já foi observado na literatura, visto que tal rota reacional é a menos suscetível a variações na pressão de hidrogênio, consumindo a menor quantidade de tal gás quando comparada à rota HID.

Tabela V.33. Energias de ativação aparente encontradas na literatura para as reações individuais.

Catalisador	E_1 (kJ mol⁻¹)	E_2 (kJ mol⁻¹)
Comercial (BASTOS, 2011)	120	110
CoMo/Al ₂ O ₃ (CHEN <i>et al.</i> , 2010)	130	92
NiMoAC/Al ₂ O ₃ (BRAGGIO, 2015)	88-96	98-110
NiMoP/Al ₂ O ₃ (VILLETH, 2014)	99-123	99-117

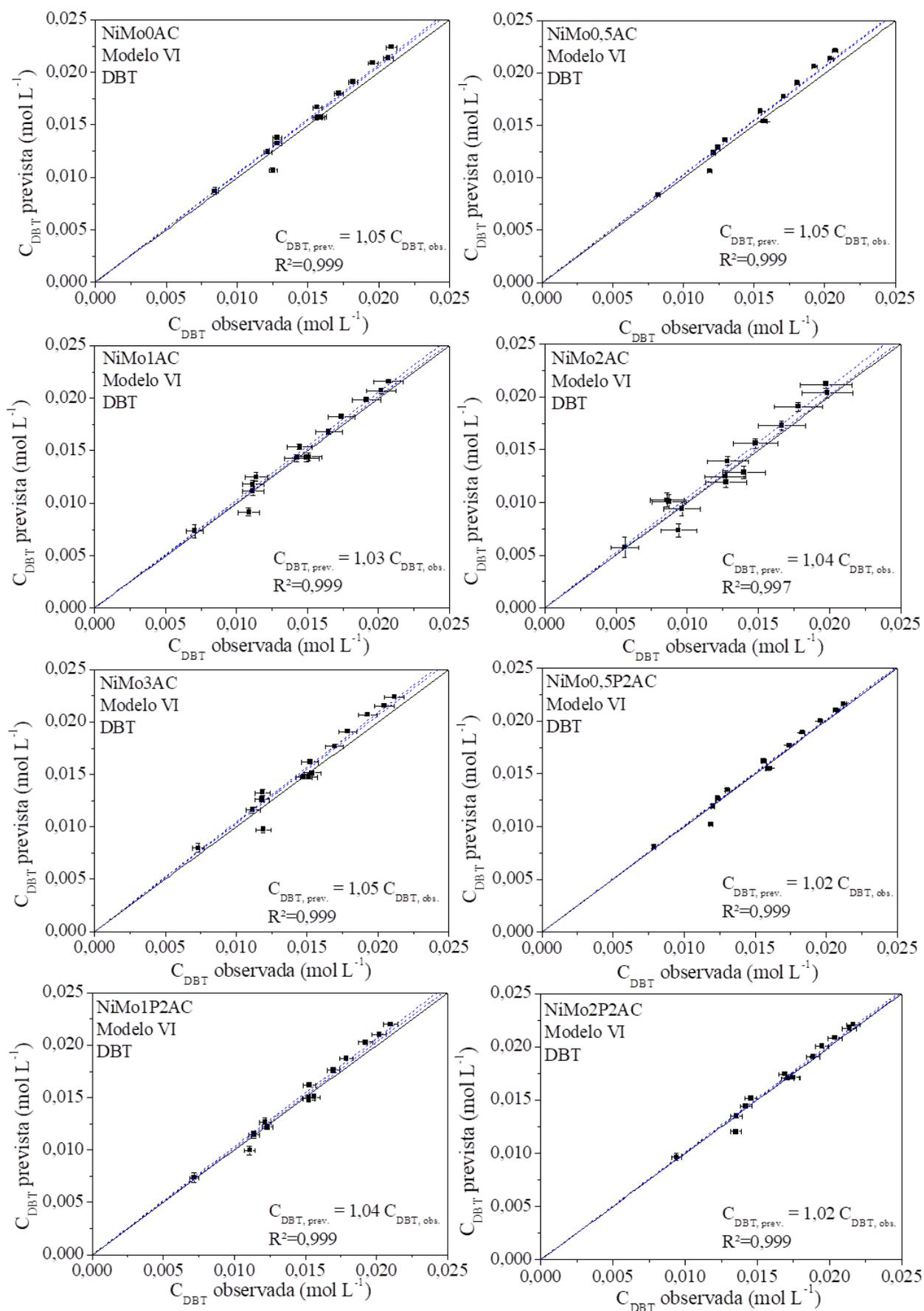


Figura V.53. Ajuste do Modelo VI para o DBT para os catalisadores com parâmetros significativos.

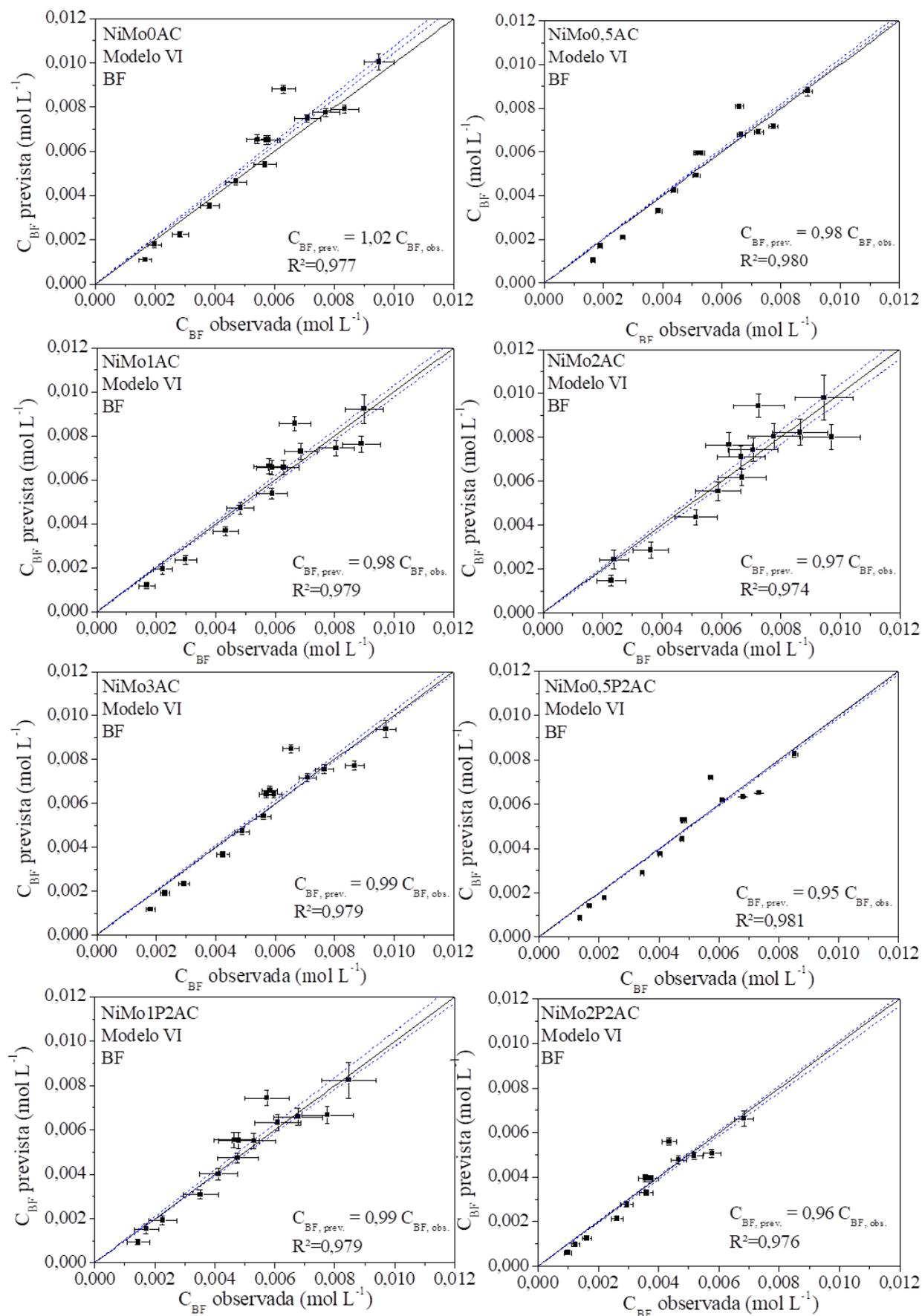


Figura V.54. Ajuste do Modelo VI para o BF para os catalisadores com parâmetros significativos.

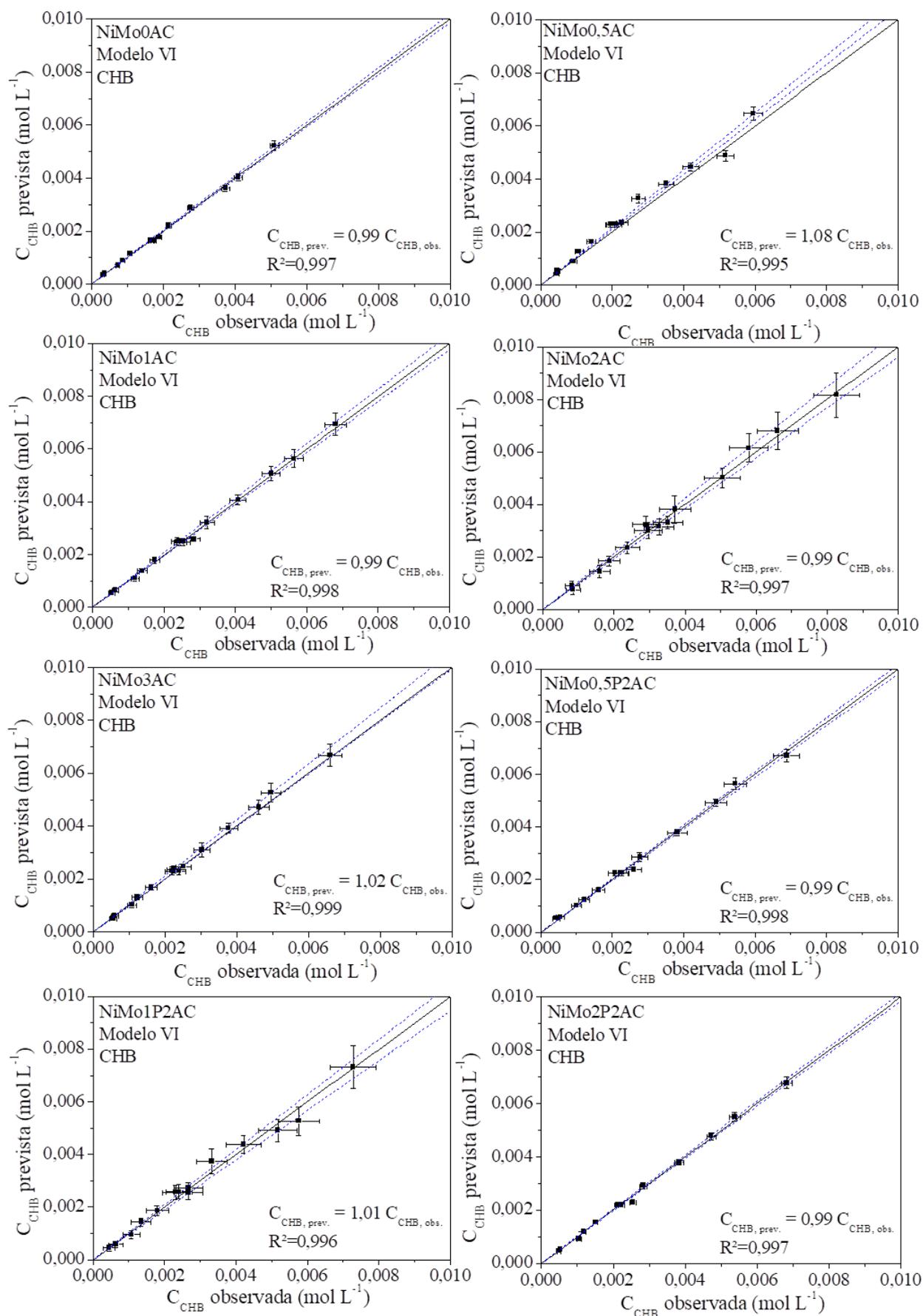


Figura V.55. Ajuste do Modelo VI para o CHB para os catalisadores com parâmetros significativos.

A fim de comparar os catalisadores, foram calculados os valores das velocidades específicas de reação das reações individuais de cada catalisador a 230 °C, utilizando os parâmetros estimados pelo Modelo VI. Os resultados estão apresentados na Tabela V.34.

Tabela V.34. Velocidades específicas das reações individuais a 230 °C.

Catalisador	k_1 (L g⁻¹ h⁻¹)	k_2 (Lⁿ⁺¹ g⁻¹ h⁻¹ mol⁻ⁿ)
NiMo0AC	3,2	2,9
NiMo0,5AC	3,2	2,8
NiMo1AC	3,0	3,6
NiMo2AC	4,2	4,5
NiMo3AC	3,7	3,8
NiMo0,5P2AC	2,9	4,0
NiMo1P2AC	3,0	3,3
NiMo2P2AC	2,1	3,4

Nota-se que os valores das velocidades específicas estão de acordo com o apresentado nos testes catalíticos, mostrando que o catalisador NiMo2AC, além de ser mais ativo em geral, também possui uma alta atividade para rota HID. Considerando os efeitos da quantidade de ácido cítrico, percebe-se que a adição do quelante promoveu a rota HID a partir da razão molar AC/Ni igual a 1, havendo um máximo de atividade em ambas as rotas reacionais para o catalisador NiMo2AC. Em relação aos efeitos da adição de fósforo, observa-se que os catalisadores contendo fósforo apresentaram maiores velocidades específicas relacionadas à reação HID quando comparados ao catalisador sem agente quelante e fósforo, indicando que o fósforo foi capaz de melhorar as propriedades hidrogenantes dos catalisadores.

V.4. UTILIZAÇÃO DE LEITOS EM SÉRIE

Nesse tópico serão apresentados os resultados de caracterização e testes catalíticos relacionados à utilização de leitos em série. Os catalisadores empregados nas reações

foram os catalisadores CoMo e NiMo de melhor desempenho estudado anteriormente, ou seja, o NiMo2AC.

V.4.1. CARACTERIZAÇÃO

Tendo em vista que o catalisador NiMo2AC já foi caracterizado anteriormente, nesse tópico serão apresentados apenas os resultados de caracterização para o catalisador CoMo. Ressalta-se que as caracterizações realizadas para tal catalisador foram feitas apenas para avaliar o seu preparo, não tendo foco nas propriedades do catalisador sulfetado. Desse modo, somente as caracterizações da fase óxida são apresentadas.

ANÁLISE QUÍMICA

A composição química do catalisador CoMo obtida através da espectroscopia de emissão óptica por plasma está apresentada na Tabela V.35.

Tabela V.35. Análise química do catalisador CoMo calcinado.

Catalisador	Composição (% m/m)			
	Nominal		Real	
	Mo	Co	Mo	Co
CoMo	10	2,6	9,2	2,4

Os valores reais das composições estão de acordo com os valores nominais para todos os metais, considerando-se o erro da técnica. Tal resultado indica que o método de preparo foi adequado em relação à incorporação dos metais ao suporte.

ANÁLISE TEXTURAL

A análise textural para o catalisador CoMo calcinado está apresentada na Tabela V.36. Sua isoterma de adsorção está apresentada no Apêndice C. Percebe-se que ocorreu a diminuição da área específica e do volume de poros em relação às propriedades do suporte. Como visto anteriormente, tal resultado pode ser atribuído à própria incorporação dos metais ao suporte de forma bem dispersa, indicando que o método de preparo foi adequado.

Tabela V.36. Análise textural para o catalisador CoMo calcinado.

Catalisador	Área específica ¹ (m ² g ⁻¹)	Área corrigida ² (m ² g ⁻¹)	Volume de poros ³ (cm ³ g ⁻¹)	Volume corrigido ⁴ (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros ⁵ (Å)
Al ₂ O ₃	191	191	0,50	0,50	80
CoMo	175	214	0,41	0,50	79

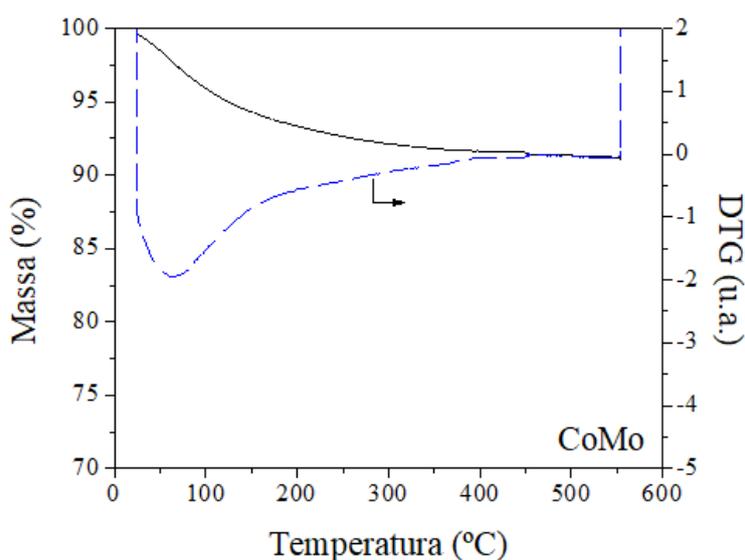
¹ Pelo método BET; ² Área específica normalizada pela massa de suporte na amostra; ³ Da curva de dessorção, pelo método BJH; ⁴ Volume de poros normalizado pela massa de suporte na amostra; ⁵ Diâmetro médio, da curva de dessorção, pelo método BJH.

ANÁLISE TÉRMICA

Na Figura V.56 está apresentado o perfil de perda de massa para o catalisador CoMo. A perda de massa total representa o valor da LOI para os catalisadores, utilizada no carregamento do reator e apresentada na Tabela V.37.

Tabela V.37. Perdas de massa para o catalisador CoMo.

Catalisador	Perda de massa (%)			LOI
	25 - 200 °C	200 - 450 °C	450 - 550 °C	
CoMo	6,6	1,9	0,3	8,8

**Figura V.56.** Perfil de perda de massa para o catalisador CoMo.

Observando-se a Tabela V.37, percebe-se que existem duas regiões de perda de massa significativa entre 25 e 550 °C. A primeira região, a baixas temperaturas, pode ser associada à evaporação da água fisissorvida, enquanto a segunda região, entre 200 e 450°C, é relacionada à decomposição dos precursores de cobalto e molibdênio.

ANÁLISE ESTRUTURAL

Os difratogramas do catalisador CoMo calcinado e do suporte são apresentados na Figura V.57. A partir de sua análise é possível identificar os picos referentes à γ -Al₂O₃ a $2\theta = 37,3^\circ$, $39,5^\circ$, $45,5^\circ$ e $66,6^\circ$ (JCPDS 48-367) (ZHANG *et al.*, 2019).

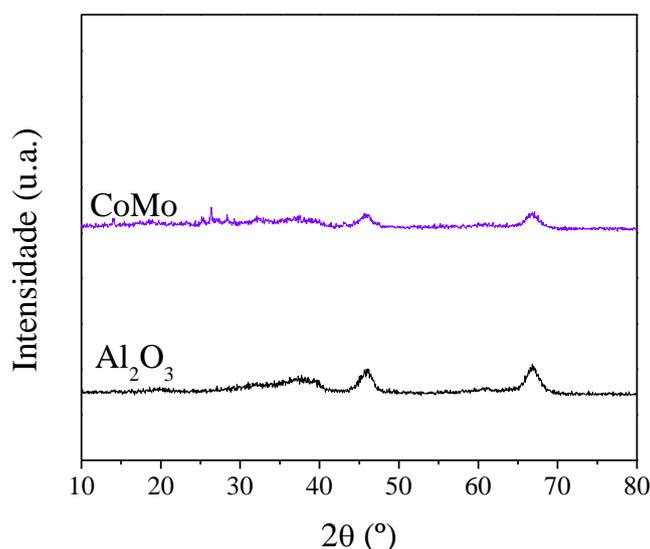


Figura V.57. Difratogramas do catalisador CoMo calcinado.

Observa-se na Figura V.57 a presença de um pequeno pico em torno de $2\theta = 26^\circ$, característico da formação de fases cristalinas de cobalto e molibdênio, como CoMoO₄ ou MoO₃ (JCPDS 21-868). Além disso, houve a diminuição da intensidade dos picos característicos da alumina devido ao recobrimento da superfície do suporte pelos metais, conforme observado anteriormente para os catalisadores NiMo. As demais fases cristalinas presentes em $2\theta = 23,3^\circ$ e $33,7^\circ$ (JCPDS 21-868) não foram observadas, indicando que a formação de tais estruturas cristalinas de baixa dispersão foi evitada (ZHANG *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2016; MAZOYER *et al.*, 2008).

REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR CALCINADO

O perfil de redução para o catalisador CoMo calcinado, com três picos de redução com suas respectivas temperaturas, está apresentado na Figura V.58. O primeiro pico de redução, a baixas temperaturas pode ser associado à redução de Mo^{6+} a Mo^{4+} , havendo a mudança de um estado com coordenação octaédrica, de menor interação com o suporte, para o tetraédrico de maior interação (PEÑA *et al.*, 2014). O segundo pico, localizado na faixa intermediária de temperaturas, pode ser associado à redução de espécies de Co^{2+} , como CoMoO_4 , com forte interação com o suporte, de MoO_3 mássico e de estruturas de MoO_3 com maior interação com o suporte (PEÑA *et al.*, 2014; SOLÍS *et al.*, 2006; HOFFER *et al.*, 2000). Por fim, o terceiro pico de redução, a temperaturas elevadas, pode ser atribuído à redução de espécies de molibdênio tetraédricas, de maior interação com a alumina (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; PEÑA *et al.*, 2014; FERDOUS *et al.*, 2004a; QU *et al.*, 2003; CORDERO e AGUDO, 2000). Na Tabela V.38 são apresentados o consumo de H_2 para cada pico e o grau de redução. O grau de redução foi determinado através da razão entre os consumos experimental e teórico, utilizando o teor real de óxidos e considerando as reações de redução dos óxidos de Co e Mo, de acordo com a estequiometria apresentada nas Equações V.1 e V.25. O consumo de hidrogênio foi avaliado a partir da integração das áreas associadas aos picos de redução, normalizando-o pela massa de catalisador empregada na análise, de acordo com a Equação V.1, apresentada anteriormente para os catalisadores NiMo, e Equação V.25.



Tabela V.38. Resultados de TPR para o catalisador CoMo calcinado.

Catalisador	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)			Grau de redução (%)
	1º pico	2º pico	Total	
CoMo	140	859	2389	67

É possível observar que o catalisador CoMo apresentou maior consumo de hidrogênio no segundo pico de redução, o que pode estar associado à redução de espécies de Co de forte interação com o suporte. Contudo, a presença de fases de cobalto de forte interação com o suporte já foi descrita anteriormente na literatura para catalisadores CoMo sintetizados por coimpregnação (PEÑA *et al.*, 2014). Além disso, verifica-se que a redução do catalisador não foi completa, o que pode estar relacionado com a dificuldade em reduzir completamente o óxido de molibdênio em temperaturas até 800°C.

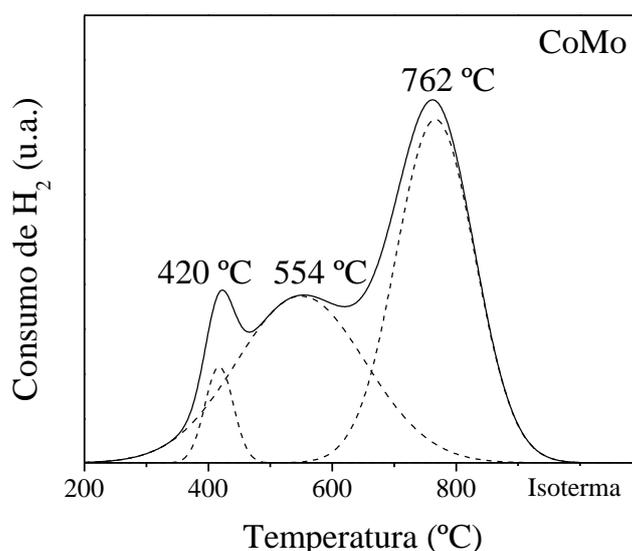


Figura V.58. Perfil de redução para o catalisador CoMo calcinado.

V.4.2. TESTES CATALÍTICOS: EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Na Tabela V.39 são apresentados as condições reacionais e os resultados dos testes preliminares de atividade dos catalisadores CoMo e NiMo2AC nas reações de HDS de DBT em reator contendo um único leito realizados para avaliar as faixas de conversão apropriadas para os experimentos com leitos em série. Ressalta-se que foi necessário realizar os experimentos novamente com o catalisador NiMo2AC, visto que o reator utilizado para o estudo de leitos em série foi diferente do reator utilizado anteriormente. Assim, devido aos diferentes reatores utilizados, observa-se que os valores de conversão e rendimento para o catalisador NiMo2AC foram divergentes entre si, não sendo comparáveis diretamente com os experimentos realizados com o outro reator aplicado nos testes de avaliação de catalisadores NiMo.

Tabela V.39. HDS de DBT com os catalisadores CoMo e NiMo2AC.

T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	CoMo			NiMo2AC		
			X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)	
				BF	CHB		BF	CHB
230	61	8	50,1	45,2	5,7	83,7	50,6	32,5
210	61	8	26,0	22,5	2,4	51,7	32,5	16,5
200	61	8	17,3	14,2	1,4	35,5	22,5	10,4
200	31	8	14,6	13,1	0,7	35,4	25,1	7,5

Observa-se que o catalisador CoMo possui atividade catalítica bem menor do que a do catalisador NiMo2AC, assim como menor poder hidrogenante, conforme pode ser visto na Figura V.59. Tal resultado já era esperado, visto que, na literatura, já foi relatado que catalisadores CoMo apresentam menor poder hidrogenante, sendo a rota DDS muito mais favorecida (STANISLAUS *et al.*, 2010). Além disso, o catalisador CoMo utilizado nesse estudo não possui promotores ou agentes quelantes incorporados em sua estrutura, sendo razoável que ele apresente uma atividade menor do que o catalisador NiMo2AC já otimizado anteriormente. Percebe-se que a rota DDS foi majoritária para ambos os catalisadores, assim como o aumento da pressão favoreceu a rota HID, gerando maiores rendimentos em CHB, conforme observado anteriormente no estudo dos catalisadores NiMo em leito único.

Além das reações de HDS de DBT, também foram realizados testes preliminares para os catalisadores CoMo e NiMo2AC em reações simultâneas de HDS de DBT e HDN de quinolina, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas D.9 e D.10 do Apêndice D, respectivamente. Observa-se, na Figura V.60, que ambos os catalisadores foram fortemente inibidos. Contudo, o catalisador CoMo sofreu efeitos de inibição mais severos, o que pode ser confirmado pelo seu maior valor de fator de inibição (0,64) quando comparado ao catalisador NiMo2AC (0,36). Não foi possível perceber efeitos de pressão significativos na HDS de DBT na presença de quinolina para os dois catalisadores avaliados, conforme pode ser observado na Figura V.61, mantendo-se tanto a conversão quanto a distribuição de produtos quando somente a pressão foi modificada.

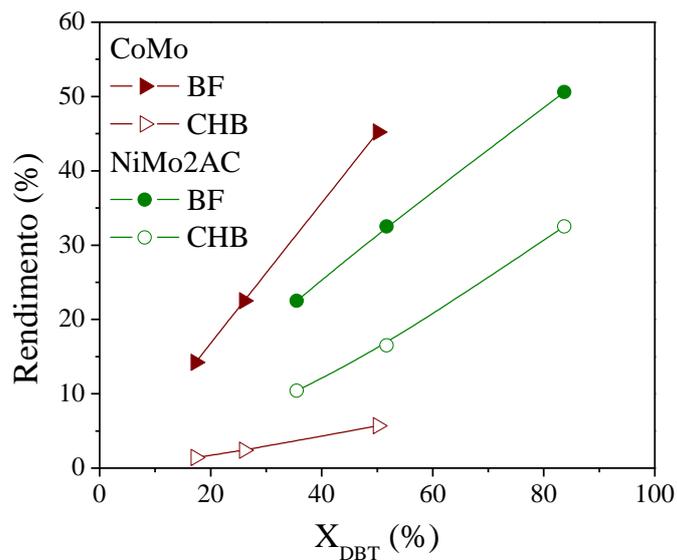


Figura V.59. Distribuição de produtos em função da conversão para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (61 bar).

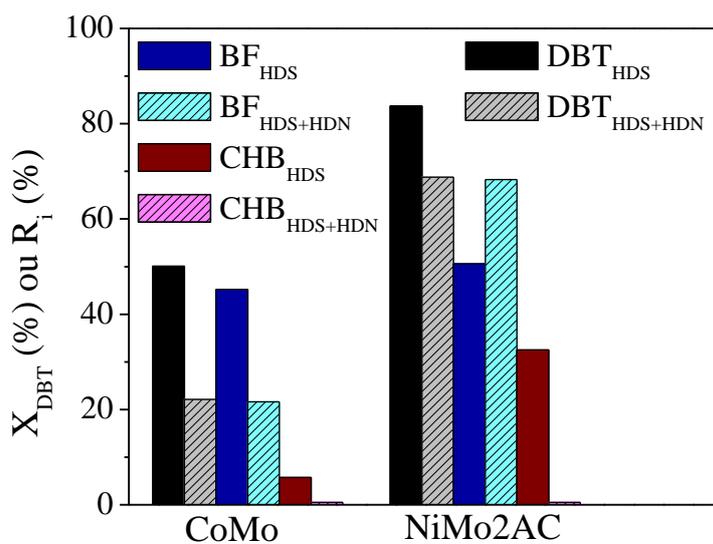


Figura V.60. Comparação entre conversão e distribuição de produtos na HDS sem presença de quinolina e nas reações simultâneas de HDS e HDN para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (230°C, 61 bar, 8 h⁻¹).

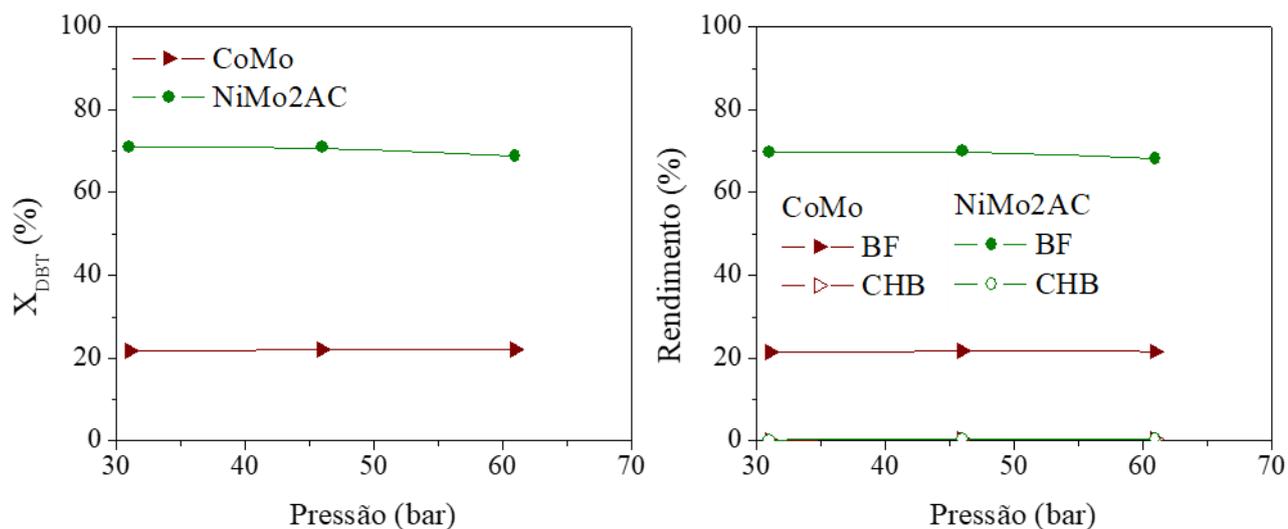


Figura V.61. Efeitos da pressão sobre a conversão de DBT e distribuição de produtos de HDS na presença de quinolina (230 °C, 8 h⁻¹).

Em relação à HDN de quinolina, observou-se que o catalisador NiMo2AC apresentou as maiores conversões de quinolina e rendimentos de produtos de HDN em todas as condições reacionais, confirmando o seu maior poder hidrogenante, conforme pode ser visto na Figura V.62. Considerando os efeitos das variáveis de processo, não foi possível observar alterações significativas em termos de conversão e distribuição de produtos com a modificação da pressão, percebendo-se somente o aumento da conversão e rendimento em produtos de HDN com o aumento da temperatura, conforme esperado. Ambos os catalisadores mantiveram as suas atividades após a remoção da quinolina do sistema, sofrendo apenas pequenas reduções na conversão de DBT e apresentando modificações na distribuição de produtos, com um favorecimento da rota DDS, conforme pode ser visto na Figura V.63.

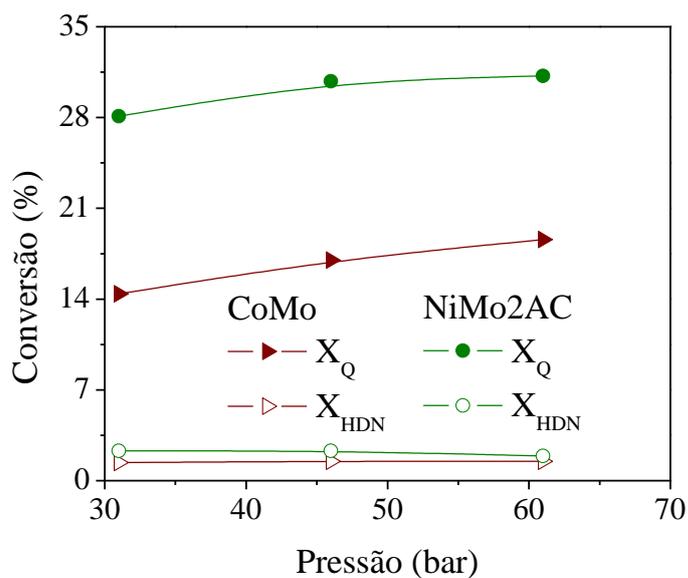


Figura V.62. Conversão de quinolina e de HDN para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (230 °C, 8 h⁻¹).

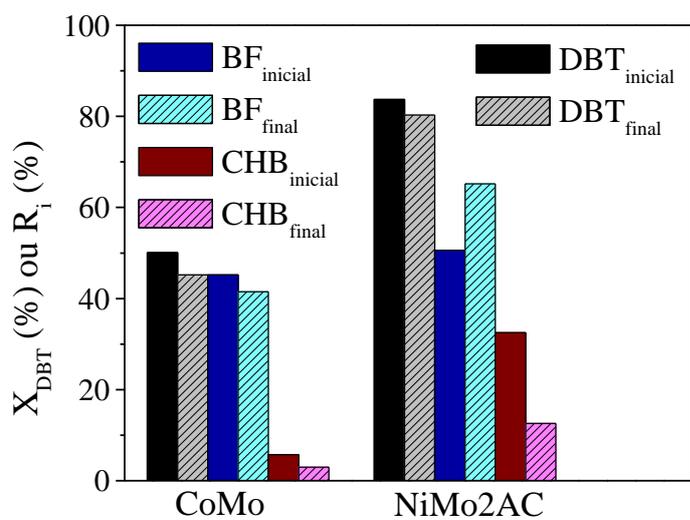


Figura V.63. Resultados antes e depois da adição de quinolina para conversão de DBT e rendimentos em produtos para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (230 °C, 61 bar, 8 h⁻¹).

V.4.3. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DA ORDEM DOS LEITOS NA HDS DE DBT

Foram avaliadas duas configurações de leitos catalíticos no reator, uma em que a carga entra em contato primeiro com o leito de CoMo e depois com o NiMo2AC (CoMo + NiMo2AC) e a outra em que ocorreu o inverso (NiMo2AC + CoMo). As condições experimentais utilizadas e os respectivos resultados de conversão e rendimentos obtidos para ambas as configurações na HDS de DBT estão apresentados na Tabela D.11, no Apêndice D. O balanço de carbono obtido para todos os experimentos realizados foi acima de 95%.

Os efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT e distribuição de produtos foram analisados e estão apresentados nas Figuras V.64 e V.65, respectivamente, a 210 °C e 10 h⁻¹. Observou-se um ligeiro aumento na conversão de DBT com o aumento da pressão para a configuração NiMo2AC + CoMo, indicando que esta configuração é mais dependente da concentração de hidrogênio no meio reacional. Além disso, com o aumento da pressão também ocorreu a modificação da distribuição de produtos, havendo uma promoção da rota HID, aumentando-se o rendimento em CHB para ambas as configurações, em função da maior concentração de hidrogênio na fase líquida.

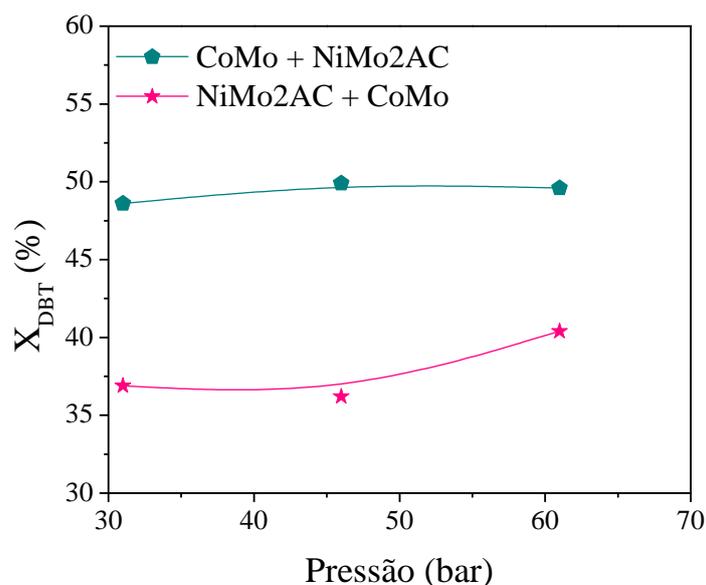


Figura V.64. Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT para os leitos em série (210 °C, 10 h⁻¹).

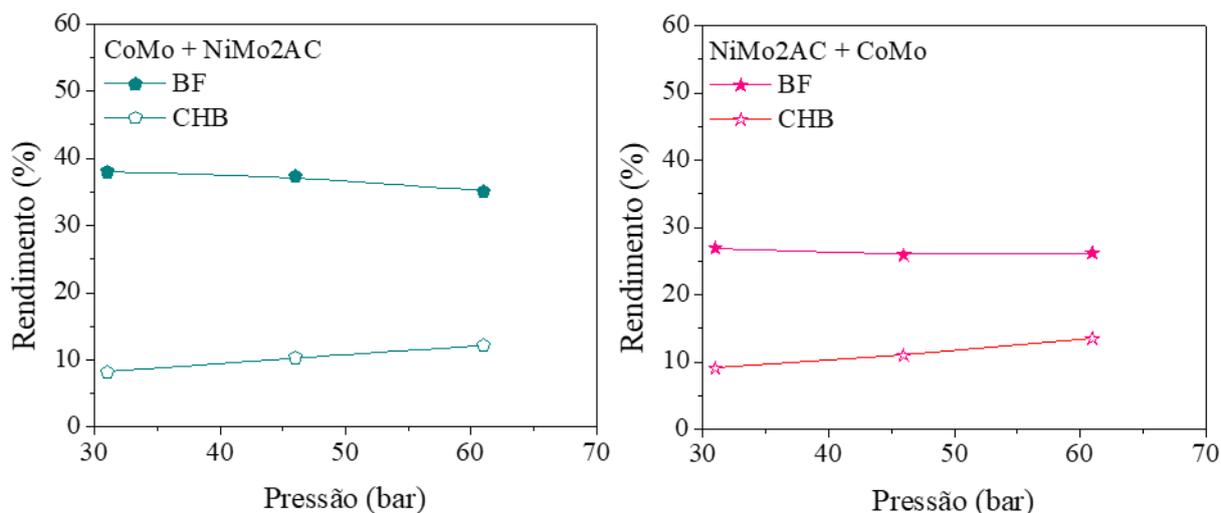


Figura V.65. Efeitos da pressão sobre a distribuição de produtos para os leitos em série (210 °C, 10 h⁻¹).

A conversão de DBT em função da temperatura está apresentada na Figura V.66. Os experimentos foram realizados a 61 bar e 10 h⁻¹, observando-se maiores conversões com o aumento da temperatura, conforme esperado. Além disso, percebe-se que a configuração CoMo + NiMo2AC apresentou as maiores conversões, indicando que tal configuração possui uma melhor atividade global para a remoção de enxofre de compostos sulfurados no diesel. Contudo, apesar da maior atividade global da ordem dos leitos CoMo + NiMo2AC, a partir dos dados na Figura V.67 observa-se que a configuração NiMo2AC + CoMo apresenta um comportamento mais hidrogenante, tendo maiores rendimentos no produto da rota HID quando comparada com a ordem CoMo + NiMo2AC em isoconversão. Tal comportamento está de acordo com o relatado por STANISLAU *et al.* (2010), que indica que a primeira zona de reação é voltada para as reações de DDS e formação de intermediários de compostos sulfurados refratários ao processo de dessulfurização, enquanto a segunda zona de reação está associada às reações de HID e dessulfurização total dos intermediários sulfurados. Assim, tendo em vista que o catalisador CoMo possui menor atividade e menor poder hidrogenante, quando ele é utilizado como primeiro leito é possível aproveitar o seu potencial para as reações de DDS e conversão de intermediários sulfurados de fácil remoção de enxofre. Por sua vez, em tal configuração, o catalisador NiMo2AC estaria comprometido com as reações de HID e dessulfurização completa dos intermediários sulfurados, que dependem de maior atividade e poder hidrogenante. Desse modo, nessa configuração seria possível converter uma maior quantidade de DBT, mas sem produzir uma maior quantidade de produtos da rota de hidrogenação. Por outro lado, quando o primeiro leito utilizado fosse o NiMo2AC,

tal catalisador seria capaz de realizar tanto as reações de hidrogenação quanto as de dessulfurização direta, restando para o catalisador CoMo os intermediários sulfurados com menor taxa de reação. Assim, em tal configuração seria possível produzir uma maior quantidade de produtos de hidrogenação, devido ao maior poder hydrogenante do catalisador NiMo2AC, mas com uma menor conversão total de DBT, visto que o catalisador de menor atividade e poder de hidrogenação estaria comprometido com a remoção final do enxofre dos compostos sulfurados intermediários e com a sua hidrogenação.

Então, percebe-se que, dependendo da carga reacional utilizada, pode ser mais vantajoso utilizar uma determinada configuração em detrimento da outra. Isso ocorre devido às diferentes características que cada carga reacional possui, sendo possível utilizar cargas reacionais com compostos sulfurados extremamente refratários, que reagem principalmente através da rota HID, sendo necessária uma configuração de maior poder hydrogenante, apesar de possuir menor atividade catalítica para a HDS de DBT, como a NiMo2AC + CoMo.

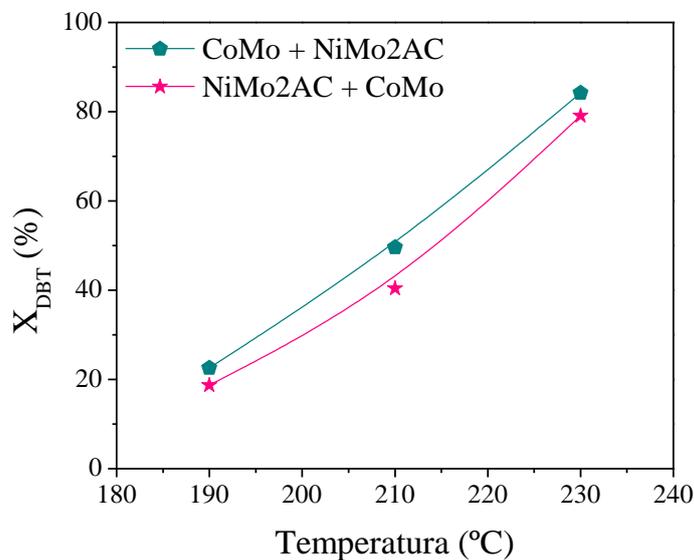


Figura V.66. Efeito da temperatura na conversão de DBT para leitos em série (61 bar, 10 h⁻¹).

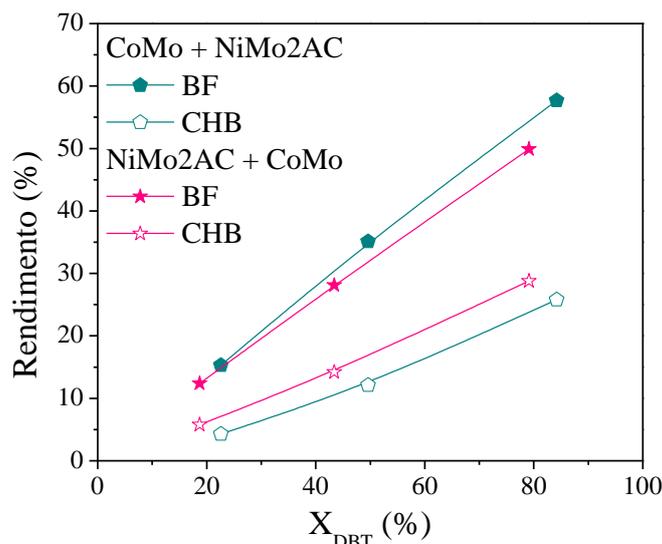


Figura V.67. Distribuição de produtos em função da conversão para leitos em série (61 bar).

V.4.4. TESTES CATALÍTICOS: EFEITOS DE INIBIÇÃO POR NITROGENADOS

INIBIÇÃO DA HDS DE DBT PELA QUINOLINA

A avaliação dos efeitos da inibição da HDS de DBT pela quinolina foi realizada do mesmo modo feito para os catalisadores em leito único. A estabilidade das configurações dos leitos em relação à inibição por nitrogenados também foi determinada de forma semelhante. A Tabela D.12, no Apêndice D, apresenta os resultados da reação de HDS de DBT na presença de quinolina nas diferentes condições experimentais utilizadas.

A partir da Figura V.68 e dos resultados apresentados na Tabela D.12, percebe-se que, para as duas configurações houve um forte efeito de inibição da reação de HDS devido à presença de compostos nitrogenados na carga em todas as condições experimentais analisadas. Contudo, a configuração CoMo + NiMo2AC continuou apresentando os melhores resultados para a conversão de DBT em todos os experimentos.

Ambas as configurações tiveram as suas estabilidades investigadas, sendo que as duas não apresentaram modificações na conversão de DBT após a remoção da quinolina, ocorrendo somente a modificação na distribuição de produtos, tendo um deslocamento no sentido da rota DDS com maior produção de BF, conforme apresentado na Figura V.69. Em relação à quantificação dos efeitos de inibição, as duas configurações apresentaram

fatores de inibição semelhantes, com um valor de 0,42 para a configuração CoMo + NiMo2AC e 0,47 para a configuração NiMo2AC + CoMo.

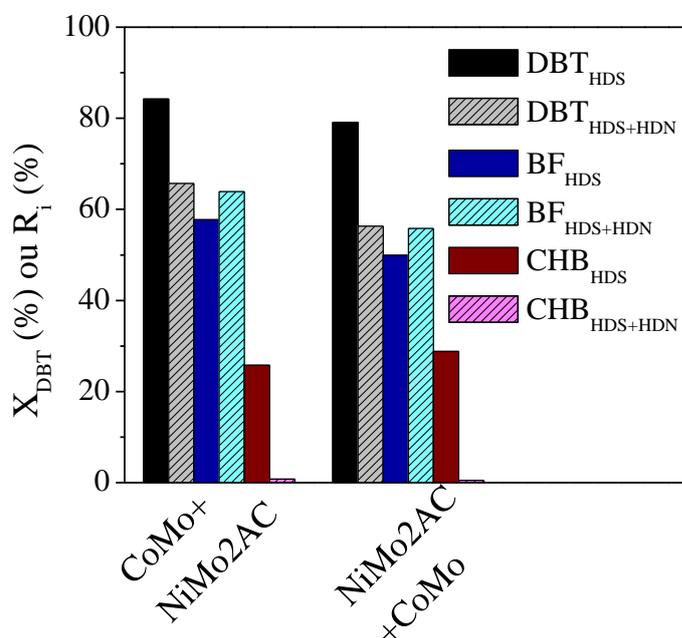


Figura V.68. Comparação entre conversão e distribuição de produtos na HDS sem presença de quinolina e nas reações simultâneas de HDS e HDN para os leitos em série (230°C, 61 bar, 10 h⁻¹).

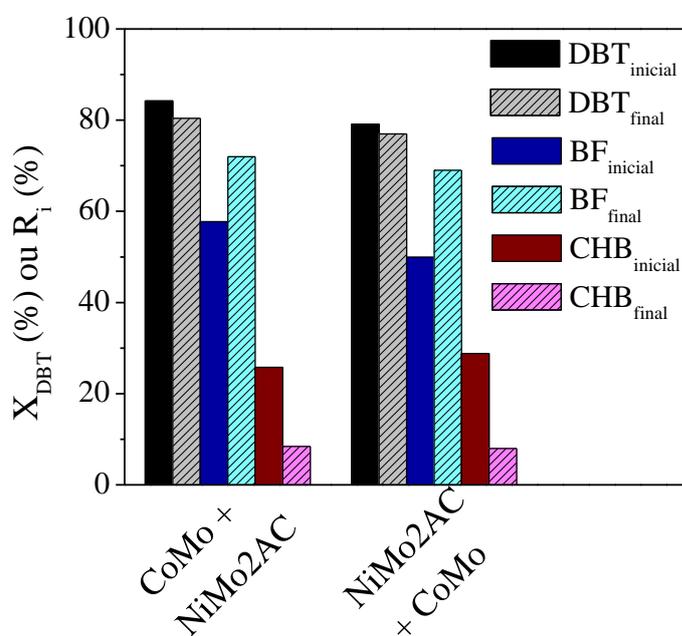


Figura V.69. Resultados antes e depois da adição de quinolina para conversão de DBT e rendimentos em produtos para os leitos em série (230 °C, 61 bar, 10 h⁻¹).

Em relação aos efeitos das variáveis de processo, observa-se que, com o aumento da WHSV, houve a diminuição da conversão de DBT, devido ao menor rendimento em BF, conforme pode ser visto na Figura V.70, estando de acordo com o esperado. O mesmo ocorreu quando foi realizada a diminuição da temperatura, que também levou à redução da conversão de DBT para ambas as configurações, devido à redução do rendimento em BF, conforme pode ser observado na Figura V.71. Contudo, levando em consideração os efeitos da variação da pressão, percebe-se que as duas configurações apresentaram comportamentos diferentes entre si, como pode ser visto na Figura V.72. Para a ordem dos leitos CoMo + NiMo2AC, não foi possível identificar efeito algum da variação de pressão em relação à conversão de DBT e à distribuição de produtos. Por outro lado, para a configuração NiMo2AC + CoMo, observou-se um aumento da conversão de DBT e um favorecimento da formação de BF com a diminuição da pressão de hidrogênio. Tal fato pode ter ocorrido devido à menor concentração de hidrogênio dissolvido na carga com a diminuição da pressão, que promoveu a rota DDS para o catalisador NiMo2AC em detrimento da rota HID. Desse modo, tendo em vista que a rota HID é fortemente inibida pela presença de quinolina, o deslocamento da reação de HDS para a rota DDS diminuiu a inibição a que o catalisador NiMo2AC estava submetido, levando a um ligeiro aumento da conversão de HDS devido à promoção da rota DDS, formando mais BF, conforme pode ser observado na Figura V.72.

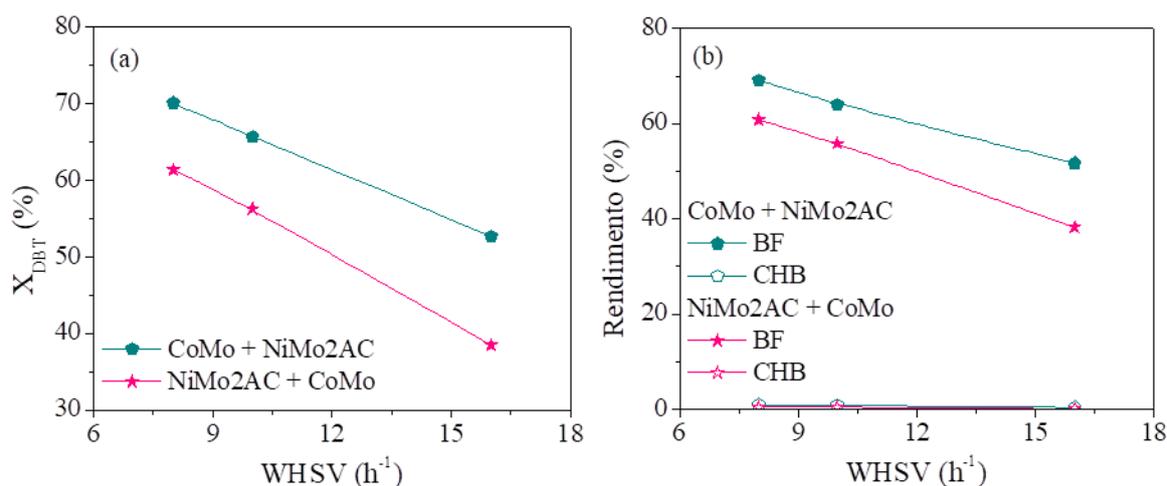


Figura V.70. Efeito da WHSV sobre (a) conversão de DBT e (b) distribuição de produtos de HDS para os leitos em série (230 °C, 61 bar), na presença de quinolina.

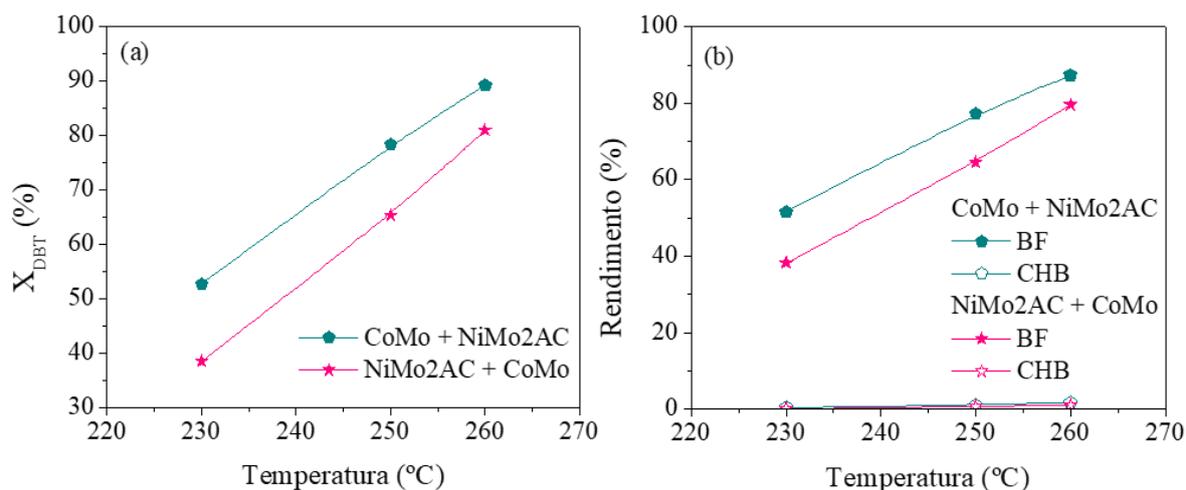


Figura V.71. Efeito da temperatura sobre (a) conversão de DBT e (b) distribuição de produtos de HDS para os leitos em série (61 bar, 16 h⁻¹), na presença de quinolina.

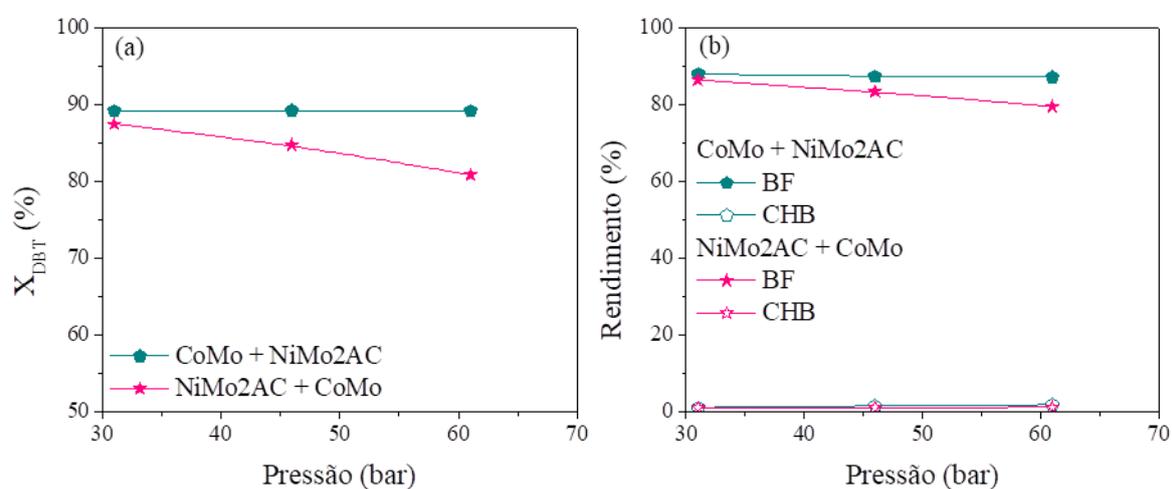


Figura V.72. Efeito da pressão sobre (a) conversão de DBT e (b) distribuição de produtos de HDS para os leitos em série (260 °C, 16 h⁻¹), na presença de quinolina.

RESULTADOS DA HDN DE QUINOLINA

Os resultados da HDN da quinolina com seus respectivos rendimentos em produtos estão apresentados na Tabela D.13, no Apêndice D. O produto majoritário da HDN da quinolina foi o propilcicloexano e os intermediários de maior rendimento foram a 1,2,3,4-tetrahydroquinolina e os isômeros cis e trans da decaidroquinolina. Além disso, observa-se que a configuração CoMo + NiMo2AC apresentou os melhores resultados de conversão de quinolina e rendimento em produtos de HDN em todas as condições reacionais investigadas.

Observa-se que, com o aumento da WHSV, houve a redução da conversão de quinolina e do rendimento em produtos de HDN para ambas as configurações, conforme

pode ser visto na Figura V.73. Além disso, o rendimento em intermediários é promovido quando a WHSV é aumentada, reduzindo a formação de intermediários nitrogenados mais hidrogenados, como a DHQ, em prol de intermediários menos hidrogenados, como a 1-THQ. Em relação à variação da temperatura, avaliada na Figura V.74, foram observadas maiores conversões de quinolina e rendimentos em produtos de HDN com o aumento da temperatura, gerando menos intermediários nitrogenados. Além disso, percebe-se que ocorreu a promoção da formação de intermediários nitrogenados mais hidrogenados com o aumento da temperatura, como a DHQ, indicando que a HDN de quinolina é realizada de forma mais eficiente em temperaturas mais altas.

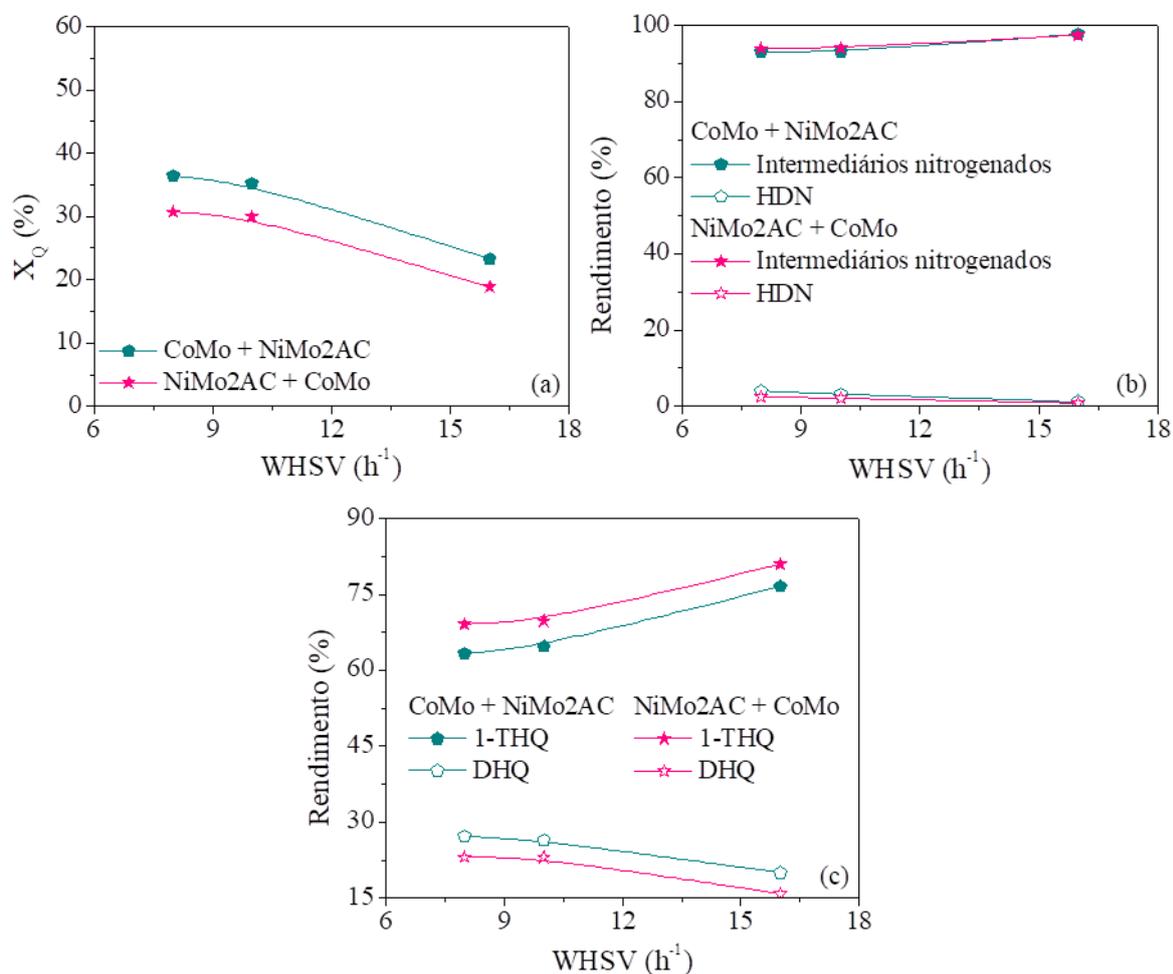


Figura V.73. Efeito da WHSV sobre (a) conversão de quinolina, (b) rendimento em produtos de HDN e intermediários nitrogenados (considerando 1-THQ e 5-THQ como intermediários) da HDN de quinolina e (c) rendimento em 1-THQ e DHQ para os leitos em série (230 °C, 61 bar) (1-THQ: 1,2,3,4-tetraidroquinolina; 5-THQ: 5,6,7,8-tetrahidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina).

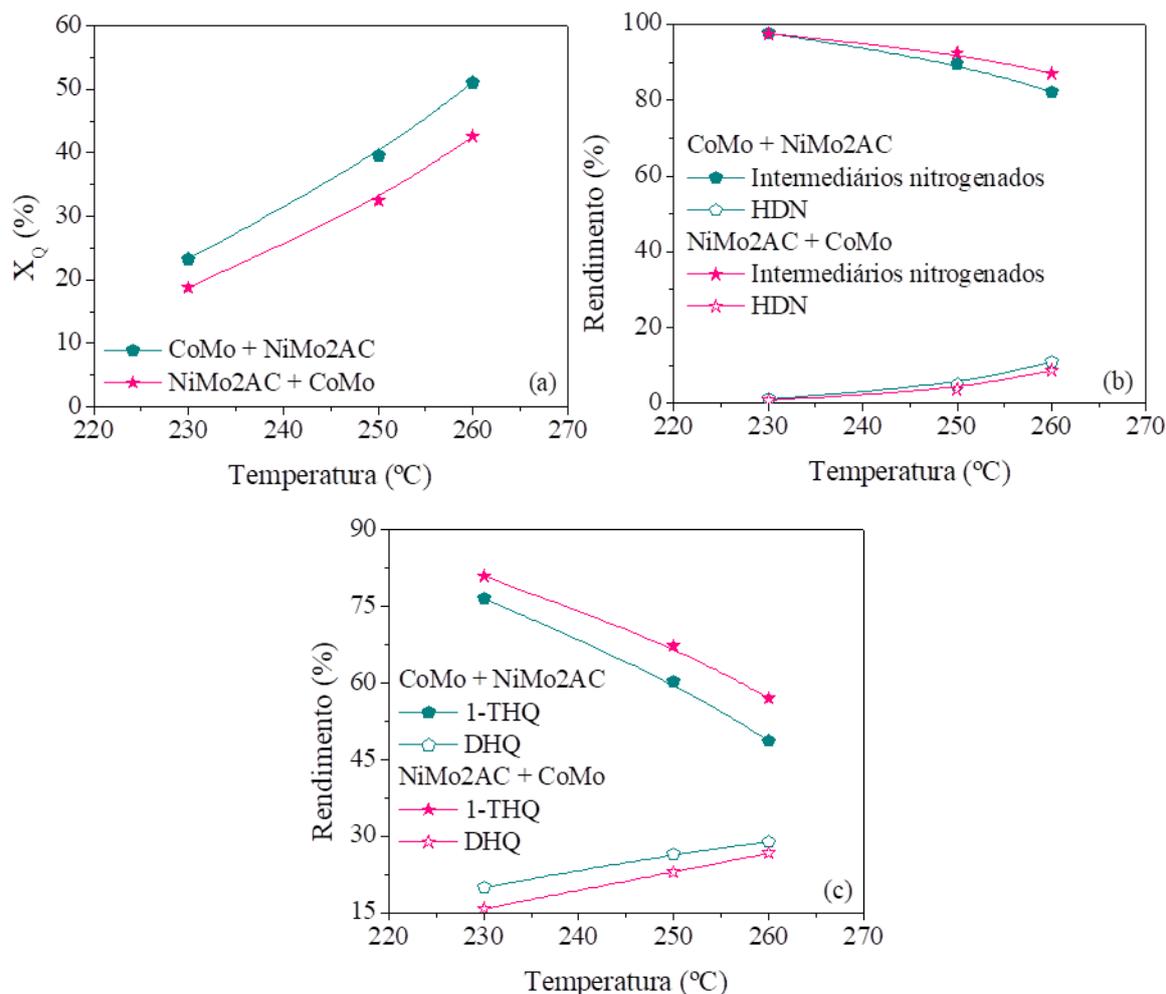


Figura V.74. Efeito da temperatura sobre (a) conversão de quinolina, (b) rendimento em produtos de HDN e intermediários nitrogenados (considerando 1-THQ e 5-THQ como intermediários) da HDN de quinolina e (c) rendimento em 1-THQ e DHQ para os leitos em série (61 bar, 16 h⁻¹) (1-THQ: 1,2,3,4-tetraidroquinolina; 5-THQ: 5,6,7,8-tetraidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina).

Considerando os efeitos da pressão, foi possível observar comportamentos diferentes para as duas configurações, conforme apresentado na Figura V.75. Para a ordem CoMo + NiMo2AC, nota-se que a conversão de quinolina e o rendimento em produtos de HDN aumentam em maiores pressões, provavelmente devido à maior disponibilidade de hidrogênio dissolvido no meio, promovendo as reações de hidrogenação principalmente na segunda zona de reação com o catalisador NiMo2AC. Em relação à formação de intermediários nitrogenados, percebe-se que a configuração CoMo + NiMo2AC mantém um rendimento constante de intermediários nitrogenados em todos os valores de pressão avaliados, ocorrendo somente a modificação na distribuição de produtos nitrogenados, havendo a maior formação de DHQ em detrimento da 1-THQ em maiores pressões, devido à maior quantidade de hidrogênio presente no meio reacional. O mesmo ocorre para a distribuição de produtos de HDN, que, em maiores

pressões, é ainda mais deslocada para a formação de PCH, devido a sua maior necessidade de hidrogenação.

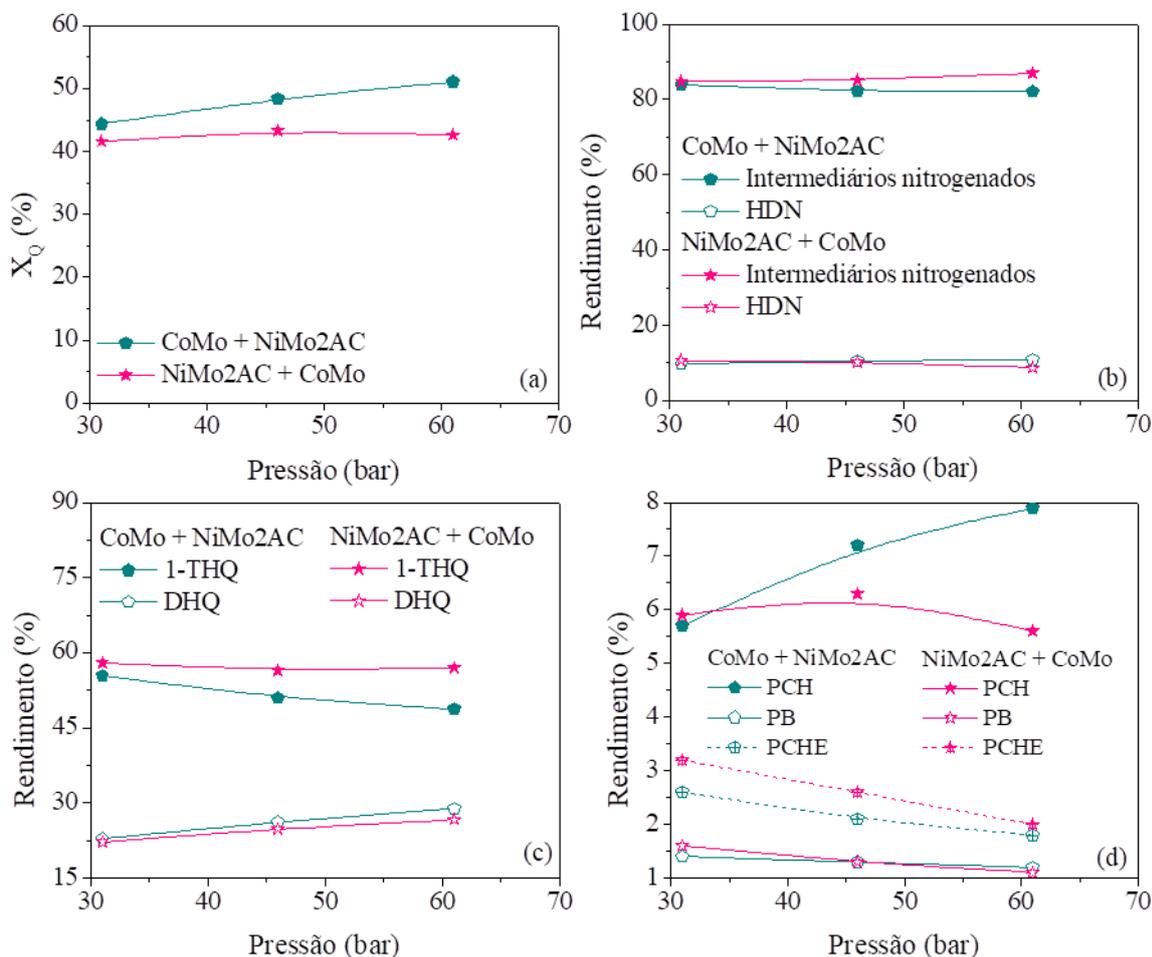


Figura V.75. Efeito da pressão sobre (a) conversão de quinolina, (b) rendimento em produtos de HDN e intermediários nitrogenados (considerando 1-THQ e 5-THQ como intermediários) da HDN de quinolina, (c) rendimento em 1-THQ e DHQ e (d) rendimento em PCH, PB e PCHE para os leitos em série (260 °C, 16 h⁻¹) (1-THQ: 1,2,3,4-tetraidroquinolina; 5-THQ: 5,6,7,8-tetrahidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina; PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno).

Por sua vez, para a configuração NiMo2AC + CoMo, com o aumento da pressão, não foi observada variação da conversão de quinolina, tendo apenas uma pequena redução no rendimento de produtos de HDN e um ligeiro aumento na quantidade de intermediários nitrogenados. Também é observada a maior formação de DHQ em detrimento da 1-THQ em pressões mais altas, mas a formação de PCH é praticamente constante em todos os valores de pressão avaliados. Isso pode ter ocorrido devido à menor disponibilidade dos sítios de hidrogenação, pois pode existir uma maior competição entre as moléculas de

DBT e as moléculas nitrogenadas em altas pressões. Tal fato se deve ao maior deslocamento da rota reacional do DBT no sentido da HID em altas pressões para a configuração NiMo₂AC + CoMo, o que pode estar associado com as propriedades mais hidrogenantes do catalisador NiMo₂AC quando ele se encontra na primeira zona reacional, conforme observado nos resultados da HDS de DBT na presença de quinolina apresentados anteriormente. Desse modo, percebe-se que, para a configuração NiMo₂AC + CoMo, a utilização de pressões mais baixas é mais vantajosa quando são realizadas reações simultâneas de HDS de DBT e HDN de quinolina. Por outro lado, para a configuração CoMo + NiMo₂AC, pressões mais altas levam a maiores conversões de quinolina e rendimentos em produtos de HDN, mantendo-se a conversão de DBT constante.

VI. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram avaliadas duas vertentes a fim de maximizar a remoção de enxofre de cargas derivadas de petróleo, sendo elas a otimização de catalisadores NiMo contendo ácido cítrico e fósforo e a utilização de leitos em série contendo um catalisador CoMo e um NiMo.

Avaliando-se os resultados do primeiro estudo, a partir das técnicas de caracterização de espectroscopia de emissão óptica por plasma, DRX e análise textural, observa-se que os métodos de preparo dos catalisadores NiMo foram bem-sucedidos, evitando a formação de fases cristalinas e incorporando os metais de forma adequada.

Em relação aos efeitos das diferentes razões molares AC/Ni utilizadas, observou-se que houve uma maior atividade para a HDS de DBT para o catalisador de razão molar igual a 2, resultado que foi corroborado pelas técnicas de caracterização da fase sulfetada, como o TPS e o TPR-S. O mesmo ocorreu nas reações de HDN, em que o catalisador NiMo₂AC apresentou a maior atividade e o maior poder hidrogenante, estando de acordo com os resultados da caracterização. Pelas análises de TPS, foi mostrado que a adição de ácido cítrico aumentava o grau de sulfetação dos catalisadores, havendo um máximo para o catalisador NiMo₂AC, com a posterior diminuição com o excesso de ácido cítrico, conforme pode ser observado para o catalisador NiMo₃AC. Considerando a análise de TPR-S, observou-se que a adição de ácido cítrico promoveu a formação de mais estruturas associadas à atividade catalítica, havendo um máximo de formação de sítios do tipo CUS e Ni – Mo – S para o catalisador NiMo₂AC.

Em relação aos efeitos da adição simultânea de ácido cítrico e fósforo, observou-se que a introdução do agente quelante aos catalisadores contendo fósforo foi prejudicial para a atividade catalítica em comparação com o catalisador contendo somente ácido cítrico, promovendo, contudo, a rota HID. Tal efeito está de acordo com os resultados de redução à temperatura programada dos catalisadores calcinados, que indicam que os catalisadores contendo fósforo apresentaram estruturas de maior interação com o suporte e menores graus de redução. A diminuição da atividade catalítica com a adição simultânea de fósforo e ácido cítrico já foi relatada anteriormente, sendo associada à menor formação de espécies octaédricas de molibdênio e, portanto, diminuição da quantidade de estruturas ativas de menor interação com o suporte. Contudo, comparando a atividade catalítica de tais catalisadores contendo fósforo com o catalisador sem fósforo e sem agente quelante,

observou-se um máximo de atividade para o catalisador com teor de fósforo de 1% m/m, o que já foi relatado anteriormente em trabalhos do grupo.

Os modelos cinéticos avaliados foram capazes de descrever bem os dados experimentais para todos os catalisadores. Contudo, ressalta-se que as funções objetivo obtidas situaram-se fora da faixa de adequação do modelo, sugerindo que as hipóteses adotadas na estimação dos parâmetros podem não ser verdadeiras. Alguns catalisadores apresentaram parâmetros significativos para o modelo de reação global em que o parâmetro n foi estimado, indicando uma maior dependência da reação em relação ao hidrogênio. Contudo, ao remover o parâmetro n e refazer a estimação, todos os catalisadores apresentaram parâmetros significativos, o que pode ser um indício de que a pressão de hidrogênio não influencia tanto a reação global de HDS, mesmo para os catalisadores em que o n pode ser estimado. Em relação aos modelos considerando as reações individuais, para alguns catalisadores foi possível estimar os parâmetros da reação em série de bifenil para cicloexilbenzeno, mas, para a maior parte dos catalisadores, tais parâmetros foram não significativos. Assim, para a maioria dos catalisadores utilizados, os modelos que foram capazes de descrever melhor os dados foram aqueles em que a reação em série de hidrogenação do bifenil foi removida.

Por fim, em relação à utilização dos leitos em série, observou-se que a configuração dos leitos pode afetar significativamente os resultados obtidos, principalmente se forem estudadas reações de competição entre HDS e HDN. Para a configuração em que o catalisador mais hidrogenante (NiMo2AC) é o primeiro leito, percebeu-se que os efeitos da pressão são significativos, ocorrendo maiores conversões de HDS e de HDN em pressões mais baixas, provavelmente devido ao favorecimento da rota reacional de DDS. O mesmo não ocorre com a configuração em que o catalisador CoMo é o primeiro leito, não havendo efeitos significativos da pressão para tal configuração, visto que a rota DDS já é a mais favorecida para o catalisador CoMo.

VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se a caracterização da fase sulfetada dos catalisadores contendo ácido cítrico e fósforo estudados no presente trabalho. Além disso, pretende-se realizar mais experimentos utilizando leitos em série, a fim de possibilitar a modelagem cinética das configurações estudadas. Adicionalmente, sugere-se a realização de reações simultâneas de HDS e HDN usando leitos em série na presença de mais de um composto sulfurado, como o DBT e o 4,6-DMDBT, estudando-se diferentes concentrações de tais compostos. Por fim, sugere-se a utilização de um planejamento experimental ótimo, a fim de possibilitar a avaliação de modelos que considerem os mecanismos de reação, como os modelos de Langmuir-Hinshelwood.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DALAMA, K.; STANISLAUS, A. **Temperature programmed reduction of SiO₂ Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA.** *Thermochimica Acta*, v. 520, p. 67–74, 2011.
- AL-DAOUS, M.A.; ALI, S.A. **Deep desulfurization of gas oil over NiMo catalysts supported on alumina-zirconia composites.** *Fuel*, v. 97, p. 662-669, 2012.
- ALI, S.A.; AHMED, S.; AHMED, K.W.; AL-SALEH, M.A. **Simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophenes over phosphorus modified CoMo/Al₂O₃ catalysts.** *Fuel Processing Technology*, v. 98, p. 39-44, 2012.
- ALVAREZ, A.; ESCOBAR, J.; TOLEDO, J.A.; PÉREZ, V.; CORTÉS, M.A.; PÉREZ, M.; RIVERA, E. **HDS of straight-run gas oil at various nitrogen contents. Comparison between different reaction systems.** *Fuel*, v. 86, p. 1240-1246, 2007.
- ANGELICI, R.J. **An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis.** *Polyhedron*, v. 16, p. 3073-3088, 1997.
- ARUNARKAVALLI, T. **EXAFS investigation of Ni/Al₂O₃ and Ni/AlPO₄ catalysts and their precursors.** *Process Indian Academical Science*, v.108, p. 27-37, 1996.
- ATASANOVA, P.; HALACHEV, T.; UCHYTIL, J.; KRAUS, M. **Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel-molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity.** *Applied Catalysis*, v. 38, p. 235-240, 1988.
- ATANASOVA, P.; LÓPEZ-AGUDO, A. **Infrared studies of nitric oxide adsorption on reduced and sulfided P-Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 5, p. 329-341, 1995.
- ATASANOVA, P.; CORDERO, R.L.; MINTCHEV, L.; HALACHEV, T.; AGUDO, A.L. **Temperature programmed reduction of the oxide form of PNiMo/Al₂O₃ catalysts before and after water extraction.** *Applied Catalysis A: General*, v. 159, p. 269-289, 1997.

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

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

BAEZA, P.; URETA-ZAÑATUR, M.S.; ESCALONA, N.; OJEDA, J.; GILLAMBÍAS, F.J.; DELMON, B. **Migration of surface species on supports: a proof of their role on the synergism between CoS_x or NiS_x and MoS₂ in HDS.** *Applied Catalysis A: General*, v. 274, p. 303-309, 2004.

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

BASTOS, L. **Cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno.** 2011. 64 f. Projeto de Final de Curso (Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

BECKER, P.J.; CELSE, B.; GUILLAUME, D.; DULOT, H.; COSTA, V. **Hydrotreatment modeling for a variety of VGO feedstocks: A continuous lumping approach.** *Fuel*, v. 139, p. 133-143, 2015.

BRAGGIO, F.A. **Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al₂O₃ para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno.** 2015. 173 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BRAGGIO, F.A.; MELLO, M.D.; MAGALHÃES, B.C.; ZOTIN, J.L.; SILVA, M.A.P. **Effect of pH on activity of NiMo/Al₂O₃ catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions.** *Catalysis Letters*, v. 147, p. 1104-1113, 2017.

BRAGGIO, F.A.; MELLO, M.D.; MAGALHÃES, B.C.; ZOTIN, J.L.; SILVA, M.A.P. **Effects of citric acid addition method on the activity of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts in simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions.** *Energy & Fuels*, v. 33, p. 1450-1457, 2019.

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

BRITO, J.L.; LAINE, J. **Reducibility of Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts: A TPR Study.** *Journal of Catalysis*, v.139, p. 540-550, 1993.

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

BUCHANAN, J.S. MOBIL OIL CORPORATION. **Hydroprocessing process having staged reaction zones.** US n. PI 6017443, 05 de fevereiro de 1998, 25 de janeiro de 2000.

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

CALDERÓN-MAGDALENO, M.A.; MENDOZA-NIETO, J.A.; KLIMOVA, T.E. **Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds.** *Catalysis Today*, v. 220-222, p. 78-88, 2014.

CASTAÑEDA, L.C.; MUÑOZ, J.A.D.; ANCHEYTA, J. **Current situation of emerging Technologies for upgrading of heavy oils.** *Catalysis Today*, v. 220-222, p. 248-273, 2014.

CASTELLANOS, I.Q.A.M. **Efectos cinéticos por el carbazol en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno en um catalizador de NiMoP/Al₂O₃ y catalizadores soportados com base en platino.** 2002. 163 f. Tese (Mestrado em Ciências – Engenharia Química) - División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autonoma Metropolitana, Iztapalapa, Mexico DF, 2002.

CATTANEO, R.; SHIDO, T.; PRINS, R. **The relationship between the structure of NiMo/SiO₂ catalysts precursors prepared in the presence of chelating ligands and the hydrodesulfurization activity of the final sulfide catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 185, p. 199-212, 1999.

CATTANEO, R. WEBER, T.; SHIDO, T.; PRINS, R. **A quick EXAFS study of the sulfidation of NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts prepared with chelating ligands.** *Journal of Catalysis*, v. 191, p. 225-236, 2000.

CATTANEO, R.; ROTA, F.; PRINS, R. **An XAFS study of the different influence of chelating ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃-supported NiMo catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 199, p. 318-327, 2001.

CEDEÑO, L.; RAMIREZ, J.; LÓPEZ-AGUDO, A.; VRINAT, M.; LÓPEZ CORDERO, R. **TPR and NO adsorption studies of Mo, CoMo and NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides.** *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions*, p. 369-372, 1999.

CEDEÑO, L.; ZANELLA, R.; RAMIREZ, J.; LÓPEZ-AGUDO, A. **TPR-S and TPS studies of CoMo and NiMo catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, p. 2807-2812, 2000.

CHEN, J.; RING, Z. **Modeling and simulation of a fixed-bed pilot-plant hydrotreater.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 3294-3300, 2001.

CHEN, J.; YANG, H.; RING, Z. **HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO.** *Catalysis Today*, v. 98, p. 227-233, 2004.

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

CHEREMISINOFF, N.P.; ROSENFELD, P. **Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production. Best Practices in the Wood and Paper Industries.** Primeira edição. Oxford: William Andrew, 2009. 368 p.

CHIANELLI, R.R.; DAAGE, M. **Structure/function relations in transition metal sulfide catalysts.** *Advances in Hydrotreating Catalysts*, p. 1-19, 1989.

CHOI, K.; KUNISADA, N.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; NAKANO, K. **Facile ultra-deep desulfurization of gas oil through two-stage or –layer catalyst bed.** *Catalysis Today*, v. 86, p. 277-286, 2003.

CORDERO, R.L.; AGUDO, A.L. **Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 202, p. 23-35, 2000.

COTTA, R.M.; WOLF-MACIEL, M.R.; FILHO, R.M. **A cape of HDT industrial reactor for middle distillates.** *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, p. 1731-1735, 2000.

COULIER, L.; DE BEER, V.H.J.; VAN VEEN, J.A.R.; NIEMANTSVERDRIET, J.W. **Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silica-supported NiMo catalysts: The influence of chelating agents.** *Journal of Catalysis*, v. 197, p. 26-33, 2001.

DA COSTA, P.; MANOLI, P.J.M.; LEMBERGTON, J.L.; PEROT, G.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. **New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization.** *Journal of Molecular Catalysis*, v. 184, p. 323-333, 2002.

DE JONG, A.M.; DE BEER, V.H.J.; VAN VEEN, J.A.R.; NIEMANTSVERDRIET, J.W. **Surface science models of CoMoS hydrodesulfurization catalysts.** *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, p. 273-280, 1997.

DECANIO, E.C.; EDWARDS, J.C.; SCALZO, T.R.; STORM, D.A; BRUNO, J.W. **FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors.** *Journal of Catalysis*, v.132, p. 498-511, 1991.

DELMON, B. **The control of selectivity and stability of catalysts by spillover processes.** *New Aspects of Spillover Effect in Catalysis*. 1993a.

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

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

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

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

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

ESCOBAR, J.; BARRERA, M.C.; DE LOS REYES, J.A.; TOLEDO, J.A.; SANTES, V.; CÓLIN, J.A. **Effect of chelating ligands on Ni-Mo impregnation over wide-pore ZrO₂-TiO₂.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 287, p. 33-40, 2008a.

ESCOBAR, J.; BARRERA, M.C.; DE LOS REYES, J.A.; CORTÉS, M.A.; SANTES, V.; GÓMEZ, E.; PACHECO, J.G. **Effect of Mo and Co loading in HDS catalysts supported on solvo-thermally treated ZrO₂-TiO₂ mixed oxides.** *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 282-291, 2008b.

ESCOBAR, J.; BARRERA, M.C.; GUTIÉRREZ, A.W.; TERRAZAS, J.E. **Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier.** *Fuel Processing Technology*, v. 156, p. 33-42, 2017.

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

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

FARAG, H.; KISHIDA, M.; AL-MEGREN, H. **Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS₂ catalyst.** *Applied Catalysis A: General*, v. 469, p. 173-182, 2014.

FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. **A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. Part I. Synthesis and characterization.** *Applied catalysis A: General*, v. 260, p. 137-151, 2004a.

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*, v. 260, p. 153-162, 2004b.

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.** 2007. 153 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FERREIRA, A.S.; NICOLETTI, M.C.; BERTINI, J.R.; GIORDANO, R.C. **Methodology for inferring kinetic parameters of diesel oil HDS reactions based on scarce experimental data.** *Computers and Chemical Engineering*, v. 48, p. 58-73, 2013.

FROMENT, G.F.; DEPAUW, G.A.; VANRYSELBERGHE, V. **Kinetic modeling and reactor simulation in hydroprocessing of oil fractions.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, p. 2975-2988, 1994.

FUJIKAWA, T.; KATO, M.; KIMURA, H.; KIRIYAMA, K.; HASHIMOTO, M.; NAKAJIMA, N. **Development of highly active Co-Mo catalysts with phosphorus and citric acid for ultra-deep desulfurization of diesel fractions (Part 1). Preparation and performance of catalysts.** *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 48, p. 106-113, 2005a.

FUJIKAWA, T.; KATO, M., EBIHARA, T.; K., HAGIWARA, K.; KUBOTA, T.; OKAMOTO, Y. **Development of highly active Co-Mo catalysts with phosphorus and citric acid for ultra-deep desulfurization of diesel fractions (Part 2). Characterization of active sites.** *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 48, p. 114-120, 2005b.

FUJIKAWA, T.; KIMURA, H.; KIRIYAMA, K.; HAGIWARA, K. **Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels.** *Catalysis Today*, v. 111, p. 188-193, 2006.

GABRIELOV, A.G.; GANJA, E.; MEURIS, T.; OVCHINNIKOV, M.V. SHELL OIL COMPANY. **A composition useful in the hydroprocessing of a hydrocarbon feedstock.** WO n. PI 2011/056918, 04 de novembro de 2010, 12 de maio de 2011.

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

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.C.; CASTILLO-ARAIZA, C.O.; HEREDIA, J.A.R.; TREJO, E.; MONTESINOS, A. **Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni-Mo-P/Al₂O₃ catalyst: Part I.** *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 53-62, 2012.

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

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

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

HOFFER, B.W.; VAN LANGEVELD, A.D.; JANSSENS, J.P.; BONNÉ, R.L.C.; LOK, C.M.; MOULIJN, I.A. **Stability of highly dispersed Ni/Al₂O₃ catalysts effects of pretreatment.** *Journal of Catalysis*, v. 192, p. 432-440, 2000.

INDIO, N.B.; ARAÚJO, M.A.S.; SOUSA, E.C.M. **Processamento de petróleo e gás.** Primeira edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

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

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

- JIAN, M.; KAPTEIJN, F.; PRINS, R. **Kinetics of the hydrodenitrogenation of ortho-propylaniline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 168, p. 491-500, 1996.
- JIAN, M.; PRINS, R. **Mechanism of the Hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMo(P)/ Al₂O₃ Catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 179, p. 18-27, 1998.
- JIMÉNEZ, F.; KAFAROV, V.; NUÑEZ, M. **Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils. Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions.** *Chemical Engineering Journal*, v. 134, p. 200-208, 2007.
- JONES, M.J.; KYDD, R.A.; BOORMAN, P.M.; VAN RHYN, P.H. **NiMo/Al₂O₃ catalysts promoted with phosphorus and fluoride.** *Fuel*, v. 74, p. 1875-1880, 1995.
- KABE, T.; ISHIHARA, A.; ZHANG, Q. **Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methylthiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.** *Applied Catalysis A: General*, v. 97, p. L1-L9, 1993.
- KABE, T.; AOYAMA, Y.; WANG, D.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; HOSOYA, M.; ZHANG, Q. **Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 209, p. 237-247, 2001.
- KAGAMI, N.; VOGELAAR, B.M.; LANGEVELD, D.; MOULIJN, J.A. **Reaction pathways on NiMo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel.** *Applied Catalysis A: General*, v. 293, p. 11-23, 2005.
- KALLINIKOS, L.E.; JESS, A.; PAPAYANNAKOS, N.G. **Kinetic study and H₂S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil.** *Journal of Catalysis*, v. 269, p. 169-178, 2010.
- KASZTELAN, S.; DES COURIÈRES, T.; BREYSSE, M. **Hydrodenitrogenation of petroleum distillates: industrial aspects.** *Catalysis Today*, v. 10, p. 433-445, 1991.
- KIM, S.I.; WOO, S.I. **The Effect of Modifying Alumina with sulfate and phosphate on the catalytic properties of Mo/ Al₂O₃ in HDS reaction.** *Journal of Catalysis*, v. 133, p. 124-135, 1992.

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

KIM, H.K.; LEE, C.; KIM, M.; OH, J.H.; SONG, S.A.; JANG, S.; YOON, C.W.; HAN, J.; YOON, S.P.; NAM, S.W.; CHOI, D.; SHUL, Y.; HAM, H.C. **Preparation of CoMo/Al₂O₃, CoMo/CeO₂, CoMo/TiO₂ catalysts using ultrasonic spray pyrolysis for the hydro-desulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene for fuel cell applications.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 18846-18857, 2016.

KISHAN, G.; COULIER, L.; DE BEER, V.H.J.; VAN VEEN, J.A.R.; NIEMANTSVERDIET, J.W. **Sulfidation and thiophene hydrodesulfurization activity of nickel tungsten sulfide model catalysts, prepared without and with chelating agents.** *Journal of Catalysis*, v. 196, p. 180-189, 2000.

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

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

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

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

KRAUS, H. E PRINS, R. **The effect of phosphorus on oxidic NiMo(CoMo) γ -Al₂O₃ catalysts: a solid state NMR investigation.** *Journal of Catalysis*, v.170, p. 20 – 28, 1997.

KUBOTA, T.; RINALDI, N.; OKUMURA, K.; HONMA, T.; HIRAYAMA, S.; OKAMOTO, Y. **In situ XAFS study of the sulfidation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 373, p. 214-221, 2010.

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

KWAK, C.; KIM, M.Y.; CHOI, K.; MOON, S.H. **Effects of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.** *Applied Catalysis*, v. 185, p. 19-27, 1999.

KWAK, C.; LEE, J.J.; BAE, J.S.; MOON, S.H. **Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 35, p. 59-68, 2001.

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

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

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

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

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

LAURITSEN, J.V.; BOLLINGER, M.V.; LÆGSGAARD, E.; JACOBSEN, K.W.; NØRSKOV, J.K.; CLAUSEN, B.S.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. **Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 221, p. 510-522, 2004.

LAURITSEN, J.V.; KIBSGAARD, J.; OLESEN, G.H.; MOSES, P.G.; HINNEMANN, B.; HELVEG, S.; NØRSKOV, J.K.; CLAUSEN, B.S.; TOPSØE, H.; LÆGSGAARD, E.; BESENBACHER, F. **Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 249, p. 220–233, 2007.

- LEWIS, J.M.; KYDD, R.A. **Adsorption Mechanism of Phosphoric Acid on γ -Alumina**. *Journal of Catalysis*, v. 132, p. 465-471, 1991.
- LEWIS, J.M., KYDD, R.A., BOORMAN, P.M. E VAN RHYN, P.H. **Phosphorus promotion in nickel-molybdenum/alumina catalysts: Model compound reactions and gas oil hydroprocessing**. *Applied Catalysis A: General*, v. 84, p. 103-121, 1992.
- LI, H., LI, M., CHU, Y., FENG, L., NIE, H. **Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al₂O₃ HDS catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 403, p. 75–82, 2011.
- LIPSCH, J.M.J.G.; SHUIT, G.C.A. **The CoO – MoO₃ – Al₂O₃ Catalyst. II. The structure of the catalyst**. *Journal of Catalysis*, v. 15, p. 174-178, 1969.
- LIU, C.; YU, Y.; ZHAO, H. **Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni–Mo/ Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus**. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 449– 460, 2004.
- MAITY, S.K.; LEMUS, M.; ANCHEYTA, J. **Effect of preparation methods and content of boron on hydrotreating catalytic activity**. *Energy & Fuels*, v. 25, p. 3100–3107, 2011.
- MANGNUS, P.J.; BOS, A.; MOULIJN, J.A. **Temperature-programmed reduction of oxidic and sulfidic Alumina-supported NiO, WO₃, and NiO-WO₃ catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 146, p. 437-448, 1994.
- Manual do usuário, PID Eng & Tech, versão 8.2. Disponível em <<http://www.pidengtech.com/documents/USER%20MANUAL%20v%208.2..pdf>> Acesso em 06/11/2014.
- MATAR, S.; HATCH, L.F. **Chemistry of petrochemical processes**. Segunda edição. Woburn: Gulf Professional Publishing, 2001. 356 p.
- MAZOYER, P.; GEANTER, C.; DIEHL, F.; LORIDANT, S.; LACROIX, M. **Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts**. *Catalysis Today*, v. 130, p. 75-79, 2008.
- MEDICI, L.; PRINS, R. **The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 163, p. 38-49, 1996.

MEILLE, V.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; VRINAT, M. **Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and Mechanism.** *Journal of Catalysis*, v. 170, p. 29-36, 1997.

MELLO, M.D. **Hidrodessulfurização de 4,6-dimetildibenzotiofeno: efeitos do teor de fósforo a catalisadores NiMo/Al₂O₃ e inibição por compostos nitrogenados.** 2014. 168 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MELLO, M.D.; BRAGGIO, F.A.; MAGALHÃES, B.C.; ZOTIN, J.L.; SILVA, M.A.P. **Effects of phosphorus content on simultaneous ultradeep HDS and HDN reactions over NiMoP/Alumina catalysts.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, p. 10287-10299, 2017.

MELLO, M.D.; BRAGGIO, F.A.; MAGALHÃES, B.C.; ZOTIN, J.L.; SILVA, M.A.P. **Kinetic modeling of deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on NiMo/alumina catalysts modified by phosphorus.** *Fuel Processing Technology*, v. 177, p. 66-74, 2018.

MILLER, J.T.; HINEMAN, M.F. **Non-first-order hydrogenation kinetics of quinoline.** *Journal of Catalysis*, v. 85, p. 117-126, 1984.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional, 2018.** Disponível em <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2018.pdf>. Acesso em: 19/04/2019.

MOHANTY, S. **Effect of citric acid on hydrotreating activity of NiMo catalysts.** 2011. 206 f. Tese (Mestrado em Ciências) - Department of Chemical and Biological Engineering, University of Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan, 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*, v. 357, p. 142-147, 2009.

MOSES, P.G.; HINNEMANN, B.; TOPSØE, H.; NØRSKOV, J.K. **The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: a density functional study.** *Journal of Catalysis*, v. 248, p. 188-203, 2007.

- MOSES, P.G.; HINNEMANN, B.; TOPSØE, H.; NØRSKOV, J.K. **The effect of Co-promotion on MoS₂ catalysts for hydrodesulfurization of thiophene: a density functional study.** *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 201-208, 2009.
- MOULIJN, J.A.; VAN LEEUWEN, P.W.N.M.; VAN SANTEN, R.A. **Catalysis-An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 79, p. 3-441, 1993.
- MURTI, S.D.S.; YANG, H.; CHOI, K.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. **Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of a gas oil over sulfide catalysts of variable activity.** *Applied Catalysis A: General*, v. 252, p. 331-346, 2003.
- NAGAI, M.; KABE, T. **Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: effect on dibenzothiophene hydrodesulfurization.** *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 440-449, 1983.
- NAGAI, M.; SATO, T.; AIBA, A. **Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfide NiMo/Al₂O₃ catalysts and relation to gas-phase basicity.** *Journal of Catalysis*, v. 97, p. 52-58, 1986.
- NIELSEN, L.P.; IBSEN, L.; CHRISTENSEN, S.V.; CLAUSEN, B.S. **The effect of NO adsorption on the chemical state of promoted hydrotreating catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 162, p. 375-379, 2000.
- OKAMOTO, Y. **Preparation of highly active Co-Mo HDS catalysts by the addition of citric acid as a chelating agent.** *19th Simpósio Anual Saudi-Japão*, 2009.
- PEÑA, L.; VALENCIA, D.; KLIMOVA, T. **CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, p. 879-887, 2014.
- PEROT, G. **The reactions involved in hydrodenitrogenation.** *Catalysis Today*, v. 10, p. 447-472, 1991.
- POLCK, D.G. **Estudo Cinético da Hidrodessulfurização Profunda de Dibenzotiofeno e 4,6-Dimetildibenzotiofeno.** 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BRUNET, S.; PEROT, G.; 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*, v. 306, p. 34-44, 2006.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; DIEHL, F.; BRUNET, S. **Deep HDS of Diesel Fuel: Inhibiting Effect of Nitrogen Compounds on the Transformation of the Refractory 4,6-Dimethyldibenzothiophene Over a NiMoP/Al₂O₃ Catalyst.** *Catalysis Letters*, v. 129, p. 50-60, 2009.

RAMÍREZ, J.; CASTAÑO, V.M.; LECCRERCQ, C; AGUDO, A.L. **High-resolution electron microscopy study of phosphorus-containing MoS₂/Al₂O₃ hydrotreating catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v.83, p.251-261, 1992.

RINALDI, N.; USMAN; AL-DALAMA, K.; KUBOTA, T.; OKAMOTO, Y. **Preparation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization: Effect of citric acid addition.** *Applied Catalysis A: General*, v. 360, p. 130-136, 2009.

RINALDI, N.; KUBOTA, T.; OKAMOTO, Y. **Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 374, p. 228-236, 2010.

RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; ELICHE-QUESADA, D. **Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization.** *Fuel*, v. 87, p. 1195-1206, 2008.

RYNKOWSKI, J.M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M. **On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al₂O₃ catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 106, p. 73-82, 1993.

SAJKOWSKI, D.J.; MILLER, J.T.; ZAJAC, G.W.; MORRISON, T.I.; CHEN, H.; FAZZINI, D.R. **Phosphorus promotion of Mo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts.** *Applied Catalysis*, v. 62, p. 205-220, 1990.

SÁNCHEZ-MINERO, F.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. FERNÁNDEZ-VARGAS, C.; TORRES-MANCERA, P.; CUEVAS-GARCIA, R. **Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts.** *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 267-276, 2008.

SCHWAAB, M. **Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimação de Parâmetros.** 2005. 149 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros.** Primeira edição. Rio de Janeiro: E-papers, 2007a. 462 p. (Escola Piloto em Engenharia Química, v.1).

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant.** *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 2750-2764, 2007b.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Optimum reparameterization of power function models.** *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 4631-4635, 2008.

SCHWAAB, M.; LEMOS, L.P.; PINTO, J.C. **Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations.** *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 2895-2906, 2008a.

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

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

SOLÍS, D.; AGUDO, A.L.; RAMÍREZ, J.; KLIMOVA, T. **Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites.** *Catalysis Today*, v. 166, p. 469-477, 2006.

SONG, T.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; RING, Z.; YANG, H.; ZHENG, Y. **Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst.** *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2344-2349, 2006.

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

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

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

TEMEL, B.; TUXEN, A.K.; KIBSGAARD, J.; TOPSØE, N.; HINNEMANN, B.; KNUDSEN, K.G.; TOPSØE, H.; LAURITSEN, J.V.; BESENBACHER, F. **Atomic-scale insight into the origin of pyridine inhibition of MoS₂-based hydrotreating catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 271, p. 280-289, 2010.

THOMPSON, M.S. SHELL OIL COMPANY. **Preparation of high activity silica-supported hydrotreating catalysts and catalysts thus prepared**. EU n. PI0181035, 31 de outubro de 1985, 22 de agosto de 1990.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B.S.; CANDIA, R.; WIVEL, C.; 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*, v. 68, p. 433 – 452, 1981.

TOPSØE, N.; TOPSØE, H. **Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts by NO chemisorption**. *Journal of Catalysis*, v. 84, p. 386 – 401, 1983.

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

TOPSØE, H.; KNUDSEN, K.G.; BYSKOV, L.S.; NØRSKOV, J.K.; CLAUSEN, B.S. **Advances in deep desulfurization**. *Science and Technology in Catalysis*, 1999.

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

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

TSAMATSOULIS, D.; PAPAYANNAKOS, N. **Investigation of intrinsic hydrodesulphurization kinetics of a VGO in a trickle bed reactor with backmixing effects.** *Chemical Engineering Science*, v. 53, No. 19, p. 3449-3458, 1998.

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

VALENCIA, D.; GARCÍA-CRUZ, I.; KLIMOVA, T. **Effect of citrate addition in NiMo/SBA-15 catalysts on selectivity of DBT hydrodesulfurization.** *10th International Symposium “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts”*, 2010, p. 529-532.

VALENCIA, D.; KLIMOVA, T. **Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene.** *Catalysis Communications*, v. 21, p. 77-81, 2012.

VALENCIA, D.; KLIMOVA, T. **Citric acid loading for MoS₂-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 129, p. 137-145, 2013.

VALYON, J.; HALL, W.K. **The chemisorption of O₂ and NO on reduced and sulfide molybdena-alumina catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 84, p.216-228, 1983.

VAN DILLEN, A.J.; TERÖRDE, R.J.A.M.; LENSVELD, D.J.; GEUS, J.W.; JONG, K.P. **Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes.** *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 257-264, 2003.

VAN HASSELT, B.W.; LEBENS, P.J.M.; CALIS, H.P.A.; KAPTEIJN, F.; SIE, S.T.; MOULIJN, J.A.; VAN DEN BLEEK, C.M. **A numerical comparison of alternative three-phase reactors with a conventional trickle-bed reactor. The advantages of countercurrent flow for hydrodesulfurization.** *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 4791-4799, 1999.

VAN VEEN, J.A.R.; COLIJN, H.A.; HENDRIKS, P.A.J.M.; VAN WELSENES, A.J. **On the formation of type I and type II NiMoS phases in NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts and its catalytic implications.** *Fuel Processing Technology*, v. 35, p. 137-157, 1993.

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

VILLARREAL, A.; RAMIREZ, J.; CAERO, L.C.; VILLALÓN, P.C.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. **Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts.** *Catalysis Today*, v. 250, p. 60-65, 2015.

VILLETH, J.A. **Hidrodesulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/Al₂O₃.** 2014. 134 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

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

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

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

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

WALTON, A.S.; LAURITSEN, J.V.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. **MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy.** *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 306-318, 2013.

WANG, H.; PRINS, R. **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni–MoS₂/ γ -Al₂O₃.** *Journal of Catalysis*, v. 264, p. 31-43, 2009.

WEI, Z.B.; YAN, W.Y.; ZHANG, H.; REN, T.; XIN, Q.; LI, Z. **Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 167, p. 39-48, 1998.

WU, H.; DUNA, A.; ZHAO, Z.; QI, D.; LI, J.; LIU, B.; JIANG, G.; LIU, J.; WEI, Y.; ZHANG, X. **Preparation of NiMo/KIT-6 hydrodesulfurization catalysts with tunable sulfidation and dispersion degrees of active phase by addition of citric acid as chelating agent.** *Fuel*, v. 130, p. 203-210, 2014.

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

ZANELLA, R.; MATURANO, J.; CUEVAS, R.; RAMÍREZ, J.; CEDEÑO, L. **Caracterización de catalizadores Mo, NiMo y CoMo en su estado sulfurado.** *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, v. 1, p. 13-21, 2002.

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

ZEPEDA, T.A.; INFANTES-MOLINA, A.; DIAZ DE LEÓN, J.J.; FUENTES, S.; ALONSO-NÚÑEZ, G.; TORRES-OTAÑEZ, G.; PAWELEC, B. **Hydrodesulfurization enhancement of heavy and light S-hydrocarbons on NiMo/HMS catalysts modified with Al and P.** *Applied Catalysis A: General*, v. 484, p. 108-121, 2014.

ZHANG, C.; BRORSON, M.; LI, P.; LIU, X.; LIU, T.; JIANG, Z.; LI, C. **CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared by tailoring the Surface properties of alumina for highly selective hydrodesulfurization of FCC gasoline.** *Applied Catalysis A: General*, v. 570, p. 84-95, 2019.

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

ZUO, D.; VRINAT, M.; NIE, H.; MAUGÉ, F.; SHI, Y.; LACROIX, M.; LI, D. **The formation of the active phases in sulfide NiW/Al₂O₃ catalysts and their evolution during post-reduction treatment.** *Catalysis Today*, v. 93-95, p. 751-760, 2004.

APÊNDICES

A. CROMATOGRAMAS TÍPICOS

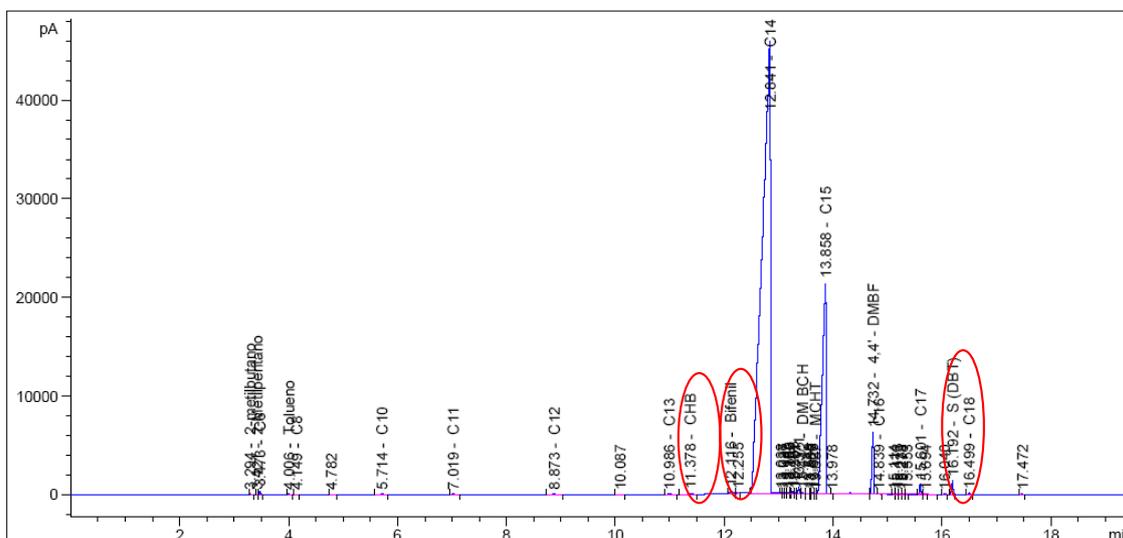


Figura A.1. Cromatograma típico de uma reação de HDS de DBT, utilizando carga de n-parafinas (C13-C18).

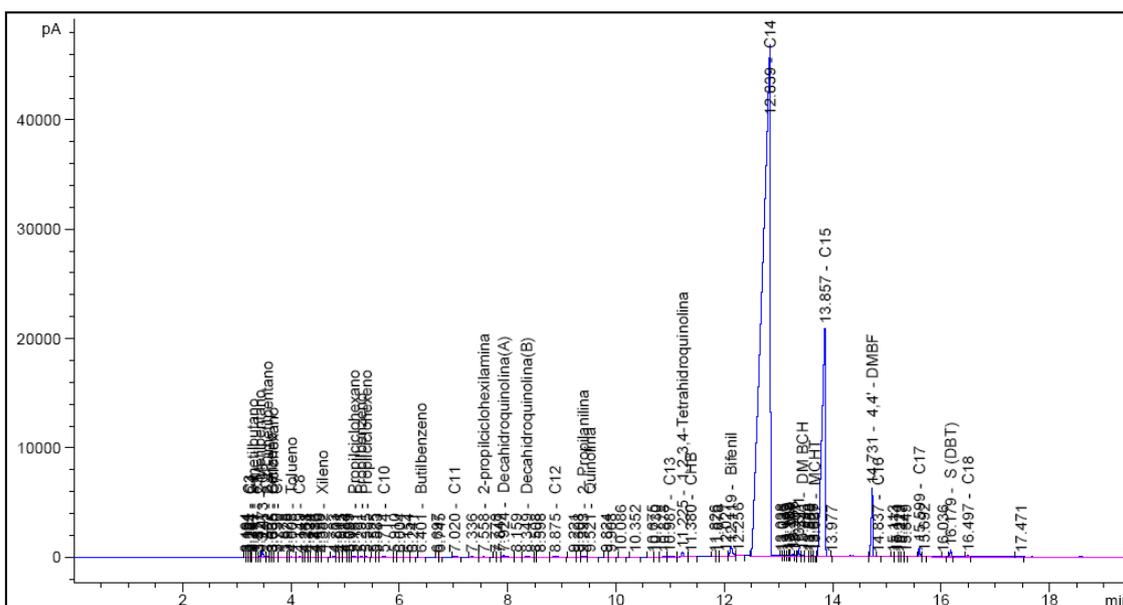


Figura A.2. Cromatograma típico de uma reação de competição entre HDS de DBT e HDN de quinolina em carga de n-parafinas (C13-C18).

B. AVALIAÇÃO DAS LIMITAÇÕES DIFUSIONAIS INTRA E EXTRAPARTÍCULA

Para realizar a avaliação das limitações difusionais intra e extrapartícula, foram utilizados os parâmetros e constantes apresentados na Tabela B.1. Os cálculos foram realizados para o catalisador de maior atividade, o NiMo2AC, nas condições de maior conversão para os experimentos tanto com leito único (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹) quanto para os em leitos em série (230 °C, 61 bar, 8 h⁻¹). Foi considerada a granulometria de +60-100 *mesh* Tyler (0,250-0,149 mm), resultando em um diâmetro médio de 1,995 x 10⁻⁴ m.

A avaliação das limitações difusionais intra e extrapartícula foi realizada através dos critérios de Mears (C_M) e Weisz-Prater (C_{WP}), apresentados nas Equações B.1 e B.2, respectivamente (FROMENT *et al.*, 2011).

$$C_M = \frac{-r'_A \rho_b R_p n}{k_c C_{DBT}} \ll 0,15 \quad (B.1)$$

$$C_{WP} = \frac{-r'_A \rho_c R_p^2}{D_{e,DBT} C_{DBT,s}} \ll 1 \quad (B.2)$$

em que:

k_c : coeficiente de transferência de massa (m s⁻¹).

Tabela B.1. Valores utilizados na avaliação da difusão intra e extrapartícula.

Parâmetros	Valores para o leito único	Valores para leitos em série
Altura do leito (\mathbf{h}_L) (cm)	3	4
Diâmetro do reator (\mathbf{d}_R) (cm)	1,04	0,91
Diâmetro da partícula (\mathbf{d}_p) (m)	$1,995 \times 10^{-4}$	$1,995 \times 10^{-4}$
Raio da partícula (\mathbf{R}_p) (m)	$9,975 \times 10^{-5}$	$9,975 \times 10^{-5}$
Volume de leito (\mathbf{V}_L) ($\mathbf{V}_L = \mathbf{h}_L \pi \left(\frac{\mathbf{d}_R}{2}\right)^2$) (cm ³)	2,55	2,60
Massa de catalisador (\mathbf{m}_c) (g)	1,14	1,14
Massa de carbetto de silício (\mathbf{m}_{SiC}) (g)	1,50	1,50
Densidade do catalisador ($\mathbf{\rho}_c$) (g cm ⁻³)	2,59	2,59
Densidade do carbetto de silício ($\mathbf{\rho}_{SiC}$) (g cm ⁻³)	3,21	3,21
Volume de sólido (\mathbf{V}_s) ($\mathbf{V}_s = \frac{\mathbf{m}_c}{\mathbf{\rho}_c} + \frac{\mathbf{m}_{SiC}}{\mathbf{\rho}_{SiC}}$) (cm ³)	0,91	0,91
Porosidade ($\mathbf{\epsilon}$) ($\mathbf{\epsilon} = \mathbf{1} - \frac{\mathbf{V}_s}{\mathbf{V}_L}$)	0,64	0,65
Vazão de líquido (w) (cm ³ min ⁻¹)	0,25	0,20
Velocidade superficial do líquido (q) ($\mathbf{q} = \frac{\mathbf{w}}{\pi \left(\frac{\mathbf{d}_R}{2}\right)^2}$) (cm min ⁻¹)	0,29	0,31
Velocidade linear do líquido nos poros (u) ($\mathbf{u} = \frac{\mathbf{q}}{\mathbf{\epsilon}}$) (cm min ⁻¹)	0,46	0,47
Volume de poros do catalisador (\mathbf{V}_p) (cm ³ g ⁻¹)	0,39	0,39
Porosidade do catalisador ($\mathbf{\epsilon}_c$) (KOLITCHEFF <i>et al.</i> , 2017) ($\mathbf{\epsilon}_c = \frac{1}{1 + \frac{1}{V_p \rho_c}}$)	0,48	0,48
Densidade do leito ($\mathbf{\rho}_b$) ($\mathbf{\rho}_b = (\mathbf{1} - \mathbf{\epsilon}_c) \mathbf{\rho}_c$) (g cm ⁻³)	1,34	1,34
Densidade da carga ($\mathbf{\rho}_f$) (g cm ⁻³)	0,76	0,76
Viscosidade da carga ($\mathbf{\mu}_f$) (cP)	3,45	3,45
Massa molar média do solvente (\mathbf{M}_s) (g mol ⁻¹)	226,44	226,44
Massa molar do DBT (\mathbf{M}_{DBT}) (g mol ⁻¹)	184,26	184,26
Tortuosidade ($\mathbf{\tau}$) (KOLITCHEFF <i>et al.</i> , 2017)	2	2
Concentração de DBT (\mathbf{C}_{DBT}) (kmol m ⁻³)	$5,6 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$
Concentração de DBT na superfície externa do catalisador ($\mathbf{C}_{DBT,s}$) (kmol m ⁻³) ($\mathbf{C}_{DBT,s} \cong \mathbf{C}_{DBT}$)	$5,6 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$
Taxa reacional observada ($-\mathbf{r}'_A$) (kmol kg ⁻¹ s ⁻¹)	$2,96 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$
Ordem de reação (n)	1	1
Temperatura (T) (K)	518	503
Volume molar do soluto (V) (cm ³ mol ⁻¹)	147,41	147,41
Difusividade do DBT (\mathbf{D}_{DBT}) ($\mathbf{D}_{DBT} = \frac{7,4 \times 10^{-8} T \sqrt{\mathbf{M}_s}}{\mu V^{0,6}}$) (m ² s ⁻¹)	$8,36 \times 10^{-6}$	$8,12 \times 10^{-6}$
Difusividade efetiva ($\mathbf{D}_{e,DBT}$) ($\mathbf{D}_{e,DBT} = \frac{\mathbf{D}_{DBT} \mathbf{\epsilon}_c}{\mathbf{\tau}}$) (m ² s ⁻¹)	$2,02 \times 10^{-6}$	$1,96 \times 10^{-6}$

B.1. LEITO ÚNICO

Os parâmetros foram calculados na condição de 245 °C, 81 bar e 10 h⁻¹. O valor do coeficiente de transferência de massa (k_c) foi calculado a partir das Equações B.3 a B.6.

$$(Re)_p = \frac{d_p u \rho_f}{\mu_f} = 0,00335 \quad (B.3)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{DBT}} = 0,543 \quad (B.4)$$

$$Sh = 2 + 0.6(Re)_p^{1/2} Sc^{1/3} = 2,03 \quad (B.5)$$

$$k_c = \frac{D_{DBT} Sh}{d_p} = 0,085 \text{ m s}^{-1} \quad (B.6)$$

em que:

Sh: número de Sherwood.

(Re)_p: número de Reynolds considerando o diâmetro da partícula.

Sc: número de Schmidt.

Assim, os critérios de Mears (C_M) e Weisz-Prater (C_{WP}) puderam ser calculados conforme apresentado a seguir:

$$C_M = \frac{\left(2,96 \times 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{kg s}}\right) \left(1340 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) (9,98 \times 10^{-5} \text{m})(1)}{\left(8,50 \times 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}}\right) \left(5,60 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)} = 8,3 \times 10^{-3} \ll 0,15$$

$$C_{WP} = \frac{\left(2,96 \times 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{kg s}}\right) \left(2590 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) (9,98 \times 10^{-5} \text{m})^2}{\left(2,02 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right) \left(5,60 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)} = 6,7 \times 10^{-2} \ll 1$$

Desse modo, as limitações difusionais podem ser descartadas.

B.1. LEITOS EM SÉRIE

Os parâmetros foram calculados na condição de 230 °C, 61 bar, 8 h⁻¹ para o catalisador NiMo2AC. O coeficiente de transferência de massa (k_c) foi estimado a partir das Equações B.3 a B.6, resultando em um valor de 0,0825 m s⁻¹.

Assim, os critérios de Mears (C_M) e Weisz-Prater (C_{WP}) foram calculados conforme apresentado a seguir:

$$C_M = \frac{\left(2,60 \times 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{kg s}}\right) \left(1340 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) (9,98 \times 10^{-5} \text{m})(1)}{\left(8,25 \times 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}}\right) \left(3,90 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)} = 1,1 \times 10^{-2} \ll 0,15$$

$$C_{WP} = \frac{\left(2,60 \times 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{kg s}}\right) \left(2590 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) (9,98 \times 10^{-5} \text{m})^2}{\left(1,96 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right) \left(3,90 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)} = 8,8 \times 10^{-2} \ll 1$$

Desse modo, as limitações difusionais podem ser descartadas.

Referências:

- FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B.; DE WILDE, J. **Chemical Reactor Analysis and Design**, 3^a ed., John Wiley & Sons, 2011. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- KOLITCHEFF, S.; JOLIMAITRE, E.; HUGON, A.; VERSTRAETE, J.; CARRETTE, P.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M. **Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports: Influence of the pore network organization**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 248, p. 91-98, 2017.

C. RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO

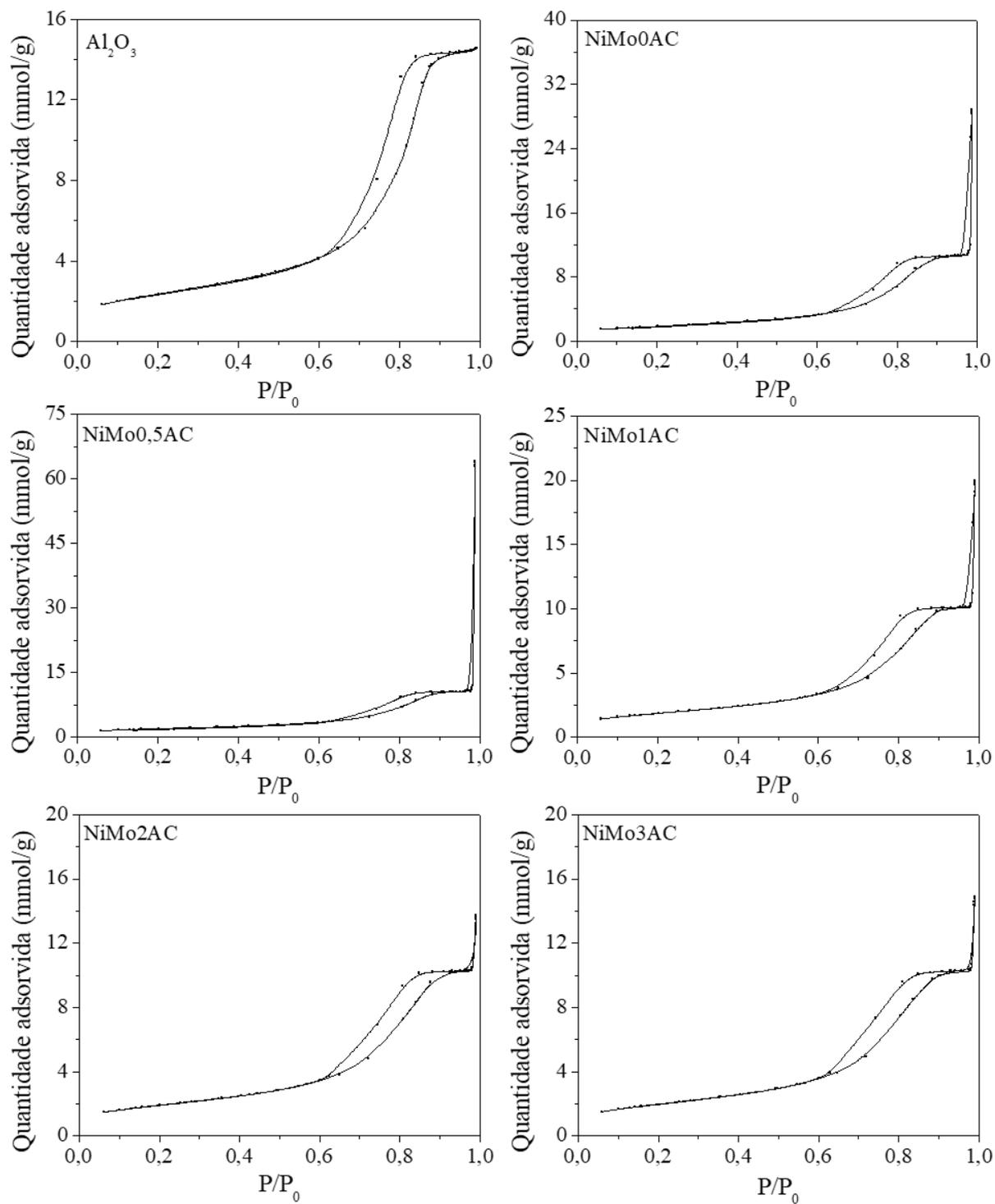


Figura C.1. Isotermas de adsorção de N_2 para o suporte e catalisadores NiMo sem fósforo calcinados.

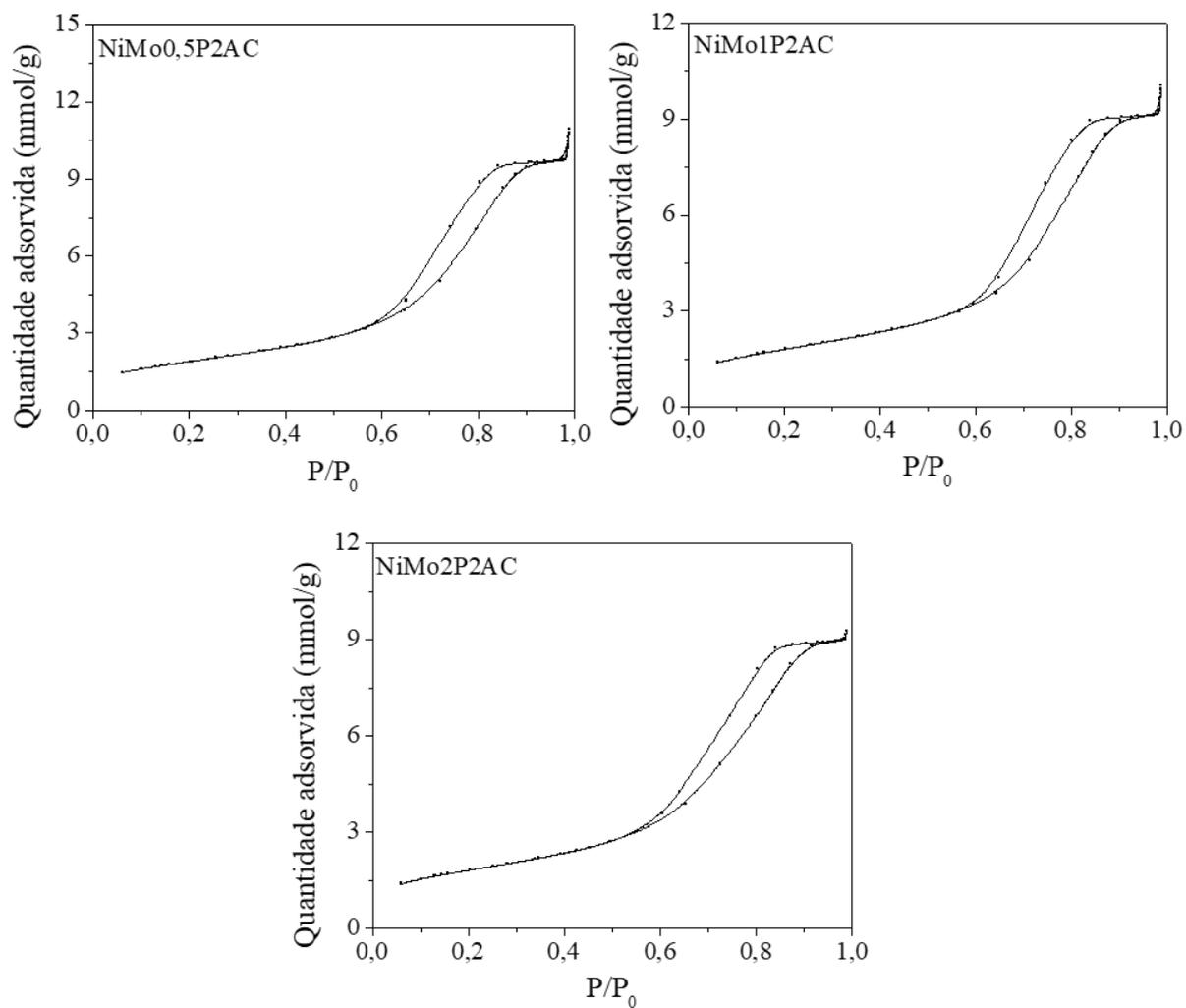


Figura C.2. Isothermas de adsorção de N₂ para os catalisadores NiMo com fósforo calcinados.

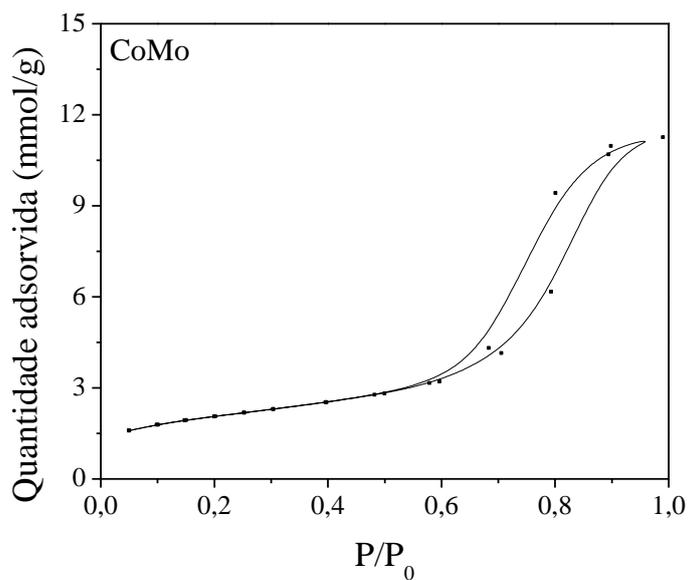


Figura C.3. Isothermas de adsorção de N₂ para o catalisador CoMo calcinado.

D. RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

D.1. HDS DE DBT PARA CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO

Tabela D.1. Resultados dos testes catalíticos para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (condições de réplica em negrito).

Exp.	NiMo0AC			NiMo0,5AC			NiMo1AC			NiMo2AC			NiMo3AC		
	X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)	
		BF	CHB		BF	CHB		BF	CHB		BF	CHB		BF	CHB
1	46,3	35,0	9,0	46,2	32,1	11,3	51,2	38,1	13,4	61,1	44,0	16,8	50,8	36,0	12,6
2	33,7	24,3	7,2	33,4	22,4	8,9	38,9	26,9	10,9	42,3	30,2	13,5	36,5	25,6	10,3
3	46,3	32,3	11,6	47,3	30,7	14,9	52,3	34,5	17,4	62,6	37,1	21,7	50,6	31,8	15,7
4	12,5	7,0	1,4	12,2	7,0	1,9	11,3	7,2	2,3	15,6	9,8	3,6	12,2	7,5	2,3
5	17,9	11,9	3,1	18,5	11,2	3,9	18,0	12,8	5,1	24,0	15,5	6,8	20,0	12,2	4,5
6	34,4	23,8	7,9	34,6	21,7	9,6	38,1	25,3	12,1	45,1	28,6	15,0	36,9	23,3	10,4
7	34,5	24,0	7,0	33,8	21,9	8,5	36,0	25,3	10,5	44,7	30,7	14,2	36,3	24,2	9,3
8	27,8	19,8	4,5	27,7	18,6	6,0	29,3	20,7	7,4	37,0	25,1	10,1	29,7	20,3	6,7
9	22,8	16,3	3,4	23,7	16,3	4,5	25,6	18,6	5,9	29,2	21,9	7,9	25,9	17,6	5,1
10	48,3	30,2	15,9	49,8	27,9	21,9	52,6	29,2	21,3	59,2	32,9	24,6	52,4	30,2	19,6
11	46,8	26,8	17,4	48,8	28,2	17,8	53,5	28,5	24,1	60,2	30,7	28,0	49,3	27,8	21,1
12	12,3	8,4	1,5	13,7	8,0	1,9	13,5	9,5	2,7	16,4	10,1	3,5	15,0	9,4	2,4
13	33,5	22,7	6,9	33,1	22,1	8,3	36,0	24,8	10,1	41,9	27,5	12,7	35,5	24,3	9,4
14	64,7	39,6	21,2	65,2	37,7	25,2	70,1	38,2	28,9	76,3	39,8	34,8	69,5	40,5	27,5

D.2. HDS DE DBT PARA CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO NA PRESENÇA DE QUINOLINA

Tabela D.2. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Catalisador	Concentração de N (mg kg ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _i (%)	
			BF	CHB
NiMo0AC	0 _{inicial}	64,7	39,6	21,2
	20	61,1	58,5	1,6
	70	57,2	55,6	0,8
	120	56,8	53,4	0,2
	300	53,1	50,4	0,3
	0 _{final}	64,2	55,2	7,2
NiMo0,5AC	0 _{inicial}	65,2	37,7	25,2
	20	61,1	56,2	2,1
	70	57,4	54,4	0,2
	120	55,4	52,5	0,6
	300	52,9	51,5	0,4
	0 _{final}	65,2	57,4	8,8
NiMo1AC	0 _{inicial}	70,1	38,2	28,9
	20	66,4	61,6	2,0
	70	61,8	58,4	0,7
	120	58,5	57,3	0,4
	300	54,9	54,0	0,1
	0 _{final}	60,1	40,7	17,7
NiMo2AC	0 _{inicial}	76,3	39,8	34,8
	20	74,4	68,5	2,9
	70	67,8	65,7	1,1
	120	65,5	65,3	0,7
	300	61,9	61,4	0,4
	0 _{final}	77,4	61,9	12,0
NiMo3AC	0 _{inicial}	69,5	40,5	27,5
	20	66,5	62,5	1,8
	70	62,6	60,3	0,3
	120	59,9	58,6	0,0
	300	58,0	55,3	0,0
	0 _{final}	70,2	59,0	8,5

D.3. HDN DE QUINOLINA PARA CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO

Tabela D.3. Rendimento dos produtos da HDN para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Catalisador	Concentração de N (mg kg ⁻¹ de N)	X _Q (%)	X _{HDN} (%)	R _i (%)						
				1-THQ	DHQ	OPA	PCHA	PCH	PB	PCHE
NiMo0AC	20	72,4	13,1	25,3	46,9	0,0	0,02	7,9	1,8	3,4
	70	49,5	4,1	49,9	35,1	0,8	0,01	2,3	0,7	1,1
	120	40,5	2,4	58,9	29,2	0,9	0,00	1,4	0,4	0,6
	300	29,5	0,9	70,3	18,9	0,8	0,00	0,5	0,1	0,3
NiMo0,5AC	20	77,7	20,3	19,3	46,2	0,0	0,02	13,9	2,1	4,3
	70	55,9	6,4	43,7	38,4	1,1	0,01	4,0	0,8	1,6
	120	43,1	3,7	55,1	31,5	0,0	0,01	2,2	0,6	0,9
	300	30,4	1,6	67,9	23,0	0,0	0,00	0,9	0,2	0,6
NiMo1AC	20	83,4	16,9	14,8	52,0	0,0	0,02	10,8	2,0	4,1
	70	59,4	5,1	39,5	40,6	0,5	0,01	2,9	0,8	1,4
	120	47,3	3,2	52,1	36,2	0,7	0,01	1,8	0,5	0,9
	300	31,4	1,2	68,0	24,0	0,7	0,00	0,7	0,2	0,3
NiMo2AC	20	86,5	26,0	13,7	53,9	0,0	0,02	18,7	2,3	5,0
	70	62,3	8,3	37,5	43,9	0,9	0,01	5,3	1,0	2,0
	120	46,0	5,6	53,3	35,7	1,1	0,01	3,4	0,8	1,4
	300	33,0	1,8	66,8	27,8	1,0	0,00	1,0	0,3	0,5
NiMo3AC	20	78,4	18,0	19,9	45,1	0,0	0,02	12,0	2,0	4,0
	70	54,7	5,8	44,3	37,0	1,0	0,01	3,6	0,8	1,4
	120	42,7	3,3	56,5	32,2	1,1	0,01	2,0	0,5	0,8
	300	32,1	1,4	67,3	22,0	1,1	0,00	0,8	0,2	0,4

1-THQ: tetraidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina; OPA: o-propilanilina; PCHA: propilcicloexilamina; PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno.

D.4. FATOR DE INIBIÇÃO PARA CATALISADORES NiMo SEM FÓSFORO

Tabela D.4. Constantes de reação e fator de inibição para os catalisadores sem fósforo preparados com diferentes teores de ácido cítrico.

Catalisador	Concentração de N (ppm)	X _{DBT} (%)	k _{HDS} [x 10 ⁻³] (L h ⁻¹ g ⁻¹)	Quinolina (mmol L ⁻¹)	Fator de inibição (ϕ)
NiMo0AC	0	64,7	13,7	0	0,00
	20	61,1	12,4	1	0,09
	70	57,2	11,2	4	0,18
	120	56,8	11,0	7	0,20
	300	53,1	10,0	16	0,27
NiMo0,5AC	0	65,2	13,9	0	0,00
	20	61,1	12,4	1	0,11
	70	57,4	11,3	4	0,19
	120	55,4	10,6	7	0,24
	300	52,9	9,9	16	0,29
NiMo1AC	0	70,1	15,9	0	0,00
	20	66,4	14,3	1	0,10
	70	61,8	12,7	4	0,20
	120	58,5	11,5	7	0,28
	300	54,9	10,5	16	0,34
NiMo2AC	0	76,3	19,0	0	0,00
	20	74,4	18,0	1	0,05
	70	67,8	15,0	4	0,21
	120	65,5	14,0	7	0,26
	300	61,9	12,7	16	0,33
NiMo3AC	0	69,5	15,7	0	0,00
	20	66,5	14,4	1	0,08
	70	62,6	12,9	4	0,18
	120	59,9	12,0	7	0,23
	300	58,0	11,4	16	0,27

D.5. HDS DE DBT PARA CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO

Tabela D.5. Resultados dos testes catalíticos para os catalisadores com e sem fósforo (condições de réplica em negrito).

Exp.	NiMo0AC			NiMo2AC			NiMo0,5P2AC			NiMo1P2AC			NiMo2P2AC		
	X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)	
		BF	CHB		BF	CHB		BF	CHB		BF	CHB		BF	CHB
1	46,3	35,0	9,0	61,1	44,0	16,8	42,9	32,2	12,2	47,2	33,6	14,4	37,1	24,9	12,2
2	33,7	24,3	7,2	42,3	30,2	13,5	30,4	21,0	9,0	33,7	23,1	11,6	26,1	16,2	9,6
3	46,3	32,3	11,6	62,6	37,1	21,7	45,9	29,9	16,8	46,8	29,3	18,2	38,8	22,3	16,5
4	12,5	7,0	1,4	15,6	9,8	3,6	8,0	5,9	1,9	10,4	6,2	1,9	6,6	4,3	2,1
5	17,9	11,9	3,1	24,0	15,5	6,8	14,2	9,6	4,4	17,0	9,7	4,6	11,5	7,0	4,5
6	34,4	23,8	7,9	45,1	28,6	15,0	32,3	20,7	11,3	35,5	20,1	11,3	26,6	15,6	11,0
7	34,5	24,0	7,0	43,9	30,1	13,9	31,0	21,1	9,9	33,9	20,8	10,0	24,8	15,3	9,4
8	27,8	19,8	4,5	37,0	25,1	10,1	24,5	17,5	7,0	27,8	17,5	7,7	19,4	12,6	6,4
9	22,8	16,3	3,4	29,2	21,9	7,9	20,6	15,0	5,3	23,2	15,1	5,8	16,8	11,2	5,0
10	48,3	30,2	15,9	59,2	32,9	24,6	47,8	26,6	21,3	49,8	26,9	22,8	41,2	20,3	20,5
11	46,8	26,8	17,4	60,2	30,7	28,0	48,5	24,9	23,6	51,2	25,3	25,4	41,7	18,8	23,2
12	12,3	8,4	1,5	16,4	10,1	3,5	10,3	7,3	2,4	12,8	7,4	2,8	8,1	5,3	2,3
13	33,5	22,7	6,9	41,9	27,5	12,7	30,9	20,8	9,7	32,6	20,1	10,4	24,9	15,3	9,2
14	64,7	39,6	21,2	76,3	39,8	34,8	65,8	36,8	29,7	68,7	36,9	31,8	59,2	29,7	29,6

D.6. HDS DE DBT PARA CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO NA PRESENÇA DE QUINOLINA

Tabela D.6. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os catalisadores contendo fósforo (245°C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Catalisador	Concentração de N (mg kg ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _i (%)	
			BF	CHB
NiMo0AC	0 _{inicial}	64,7	39,6	21,2
	20	61,1	58,5	1,6
	70	57,2	55,6	0,8
	120	56,8	53,4	0,2
	300	53,1	50,4	0,3
	0 _{final}	64,2	55,2	7,2
NiMo2AC	0 _{inicial}	76,3	39,8	34,8
	20	74,4	68,5	2,9
	70	67,8	65,7	1,1
	120	65,5	65,3	0,7
	300	61,9	61,4	0,4
	0 _{final}	77,4	61,9	12,0
NiMo0,5P2AC	0 _{inicial}	65,8	36,8	29,7
	20	61,5	57,6	2,1
	70	58,2	55,2	0,1
	120	54,4	54,0	0,4
	300	52,1	51,4	0,3
	0 _{final}	64,6	56,0	7,4
NiMo1P2AC	0 _{inicial}	68,7	36,9	31,8
	20	60,3	55,6	3,7
	70	55,2	52,7	0,8
	120	52,6	51,0	0,5
	300	50,4	48,7	0,0
	0 _{final}	65,4	56,1	7,0
NiMo2P2AC	0 _{inicial}	59,2	29,7	29,6
	20	52,5	45,9	5,9
	70	46,6	43,0	0,3
	120	43,6	43,0	0,0
	300	42,6	39,8	0,2
	0 _{final}	54,0	49,4	5,4

D.7. HDN DE QUINOLINA PARA CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO

Tabela D.7. Rendimento dos produtos da HDN para os catalisadores contendo fósforo (245 °C, 81 bar, 10 h⁻¹).

Catalisador	Concentração de N (mg kg ⁻¹ de N)	X _Q (%)	X _{HDN} (%)	R _i (%)						
				1-THQ	DHQ	OPA	PCHA	PCH	PB	PCHE
NiMo0AC	20	72,4	13,1	25,3	46,9	0,0	0,02	7,9	1,8	3,4
	70	49,5	4,1	49,9	35,1	0,8	0,01	2,3	0,7	1,1
	120	40,5	2,4	58,9	29,2	0,9	0,00	1,4	0,4	0,6
	300	29,5	0,9	70,3	18,9	0,8	0,00	0,5	0,1	0,3
NiMo2AC	20	86,5	26,0	13,7	53,9	0,0	0,02	18,7	2,3	5,0
	70	62,3	8,3	37,5	43,9	0,9	0,01	5,3	1,0	2,0
	120	46,0	5,6	53,3	35,7	1,1	0,01	3,4	0,8	1,4
	300	33,0	1,8	66,8	27,8	1,0	0,00	1,0	0,3	0,5
NiMo0,5P2AC	20	77,6	20,1	20,8	44,3	0,0	0,02	13,3	2,2	4,6
	70	53,7	6,1	45,4	35,5	0,9	0,01	3,6	0,9	1,6
	120	41,1	3,6	58,2	31,3	1,0	0,01	2,1	0,6	1,0
	300	32,0	1,4	66,9	20,5	0,9	0,00	0,8	0,2	0,4
NiMo1P2AC	20	84,6	14,8	12,7	20,9	0,0	0,01	10,1	1,7	3,0
	70	54,3	4,4	45,0	38,1	0,6	0,01	2,1	0,8	1,5
	120	42,0	2,8	57,7	32,1	0,7	0,01	1,5	0,5	0,8
	300	30,5	1,2	69,1	22,1	0,2	0,00	0,7	0,2	0,4
NiMo2P2AC	20	88,7	13,6	6,7	1,4	0,1	0,01	9,8	1,5	2,4
	70	52,6	4,4	45,8	34,5	0,4	0,01	2,4	0,8	1,3
	120	39,1	2,5	60,1	30,5	0,6	0,01	1,3	0,5	0,7
	300	30,2	1,0	69,3	20,7	0,5	0,00	0,5	0,2	0,3

1-THQ: tetraidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina; OPA: o-propilanelina; PCHA: propilcicloexilamina; PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno.

D.8. FATOR DE INIBIÇÃO PARA CATALISADORES NiMo COM FÓSFORO

Tabela D.8. Constantes de reação e fator de inibição para os catalisadores contendo fósforo.

Catalisador	Concentração de N (ppm)	X _{DBT} (%)	k _{HDS} [$\times 10^{-3}$] (L h ⁻¹ g ⁻¹)	Quinolina (mmol L ⁻¹)	Fator de inibição (Φ)
NiMo0AC	0	64,7	13,7	0	0,00
	20	61,1	12,4	1	0,09
	70	57,2	11,2	4	0,18
	120	56,8	11,0	7	0,20
	300	53,1	10,0	16	0,27
NiMo2AC	0	76,3	19,0	0	0,00
	20	74,4	18,0	1	0,05
	70	67,8	15,0	4	0,21
	120	65,5	14,0	7	0,26
	300	61,9	12,7	16	0,33
NiMo0,5P2AC	0	65,8	14,6	0	0,00
	20	61,5	12,6	1	0,14
	70	58,2	11,5	4	0,22
	120	54,4	10,4	7	0,29
	300	52,1	9,7	16	0,34
NiMo1P2AC	0	68,7	15,2	0	0,00
	20	60,3	12,0	1	0,21
	70	55,2	10,5	4	0,31
	120	52,6	9,8	7	0,36
	300	50,4	9,2	16	0,39
NiMo2P2AC	0	59,2	11,8	0	0,00
	20	52,5	9,7	1	0,18
	70	46,6	8,2	4	0,30
	120	43,6	7,5	7	0,37
	300	42,6	7,3	16	0,38

D.9. TESTES PRELIMINARES DOS LEITOS EM SÉRIE: HDS NA PRESENÇA DE QUINOLINA

Tabela D.9. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os catalisadores CoMo e NiMo2AC.

Catalisador	Concentração de N (mg kg ⁻¹ de N)	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _i (%)	
						BF	CHB
CoMo	O _{inicial}	230	61	8	50,1	45,2	5,7
	300	230	61	8	22,1	21,6	0,5
	300	230	46	8	22,2	21,8	0,4
	300	230	31	8	21,7	21,4	0,3
	300	240	61	8	31,0	30,7	0,3
	300	220	61	8	13,9	13,5	0,2
	O _{final}	230	61	8	45,2	41,5	3,0
NiMo2AC	O _{inicial}	230	61	8	83,7	50,6	32,5
	300	230	61	8	68,8	68,3	0,5
	300	230	46	8	71,0	70,1	0,5
	300	230	31	8	70,9	69,8	0,3
	300	240	61	8	82,8	81,6	0,9
	300	220	61	8	53,5	53,2	0,2
	O _{final}	230	61	8	80,3	65,2	12,6

D.10. TESTES PRELIMINARES DOS LEITOS EM SÉRIE: HDN DE QUINOLINA

Tabela D.10. Rendimento dos produtos da HDN para os catalisadores CoMo e NiMo2AC (300 ppm N).

Catalisador	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	X _Q (%)	X _{H₂N} (%)	R _i (%)						
						1-THQ	DHQ	OPA	PCHA	PCH	PB	PCHE
CoMo	230	61	8	18,6	1,5	81,2	14,5	1,3	0,00	0,7	0,3	0,5
	230	46	8	17,0	1,5	83,0	12,8	1,5	0,00	0,7	0,3	0,5
	230	31	8	14,4	1,4	85,4	10,4	1,7	0,00	0,6	0,3	0,5
	240	61	8	23,1	3,0	76,6	17,1	2,1	0,00	1,6	0,6	0,8
	220	61	8	12,2	0,8	87,6	10,7	0,8	0,00	0,3	0,2	0,3
NiMo2AC	230	61	8	31,2	1,9	68,6	26,0	1,6	0,00	1,2	0,2	0,5
	230	46	8	30,8	2,3	69,1	24,3	1,8	0,00	1,3	0,4	0,6
	230	31	8	28,1	2,3	71,7	21,5	2,0	0,00	1,2	0,4	0,7
	240	61	8	40,7	4,6	59,2	29,8	2,5	0,01	3,2	0,5	0,9
	220	61	8	21,5	0,8	78,2	19,5	0,9	0,00	0,5	0,1	0,2

1-THQ: tetraidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina; OPA: o-propilanilina; PCHA: propilcicloexilamina; PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno.

D.11. HDS DE DBT PARA OS LEITOS EM SÉRIE

Tabela D.11. Resultados dos testes catalíticos de HDS de DBT para os leitos em série.

T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	CoMo + NiMo2AC			NiMo2AC + CoMo		
			X _{DBT} (%)	R _i (%)		X _{DBT} (%)	R _i (%)	
				BF	CHB		BF	CHB
230	61	10	84,2	57,7	25,8	79,1	49,9	28,8
210	61	10	49,6	35,1	12,1	40,4	26,2	13,5
190	61	10	22,6	15,3	4,3	18,7	12,4	5,8
210	46	10	49,9	37,3	10,3	36,2	25,9	11,0
210	31	10	48,6	38,0	8,2	36,9	26,9	9,1

D.12. HDS DE DBT PARA OS LEITOS EM SÉRIE NA PRESENÇA DE QUINOLINA

Tabela D.12. Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os leitos em série.

Catalisador	Concentração de N (mg kg ⁻¹ de N)	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _i (%)	
						BF	CHB
CoMo + NiMo2AC	O _{inicial}	230	61	10	84,2	57,7	25,8
	300	230	61	10	65,7	63,9	0,8
	300	230	61	8	70,1	69,1	1,0
	300	230	61	16	52,7	51,7	0,4
	300	250	61	16	78,3	77,2	1,1
	300	260	61	16	89,2	87,3	1,8
	300	260	46	16	89,3	87,5	1,5
	300	260	31	16	89,2	88,1	1,0
	O _{final}	230	61	10	80,4	72,0	8,4
NiMo2AC + CoMo	O _{inicial}	230	61	10	79,1	49,9	28,8
	300	230	61	10	56,3	55,8	0,5
	300	230	61	8	61,4	60,8	0,5
	300	230	61	16	38,5	38,2	0,1
	300	250	61	16	65,3	64,6	0,7
	300	260	61	16	80,9	79,6	1,1
	300	260	46	16	84,8	83,5	1,0
	300	260	31	16	87,5	86,5	0,9
	O _{final}	230	61	10	77,0	69,0	8,0

D.13. HDS DE QUINOLINA PARA OS LEITOS EM SÉRIE

Tabela D.13. Rendimento dos produtos da HDN para os leitos em série (300 ppm N).

Catalisador	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	X _Q (%)	X _{H₂N} (%)	R _i (%)						
						1-THQ	DHQ	OPA	PCHA	PCH	PB	PCHE
CoMo + NiMo2AC	230	61	10	35,2	3,1	64,7	26,4	2,0	0,00	2,0	0,5	0,6
	230	61	8	36,4	4,0	63,3	27,2	2,5	0,00	2,7	0,6	0,7
	230	61	16	23,3	1,2	76,6	20,0	1,1	0,00	0,7	0,2	0,4
	250	61	16	39,6	5,0	60,3	26,5	2,9	0,00	3,2	0,7	1,1
	260	61	16	51,1	10,9	48,7	28,9	4,5	0,01	7,9	1,2	1,8
	260	46	16	48,4	10,6	51,0	26,2	5,0	0,00	7,2	1,3	2,1
	260	31	16	44,4	9,7	55,4	22,9	5,7	0,00	5,7	1,4	2,6
NiMo2AC + CoMo	230	61	10	30,0	2,0	69,7	23,0	1,4	0,00	1,1	0,3	0,6
	230	61	8	30,7	2,5	69,1	23,1	1,7	0,01	1,5	0,4	0,6
	230	61	16	18,8	0,8	81,0	15,8	0,7	0,00	0,4	0,1	0,3
	250	61	16	32,5	3,7	67,3	23,0	2,1	0,01	2,1	0,6	1,0
	260	61	16	42,6	8,7	57,0	26,7	3,3	0,01	5,6	1,1	2,0
	260	46	16	43,3	10,2	56,4	24,8	3,9	0,01	6,3	1,3	2,6
	260	31	16	41,6	10,7	58,0	22,2	4,6	0,00	5,9	1,6	3,2

1-THQ: tetraidroquinolina; DHQ: decaidroquinolina; OPA: o-propilanelina; PCHA: propilcicloexilamina; PCH: propilcicloexano; PB: propilbenzeno; PCHE: propilcicloexeno.

E. CÁLCULO DOS ERROS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Os erros dos parâmetros cinéticos obtidos diretamente pela estimação foram calculados através do seu desvio padrão, segundo a Equação E.1.

$$e_i = \pm 2s_i \quad (\text{E.1})$$

em que:

e_i : erro do parâmetro i

s_i : desvio padrão do parâmetro i

O cálculo dos erros relacionados às velocidades específicas de reação calculadas através de um modelo de pseudoprimeira ordem foi realizado através de uma aproximação linear. Desse modo, a variância do parâmetro k_{HDS} está apresentada na Equação E.2.

$$s_{k_{\text{HDS}}}^2 = \left(-\frac{\text{WHSV}}{\rho} \right)^2 \left(\frac{1}{C_{\text{DBT}}} \right)^2 s_{C_{\text{DBT}}}^2 \quad (\text{E.2})$$

em que:

WHSV: velocidade espacial horária mássica (h^{-1})

ρ : densidade da carga (g L^{-1})

C_{DBT} : concentração de DBT na saída do reator (mol L^{-1})

Para calcular os erros dos parâmetros cinéticos obtidos através de relações entre os parâmetros provenientes da estimação, foi utilizada uma aproximação linear dos erros. O cálculo da variância do parâmetro $\ln k_0$ para o modelo de lei de potências global está apresentado na Equação E.3.

$$s_{\ln k_0}^2 = s_{A_{\text{ref}}}^2 + \frac{2s_{A_{\text{ref}}/E}}{RT_{\text{ref}}} - 2s_{A_{\text{ref}}/n} \ln(C_{\text{H}_2, \text{ref}}) + \frac{s_E^2}{(RT_{\text{ref}})^2} - \frac{2s_{E/n} \ln(C_{\text{H}_2, \text{ref}})}{RT_{\text{ref}}} + s_n^2 [\ln(C_{\text{H}_2, \text{ref}})]^2 \quad (\text{E.3})$$

em que:

$s_{i/j}$: covariância entre os parâmetros i e j

Para o modelo de lei de potências das reações individuais, as variâncias da energia de ativação aparente e de $\ln k_0$ foram calculadas como apresentado nas Equações E.4 e E.5, respectivamente.

$$s_E^2 = R^2 T_{\text{ref}}^2 s_b^2 \quad (\text{E.4})$$

$$s_{\ln k_0}^2 = (s_a^2 + 2s_{a/b} + s_b^2) \quad (\text{E.5})$$

F. COVARIÂNCIA E CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS

F.1. MODELO I

Tabela F.1. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo0AC.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n
A _{ref}	6,04E-05	6,47E-03	-8,14E-05	1,00E+00	6,07E-01	-5,72E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	6,47E-03	1,88E+00	-1,79E-02	6,07E-01	1,00E+00	-7,15E-01
n	-8,14E-05	-1,79E-02	3,34E-04	-5,72E-01	-7,15E-01	1,00E+00

Tabela F.2. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo0,5AC.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n
A _{ref}	1,67E-05	1,77E-03	-2,24E-05	1,00E+00	6,11E-01	-5,80E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	1,77E-03	5,02E-01	-4,72E-03	6,11E-01	1,00E+00	-7,06E-01
n	-2,24E-05	-4,72E-03	8,92E-05	-5,80E-01	-7,06E-01	1,00E+00

Tabela F.3. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1AC.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n
A _{ref}	4,29E-04	4,61E-02	-5,69E-04	1,00E+00	6,13E-01	-5,70E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	4,61E-02	1,32E+01	-1,24E-01	6,13E-01	1,00E+00	-7,08E-01
n	-5,69E-04	-1,24E-01	2,32E-03	-5,70E-01	-7,08E-01	1,00E+00

Tabela F.4. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo2AC.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n
A _{ref}	1,07E-03	1,18E-01	-1,36E-03	1,00E+00	6,32E-01	-5,47E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	1,18E-01	3,28E+01	-3,06E-01	6,32E-01	1,00E+00	-7,04E-01
n	-1,36E-03	-3,06E-01	5,76E-03	-5,47E-01	-7,04E-01	1,00E+00

Tabela F.5. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo3AC.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n
A _{ref}	1,90E-04	2,05E-02	-2,54E-04	1,00E+00	6,04E-01	-5,63E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	2,05E-02	6,04E+00	-5,76E-02	6,04E-01	1,00E+00	-7,15E-01
n	-2,54E-04	-5,76E-02	1,07E-03	-5,63E-01	-7,15E-01	1,00E+00

Tabela F.6. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo0,5P2AC.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n
A _{ref}	1,74E-05	1,78E-03	-2,45E-05	1,00E+00	5,90E-01	-6,09E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	1,78E-03	5,26E-01	-4,93E-03	5,90E-01	1,00E+00	-7,05E-01
n	-2,45E-05	-4,93E-03	9,32E-05	-6,09E-01	-7,05E-01	1,00E+00

Tabela F.7. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1P2AC.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n
A _{ref}	1,16E-04	1,21E-02	-1,58E-04	1,00E+00	6,00E-01	-5,89E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	1,21E-02	3,53E+00	-3,33E-02	6,00E-01	1,00E+00	-7,08E-01
n	-1,58E-04	-3,33E-02	6,27E-04	-5,89E-01	-7,08E-01	1,00E+00

Tabela F.8. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo2P2AC.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	n
A _{ref}	1,59E-04	1,55E-02	-2,30E-04	1,00E+00	5,59E-01	-6,20E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	1,55E-02	4,86E+00	-4,54E-02	5,59E-01	1,00E+00	-7,01E-01
n	-2,30E-04	-4,54E-02	8,67E-04	-6,20E-01	-7,01E-01	1,00E+00

F.2. MODELO II

Tabela F.9. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo0AC.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)
A _{ref}	5,92E-05	-4,63E-03	1,00E+00	-6,28E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	-4,63E-03	9,17E-01	-6,28E-01	1,00E+00

Tabela F.10. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo0,5AC.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)
A _{ref}	1,61E-05	-1,27E-03	1,00E+00	-6,28E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	-1,27E-03	2,52E-01	-6,28E-01	1,00E+00

Tabela F.11. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1AC.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)
A _{ref}	4,14E-04	-3,27E-02	1,00E+00	-6,26E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	-3,27E-02	6,60E+00	-6,26E-01	1,00E+00

Tabela F.12. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo2AC.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)
A _{ref}	9,61E-04	-7,50E-02	1,00E+00	-5,96E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	-7,50E-02	1,65E+01	-5,96E-01	1,00E+00

Tabela F.13. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo3AC.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)
A _{ref}	1,89E-04	-1,48E-02	1,00E+00	-6,28E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	-1,48E-02	2,95E+00	-6,28E-01	1,00E+00

Tabela F.14. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo_{0,5}P₂AC.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)
A _{ref}	1,80E-05	-1,45E-03	1,00E+00	-6,66E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	-1,45E-03	2,64E-01	-6,66E-01	1,00E+00

Tabela F.15. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1P₂AC.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)
A _{ref}	1,16E-04	-9,22E-03	1,00E+00	-6,45E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	-9,22E-03	1,76E+00	-6,45E-01	1,00E+00

Tabela F.16. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo₂P₂AC.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)	A _{ref}	E _i (kJ mol ⁻¹)
A _{ref}	1,80E-04	-1,47E-02	1,00E+00	-6,95E-01
E _i (kJ mol ⁻¹)	-1,47E-02	2,47E+00	-6,95E-01	1,00E+00

F.3. MODELO III

Tabela F.17. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0AC.

Covariância									
Parâmetros	a1	b1	a2	b2	a3	b3	n1	n2	n3
a1	1,80E-03	1,71E-02	-2,33E-03	-2,50E-02	2,39E-02	2,98E-01	-1,08E-03	1,48E-03	-1,52E-02
b1	1,71E-02	3,58E-01	-3,72E-02	-7,37E-01	4,25E-01	1,04E+01	-1,09E-02	2,60E-02	-3,00E-01
a2	-2,33E-03	-3,72E-02	8,78E-03	1,18E-01	-8,72E-02	-1,50E+00	1,55E-03	-6,05E-03	6,04E-02
b2	-2,50E-02	-7,37E-01	1,18E-01	2,37E+00	-1,30E+00	-3,27E+01	1,81E-02	-8,33E-02	9,27E-01
a3	2,39E-02	4,25E-01	-8,72E-02	-1,30E+00	9,57E-01	1,77E+01	-1,62E-02	6,09E-02	-6,66E-01
b3	2,98E-01	1,04E+01	-1,50E+00	-3,27E+01	1,77E+01	4,76E+02	-2,30E-01	1,10E+00	-1,29E+01
n1	-1,08E-03	-1,09E-02	1,55E-03	1,81E-02	-1,62E-02	-2,30E-01	6,87E-04	-1,06E-03	1,10E-02
n2	1,48E-03	2,60E-02	-6,05E-03	-8,33E-02	6,09E-02	1,10E+00	-1,06E-03	4,42E-03	-4,43E-02
n3	-1,52E-02	-3,00E-01	6,04E-02	9,27E-01	-6,66E-01	-1,29E+01	1,10E-02	-4,43E-02	4,84E-01
Correlação									
a1	1,00E+00	6,74E-01	-5,84E-01	-3,83E-01	5,74E-01	3,21E-01	-9,72E-01	5,25E-01	-5,16E-01
b1	6,74E-01	1,00E+00	-6,63E-01	-8,01E-01	7,27E-01	8,00E-01	-6,92E-01	6,55E-01	-7,21E-01
a2	-5,84E-01	-6,63E-01	1,00E+00	8,17E-01	-9,51E-01	-7,35E-01	6,32E-01	-9,72E-01	9,26E-01
b2	-3,83E-01	-8,01E-01	8,17E-01	1,00E+00	-8,63E-01	-9,74E-01	4,49E-01	-8,15E-01	8,66E-01
a3	5,74E-01	7,27E-01	-9,51E-01	-8,63E-01	1,00E+00	8,30E-01	-6,30E-01	9,38E-01	-9,80E-01
b3	3,21E-01	8,00E-01	-7,35E-01	-9,74E-01	8,30E-01	1,00E+00	-4,02E-01	7,61E-01	-8,53E-01
n1	-9,72E-01	-6,92E-01	6,32E-01	4,49E-01	-6,30E-01	-4,02E-01	1,00E+00	-6,06E-01	6,01E-01
n2	5,25E-01	6,55E-01	-9,72E-01	-8,15E-01	9,38E-01	7,61E-01	-6,06E-01	1,00E+00	-9,58E-01
n3	-5,16E-01	-7,21E-01	9,26E-01	8,66E-01	-9,80E-01	-8,53E-01	6,01E-01	-9,58E-01	1,00E+00

Tabela F.18. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0,5AC.

Covariância									
Parâmetros	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	n ₁	n ₂	n ₃
a ₁	6,46E-04	3,24E-03	-3,70E-03	-3,34E-02	1,47E-03	4,57E-03	-3,43E-04	1,70E-03	-7,02E-04
b ₁	3,24E-03	8,57E-02	-1,29E-02	-2,16E-01	1,43E-02	3,79E-01	-2,65E-03	1,36E-02	-1,19E-02
a ₂	-3,70E-03	-1,29E-02	3,13E-02	2,96E-01	-9,57E-03	-9,05E-03	1,73E-03	-1,33E-02	3,75E-03
b ₂	-3,34E-02	-2,16E-01	2,96E-01	3,35E+00	-9,30E-02	-5,86E-01	1,50E-02	-1,18E-01	3,59E-02
a ₃	1,47E-03	1,43E-02	-9,57E-03	-9,30E-02	6,66E-03	7,33E-02	-9,23E-04	5,80E-03	-4,26E-03
b ₃	4,57E-03	3,79E-01	-9,05E-03	-5,86E-01	7,33E-02	2,38E+00	-8,31E-03	5,42E-02	-6,92E-02
n ₁	-3,43E-04	-2,65E-03	1,73E-03	1,50E-02	-9,23E-04	-8,31E-03	2,16E-04	-1,05E-03	5,92E-04
n ₂	1,70E-03	1,36E-02	-1,33E-02	-1,18E-01	5,80E-03	5,42E-02	-1,05E-03	8,00E-03	-3,67E-03
n ₃	-7,02E-04	-1,19E-02	3,75E-03	3,59E-02	-4,26E-03	-6,92E-02	5,92E-04	-3,67E-03	3,37E-03
Correlação									
a ₁	1,00E+00	4,36E-01	-8,23E-01	-7,18E-01	7,09E-01	1,17E-01	-9,18E-01	7,46E-01	-4,76E-01
b ₁	4,36E-01	1,00E+00	-2,49E-01	-4,04E-01	5,98E-01	8,39E-01	-6,15E-01	5,19E-01	-6,99E-01
a ₂	-8,23E-01	-2,49E-01	1,00E+00	9,16E-01	-6,64E-01	-3,31E-02	6,65E-01	-8,40E-01	3,65E-01
b ₂	-7,18E-01	-4,04E-01	9,16E-01	1,00E+00	-6,23E-01	-2,07E-01	5,58E-01	-7,24E-01	3,38E-01
a ₃	7,09E-01	5,98E-01	-6,64E-01	-6,23E-01	1,00E+00	5,82E-01	-7,69E-01	7,95E-01	-9,00E-01
b ₃	1,17E-01	8,39E-01	-3,31E-02	-2,07E-01	5,82E-01	1,00E+00	-3,66E-01	3,93E-01	-7,72E-01
n ₁	-9,18E-01	-6,15E-01	6,65E-01	5,58E-01	-7,69E-01	-3,66E-01	1,00E+00	-7,99E-01	6,92E-01
n ₂	7,46E-01	5,19E-01	-8,40E-01	-7,24E-01	7,95E-01	3,93E-01	-7,99E-01	1,00E+00	-7,07E-01
n ₃	-4,76E-01	-6,99E-01	3,65E-01	3,38E-01	-9,00E-01	-7,72E-01	6,92E-01	-7,07E-01	1,00E+00

Tabela F.19. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo1AC.

Covariância									
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂	n₃
a₁	9,93E-03	-2,04E-02	-8,10E-03	1,09E-01	2,98E-02	-2,48E+00	-5,73E-03	4,73E-03	-1,63E-02
b₁	-2,04E-02	1,40E+00	4,78E-02	-2,04E+00	4,11E-01	4,22E+01	9,82E-03	-2,67E-02	-2,93E-01
a₂	-8,10E-03	4,78E-02	1,48E-02	-8,42E-02	-7,75E-02	2,48E+00	4,81E-03	-9,43E-03	5,60E-02
b₂	1,09E-01	-2,04E+00	-8,42E-02	4,64E+00	-8,47E-01	-8,95E+01	-5,89E-02	4,47E-02	6,31E-01
a₃	2,98E-02	4,11E-01	-7,75E-02	-8,47E-01	1,30E+00	1,52E+01	-2,46E-02	6,49E-02	-1,10E+00
b₃	-2,48E+00	4,22E+01	2,48E+00	-8,95E+01	1,52E+01	1,86E+03	1,32E+00	-1,30E+00	-1,27E+01
n₁	-5,73E-03	9,82E-03	4,81E-03	-5,89E-02	-2,46E-02	1,32E+00	3,48E-03	-3,07E-03	1,81E-02
n₂	4,73E-03	-2,67E-02	-9,43E-03	4,47E-02	6,49E-02	-1,30E+00	-3,07E-03	6,73E-03	-5,59E-02
n₃	-1,63E-02	-2,93E-01	5,60E-02	6,31E-01	-1,10E+00	-1,27E+01	1,81E-02	-5,59E-02	1,04E+00
Correlação									
a₁	1,00E+00	-1,73E-01	-6,68E-01	5,08E-01	2,62E-01	-5,77E-01	-9,76E-01	5,78E-01	-1,61E-01
b₁	-1,73E-01	1,00E+00	3,33E-01	-8,02E-01	3,06E-01	8,28E-01	1,41E-01	-2,76E-01	-2,44E-01
a₂	-6,68E-01	3,33E-01	1,00E+00	-3,22E-01	-5,59E-01	4,74E-01	6,71E-01	-9,46E-01	4,52E-01
b₂	5,08E-01	-8,02E-01	-3,22E-01	1,00E+00	-3,45E-01	-9,63E-01	-4,63E-01	2,53E-01	2,87E-01
a₃	2,62E-01	3,06E-01	-5,59E-01	-3,45E-01	1,00E+00	3,10E-01	-3,66E-01	6,95E-01	-9,48E-01
b₃	-5,77E-01	8,28E-01	4,74E-01	-9,63E-01	3,10E-01	1,00E+00	5,18E-01	-3,68E-01	-2,88E-01
n₁	-9,76E-01	1,41E-01	6,71E-01	-4,63E-01	-3,66E-01	5,18E-01	1,00E+00	-6,34E-01	3,02E-01
n₂	5,78E-01	-2,76E-01	-9,46E-01	2,53E-01	6,95E-01	-3,68E-01	-6,34E-01	1,00E+00	-6,68E-01
n₃	-1,61E-01	-2,44E-01	4,52E-01	2,87E-01	-9,48E-01	-2,88E-01	3,02E-01	-6,68E-01	1,00E+00

Tabela F.20. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo2AC.

Covariância									
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂	n₃
a₁	2,19E-02	9,58E-02	-2,60E-02	-5,68E-02	1,13E-01	4,08E-01	-1,33E-02	1,62E-02	-7,56E-02
b₁	9,58E-02	1,69E+00	-1,04E-01	-1,79E+00	7,82E-01	7,20E+00	-7,41E-02	1,08E-01	-7,99E-01
a₂	-2,60E-02	-1,04E-01	6,45E-02	2,95E-01	-2,60E-01	-1,12E+00	1,72E-02	-4,39E-02	1,99E-01
b₂	-5,68E-02	-1,79E+00	2,95E-01	5,38E+00	-1,77E+00	-1,66E+01	7,78E-02	-2,93E-01	1,90E+00
a₃	1,13E-01	7,82E-01	-2,60E-01	-1,77E+00	1,37E+00	7,64E+00	-8,35E-02	2,01E-01	-1,17E+00
b₃	4,08E-01	7,20E+00	-1,12E+00	-1,66E+01	7,64E+00	7,40E+01	-3,69E-01	1,01E+00	-6,99E+00
n₁	-1,33E-02	-7,41E-02	1,72E-02	7,78E-02	-8,35E-02	-3,69E-01	8,76E-03	-1,22E-02	6,63E-02
n₂	1,62E-02	1,08E-01	-4,39E-02	-2,93E-01	2,01E-01	1,01E+00	-1,22E-02	3,38E-02	-1,77E-01
n₃	-7,56E-02	-7,99E-01	1,99E-01	1,90E+00	-1,17E+00	-6,99E+00	6,63E-02	-1,77E-01	1,14E+00
Correlação									
a₁	1,00E+00	4,98E-01	-6,92E-01	-1,66E-01	6,53E-01	3,20E-01	-9,57E-01	5,96E-01	-4,79E-01
b₁	4,98E-01	1,00E+00	-3,17E-01	-5,93E-01	5,15E-01	6,45E-01	-6,10E-01	4,53E-01	-5,77E-01
a₂	-6,92E-01	-3,17E-01	1,00E+00	5,01E-01	-8,74E-01	-5,15E-01	7,23E-01	-9,41E-01	7,35E-01
b₂	-1,66E-01	-5,93E-01	5,01E-01	1,00E+00	-6,53E-01	-8,29E-01	3,58E-01	-6,87E-01	7,68E-01
a₃	6,53E-01	5,15E-01	-8,74E-01	-6,53E-01	1,00E+00	7,59E-01	-7,62E-01	9,32E-01	-9,38E-01
b₃	3,20E-01	6,45E-01	-5,15E-01	-8,29E-01	7,59E-01	1,00E+00	-4,58E-01	6,40E-01	-7,61E-01
n₁	-9,57E-01	-6,10E-01	7,23E-01	3,58E-01	-7,62E-01	-4,58E-01	1,00E+00	-7,11E-01	6,64E-01
n₂	5,96E-01	4,53E-01	-9,41E-01	-6,87E-01	9,32E-01	6,40E-01	-7,11E-01	1,00E+00	-9,00E-01
n₃	-4,79E-01	-5,77E-01	7,35E-01	7,68E-01	-9,38E-01	-7,61E-01	6,64E-01	-9,00E-01	1,00E+00

Tabela F.21. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo3AC.

Covariância									
Parâmetros	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	n ₁	n ₂	n ₃
a ₁	2,91E-03	2,26E-02	-7,91E-03	-7,61E-02	1,06E-02	1,00E-01	-1,71E-03	4,44E-03	-6,19E-03
b ₁	2,26E-02	4,64E-01	-8,34E-02	-1,42E+00	1,32E-01	2,99E+00	-1,47E-02	5,30E-02	-8,92E-02
a ₂	-7,91E-03	-8,34E-02	3,94E-02	4,26E-01	-4,75E-02	-5,99E-01	4,71E-03	-2,30E-02	2,89E-02
b ₂	-7,61E-02	-1,42E+00	4,26E-01	6,63E+00	-5,58E-01	-1,13E+01	4,58E-02	-2,41E-01	3,44E-01
a ₃	1,06E-02	1,32E-01	-4,75E-02	-5,58E-01	7,23E-02	1,03E+00	-6,75E-03	2,97E-02	-4,70E-02
b ₃	1,00E-01	2,99E+00	-5,99E-01	-1,13E+01	1,03E+00	2,61E+01	-7,55E-02	4,11E-01	-7,37E-01
n ₁	-1,71E-03	-1,47E-02	4,71E-03	4,58E-02	-6,75E-03	-7,55E-02	1,09E-03	-3,01E-03	4,42E-03
n ₂	4,44E-03	5,30E-02	-2,30E-02	-2,41E-01	2,97E-02	4,11E-01	-3,01E-03	1,55E-02	-2,06E-02
n ₃	-6,19E-03	-8,92E-02	2,89E-02	3,44E-01	-4,70E-02	-7,37E-01	4,42E-03	-2,06E-02	3,37E-02
Correlação									
a ₁	1,00E+00	6,14E-01	-7,39E-01	-5,48E-01	7,31E-01	3,64E-01	-9,59E-01	6,60E-01	-6,24E-01
b ₁	6,14E-01	1,00E+00	-6,17E-01	-8,08E-01	7,19E-01	8,59E-01	-6,55E-01	6,24E-01	-7,12E-01
a ₂	-7,39E-01	-6,17E-01	1,00E+00	8,33E-01	-8,90E-01	-5,91E-01	7,21E-01	-9,31E-01	7,94E-01
b ₂	-5,48E-01	-8,08E-01	8,33E-01	1,00E+00	-8,06E-01	-8,58E-01	5,39E-01	-7,51E-01	7,28E-01
a ₃	7,31E-01	7,19E-01	-8,90E-01	-8,06E-01	1,00E+00	7,51E-01	-7,61E-01	8,87E-01	-9,52E-01
b ₃	3,64E-01	8,59E-01	-5,91E-01	-8,58E-01	7,51E-01	1,00E+00	-4,49E-01	6,46E-01	-7,86E-01
n ₁	-9,59E-01	-6,55E-01	7,21E-01	5,39E-01	-7,61E-01	-4,49E-01	1,00E+00	-7,32E-01	7,30E-01
n ₂	6,60E-01	6,24E-01	-9,31E-01	-7,51E-01	8,87E-01	6,46E-01	-7,32E-01	1,00E+00	-8,98E-01
n ₃	-6,24E-01	-7,12E-01	7,94E-01	7,28E-01	-9,52E-01	-7,86E-01	7,30E-01	-8,98E-01	1,00E+00

Tabela F.22. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0,5P2AC.

Covariância									
Parâmetros	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	n ₁	n ₂	n ₃
a ₁	3,91E-04	1,03E-03	-4,25E-03	-3,94E-02	6,98E-04	-1,36E-04	-2,14E-04	1,86E-03	-3,54E-04
b ₁	1,03E-03	1,03E-01	-1,14E-03	-8,04E-02	1,02E-02	3,93E-01	-1,73E-03	2,61E-02	-9,78E-03
a ₂	-4,25E-03	-1,14E-03	7,74E-02	7,44E-01	-8,47E-03	2,67E-02	2,11E-03	-3,34E-02	3,72E-03
b ₂	-3,94E-02	-8,04E-02	7,44E-01	8,13E+00	-8,13E-02	-1,55E-02	1,83E-02	-2,87E-01	3,24E-02
a ₃	6,98E-04	1,02E-02	-8,47E-03	-8,13E-02	2,64E-03	3,96E-02	-4,99E-04	6,44E-03	-1,87E-03
b ₃	-1,36E-04	3,93E-01	2,67E-02	-1,55E-02	3,96E-02	1,66E+00	-4,79E-03	9,60E-02	-3,97E-02
n ₁	-2,14E-04	-1,73E-03	2,11E-03	1,83E-02	-4,99E-04	-4,79E-03	1,41E-04	-1,38E-03	3,39E-04
n ₂	1,86E-03	2,61E-02	-3,34E-02	-2,87E-01	6,44E-03	9,60E-02	-1,38E-03	2,55E-02	-4,77E-03
n ₃	-3,54E-04	-9,78E-03	3,72E-03	3,24E-02	-1,87E-03	-3,97E-02	3,39E-04	-4,77E-03	1,55E-03
Correlação									
a ₁	1,00E+00	1,62E-01	-7,73E-01	-6,99E-01	6,86E-01	-5,33E-03	-9,09E-01	5,88E-01	-4,55E-01
b ₁	1,62E-01	1,00E+00	-1,27E-02	-8,76E-02	6,19E-01	9,48E-01	-4,51E-01	5,07E-01	-7,73E-01
a ₂	-7,73E-01	-1,27E-02	1,00E+00	9,38E-01	-5,92E-01	7,46E-02	6,38E-01	-7,52E-01	3,40E-01
b ₂	-6,99E-01	-8,76E-02	9,38E-01	1,00E+00	-5,55E-01	-4,22E-03	5,42E-01	-6,30E-01	2,89E-01
a ₃	6,86E-01	6,19E-01	-5,92E-01	-5,55E-01	1,00E+00	5,98E-01	-8,17E-01	7,85E-01	-9,23E-01
b ₃	-5,33E-03	9,48E-01	7,46E-02	-4,22E-03	5,98E-01	1,00E+00	-3,13E-01	4,67E-01	-7,83E-01
n ₁	-9,09E-01	-4,51E-01	6,38E-01	5,42E-01	-8,17E-01	-3,13E-01	1,00E+00	-7,28E-01	7,25E-01
n ₂	5,88E-01	5,07E-01	-7,52E-01	-6,30E-01	7,85E-01	4,67E-01	-7,28E-01	1,00E+00	-7,59E-01
n ₃	-4,55E-01	-7,73E-01	3,40E-01	2,89E-01	-9,23E-01	-7,83E-01	7,25E-01	-7,59E-01	1,00E+00

Tabela F.23. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo1P2AC.

Covariância									
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂	n₃
a₁	1,77E-02	1,26E-01	-3,15E-02	-2,45E-01	9,86E-02	7,59E-01	-1,04E-02	1,87E-02	-5,93E-02
b₁	1,26E-01	3,03E+00	-3,02E-01	-5,70E+00	1,23E+00	2,94E+01	-8,47E-02	2,07E-01	-8,68E-01
a₂	-3,15E-02	-3,02E-01	7,20E-02	6,88E-01	-2,32E-01	-2,63E+00	1,96E-02	-4,59E-02	1,51E-01
b₂	-2,45E-01	-5,70E+00	6,88E-01	1,23E+01	-2,63E+00	-5,97E+01	1,61E-01	-4,50E-01	1,79E+00
a₃	9,86E-02	1,23E+00	-2,32E-01	-2,63E+00	9,34E-01	1,30E+01	-6,50E-02	1,58E-01	-6,39E-01
b₃	7,59E-01	2,94E+01	-2,63E+00	-5,97E+01	1,30E+01	3,52E+02	-6,22E-01	2,03E+00	-9,76E+00
n₁	-1,04E-02	-8,47E-02	1,96E-02	1,61E-01	-6,50E-02	-6,22E-01	6,61E-03	-1,30E-02	4,37E-02
n₂	1,87E-02	2,07E-01	-4,59E-02	-4,50E-01	1,58E-01	2,03E+00	-1,30E-02	3,33E-02	-1,15E-01
n₃	-5,93E-02	-8,68E-01	1,51E-01	1,79E+00	-6,39E-01	-9,76E+00	4,37E-02	-1,15E-01	4,79E-01
Correlação									
a₁	1,00E+00	5,45E-01	-8,83E-01	-5,26E-01	7,67E-01	3,04E-01	-9,59E-01	7,72E-01	-6,44E-01
b₁	5,45E-01	1,00E+00	-6,45E-01	-9,34E-01	7,32E-01	8,99E-01	-5,98E-01	6,52E-01	-7,20E-01
a₂	-8,83E-01	-6,45E-01	1,00E+00	7,31E-01	-8,95E-01	-5,23E-01	8,97E-01	-9,38E-01	8,13E-01
b₂	-5,26E-01	-9,34E-01	7,31E-01	1,00E+00	-7,76E-01	-9,08E-01	5,66E-01	-7,05E-01	7,39E-01
a₃	7,67E-01	7,32E-01	-8,95E-01	-7,76E-01	1,00E+00	7,16E-01	-8,26E-01	8,96E-01	-9,55E-01
b₃	3,04E-01	8,99E-01	-5,23E-01	-9,08E-01	7,16E-01	1,00E+00	-4,08E-01	5,93E-01	-7,52E-01
n₁	-9,59E-01	-5,98E-01	8,97E-01	5,66E-01	-8,26E-01	-4,08E-01	1,00E+00	-8,77E-01	7,76E-01
n₂	7,72E-01	6,52E-01	-9,38E-01	-7,05E-01	8,96E-01	5,93E-01	-8,77E-01	1,00E+00	-9,13E-01
n₃	-6,44E-01	-7,20E-01	8,13E-01	7,39E-01	-9,55E-01	-7,52E-01	7,76E-01	-9,13E-01	1,00E+00

Tabela F.24. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo2P2AC.

Covariância									
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂	n₃
a₁	4,49E-03	-1,18E-02	-2,00E-03	4,05E-02	1,97E-02	-1,88E+00	-2,48E-03	9,67E-04	-4,10E-03
b₁	-1,18E-02	1,85E+00	-2,02E-02	-2,35E+00	1,85E+00	9,59E+01	-6,77E-04	2,41E-02	-1,51E+00
a₂	-2,00E-03	-2,02E-02	3,45E-03	3,20E-02	-7,87E-02	-8,76E-01	1,35E-03	-2,41E-03	5,68E-02
b₂	4,05E-02	-2,35E+00	3,20E-02	3,46E+00	-2,61E+00	-1,38E+02	-1,20E-02	-3,74E-02	2,16E+00
a₃	1,97E-02	1,85E+00	-7,87E-02	-2,61E+00	3,33E+00	1,02E+02	-2,37E-02	6,76E-02	-2,62E+00
b₃	-1,88E+00	9,59E+01	-8,76E-01	-1,38E+02	1,02E+02	5,65E+03	6,03E-01	1,30E+00	-8,63E+01
n₁	-2,48E-03	-6,77E-04	1,35E-03	-1,20E-02	-2,37E-02	6,03E-01	1,50E-03	-8,38E-04	1,47E-02
n₂	9,67E-04	2,41E-02	-2,41E-03	-3,74E-02	6,76E-02	1,30E+00	-8,38E-04	1,95E-03	-5,46E-02
n₃	-4,10E-03	-1,51E+00	5,68E-02	2,16E+00	-2,62E+00	-8,63E+01	1,47E-02	-5,46E-02	2,20E+00
Correlação									
a₁	1,00E+00	-1,30E-01	-5,08E-01	3,25E-01	1,61E-01	-3,73E-01	-9,57E-01	3,27E-01	-4,13E-02
b₁	-1,30E-01	1,00E+00	-2,53E-01	-9,31E-01	7,47E-01	9,38E-01	-1,29E-02	4,01E-01	-7,49E-01
a₂	-5,08E-01	-2,53E-01	1,00E+00	2,93E-01	-7,35E-01	-1,99E-01	5,92E-01	-9,30E-01	6,53E-01
b₂	3,25E-01	-9,31E-01	2,93E-01	1,00E+00	-7,69E-01	-9,87E-01	-1,66E-01	-4,55E-01	7,85E-01
a₃	1,61E-01	7,47E-01	-7,35E-01	-7,69E-01	1,00E+00	7,44E-01	-3,36E-01	8,39E-01	-9,71E-01
b₃	-3,73E-01	9,38E-01	-1,99E-01	-9,87E-01	7,44E-01	1,00E+00	2,07E-01	3,90E-01	-7,75E-01
n₁	-9,57E-01	-1,29E-02	5,92E-01	-1,66E-01	-3,36E-01	2,07E-01	1,00E+00	-4,90E-01	2,56E-01
n₂	3,27E-01	4,01E-01	-9,30E-01	-4,55E-01	8,39E-01	3,90E-01	-4,90E-01	1,00E+00	-8,33E-01
n₃	-4,13E-02	-7,49E-01	6,53E-01	7,85E-01	-9,71E-01	-7,75E-01	2,56E-01	-8,33E-01	1,00E+00

F.4. MODELO IV

Tabela F.25. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo0AC.

Covariância								
Parâmetros	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	n ₁	n ₂
a ₁	1,15E-03	7,95E-03	-3,88E-05	2,96E-03	2,30E-03	-5,56E-02	-6,39E-04	-1,32E-04
b ₁	7,95E-03	1,47E-01	-3,70E-04	-8,47E-02	-5,20E-03	1,29E+00	-4,52E-03	3,87E-04
a ₂	-3,88E-05	-3,70E-04	7,32E-04	6,23E-03	-2,87E-04	-2,97E-03	2,03E-05	-4,41E-04
b ₂	2,96E-03	-8,47E-02	6,23E-03	3,58E-01	3,84E-02	-4,35E+00	-1,07E-03	-5,82E-03
a ₃	2,30E-03	-5,20E-03	-2,87E-04	3,84E-02	4,79E-02	-6,95E-01	-5,27E-04	-3,15E-03
b ₃	-5,56E-02	1,29E+00	-2,97E-03	-4,35E+00	-6,95E-01	6,94E+01	2,04E-02	4,20E-02
n ₁	-6,39E-04	-4,52E-03	2,03E-05	-1,07E-03	-5,27E-04	2,04E-02	3,90E-04	2,04E-05
n ₂	-1,32E-04	3,87E-04	-4,41E-04	-5,82E-03	-3,15E-03	4,20E-02	2,04E-05	5,18E-04
Correlação								
a ₁	1,00E+00	6,13E-01	-4,24E-02	1,46E-01	3,10E-01	-1,97E-01	-9,56E-01	-1,72E-01
b ₁	6,13E-01	1,00E+00	-3,57E-02	-3,70E-01	-6,20E-02	4,03E-01	-5,98E-01	4,44E-02
a ₂	-4,24E-02	-3,57E-02	1,00E+00	3,85E-01	-4,84E-02	-1,32E-02	3,79E-02	-7,16E-01
b ₂	1,46E-01	-3,70E-01	3,85E-01	1,00E+00	2,93E-01	-8,71E-01	-9,06E-02	-4,27E-01
a ₃	3,10E-01	-6,20E-02	-4,84E-02	2,93E-01	1,00E+00	-3,81E-01	-1,22E-01	-6,32E-01
b ₃	-1,97E-01	4,03E-01	-1,32E-02	-8,71E-01	-3,81E-01	1,00E+00	1,24E-01	2,22E-01
n ₁	-9,56E-01	-5,98E-01	3,79E-02	-9,06E-02	-1,22E-01	1,24E-01	1,00E+00	4,53E-02
n ₂	-1,72E-01	4,44E-02	-7,16E-01	-4,27E-01	-6,32E-01	2,22E-01	4,53E-02	1,00E+00

Tabela F.26. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo_{0,5}AC.

Covariância								
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂
a₁	4,04E-04	4,03E-05	-9,30E-04	-6,82E-03	5,38E-04	-1,16E-02	-1,69E-04	-1,12E-04
b₁	4,03E-05	5,31E-02	-1,41E-03	-1,00E-01	-3,52E-03	2,00E-01	-5,18E-04	5,43E-03
a₂	-9,30E-04	-1,41E-03	7,01E-03	6,40E-02	-1,26E-03	1,98E-02	3,94E-04	-2,79E-03
b₂	-6,82E-03	-1,00E-01	6,40E-02	1,06E+00	-1,36E-02	-3,17E-01	2,20E-03	-1,82E-02
a₃	5,38E-04	-3,52E-03	-1,26E-03	-1,36E-02	1,68E-03	-2,61E-02	-8,94E-05	-1,38E-03
b₃	-1,16E-02	2,00E-01	1,98E-02	-3,17E-01	-2,61E-02	1,37E+00	3,20E-03	2,17E-02
n₁	-1,69E-04	-5,18E-04	3,94E-04	2,20E-03	-8,94E-05	3,20E-03	9,41E-05	-1,46E-04
n₂	-1,12E-04	5,43E-03	-2,79E-03	-1,82E-02	-1,38E-03	2,17E-02	-1,46E-04	3,85E-03
Correlação								
a₁	1,00E+00	8,69E-03	-5,53E-01	-3,29E-01	6,51E-01	-4,94E-01	-8,68E-01	-8,96E-02
b₁	8,69E-03	1,00E+00	-7,33E-02	-4,21E-01	-3,72E-01	7,43E-01	-2,32E-01	3,80E-01
a₂	-5,53E-01	-7,33E-02	1,00E+00	7,42E-01	-3,67E-01	2,01E-01	4,86E-01	-5,37E-01
b₂	-3,29E-01	-4,21E-01	7,42E-01	1,00E+00	-3,21E-01	-2,63E-01	2,20E-01	-2,84E-01
a₃	6,51E-01	-3,72E-01	-3,67E-01	-3,21E-01	1,00E+00	-5,42E-01	-2,25E-01	-5,43E-01
b₃	-4,94E-01	7,43E-01	2,01E-01	-2,63E-01	-5,42E-01	1,00E+00	2,82E-01	2,99E-01
n₁	-8,68E-01	-2,32E-01	4,86E-01	2,20E-01	-2,25E-01	2,82E-01	1,00E+00	-2,43E-01
n₂	-8,96E-02	3,80E-01	-5,37E-01	-2,84E-01	-5,43E-01	2,99E-01	-2,43E-01	1,00E+00

Tabela F.27. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1AC.

Covariância								
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂
a₁	4,55E-03	1,85E-02	1,26E-04	2,64E-02	1,46E-02	-4,57E-01	-2,45E-03	-7,91E-04
b₁	1,85E-02	6,82E-01	5,31E-03	-5,37E-01	-9,50E-02	1,11E+01	-1,28E-02	1,03E-03
a₂	1,26E-04	5,31E-03	2,33E-03	1,06E-02	-3,85E-03	1,38E-01	-1,53E-04	-1,27E-03
b₂	2,64E-02	-5,37E-01	1,06E-02	1,50E+00	2,68E-01	-2,39E+01	-1,01E-02	-1,88E-02
a₃	1,46E-02	-9,50E-02	-3,85E-03	2,68E-01	2,60E-01	-4,85E+00	-3,57E-03	-1,05E-02
b₃	-4,57E-01	1,11E+01	1,38E-01	-2,39E+01	-4,85E+00	4,62E+02	1,68E-01	1,42E-01
n₁	-2,45E-03	-1,28E-02	-1,53E-04	-1,01E-02	-3,57E-03	1,68E-01	1,47E-03	2,69E-04
n₂	-7,91E-04	1,03E-03	-1,27E-03	-1,88E-02	-1,05E-02	1,42E-01	2,69E-04	1,38E-03
Correlação								
a₁	1,00E+00	3,32E-01	3,87E-02	3,20E-01	4,23E-01	-3,15E-01	-9,47E-01	-3,16E-01
b₁	3,32E-01	1,00E+00	1,33E-01	-5,32E-01	-2,26E-01	6,27E-01	-4,03E-01	3,37E-02
a₂	3,87E-02	1,33E-01	1,00E+00	1,80E-01	-1,57E-01	1,33E-01	-8,29E-02	-7,08E-01
b₂	3,20E-01	-5,32E-01	1,80E-01	1,00E+00	4,30E-01	-9,07E-01	-2,16E-01	-4,13E-01
a₃	4,23E-01	-2,26E-01	-1,57E-01	4,30E-01	1,00E+00	-4,42E-01	-1,83E-01	-5,57E-01
b₃	-3,15E-01	6,27E-01	1,33E-01	-9,07E-01	-4,42E-01	1,00E+00	2,05E-01	1,78E-01
n₁	-9,47E-01	-4,03E-01	-8,29E-02	-2,16E-01	-1,83E-01	2,05E-01	1,00E+00	1,90E-01
n₂	-3,16E-01	3,37E-02	-7,08E-01	-4,13E-01	-5,57E-01	1,78E-01	1,90E-01	1,00E+00

Tabela F.28. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo2AC.

Covariância								
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂
a₁	1,16E-02	3,45E-02	-7,25E-04	8,83E-02	2,41E-02	-9,59E-02	-5,92E-03	-2,40E-03
b₁	3,45E-02	1,42E+00	1,85E-02	-1,18E+00	-1,71E-01	3,82E+00	-2,90E-02	1,18E-02
a₂	-7,25E-04	1,85E-02	9,30E-03	2,41E-02	-8,71E-03	9,65E-02	4,58E-05	-4,79E-03
b₂	8,83E-02	-1,18E+00	2,41E-02	4,11E+00	5,59E-01	-8,09E+00	-2,58E-02	-8,60E-02
a₃	2,41E-02	-1,71E-01	-8,71E-03	5,59E-01	2,10E-01	1,80E-01	-5,41E-03	-1,88E-02
b₃	-9,59E-02	3,82E+00	9,65E-02	-8,09E+00	1,80E-01	4,55E+01	4,99E-02	-4,26E-02
n₁	-5,92E-03	-2,90E-02	4,58E-05	-2,58E-02	-5,41E-03	4,99E-02	3,47E-03	6,23E-04
n₂	-2,40E-03	1,18E-02	-4,79E-03	-8,60E-02	-1,88E-02	-4,26E-02	6,23E-04	5,40E-03
Correlação								
a₁	1,00E+00	2,69E-01	-6,98E-02	4,05E-01	4,89E-01	-1,32E-01	-9,33E-01	-3,03E-01
b₁	2,69E-01	1,00E+00	1,61E-01	-4,89E-01	-3,14E-01	4,76E-01	-4,13E-01	1,35E-01
a₂	-6,98E-02	1,61E-01	1,00E+00	1,23E-01	-1,97E-01	1,48E-01	8,07E-03	-6,76E-01
b₂	4,05E-01	-4,89E-01	1,23E-01	1,00E+00	6,02E-01	-5,92E-01	-2,16E-01	-5,78E-01
a₃	4,89E-01	-3,14E-01	-1,97E-01	6,02E-01	1,00E+00	5,84E-02	-2,00E-01	-5,58E-01
b₃	-1,32E-01	4,76E-01	1,48E-01	-5,92E-01	5,84E-02	1,00E+00	1,26E-01	-8,60E-02
n₁	-9,33E-01	-4,13E-01	8,07E-03	-2,16E-01	-2,00E-01	1,26E-01	1,00E+00	1,44E-01
n₂	-3,03E-01	1,35E-01	-6,76E-01	-5,78E-01	-5,58E-01	-8,60E-02	1,44E-01	1,00E+00

Tabela F.29. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo3AC.

Covariância								
Parâmetros	a1	b1	a2	b2	a3	b3	n1	n2
a1	1,38E-03	5,67E-03	-3,85E-04	8,75E-04	1,58E-03	-3,38E-02	-7,03E-04	-3,87E-04
b1	5,67E-03	1,85E-01	-2,71E-03	-2,48E-01	-3,55E-03	8,21E-01	-3,60E-03	1,89E-03
a2	-3,85E-04	-2,71E-03	5,55E-03	5,45E-02	-1,39E-03	-4,17E-03	1,25E-04	-2,88E-03
b2	8,75E-04	-2,48E-01	5,45E-02	1,46E+00	-1,32E-02	-2,50E+00	-1,82E-03	-2,18E-02
a3	1,58E-03	-3,55E-03	-1,39E-03	-1,32E-02	8,63E-03	-9,50E-02	-2,34E-04	-2,72E-03
b3	-3,38E-02	8,21E-01	-4,17E-03	-2,50E+00	-9,50E-02	9,83E+00	1,28E-02	2,90E-02
n1	-7,03E-04	-3,60E-03	1,25E-04	-1,82E-03	-2,34E-04	1,28E-02	4,26E-04	-8,75E-06
n2	-3,87E-04	1,89E-03	-2,88E-03	-2,18E-02	-2,72E-03	2,90E-02	-8,75E-06	3,14E-03
Correlação								
a1	1,00E+00	3,56E-01	-1,39E-01	1,95E-02	4,59E-01	-2,91E-01	-9,18E-01	-1,86E-01
b1	3,56E-01	1,00E+00	-8,47E-02	-4,78E-01	-8,89E-02	6,10E-01	-4,06E-01	7,85E-02
a2	-1,39E-01	-8,47E-02	1,00E+00	6,06E-01	-2,01E-01	-1,79E-02	8,10E-02	-6,91E-01
b2	1,95E-02	-4,78E-01	6,06E-01	1,00E+00	-1,17E-01	-6,61E-01	-7,28E-02	-3,23E-01
a3	4,59E-01	-8,89E-02	-2,01E-01	-1,17E-01	1,00E+00	-3,26E-01	-1,22E-01	-5,23E-01
b3	-2,91E-01	6,10E-01	-1,79E-02	-6,61E-01	-3,26E-01	1,00E+00	1,97E-01	1,65E-01
n1	-9,18E-01	-4,06E-01	8,10E-02	-7,28E-02	-1,22E-01	1,97E-01	1,00E+00	-7,56E-03
n2	-1,86E-01	7,85E-02	-6,91E-01	-3,23E-01	-5,23E-01	1,65E-01	-7,56E-03	1,00E+00

Tabela F.30. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo0,5P2AC.

Covariância								
Parâmetros	a1	b1	a2	b2	a3	b3	n1	n2
a1	2,06E-04	-8,39E-04	4,70E-04	3,05E-05	2,17E-04	-7,23E-03	-8,36E-05	-1,22E-03
b1	-8,39E-04	4,19E-02	-9,60E-03	-7,54E-02	-2,33E-03	1,48E-01	6,16E-05	1,78E-02
a2	4,70E-04	-9,60E-03	1,74E-02	8,93E-02	1,37E-03	-3,85E-02	-9,55E-06	-1,94E-02
b2	3,05E-05	-7,54E-02	8,93E-02	1,11E+00	-1,38E-04	-2,84E-01	6,28E-06	-6,08E-02
a3	2,17E-04	-2,33E-03	1,37E-03	-1,38E-04	4,74E-04	-1,11E-02	-4,16E-05	-2,84E-03
b3	-7,23E-03	1,48E-01	-3,85E-02	-2,84E-01	-1,11E-02	6,89E-01	2,21E-03	7,89E-02
n1	-8,36E-05	6,16E-05	-9,55E-06	6,28E-06	-4,16E-05	2,21E-03	4,46E-05	1,84E-04
n2	-1,22E-03	1,78E-02	-1,94E-02	-6,08E-02	-2,84E-03	7,89E-02	1,84E-04	2,75E-02
Correlação								
a1	1,00E+00	-2,86E-01	2,48E-01	2,02E-03	6,94E-01	-6,07E-01	-8,73E-01	-5,15E-01
b1	-2,86E-01	1,00E+00	-3,55E-01	-3,50E-01	-5,22E-01	8,72E-01	4,51E-02	5,23E-01
a2	2,48E-01	-3,55E-01	1,00E+00	6,43E-01	4,77E-01	-3,52E-01	-1,08E-02	-8,86E-01
b2	2,02E-03	-3,50E-01	6,43E-01	1,00E+00	-6,01E-03	-3,26E-01	8,93E-04	-3,49E-01
a3	6,94E-01	-5,22E-01	4,77E-01	-6,01E-03	1,00E+00	-6,14E-01	-2,86E-01	-7,85E-01
b3	-6,07E-01	8,72E-01	-3,52E-01	-3,26E-01	-6,14E-01	1,00E+00	3,98E-01	5,74E-01
n1	-8,73E-01	4,51E-02	-1,08E-02	8,93E-04	-2,86E-01	3,98E-01	1,00E+00	1,66E-01
n2	-5,15E-01	5,23E-01	-8,86E-01	-3,49E-01	-7,85E-01	5,74E-01	1,66E-01	1,00E+00

Tabela F.31. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1P2AC.

Covariância								
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂
a₁	6,04E-03	2,80E-02	-4,50E-03	-2,44E-02	1,32E-02	-2,39E-01	-2,83E-03	5,85E-04
b₁	2,80E-02	8,28E-01	-3,20E-02	-1,06E+00	-6,65E-03	5,58E+00	-1,53E-02	1,62E-02
a₂	-4,50E-03	-3,20E-02	1,05E-02	9,62E-02	-7,42E-03	2,68E-02	2,28E-03	-5,27E-03
b₂	-2,44E-02	-1,06E+00	9,62E-02	2,50E+00	-4,75E-02	-1,03E+01	9,74E-03	-4,01E-02
a₃	1,32E-02	-6,65E-03	-7,42E-03	-4,75E-02	1,04E-01	-1,25E+00	-1,79E-03	-1,30E-02
b₃	-2,39E-01	5,58E+00	2,68E-02	-1,03E+01	-1,25E+00	1,04E+02	8,14E-02	1,37E-01
n₁	-2,83E-03	-1,53E-02	2,28E-03	9,74E-03	-1,79E-03	8,14E-02	1,66E-03	-1,22E-03
n₂	5,85E-04	1,62E-02	-5,27E-03	-4,01E-02	-1,30E-02	1,37E-01	-1,22E-03	5,84E-03
Correlação								
a₁	1,00E+00	3,96E-01	-5,65E-01	-1,99E-01	5,26E-01	-3,02E-01	-8,94E-01	9,84E-02
b₁	3,96E-01	1,00E+00	-3,43E-01	-7,37E-01	-2,27E-02	6,02E-01	-4,13E-01	2,34E-01
a₂	-5,65E-01	-3,43E-01	1,00E+00	5,94E-01	-2,25E-01	2,57E-02	5,47E-01	-6,73E-01
b₂	-1,99E-01	-7,37E-01	5,94E-01	1,00E+00	-9,32E-02	-6,38E-01	1,51E-01	-3,32E-01
a₃	5,26E-01	-2,27E-02	-2,25E-01	-9,32E-02	1,00E+00	-3,80E-01	-1,36E-01	-5,28E-01
b₃	-3,02E-01	6,02E-01	2,57E-02	-6,38E-01	-3,80E-01	1,00E+00	1,96E-01	1,75E-01
n₁	-8,94E-01	-4,13E-01	5,47E-01	1,51E-01	-1,36E-01	1,96E-01	1,00E+00	-3,90E-01
n₂	9,84E-02	2,34E-01	-6,73E-01	-3,32E-01	-5,28E-01	1,75E-01	-3,90E-01	1,00E+00

Tabela F.32. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo2P2AC.

Covariância								
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	a₃	b₃	n₁	n₂
a₁	2,09E-03	1,09E-02	3,06E-05	6,41E-03	1,20E-02	-3,11E-01	-1,09E-03	-2,73E-04
b₁	1,09E-02	3,10E-01	5,84E-04	-1,57E-01	-2,29E-02	8,04E+00	-6,36E-03	-2,12E-04
a₂	3,06E-05	5,84E-04	6,18E-04	4,72E-03	-1,68E-03	1,84E-02	-4,01E-05	-3,50E-04
b₂	6,41E-03	-1,57E-01	4,72E-03	3,23E-01	9,59E-02	-1,22E+01	-2,69E-03	-4,37E-03
a₃	1,20E-02	-2,29E-02	-1,68E-03	9,59E-02	3,46E-01	-5,43E+00	-2,67E-03	-6,46E-03
b₃	-3,11E-01	8,04E+00	1,84E-02	-1,22E+01	-5,43E+00	6,01E+02	1,20E-01	8,40E-02
n₁	-1,09E-03	-6,36E-03	-4,01E-05	-2,69E-03	-2,67E-03	1,20E-01	6,50E-04	7,95E-05
n₂	-2,73E-04	-2,12E-04	-3,50E-04	-4,37E-03	-6,46E-03	8,40E-02	7,95E-05	3,75E-04
Correlação								
a₁	1,00E+00	4,29E-01	2,69E-02	2,47E-01	4,47E-01	-2,78E-01	-9,37E-01	-3,09E-01
b₁	4,29E-01	1,00E+00	4,22E-02	-4,95E-01	-6,98E-02	5,88E-01	-4,48E-01	-1,96E-02
a₂	2,69E-02	4,22E-02	1,00E+00	3,34E-01	-1,15E-01	3,01E-02	-6,32E-02	-7,25E-01
b₂	2,47E-01	-4,95E-01	3,34E-01	1,00E+00	2,87E-01	-8,77E-01	-1,86E-01	-3,97E-01
a₃	4,47E-01	-6,98E-02	-1,15E-01	2,87E-01	1,00E+00	-3,77E-01	-1,78E-01	-5,67E-01
b₃	-2,78E-01	5,88E-01	3,01E-02	-8,77E-01	-3,77E-01	1,00E+00	1,92E-01	1,77E-01
n₁	-9,37E-01	-4,48E-01	-6,32E-02	-1,86E-01	-1,78E-01	1,92E-01	1,00E+00	1,61E-01
n₂	-3,09E-01	-1,96E-02	-7,25E-01	-3,97E-01	-5,67E-01	1,77E-01	1,61E-01	1,00E+00

F.5. MODELO V

Tabela F.33. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo0AC.

Covariância						
Parâmetros	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	n ₁	n ₂
a ₁	1,02E-03	8,67E-03	5,29E-05	3,71E-04	-6,07E-04	-3,24E-05
b ₁	8,67E-03	1,22E-01	3,97E-04	5,58E-03	-4,84E-03	-2,41E-04
a ₂	5,29E-05	3,97E-04	6,19E-04	5,03E-03	-3,17E-05	-3,88E-04
b ₂	3,71E-04	5,58E-03	5,03E-03	7,20E-02	-2,19E-04	-2,96E-03
n ₁	-6,07E-04	-4,84E-03	-3,17E-05	-2,19E-04	3,79E-04	2,01E-05
n ₂	-3,24E-05	-2,41E-04	-3,88E-04	-2,96E-03	2,01E-05	2,60E-04
Correlação						
a ₁	1,00E+00	7,76E-01	6,65E-02	4,32E-02	-9,73E-01	-6,27E-02
b ₁	7,76E-01	1,00E+00	4,57E-02	5,95E-02	-7,12E-01	-4,29E-02
a ₂	6,65E-02	4,57E-02	1,00E+00	7,53E-01	-6,54E-02	-9,68E-01
b ₂	4,32E-02	5,95E-02	7,53E-01	1,00E+00	-4,19E-02	-6,84E-01
n ₁	-9,73E-01	-7,12E-01	-6,54E-02	-4,19E-02	1,00E+00	6,40E-02
n ₂	-6,27E-02	-4,29E-02	-9,68E-01	-6,84E-01	6,40E-02	1,00E+00

Tabela F.34. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo0,5AC.

Covariância						
Parâmetros	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	n ₁	n ₂
a ₁	2,26E-04	1,79E-03	-1,14E-04	-8,64E-04	-1,36E-04	7,06E-05
b ₁	1,79E-03	2,65E-02	-8,99E-04	-1,31E-02	-1,04E-03	5,51E-04
a ₂	-1,14E-04	-8,99E-04	9,67E-04	8,44E-03	7,00E-05	-6,00E-04
b ₂	-8,64E-04	-1,31E-02	8,44E-03	1,17E-01	5,19E-04	-4,82E-03
n ₁	-1,36E-04	-1,04E-03	7,00E-05	5,19E-04	8,60E-05	-4,58E-05
n ₂	7,06E-05	5,51E-04	-6,00E-04	-4,82E-03	-4,58E-05	4,01E-04
Correlação						
a ₁	1,00E+00	7,33E-01	-2,43E-01	-1,68E-01	-9,75E-01	2,35E-01
b ₁	7,33E-01	1,00E+00	-1,78E-01	-2,35E-01	-6,88E-01	1,69E-01
a ₂	-2,43E-01	-1,78E-01	1,00E+00	7,92E-01	2,43E-01	-9,64E-01
b ₂	-1,68E-01	-2,35E-01	7,92E-01	1,00E+00	1,63E-01	-7,02E-01
n ₁	-9,75E-01	-6,88E-01	2,43E-01	1,63E-01	1,00E+00	-2,47E-01
n ₂	2,35E-01	1,69E-01	-9,64E-01	-7,02E-01	-2,47E-01	1,00E+00

Tabela F.35. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1AC.

Covariância						
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₁	n₂
a₁	3,63E-03	2,86E-02	5,69E-04	3,54E-03	-2,19E-03	-3,50E-04
b₁	2,86E-02	4,15E-01	3,72E-03	5,56E-02	-1,66E-02	-2,33E-03
a₂	5,69E-04	3,72E-03	2,05E-03	1,61E-02	-3,46E-04	-1,28E-03
b₂	3,54E-03	5,56E-02	1,61E-02	2,36E-01	-2,18E-03	-9,54E-03
n₁	-2,19E-03	-1,66E-02	-3,46E-04	-2,18E-03	1,38E-03	2,22E-04
n₂	-3,50E-04	-2,33E-03	-1,28E-03	-9,54E-03	2,22E-04	8,47E-04
Correlação						
a₁	1,00E+00	7,37E-01	2,08E-01	1,21E-01	-9,76E-01	-2,00E-01
b₁	7,37E-01	1,00E+00	1,28E-01	1,78E-01	-6,95E-01	-1,24E-01
a₂	2,08E-01	1,28E-01	1,00E+00	7,31E-01	-2,06E-01	-9,70E-01
b₂	1,21E-01	1,78E-01	7,31E-01	1,00E+00	-1,21E-01	-6,75E-01
n₁	-9,76E-01	-6,95E-01	-2,06E-01	-1,21E-01	1,00E+00	2,05E-01
n₂	-2,00E-01	-1,24E-01	-9,70E-01	-6,75E-01	2,05E-01	1,00E+00

Tabela F.36. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo2AC.

Covariância						
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₁	n₂
a₁	8,32E-03	6,31E-02	1,72E-03	1,02E-02	-5,04E-03	-1,06E-03
b₁	6,31E-02	9,13E-01	1,06E-02	1,54E-01	-3,74E-02	-6,69E-03
a₂	1,72E-03	1,06E-02	6,89E-03	5,35E-02	-1,05E-03	-4,29E-03
b₂	1,02E-02	1,54E-01	5,35E-02	7,87E-01	-6,32E-03	-3,20E-02
n₁	-5,04E-03	-3,74E-02	-1,05E-03	-6,32E-03	3,19E-03	6,68E-04
n₂	-1,06E-03	-6,69E-03	-4,29E-03	-3,20E-02	6,68E-04	2,83E-03
Correlação						
a₁	1,00E+00	7,24E-01	2,27E-01	1,25E-01	-9,78E-01	-2,18E-01
b₁	7,24E-01	1,00E+00	1,34E-01	1,82E-01	-6,93E-01	-1,32E-01
a₂	2,27E-01	1,34E-01	1,00E+00	7,27E-01	-2,24E-01	-9,72E-01
b₂	1,25E-01	1,82E-01	7,27E-01	1,00E+00	-1,26E-01	-6,77E-01
n₁	-9,78E-01	-6,93E-01	-2,24E-01	-1,26E-01	1,00E+00	2,22E-01
n₂	-2,18E-01	-1,32E-01	-9,72E-01	-6,77E-01	2,22E-01	1,00E+00

Tabela F.37. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo3AC.

Covariância						
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₁	n₂
a₁	1,06E-03	8,21E-03	2,10E-04	1,37E-03	-6,42E-04	-1,28E-04
b₁	8,21E-03	1,22E-01	1,36E-03	1,86E-02	-4,81E-03	-8,33E-04
a₂	2,10E-04	1,36E-03	2,43E-03	1,99E-02	-1,27E-04	-1,51E-03
b₂	1,37E-03	1,86E-02	1,99E-02	2,86E-01	-8,26E-04	-1,16E-02
n₁	-6,42E-04	-4,81E-03	-1,27E-04	-8,26E-04	4,06E-04	7,99E-05
n₂	-1,28E-04	-8,33E-04	-1,51E-03	-1,16E-02	7,99E-05	1,00E-03
Correlação						
a₁	1,00E+00	7,22E-01	1,31E-01	7,86E-02	-9,77E-01	-1,24E-01
b₁	7,22E-01	1,00E+00	7,91E-02	9,95E-02	-6,85E-01	-7,54E-02
a₂	1,31E-01	7,91E-02	1,00E+00	7,54E-01	-1,28E-01	-9,69E-01
b₂	7,86E-02	9,95E-02	7,54E-01	1,00E+00	-7,66E-02	-6,87E-01
n₁	-9,77E-01	-6,85E-01	-1,28E-01	-7,66E-02	1,00E+00	1,25E-01
n₂	-1,24E-01	-7,54E-02	-9,69E-01	-6,87E-01	1,25E-01	1,00E+00

Tabela F.38. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo0,5P2AC.

Covariância						
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₁	n₂
a₁	9,79E-05	7,80E-04	7,00E-06	5,89E-05	-5,90E-05	-3,54E-06
b₁	7,80E-04	1,15E-02	2,26E-05	-4,64E-05	-4,53E-04	-6,57E-06
a₂	7,00E-06	2,26E-05	8,82E-04	7,88E-03	-3,62E-06	-5,64E-04
b₂	5,89E-05	-4,64E-05	7,88E-03	1,10E-01	-3,01E-05	-4,50E-03
n₁	-5,90E-05	-4,53E-04	-3,62E-06	-3,01E-05	3,73E-05	1,71E-06
n₂	-3,54E-06	-6,57E-06	-5,64E-04	-4,50E-03	1,71E-06	3,94E-04
Correlação						
a₁	1,00E+00	7,34E-01	2,38E-02	1,79E-02	-9,76E-01	-1,80E-02
b₁	7,34E-01	1,00E+00	7,07E-03	-1,30E-03	-6,91E-01	-3,08E-03
a₂	2,38E-02	7,07E-03	1,00E+00	7,99E-01	-2,00E-02	-9,57E-01
b₂	1,79E-02	-1,30E-03	7,99E-01	1,00E+00	-1,48E-02	-6,83E-01
n₁	-9,76E-01	-6,91E-01	-2,00E-02	-1,48E-02	1,00E+00	1,41E-02
n₂	-1,80E-02	-3,08E-03	-9,57E-01	-6,83E-01	1,41E-02	1,00E+00

Tabela F.39. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1P2AC.

Covariância						
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₁	n₂
a₁	4,29E-03	3,44E-02	-2,31E-03	-1,72E-02	-2,54E-03	1,42E-03
b₁	3,44E-02	4,99E-01	-1,80E-02	-2,58E-01	-1,94E-02	1,07E-02
a₂	-2,31E-03	-1,80E-02	5,98E-03	5,03E-02	1,40E-03	-3,73E-03
b₂	-1,72E-02	-2,58E-01	5,03E-02	7,13E-01	1,01E-02	-2,91E-02
n₁	-2,54E-03	-1,94E-02	1,40E-03	1,01E-02	1,58E-03	-9,03E-04
n₂	1,42E-03	1,07E-02	-3,73E-03	-2,91E-02	-9,03E-04	2,49E-03
Correlação						
a₁	1,00E+00	7,44E-01	-4,57E-01	-3,12E-01	-9,75E-01	4,34E-01
b₁	7,44E-01	1,00E+00	-3,29E-01	-4,34E-01	-6,90E-01	3,04E-01
a₂	-4,57E-01	-3,29E-01	1,00E+00	7,71E-01	4,57E-01	-9,66E-01
b₂	-3,12E-01	-4,34E-01	7,71E-01	1,00E+00	3,00E-01	-6,92E-01
n₁	-9,75E-01	-6,90E-01	4,57E-01	3,00E-01	1,00E+00	-4,56E-01
n₂	4,34E-01	3,04E-01	-9,66E-01	-6,92E-01	-4,56E-01	1,00E+00

Tabela F.40. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo2P2AC.

Covariância						
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₁	n₂
a₁	1,64E-03	1,36E-02	1,27E-04	8,62E-04	-9,78E-04	-7,79E-05
b₁	1,36E-02	1,96E-01	9,13E-04	1,34E-02	-7,71E-03	-5,60E-04
a₂	1,27E-04	9,13E-04	5,83E-04	4,76E-03	-7,68E-05	-3,64E-04
b₂	8,62E-04	1,34E-02	4,76E-03	7,01E-02	-5,18E-04	-2,80E-03
n₁	-9,78E-04	-7,71E-03	-7,68E-05	-5,18E-04	6,16E-04	4,89E-05
n₂	-7,79E-05	-5,60E-04	-3,64E-04	-2,80E-03	4,89E-05	2,42E-04
Correlação						
a₁	1,00E+00	7,58E-01	1,30E-01	8,04E-02	-9,74E-01	-1,24E-01
b₁	7,58E-01	1,00E+00	8,55E-02	1,14E-01	-7,03E-01	-8,14E-02
a₂	1,30E-01	8,55E-02	1,00E+00	7,45E-01	-1,28E-01	-9,68E-01
b₂	8,04E-02	1,14E-01	7,45E-01	1,00E+00	-7,88E-02	-6,79E-01
n₁	-9,74E-01	-7,03E-01	-1,28E-01	-7,88E-02	1,00E+00	1,27E-01
n₂	-1,24E-01	-8,14E-02	-9,68E-01	-6,79E-01	1,27E-01	1,00E+00

F.6. MODELO VI

Tabela F.41. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo0AC.

Covariância					
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₂
a₁	5,43E-05	8,98E-04	3,85E-06	3,12E-05	-1,28E-06
b₁	8,98E-04	5,89E-02	-1,66E-05	2,71E-03	1,99E-05
a₂	3,85E-06	-1,66E-05	6,21E-04	5,01E-03	-3,88E-04
b₂	3,12E-05	2,71E-03	5,01E-03	7,16E-02	-2,94E-03
n₂	-1,28E-06	1,99E-05	-3,88E-04	-2,94E-03	2,59E-04
Correlação					
a₁	1,00E+00	5,02E-01	2,10E-02	1,58E-02	-1,08E-02
b₁	5,02E-01	1,00E+00	-2,74E-03	4,18E-02	5,10E-03
a₂	2,10E-02	-2,74E-03	1,00E+00	7,52E-01	-9,68E-01
b₂	1,58E-02	4,18E-02	7,52E-01	1,00E+00	-6,82E-01
n₂	-1,08E-02	5,10E-03	-9,68E-01	-6,82E-01	1,00E+00

Tabela F.42. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo0,5AC.

Covariância					
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₂
a₁	1,10E-05	1,47E-04	-3,30E-06	-4,56E-05	-1,44E-06
b₁	1,47E-04	1,38E-02	-5,12E-05	-6,78E-03	-3,20E-06
a₂	-3,30E-06	-5,12E-05	9,29E-04	8,17E-03	-5,69E-04
b₂	-4,56E-05	-6,78E-03	8,17E-03	1,16E-01	-4,59E-03
n₂	-1,44E-06	-3,20E-06	-5,69E-04	-4,59E-03	3,76E-04
Correlação					
a₁	1,00E+00	3,78E-01	-3,27E-02	-4,05E-02	-2,24E-02
b₁	3,78E-01	1,00E+00	-1,43E-02	-1,70E-01	-1,40E-03
a₂	-3,27E-02	-1,43E-02	1,00E+00	7,88E-01	-9,62E-01
b₂	-4,05E-02	-1,70E-01	7,88E-01	1,00E+00	-6,95E-01
n₂	-2,24E-02	-1,40E-03	-9,62E-01	-6,95E-01	1,00E+00

Tabela F.43. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1AC.

Covariância					
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₂
a₁	1,70E-04	2,10E-03	2,97E-05	1,30E-04	-5,50E-06
b₁	2,10E-03	2,07E-01	-5,61E-04	2,79E-02	4,01E-04
a₂	2,97E-05	-5,61E-04	1,96E-03	1,53E-02	-1,22E-03
b₂	1,30E-04	2,79E-02	1,53E-02	2,29E-01	-9,08E-03
n₂	-5,50E-06	4,01E-04	-1,22E-03	-9,08E-03	8,10E-04
Correlação					
a₁	1,00E+00	3,55E-01	5,14E-02	2,09E-02	-1,48E-02
b₁	3,55E-01	1,00E+00	-2,78E-02	1,28E-01	3,10E-02
a₂	5,14E-02	-2,78E-02	1,00E+00	7,23E-01	-9,69E-01
b₂	2,09E-02	1,28E-01	7,23E-01	1,00E+00	-6,67E-01
n₂	-1,48E-02	3,10E-02	-9,69E-01	-6,67E-01	1,00E+00

Tabela F.44. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo2AC.

Covariância					
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₂
a₁	3,62E-04	3,66E-03	9,73E-05	3,06E-04	-2,34E-05
b₁	3,66E-03	4,56E-01	-2,13E-03	7,51E-02	1,40E-03
a₂	9,73E-05	-2,13E-03	6,52E-03	5,05E-02	-4,06E-03
b₂	3,06E-04	7,51E-02	5,05E-02	7,59E-01	-3,01E-02
n₂	-2,34E-05	1,40E-03	-4,06E-03	-3,01E-02	2,68E-03
Correlação					
a₁	1,00E+00	2,85E-01	6,33E-02	1,85E-02	-2,38E-02
b₁	2,85E-01	1,00E+00	-3,90E-02	1,28E-01	4,00E-02
a₂	6,33E-02	-3,90E-02	1,00E+00	7,18E-01	-9,70E-01
b₂	1,85E-02	1,28E-01	7,18E-01	1,00E+00	-6,67E-01
n₂	-2,38E-02	4,00E-02	-9,70E-01	-6,67E-01	1,00E+00

Tabela F.45. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo3AC.

Covariância					
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₂
a₁	4,89E-05	5,77E-04	1,39E-05	8,70E-05	4,89E-05
b₁	5,77E-04	6,29E-02	-1,89E-04	8,32E-03	5,77E-04
a₂	1,39E-05	-1,89E-04	2,38E-03	1,94E-02	1,39E-05
b₂	8,70E-05	8,32E-03	1,94E-02	2,80E-01	8,70E-05
n₂	-4,24E-06	1,40E-04	-1,48E-03	-1,13E-02	-4,24E-06
Correlação					
a₁	1,00E+00	3,29E-01	4,08E-02	2,35E-02	1,00E+00
b₁	3,29E-01	1,00E+00	-1,55E-02	6,26E-02	3,29E-01
a₂	4,08E-02	-1,55E-02	1,00E+00	7,51E-01	4,08E-02
b₂	2,35E-02	6,26E-02	7,51E-01	1,00E+00	2,35E-02
n₂	-1,94E-02	1,78E-02	-9,68E-01	-6,83E-01	-1,94E-02

Tabela F.46. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo0,5P2AC.

Covariância					
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₂
a₁	4,66E-06	6,04E-05	2,21E-06	1,89E-05	-1,44E-06
b₁	6,04E-05	5,90E-03	-2,93E-05	-4,48E-04	1,92E-05
a₂	2,21E-06	-2,93E-05	8,73E-04	7,78E-03	-5,58E-04
b₂	1,89E-05	-4,48E-04	7,78E-03	1,09E-01	-4,44E-03
n₂	-1,44E-06	1,92E-05	-5,58E-04	-4,44E-03	3,90E-04
Correlação					
a₁	1,00E+00	3,65E-01	3,47E-02	2,66E-02	-3,38E-02
b₁	3,65E-01	1,00E+00	-1,29E-02	-1,77E-02	1,27E-02
a₂	3,47E-02	-1,29E-02	1,00E+00	7,98E-01	-9,57E-01
b₂	2,66E-02	-1,77E-02	7,98E-01	1,00E+00	-6,83E-01
n₂	-3,38E-02	1,27E-02	-9,57E-01	-6,83E-01	1,00E+00

Tabela F.47. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1P2AC.

Covariância					
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₂
a₁	2,09E-04	3,16E-03	-9,10E-05	-1,30E-03	-1,34E-05
b₁	3,16E-03	2,57E-01	-5,98E-04	-1,34E-01	-4,85E-04
a₂	-9,10E-05	-5,98E-04	5,01E-03	4,35E-02	-3,02E-03
b₂	-1,30E-03	-1,34E-01	4,35E-02	6,69E-01	-2,40E-02
n₂	-1,34E-05	-4,85E-04	-3,02E-03	-2,40E-02	1,98E-03
Correlação					
a₁	1,00E+00	4,32E-01	-8,91E-02	-1,10E-01	-2,08E-02
b₁	4,32E-01	1,00E+00	-1,67E-02	-3,24E-01	-2,15E-02
a₂	-8,91E-02	-1,67E-02	1,00E+00	7,51E-01	-9,59E-01
b₂	-1,10E-01	-3,24E-01	7,51E-01	1,00E+00	-6,59E-01
n₂	-2,08E-02	-2,15E-02	-9,59E-01	-6,59E-01	1,00E+00

Tabela F.48. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo2P2AC.

Covariância					
Parâmetros	a₁	b₁	a₂	b₂	n₂
a₁	8,33E-05	1,27E-03	7,21E-06	5,14E-05	-1,60E-06
b₁	1,27E-03	9,70E-02	-6,53E-05	6,70E-03	6,13E-05
a₂	7,21E-06	-6,53E-05	5,74E-04	4,68E-03	-3,58E-04
b₂	5,14E-05	6,70E-03	4,68E-03	6,92E-02	-2,74E-03
n₂	-1,60E-06	6,13E-05	-3,58E-04	-2,74E-03	2,38E-04
Correlação					
a₁	1,00E+00	4,47E-01	3,29E-02	2,14E-02	-1,14E-02
b₁	4,47E-01	1,00E+00	-8,75E-03	8,18E-02	1,28E-02
a₂	3,29E-02	-8,75E-03	1,00E+00	7,42E-01	-9,68E-01
b₂	2,14E-02	8,18E-02	7,42E-01	1,00E+00	-6,76E-01
n₂	-1,14E-02	1,28E-02	-9,68E-01	-6,76E-01	1,00E+00

G. FAIXAS DE ADEQUAÇÃO DAS FUNÇÕES OBJETIVO

Tabela G.1. Limites das funções objetivo para os modelos cinéticos avaliados.

Modelo	Número de experimentos (N _E)	Número de variáveis independentes (N _Y)	Número de parâmetros (N _P)	Graus de liberdade (v=N _Y .N _E -N _P)	F _{obj,inf} (p<0,025)	F _{obj,sup} (p>0,975)
I	14	1	3	11	3,8	21,9
II	14	1	2	12	4,4	23,3
III	14	3	9	33	19,0	50,7
IV	14	3	8	34	19,8	52,0
V	14	3	6	36	21,3	54,4
VI	14	3	5	37	22,3	55,7

H. MODELOS CINÉTICOS ADICIONAIS TESTADOS

Tabela H.1. Modelos cinéticos adicionais testados.

Descrição	Modelos
Lei de potências global com expoentes variáveis para o DBT e hidrogênio	$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} C_{\text{DBT}}^{n1} C_{\text{H}_2}^{n2}$ (a)
Lei de potências global com expoente variável para o DBT e ordem 1 para o hidrogênio	$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} C_{\text{DBT}}^{n1} C_{\text{H}_2}$ (a)
Lei de potências global com expoente variável para o DBT e ordem 0 para o hidrogênio	$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} C_{\text{DBT}}^{n1}$ (a)
Langmuir-Hinshelwood global com um tipo de sítio, com adsorção de DBT e hidrogênio, com hidrogênio adsorvendo de forma dissociativa	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}})^3}$ (b)
Langmuir-Hinshelwood global com um tipo de sítio, com adsorção de DBT e hidrogênio, com hidrogênio adsorvendo de forma dissociativa e constante de adsorção de hidrogênio muito pequena	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}})^3}$ (b)
Langmuir-Hinshelwood global com um tipo de sítio, com adsorção de DBT e hidrogênio, com hidrogênio adsorvendo de forma não dissociativa	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})^2}$ (b)
Langmuir-Hinshelwood global com um tipo de sítio, com adsorção de DBT e hidrogênio, com hidrogênio adsorvendo de forma não dissociativa e constante de adsorção de hidrogênio muito pequena	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}})^2}$ (b)
Langmuir-Hinshelwood global com dois tipos de sítio, com adsorção de DBT e hidrogênio, com hidrogênio adsorvendo de forma dissociativa	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}})(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}})^2}$ (b)
Langmuir-Hinshelwood global com dois tipos de sítio, com adsorção de DBT e hidrogênio, com hidrogênio adsorvendo de forma dissociativa/não dissociativa e constante de adsorção de hidrogênio muito pequena	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}})}$ (b)
Langmuir-Hinshelwood global com dois tipos de sítio, com adsorção de DBT e hidrogênio, com hidrogênio adsorvendo de forma não dissociativa	$r_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{global}} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$ (b)

(a) Modelos com problemas na faixa de busca dos parâmetros; (b) Modelos com problemas na convergência do método Gauss-Newton e na faixa de busca dos parâmetros

ANEXOS

A. DIREITOS DE IMAGENS E TABELAS REPRODUZIDAS NA TESE

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Aug 01, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4638390572945
License date	Jul 29, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Catalysis
Licensed Content Title	Atomic-Scale Structure of Co-Mo-S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts
Licensed Content Author	J.V Lauritsen,S Helveg,E Lægsgaard,I Stensgaard,B.S Clausen,H Topsøe,F Besenbacher
Licensed Content Date	Jan 1, 2001
Licensed Content Volume	197
Licensed Content Issue	1
Licensed Content Pages	5
Start Page	1
End Page	5
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 3
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270 Brazil Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640940461881
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Catalysis
Licensed Content Title	Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS ₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts
Licensed Content Author	J.V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lægsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher
Licensed Content Date	Jan 25, 2004
Licensed Content Volume	221
Licensed Content Issue	2
Licensed Content Pages	13
Start Page	510
End Page	522
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 3
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270 Brazil Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640940696328
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Catalysis
Licensed Content Title	Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS ₂ -based hydrotreating catalysts
Licensed Content Author	Jeppe V. Lauritsen, Jakob Kibsgaard, Georg H. Olesen, Poul G. Moses, Berit Hinnemann, Stig Helveg, Jens K. Nørskov, Bjerne S. Clausen, Henrik Topsøe, Erik Lægsgaard, Flemming Besenbacher
Licensed Content Date	Jul 25, 2007
Licensed Content Volume	249
Licensed Content Issue	2
Licensed Content Pages	14
Start Page	220
End Page	233
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 4, Fig. 7, Fig. 8
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270 Brazil Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640930899574
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Applied Catalysis
Licensed Content Title	Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts
Licensed Content Author	Henrik Topsøe, Bjerne S. Clausen
Licensed Content Date	Aug 15, 1986
Licensed Content Volume	25
Licensed Content Issue	1-2
Licensed Content Pages	21
Start Page	273
End Page	293
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Figure 1
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270 Brazil Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640940887597
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Catalysis
Licensed Content Title	Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS ₂ and Co-Mo-S hydrotreating catalysts
Licensed Content Author	Anders K. Tuxen, Henrik G. Führtbauer, Burcin Temel, Berit Hinnemann, Henrik Topsøe, Kim G. Knudsen, Flemming Besenbacher, Jeppe V. Lauritsen
Licensed Content Date	Nov 1, 2012
Licensed Content Volume	295
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	9
Start Page	146
End Page	154
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	2
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 1, Fig. 3, Fig. 8
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61

Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270
Brazil
Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640930132597
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Catalysis Today
Licensed Content Title	Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production
Licensed Content Author	Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana
Licensed Content Date	Jul 19, 2010
Licensed Content Volume	153
Licensed Content Issue	1-2
Licensed Content Pages	68
Start Page	1
End Page	68
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	3
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 12, Fig. 48, Fig. 49
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61

Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270
Brazil
Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640940985740
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Catalysis
Licensed Content Title	Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes
Licensed Content Author	A.Jos van Dillen,Robert J.A.M. Terörde,Dennis J. Lensveld,John W. Geus,Krijn P. de Jong
Licensed Content Date	May–June 2003
Licensed Content Volume	216
Licensed Content Issue	1-2
Licensed Content Pages	8
Start Page	257
End Page	264
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 1
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270 Brazil Attn: Mrs. Flávia Braggio



RightsLink®

Home

Account Info

Help



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing
Author: Michael J. Girgis, Bruce C. Gates
Publication: Industrial & Engineering Chemistry Research
Publisher: American Chemical Society
Date: Sep 1, 1991
Copyright © 1991, American Chemical Society

Logged in as:
Flávia Braggio
Account #:
3001493635

LOGOUT

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.



RightsLink®

Home

Account Info

Help



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Effects of Phosphorus Content on Simultaneous Ultradeep HDS and HDN Reactions over NiMoP/Alumina Catalysts
Author: Matheus Dorneles de Mello, Flávia de Almeida Braggio, Bruno da Costa Magalhães, et al
Publication: Industrial & Engineering Chemistry Research
Publisher: American Chemical Society
Date: Sep 1, 2017
Copyright © 2017, American Chemical Society

Logged in as:
Flávia Braggio
Account #:
3001493635

LOGOUT

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640941159847
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Molecular Catalysis A: Chemical
Licensed Content Title	Effect of chelating ligands on Ni-Mo impregnation over wide-pore ZrO ₂ -TiO ₂
Licensed Content Author	J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Colín
Licensed Content Date	May 15, 2008
Licensed Content Volume	287
Licensed Content Issue	1-2
Licensed Content Pages	8
Start Page	33
End Page	40
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Potuguese
Original figure numbers	Fig. 10
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61

Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270
Brazil
Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640931064399
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Catalysis Today
Licensed Content Title	Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges
Licensed Content Author	Paul Grange,Xavier Vanhaeren
Licensed Content Date	Jun 20, 1997
Licensed Content Volume	36
Licensed Content Issue	4
Licensed Content Pages	17
Start Page	375
End Page	391
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 1
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270 Brazil Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640930335577
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Polyhedron
Licensed Content Title	Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methylthiophene and 4,6-dimethylthiophene
Licensed Content Author	B.C. Gates, Henrik Topsøe
Licensed Content Date	Jan 1, 1997
Licensed Content Volume	16
Licensed Content Issue	18
Licensed Content Pages	5
Start Page	3213
End Page	3217
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 2
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270 Brazil Attn: Mrs. Flávia Braggio

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Aug 02, 2019

This Agreement between Mrs. Flávia Braggio ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4640930560126
License date	Aug 02, 2019
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Catalysis
Licensed Content Title	Mechanism of the Hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMo(P)/Al ₂ O ₃ Catalysts
Licensed Content Author	M. Jian,R. Prins
Licensed Content Date	Oct 1, 1998
Licensed Content Volume	179
Licensed Content Issue	1
Licensed Content Pages	10
Start Page	18
End Page	27
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Fig. 1
Title of your thesis/dissertation	Desenvolvimento de catalisadores para hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: efeitos dos teores de ácido cítrico e fósforo e utilização de leitos em série
Expected completion date	Aug 2019
Estimated size (number of pages)	290
Requestor Location	Mrs. Flávia Braggio Rua Dona Delfina, 61 Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 20511270 Brazil Attn: Mrs. Flávia Braggio