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

Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al_2O_3 para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno

Flávia de Almeida Braggio

Dissertação de Mestrado

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Setembro de 2015

Flávia de Almeida Braggio

AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE PREPARO DE CATALISADORES $NiMo/Al_2O_3$ PARA A HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO

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

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

Rio de Janeiro
2015

Braggio, Flávia de Almeida.

Avaliação do método de preparo de catalisadores $NiMo/Al_2O_3$ para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno/ Flávia de Almeida Braggio - 2015

173 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

Orientadores:Mônica Antunes Pereira da Silva e José Luiz Zotin

1. Hidrodessulfurização. 2. Ácido cítrico. 3. Dibenzotiofeno. 4. Dissertação. (Mestrado – UFRJ/EQ). I. Silva, Mônica Antunes Pereira da e Zotin, José Luiz (Orient.) II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química.III. Avaliação do método de preparo de catalisadores $NiMo/Al_2O_3$ para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno.

Avaliação do método de preparo de catalisadores $NiMo/Al_2O_3$ para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno

Flávia de Almeida Braggio

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

Aprovada em 08 de setembro de 2015

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

José Luiz Zotin, D. Sc.
(orientador)

Arnaldo da Costa Faro Junior, D. Sc.

Leonardo Travalloni, D. Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Setembro de 2015

Dedico este trabalho aos meus pais, Cirus e Esdra, à minha irmã
Danielle e ao meu namorado Fernando.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Cirus e Esdra, por todo o apoio fornecido ao longo de toda a 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, Fernando, que soube me apoiar, ouvir e lidar comigo ao longo de todo esse processo, tanto nos bons momentos quanto naqueles em que estive mais preocupada.

Aos colegas de projeto, Matheus de Mello e Bruno Magalhães, pela grande ajuda fornecida ao longo de toda a 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 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 Núcleo de Catálise (NUCAT/ PEQ/ COPPE/ UFRJ) pela análise de espectroscopia de reflectância difusa.

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

“To succeed, planning alone is insufficient. One must improvise as well.”

(Isaac Asimov, Foundation)

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

A queima de combustíveis fósseis pode causar diversos danos ambientais e à saúde humana, devido aos contaminantes emitidos para a atmosfera nesse processo. Assim, normas reguladoras cada vez mais restritivas em relação ao teor de contaminantes presentes em combustíveis derivados de petróleo entraram em vigor. Com isso, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos para o hidrotratamento do petróleo é muito importante para atender às novas especificações de combustíveis, em particular, ao teor de enxofre no diesel e na gasolina. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar os efeitos de três métodos de preparo de catalisadores NiMo/γ-Al_2O_3 utilizando ácido cítrico (AC) na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno e nas reações de competição entre hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação. Foram preparados quatro catalisadores com teores fixos de Mo e Ni, sendo um deles sem ácido cítrico e os outros com razão molar AC/Ni igual a 1. Três catalisadores foram sintetizados por coimpregnação, sendo um deles preparado utilizando-se a solução de impregnação em pH 1 e os outros dois em pH 3, sendo um deles sem ácido cítrico. O quarto catalisador foi sintetizado através do método conhecido como pós-tratamento. Os resultados de caracterização revelaram que a adição de ácido cítrico no método de coimpregnação foi prejudicial, gerando catalisadores com uma menor quantidade de fase ativa MoS_2 e Ni-Mo-S do que o catalisador sem ácido cítrico. Contudo, para o catalisador sintetizado em pH 1, observou-se maior formação de fase MoS_2 do que para o catalisador preparado em pH 3. Por sua vez, o método de pós-tratamento foi mais eficiente, possibilitando a formação de uma maior quantidade de fases ativas quando comparado ao catalisador sem agente quelante. A adição de ácido cítrico pelo método de coimpregnação promoveu uma menor atividade catalítica, principalmente para o catalisador sintetizado em pH 3, levando à formação de menos sítios hidrogenantes, enquanto o método de pós-tratamento produziu um catalisador mais ativo e ligeiramente mais hidrogenante do que o catalisador sem agente quelante, estando de acordo com os resultados de caracterização. A presença de quinolina inibiu a atividade na hidrodessulfurização de todos os catalisadores, sendo esse efeito mais pronunciado para o catalisador sintetizado pelo método de pós-tratamento, o mais hidrogenante entre todos os avaliados.

Palavras-chave: Hidrodessulfurização. Dibenzotiofeno. NiMo. Ácido cítrico.

BRAGGIO, Flávia de Almeida. **Evaluation of synthesis method of NiMo/Al_2O_3 catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Fossil fuels combustion may cause a lotof environmental and human health damages, due to contaminants emissions to the atmosphere that occur in this process. So, stringent regulations related to the amount of contaminants present in fossil fuels have been introduced in many countries. Thus, the development of new hydrotreating catalysts is very important in order to cope with more stringent fuel specifications, especially the reduction in sulfur content. In this context, the aim of this work was to evaluate the effects of three different preparation methods of NiMo/γ-Al_2O_3 catalysts with citric acid (CA) on dibenzothiophene hydrodesulfurization and on competition between hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions. Four catalysts were prepared with fixed amount of molybdenum and nickel by incipient wetness impregnation, being one of them prepared without citric acid and the others with a CA/Ni molar ratio equal to 1. Three catalysts were synthesized by coimpregnation method, being one of them prepared using an impregnation solution at pH 1 and the other two at pH 3, one without citric acid. The fourth catalyst was prepared by post treatment method. Characterization results revealed that citric acid addition by coimpregnation method had a detrimental effect on the active phase formation, leading to catalysts with less MoS_2 and Ni-Mo-S phases when compared to the catalyst without citric acid. Nevertheless, for the catalyst synthesized at pH 1, more MoS_2 phase was formed when compared to the one prepared at pH 3. Post treatment method was more efficient, leading to a catalyst with more Ni-Mo-S active phase when compared to the catalyst without citric acid. Citric acid addition by coimpregnation method was detrimental to catalytic activity, mainly to the catalyst prepared at pH 3, leading to the formation of less hydrogenating sites, while post treatment method generated more hydrogenating and active catalysts than the one without citric acid. Quinoline inhibited catalysts hydrodesulfurization activity, being this effect more accentuated for the catalyst prepared by post treatment method, the most hydrogenating among all catalysts evaluated.

Keywords: Hydrodesulfurization. Dibenzothiophene. NiMo. Citric acid.

SUMÁRIO

I. Introdução 17
II. Objetivos 21
II.1. Objetivos gerais 21
II.2. Objetivos específicos 21
III. Revisão Bibliográfica 22
III.1. Hidrotratamento 22
III.1.1. Hidrodessulfurização 23
III.1.2. Hidrodesnitrogenação 30
III.2. Catalisadores de HDS e HDN 33
III.2.1. Estrutura da fase ativa 34
III.2.2. Efeitos da adição de agente quelante 40
III.2.3. Efeitos do método de preparo 44
III.3. Inibição 47
III.3.1. Avaliação da inibição por nitrogenados 49
III.4. Modelagem cinética 52
III.4.1. Distribuição da densidade de probabilidade dos erros experimentais 52
III.4.2. Determinação da Função Objetivo 53
III.4.3. Procedimento numérico 56
III.4.4. Modelos e taxas de reação para a HDS 57
IV. Materiais e Métodos 61
IV.1. Reagentes 61
IV.2. Preparo dos catalisadores 61
IV.3. Caracterização 63
IV.3.1. Análise Química 63
IV.3.2. Análise Textural 64
IV.3.3. Análise Térmica 64
IV.3.4. Análise Estrutural 65
IV.3.5. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) 65
IV.3.6. Sulfetação à temperatura programada (TPS) 66
IV.3.7. Análise das Propriedades de Redução 67
IV.3.8. Quimissorção de NO 68
IV.3.9. Espectroscopia de Infravermelho utilizando NO como molécula sonda ... 69
IV.4. Avaliação catalítica 70
IV.4.1. Unidade de testes catalíticos 70
IV.4.2. Cromatografia a gás 73
IV.4.3. Peneiramento do SiC 73
IV.4.4. Carregamento do reator 73

IV.4.5. Teste de pressão 75
IV.4.6. Secagem e sulfetação 75
IV.4.7. Testes catalíticos 76
IV.4.8. Estimação de parâmetros cinéticos 79
V. Resultados e Discussão 82
V.1. Caracterização 82
V.1.1. Análise Química 82
V.1.2. Análise Textural 82
V.1.3. Análise Térmica 83
V.1.4. Análise Estrutural 85
V.1.5. Espectroscopia de reflectância difusa 86
V.1.6. Sulfetação à temperatura programada 89
V.1.7. Análise das Propriedades de Redução 93
V.1.8. Quimissorção de NO 98
V.1.9. Espectroscopia de infravermelho utilizando NO como molécula sonda 99
V.2. Testes Catalíticos 102
V.2.1. Efeitos das variáveis de processo 104
V.2.2. Efeitos do pH da solução de impregnação 109
V.2.3. Efeitos da ordem de impregnação do ácido cítrico 111
V.2.4. Efeitos de inibição por nitrogenados 112
V.2.5. Modelagem cinética 124
V.2.6. Correlação entre atividade catalítica e caracterização de sítios ativos 138
VI. Conclusões 139
VII. Sugestões para trabalhos futuros 141
VIII. Referências Bibliográficas 142
IX. Apêndices 158
A. Cromatogramas Típicos 158
B. Resultados de caracterização 159
C. Cálculo dos erros da estimação de parâmetros 160
D. Covariância e correlação dos parâmetros 161
D.1. Modelo I 161
D.2. Modelo II 162
D.3. Modelo III 163
D.4. Modelo IV 167
D.5. Modelo V 171
D.6. Modelo VI 172

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1.Consumo dentro do setor de transportes (Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia, 2014). 17
Figura III.1. Modelo de reação de HDS. 23
Figura III.2. Mecanismo da HDS para o DBT (adaptado de STANISLAUS *et al.*, 2010 e GATES e TOPSOE, 1997). 28
Figura III.3. Modelo de reação de HDN. 30
Figura III.4. Esquema reacional para a HDN de quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998). 32
Figura III.5. Modelo do cristalito de sulfeto de molibdênio (LAURITSEN *et al*., 2001). 35
Figura III.6. A estrutura do dissulfeto de tungstênio como proposto pelo modelo de pseudo-intercalamento (VOORHOEVE e STUIVER, 1971). 36
Figura III.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). 37
Figura III.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). 39
Figura III.9. Estrutura da fase ativa do catalisador CoMo, com os sítios de HID e DDS (TUXEN *et al*., 2012). 40
Figura III.10. Estrutura dos ânions dos agentes quelantes (a) ácido cítrico, (b) EDTA e (c) NTA (VAN DILLEN *et al.*, 2003). 41
Figura III.11. Esquema reacional para o DBT. 59
Figura IV.1. Visão geral da unidade de testes catalíticos *PID Eng Tech.* 70
Figura IV.2.Visão interna da unidade de testes catalíticos *PID Eng Tech.* 71
Figura IV.3. Amostrador automático. 71
Figura IV.4. Fluxograma da unidade de testes catalíticos (Manual do usuário *PID Eng Tech*). 72
Figura IV.5. Carregamento do reator. 75
Figura IV.6. Procedimentos de secagem e sulfetação utilizados. 76
Figura V.1. Perfis de perda de massa para os catalisadores. 84
Figura V.2. Difratogramas dos catalisadores calcinados (* picos característicos da γ-Al_2O_3). 85
Figura V.3. Análise de DRS para os catalisadores calcinados. 86
Figura V.4. Análise de DRS para os catalisadores calcinados em função da energia de banda. 88
Figura V.5. Espécies superficiais de molibdênio previstas através da função transformada de Kubelka-Munk (WEBER *et al*., 1995). 89
Figura V.6. Perfis de TPS para os catalisadores. 90
Figura V.7. Reações que podem ocorrer durante a sulfetação em baixas e altas temperaturas. 91
Figura V.8. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores calcinados. 93
Figura V.9. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores sulfetados. 96
Figura V.10. Espectros de infravermelho de NO para os catalisadores sulfetados. 100
Figura V.11. Efeito da WHSV sobre a conversão de DBT (210 ºC, 31 bar). 104
Figura V.12. Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem (210 ºC, 31 bar). 105
Figura V.13. Efeito da temperatura na conversão de DBT (51 bar, $8h^{-1}$). 106
Figura V.14. Regressão linear da equação de Arrhenius (51 bar, $8h^{-1}$). 106

Figura V.15. Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT (230 ºC, 8 h^{-1}). 108
Figura V.16. Efeitos da pressão sobre a distribuição de produtos (230 ºC, 8 h^{-1})..... 108
Figura V.17. Distribuição de produtos em função da conversão (31 bar)..... 110
Figura V.18. Distribuição de produtos em função da conversão (31 bar)..... 112
Figura V.19. Resultados da HDS na presença de quinolina..... 115
Figura V.20. Rendimento em produtos de HDS na presença de quinolina..... 115
Figura V.21. Rendimento em produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada..... 117
Figura V.22. Conversão de HDN em função da concentração de quinolina alimentada. 119
Figura V.23. Rendimento em produtos de HDN e intermediários em função da concentração de quinolina alimentada..... 120
Figura V.24. Fator de inibição da HDS de DBT em função da concentração inicial de quinolina..... 122
Figura V.25. Ajustes do Modelo II para todos os catalisadores..... 128
Figura V.26. Ajuste do Modelo VI aos dados experimentais do catalisador NiMo0AC-CI (3). 134
Figura V.27. Ajuste do Modelo VI aos dados experimentais do catalisador NiMo1AC-CI (3). 135
Figura V.28. Ajuste do Modelo VI aos dados experimentais do catalisador NiMo1AC-CI (1). 136
Figura V.29. Ajuste do Modelo VI aos dados experimentais do catalisador NiMo1AC-PT. 137
Figura V.30. Correlação entre as técnicas de caracterização de sítios ativos e atividade catalítica..... 138
Figura IX.1. Cromatograma típico de uma reação de HDS de DBT, utilizando carga de n-parafinas (C13-C18)..... 158
Figura IX.2. Cromatograma típico de uma reação de competição entre HDS de DBT e HDN de quinolina em carga de n-parafinas (C13-C18)..... 158
Figura IX.3. Isotermas de adsorção de N_2 para o suporte e catalisadores calcinados. (a) γ-Al_2O_3, (b) NiMo0AC-CI (3), (c) NiMo1AC-CI (3), (d) NiMo1AC-CI (1) e (e) NiMo1AC-PT..... 159

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1. Evolução histórica dos teores de enxofre permitidos no óleo diesel, em mg/kg de S, para algumas regiões. 25
Tabela III.2. Estruturas típicas de compostos sulfurados presentes em frações de petróleo. 25
Tabela III.3. Reatividades dos compostos sulfurados (GIRGIS e GATES, 1991)..... 26
Tabela III.4. Reatividades dos dibenzotiofenos (GIRGIS e GATES, 1991)..... 27
Tabela III.5. Compostos nitrogenados típicos presentes em frações de petróleo..... 31
Tabela IV.1. Reagentes utilizados. 61
Tabela IV.2. Condições experimentais utilizadas. 79
Tabela V.1. Análise química dos catalisadores calcinados. 82
Tabela V.2. Análise textural para os catalisadores calcinados. 83
Tabela V.3. Perdas de massa para os catalisadores. 84
Tabela V.4. Resultados de TPS para todos os catalisadores. 92
Tabela V.5. Resultados de TPR para os catalisadores calcinados. 94
Tabela V.6. Resultados do TPR-S para os catalisadores. 97
Tabela V.7. Densidade de sítios ativos para os catalisadores sulfetados. 99
Tabela V.8. Razão entre bandas de adsorção de NO para os catalisadores sulfetados. 101
Tabela V.9. Resultados dos testes catalíticos para os catalisadores. 103
Tabela V.10. Velocidades específicas para o modelo de primeira ordem (210 °C, 31 bar). 105
Tabela V.11. Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores (51 bar, $8h^{-1}$). 107
Tabela V.12. Efeitos da quinolina na HDS de DBT (245 ºC, 81 bar, 10 h^{-1})..... 113
Tabela V.13. Rendimento dos produtos da HDN (245 ºC, 81 bar, 10 h^{-1}). 118
Tabela V.14. Constantes de reação e fator de inibição para os catalisadores..... 121
Tabela V.15. Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n. 123
Tabela V.16. Parâmetros cinéticos para o Modelo I..... 125
Tabela V.17. Parâmetros cinéticos para o Modelo II. 126
Tabela V.18. Limites da função objetivo para o Modelo II. 127
Tabela V.19. Energias de ativação aparente encontradas na literatura para HDS global. 127
Tabela V.20. Velocidades específicas da HDS global a 230 °C. 127
Tabela V.21. Parâmetros cinéticos para o Modelo III. 129
Tabela V.22. Parâmetros cinéticos para o Modelo IV..... 130
Tabela V.23. Parâmetros cinéticos para o Modelo V. 131
Tabela V.24. Parâmetros cinéticos para o Modelo VI..... 132
Tabela V.25. Limites da função objetivo para o Modelo VI. 133
Tabela V.26. Energias de ativação aparente encontradas na literatura para as reações individuais. 133
Tabela V.27. Velocidades específicas das reações individuais a 230 °C. 133
Tabela IX.1. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo0AC-CI (3). 161
Tabela IX.2. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1AC-CI (3). 161
Tabela IX.3. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1AC-CI (1). 161

Tabela IX.4. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1AC-PT. 161
Tabela IX.5. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo0AC-CI (3). 162
Tabela IX.6. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1AC-CI (3). 162
Tabela IX.7. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1AC-CI (1). 162
Tabela IX.8. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1AC-PT. 162
Tabela IX.9.Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0AC-CI (3). 163
Tabela IX.10. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo1AC-CI (3). 164
Tabela IX.11. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo1AC-CI (1). 165
Tabela IX.12. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0AC-PT. 166
Tabela IX.13. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo0AC-CI (3). 167
Tabela IX.14. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1AC-CI (3). 168
Tabela IX.15. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1AC-CI (1). 169
Tabela IX.16. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1AC-PT. 170
Tabela IX.17. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo0AC-CI (3). 171
Tabela IX.18. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1AC-CI (3). 171
Tabela IX.19. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1AC-CI (1). 172
Tabela IX.20. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1AC-PT. 172
Tabela IX.21.Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo0AC-CI (3). 172
Tabela IX.22. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1AC-CI (3). 173
Tabela IX.23. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1AC-CI (1). 173
Tabela IX.24. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1AC-PT. 173

NOMENCLATURA

$\wp$ → função de distribuição de densidade de probabilidades

4,6-DMDBT → 4,6-dimetildibenzotiofeno

1-THQ → 1,2,3,4-tetrahidroquinolina

5-THQ → 5,6,7,8-tetrahidroquinolina

AC → ácido cítrico

ANP → Agência Nacional do Petróleo

BF → bifenil

HDS → hidrodessulfurização

CHB → cicloexilbenzeno

DBT → dibenzotiofeno

DCH → dicicloexil

DDS → rota de dessulfurização direta

DHQ → decahidroquinolina

DRX → difração de raios X

EDTA → ácido etilodiaminotetraacético

HDA →hidrodesaromatização

HDN → hidrodesnitrogenação

HDS → hidrodessulfurização

HDT → hidrotratamento

HID → rota de hidrogenação prévia

LOI → perda de massa sob aquecimento

NE → número de experimentos

NO_x→ óxidos de nitrogênio

NTA → ácido nitriloacético

OPA → ortopropilanilina

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

V_z → matriz de variância da variável z

WHSV → velocidade espacial mássica (weight hourly space velocity)

X_i→ conversão de i

z^e → variáveis experimentais

I. Introdução

Apesar do apelo ambiental pela utilização de combustíveis de fontes renováveis nas últimas décadas, ainda tem sido observada uma demanda crescente por combustíveis derivados do petróleo. Na composição da produção de energia primária do Brasil, o petróleo ocupa a posição principal entre as fontes de energia, tendo uma participação de 41 % (Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia, 2014). Entre os derivados do petróleo, no Brasil, o diesel é o mais extensivamente utilizado, principalmente devido à matriz de transporte existente no país, predominantemente rodoviária. Na produção de energia primária, o diesel é o derivado de petróleo mais consumido, devido à sua alta eficiência energética e fácil obtenção, representando 18 % da produção da demanda total de energia (fontes renováveis e não renováveis) e 41 % dentro do setor de petróleo e derivados.

O óleo diesel possui tipicamente faixa de destilação entre 150 e 250 ºC, sendo composto por uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente alifáticos. Ele é constituído tanto por frações de destilação direta do óleo bruto como por frações de gasóleos de craqueamento, conhecidas como *Light Cicle Oil* (LCO), e coqueamento retardado, que devem ser submetidas ao hidrotratamento para que possam ser utilizadas com essas finalidades. O óleo diesel é reconhecido como o principal combustível do setor de transportes, representando cerca de 50 % do consumo, como apresentado na Figura I.1. O setor de transportes é responsável pelo consumo de 89 % de todo o óleo diesel produzido no país.

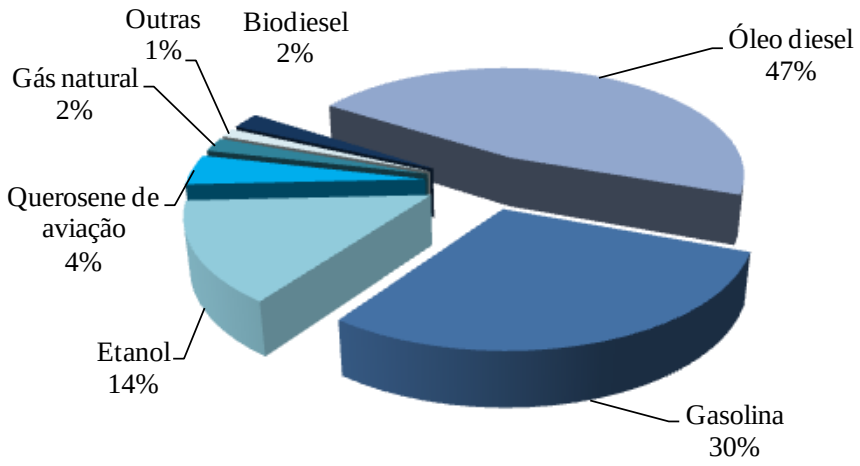


Figura I.1. Consumo dentro do setor de transportes (Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia, 2014).

Além dos hidrocarbonetos, estão presentes no diesel compostos sulfurados e nitrogenados. Deste modo, sua combustão leva à emissão de poluentes, como os óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x), extremamente prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. A emissão desses compostos pode causar danos ao aparelho respiratório, causando, também, a contaminação do solo e dos recursos hídricos. Quando presentes em altas concentrações, os contaminantes sulfurados e nitrogenados podem causar danos às próprias instalações e processos industriais, facilitando a ocorrência de corrosão nas tubulações e equipamentos e promovendo a desativação de alguns tipos de catalisadores. Como consequência, esses contaminantes, dentre os quais o enxofre se destaca, consistem no maior problema da utilização do diesel como combustível e de cargas que contenham elevados teores de impurezas.

Os danos ambientais gerados pela emissão desses contaminantes para a atmosfera levaram ao desenvolvimento de normas reguladoras cada vez mais restritivas em relação aos teores máximos de contaminantes nos combustíveis, principalmente em relação à quantidade máxima de enxofre permitida no diesel. Por outro lado, devido ao aumento da demanda global por combustíveis de origem fóssil, a extração e utilização de óleos mais pesados têm se tornado mais frequentes e de extrema importância para o mercado mundial. Os óleos mais pesados, geralmente, possuem maiores teores de contaminantes, principalmente de enxofre e nitrogênio. Com isso, a fim de processar óleos mais pesados e atingir os limites determinados pela regulamentação, há a necessidade de instalação de processos mais severos para o tratamento dos combustíveis.

O processo mais utilizado atualmente com o objetivo de diminuir o teor dos contaminantes dos combustíveis é o hidrotratamento (HDT), responsável pela retirada de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e que contenham metais, hidrogenando, também, os compostos aromáticos e as olefinas. O HDT ocorre na presença de hidrogênio e catalisadores específicos para estas reações. No caso da remoção de enxofre, o processo é conhecido como hidrodessulfurização (HDS), sendo denominado como HDS profunda quando o objetivo é produzir diesel de baixíssimo teor de enxofre (<10 mg/kg S).

Contudo, apesar do apelo mundial pela utilização de óleo diesel de baixíssimos teores de enxofre, deve-se destacar a dificuldade e os maiores custos decorrentes da sua produção, já que o processo necessita de condições mais severas de temperatura e pressão, assim como da ampliação de unidades antigas e instalação de novas unidades

de HDT. Como muitas refinarias são antigas e não foram projetadas com o objetivo de produzir diesel com baixos teores de enxofre, há necessidade de investimentos em novas unidades e aumento da capacidade de hidrotratamento. Além disso, mesmo para unidades projetadas para esse fim, o desenvolvimento de processos mais eficientes promove o aumento da lucratividade, o que é primordial para as indústrias de refino de petróleo, devido às baixas margens de lucro do processo de refino.

Atualmente, uma das formas mais promissoras para promover o aumento da eficiência do processo de HDS profunda é o desenvolvimento de catalisadores mais ativos, capazes de remover os compostos mais refratários ao processo em condições operacionais compatíveis com o *hardware* existente e com ciclos operacionais econômicos (2 a 4 anos). A utilização de catalisadores mais ativos aumenta a lucratividade das refinarias, permitindo o processamento de correntes mais pesadas, que contenham maiores teores de contaminantes. Adicionalmente, catalisadores mais ativos permitem a continuidade da operação de HDS em unidades que não foram projetadas para atingir baixos teores de enxofre, evitando a necessidade de desativá-las, além de possuírem maiores tempos de campanha, pois pode ser feita a diminuição da temperatura de início de operação.

Por isso, o estudo de novas metodologias de preparo de catalisadores de HDT se tornou primordial nos dias atuais. Os catalisadores de HDT são geralmente compostos por molibdênio e promovidos por cobalto (CoMo) ou níquel (NiMo), suportados em um óxido, normalmente a alumina. Alguns estudos são realizados a fim de compreender o papel de promotores adicionados 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). Existem também novos métodos de preparo que influenciam a atividade catalítica, com a adição de agentes quelantes, principalmente ácido cítrico (AC), ácido etilodiaminotetraacético (EDTA) e ácido nitriloacético (NTA) (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; VALENCIA e KLIMOVA, 2013;COULIER *et al*., 2001; DE JONG *et al*., 1997). Considerando a ação dos agentes quelantes e promotores, muitos estudos foram realizados utilizando faixas estreitas de condições reacionais, operando em regime batelada. Ainda assim, não há um consenso sobre o papel desses aditivos na atividade catalítica. Além disso, para que os resultados obtidos se aproximem das condições empregadas na indústria, é interessante investigar

esses efeitos operando em regime contínuo e em faixas de condições operacionais mais amplas, realizando-se um estudo mais detalhado sobre o assunto.

Outro fator importante que deve ser avaliado para os catalisadores de HDS é o efeito de inibição a que eles estão sujeitos. Sabe-se que a eficiência das reações de HDS é fortemente influenciada pela presença de alguns compostos, como os nitrogenados e aromáticos, sendo as reações de hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodesaromatização (HDA) de extrema importância para a adequação do diesel às especificações determinadas. Acredita-se que a inibição ocorra devido à adsorção competitiva entre os compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos pelos sítios ativos do catalisador. Em relação aos compostos nitrogenados, observa-se um maior efeito de inibição causado por aqueles que possuem características básicas, como a quinolina (KUN e FLORA, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010; GIRGIS e GATES, 1991).

Considerando-se que os petróleos nacionais apresentam, em geral, teores moderados de compostos sulfurados, porém, teores elevados de compostos naftênicos, aromáticos e nitrogenados, é primordial que os efeitos de inibição sejam estudados, sendo necessário compreender o funcionamento da competição pelos sítios catalíticos, a influência dos contaminantes no comportamento do catalisador e sua relação com a formulação e seu método de preparo.

II. Objetivos

II.1. Objetivos gerais

Avaliar a influência do método de preparo de catalisadores NiMo/γ-Al_2O_3 contendo ácido cítrico na cinética de hidrodessulfurização de destilados médios de petróleo, utilizando dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo.

II.2. Objetivos específicos

- Avaliar os efeitos do pH da solução de impregnação e da ordem de impregnação do ácido cítrico na atividade catalítica.
- Modelagem cinética da hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood.
- Avaliação dos efeitos dos métodos de preparo na competição e inibição causada por compostos nitrogenados na cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno, utilizando a quinolina como molécula modelo.

III. Revisão Bibliográfica

III.1. Hidrotratamento

O hidrotratamento (HDT) catalítico é um processo que envolve a hidrogenação de cargas que contenham contaminantes e compostos olefínicos e aromáticos. O HDT tem como objetivo remover ou reduzir o teor de contaminantes presentes nas frações líquidas do petróleo, além de estabilizar a carga através da saturação dos compostos insaturados. Os contaminantes mais comuns encontrados no petróleo são compostos nitrogenados, sulfurados, aromáticos, oxigenados e que contenham metais complexados a anéis aromáticos. Esses compostos afetam de forma considerável a qualidade do produto final, alterando sua corrosividade, aparência e odor, podendo, ainda, danificar equipamentos, envenenar catalisadores de processos posteriores e causar problemas ambientais e para a saúde humana (BECKER *et al*., 2015; JARULLAH *et al.*, 2011; CHEREMISINOFF e ROSENFELD, 2009;MATAR e HATCH, 2001).

O processo de HDT é bastante utilizado no tratamento de cargas, produção de lubrificantes, especificação de produtos e com o objetivo de aumentar a conversão de frações pesadas do petróleo em frações mais leves. No processo de craqueamento catalítico, um dos mais importantes atualmente, utiliza-se o hidrotratamento da carga, a fim de que o teor de nitrogênio na carga seja reduzido, aumentando o rendimento em produtos. Na produção de óleos lubrificantes, o hidrotratamento é utilizado para ajustar a viscosidade e estabilidade, melhorando a sua qualidade. Ainda, o HDT é empregado antes da reforma catalítica, removendo os contaminantes da nafta, a fim de impedir o envenenamento do catalisador de metal nobre utilizado nesse processo. Contudo, a maior utilização do processo de hidrotratamento é na adequação da qualidade de combustíveis, como diesel, querosene e gasolina, a fim de reduzir as concentrações dos contaminantes presentes nessas frações (MELLO, 2014; POLCK, 2010; CHEREMISINOFF e ROSENFELD, 2009; MATAR e HATCH, 2001; GIRGIS e GATES, 1991).

As principais reações de HDT ocorrem simultaneamente e podem ser classificadas de acordo com o seu objetivo. Na remoção de enxofre ocorre a hidrodessulfurização (HDS), já para a retirada de nitrogênio e aromáticos observa-se a

ocorrência de reações de hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodesaromatização (HDA), respectivamente (GIRGIS e GATES, 1991).

O aumento da demanda global por petróleo incentivou a extração e processamento de óleos mais pesados, que, em geral, contêm um maior teor de contaminantes. Porém, devido aos problemas ambientais causados pela emissão de poluentes, leis ambientais mais rigorosas entraram em vigor, sendo necessário que a remoção desses contaminantes, cada vez presentes em maior quantidade nas cargas, seja 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 seja possível atingir os limites de enxofre determinados pela legislação (≤10 mg/kg de S), a remoção de compostos nitrogenados, presentes em grande quantidade no petróleo brasileiro, se torna primordial, devido aos efeitos de inibição causados por esses compostos nas reações de HDS (KUN e FLORA, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009).

III.1.1. Hidrodessulfurização

O processo de hidrodessulfurização vem sendo utilizado há muito tempo no refino do petróleo. A HDS consiste na remoção de enxofre através da reação dos compostos sulfurados com hidrogênio, empregando altas pressões e temperaturas. Os produtos finais da HDS são hidrocarbonetos e H_2S, como apresentado na Figura III.1. Esse processo é bastante utilizado para a remoção de enxofre da nafta e de cargas pesadas, a fim de impedir o envenenamento de catalisadores de processos posteriores, e para a adequação de combustíveis às normas ambientais, com o objetivo de diminuir emissões de SO_x (STANISLAUS *et al.*, 2010; GIRGIS e GATES, 1991).

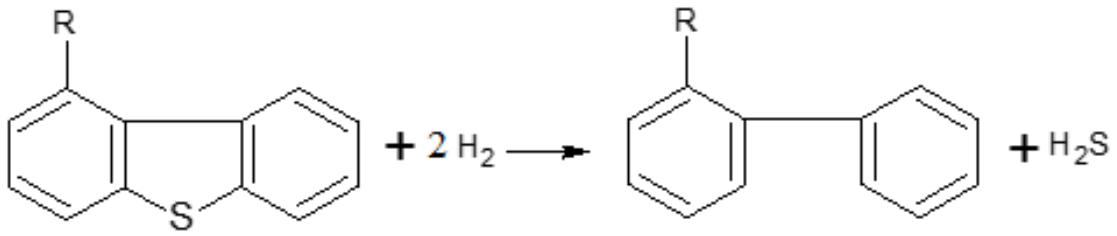


Figura III.1. Modelo de reação de HDS.

Devido às maiores restrições ambientais em relação aos teores de enxofre presentes nos combustíveis, principalmente o óleo diesel, e o uso de óleos mais pesados, houve um aumento no interesse pelo desenvolvimento de processos capazes de reduzir o teor de enxofre para menos de 15 mg/kg de enxofre. O processo utilizado para produção do diesel de baixo teor de enxofre, o ULSD (*ultra-low sulphur diesel*), é a hidrodessulfurização profunda. A HDS profunda necessita de condições mais drásticas de temperatura e pressão e/ou catalisadores mais ativos, a fim de remover os compostos sulfurados mais refratários ao processo, que consistem em uma das maiores dificuldades na obtenção de 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;TOPSOE*et al.*, 2005; GATES e TOPSOE, 1997).

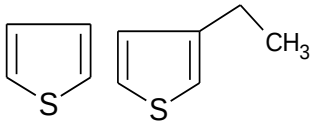
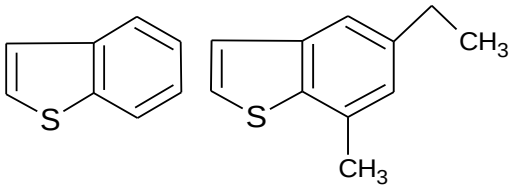
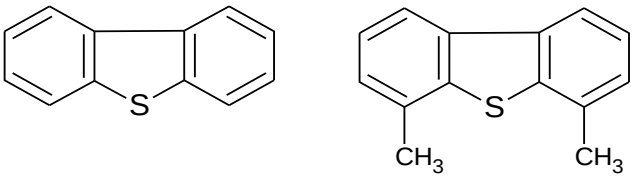
Historicamente, a regulamentação em relação aos teores de enxofre vem sendo modificada intensivamente desde 2004, tendo a União Europeia e o Japão como regiões pioneiras, como pode ser visto na Tabela III.1. Atualmente, em países desenvolvidos, os teores de enxofre permitidos são bastante baixos, geralmente abaixo de 15 mg/kg de enxofre. No Japão, o teor máximo é de 10 mg/kg de enxofre, enquanto nos Estados Unidos e no México, em algumas cidades, está na ordem de 15 mg/kg. Na União Europeia, todo o óleo diesel comercializado possui teor máximo de 10 mg/kg de enxofre, sendo que em alguns países, como Alemanha, França e Dinamarca, já é possível encontrar teores mais baixos. No Brasil, existem dois tipos de diesel, o metropolitano e o rural, com distintas especificações. Desde 2014, de acordo com a resolução aprovada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) em 2013, o óleo diesel metropolitano S50 – 50 mg/kg de enxofre deve ser substituído gradualmente pelo óleo diesel S10 – 10 mg/kg de enxofre. Além disso, o diesel rural S1800 – 1800 mg/kg de enxofre também deve ser substituído por um de teor mais baixo, o S500 – 500 mg/kg de enxofre. Deve-se ressaltar que, apesar de haver uma defasagem do Brasil em relação aos teores de enxofre no óleo diesel quando comparado aos países desenvolvidos, atitudes foram adotadas visando a melhoria da qualidade do óleo diesel, que possuía um teor de enxofre de 13000 mg/kg até 1994. No Brasil, a redução de lubricidade do combustível em consequência da diminuição do teor de enxofre é compensada pela adição de biodiesel ao óleo diesel.

Tabela III.1. Evolução histórica dos teores de enxofre permitidos no óleo diesel, em mg/kg de S, para algumas regiões.

Ano	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**
UE	350		50				10				
EUA	500			15							
Canadá	500			15							
Brasil	2000			500		50					10
Argentina	500					50					
Uruguai	7000						50				
Chile	50								15		
Peru	2500							50			
China	500							350			50
Índia	500		350					50			
Japão	500	50			10						

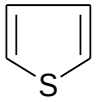
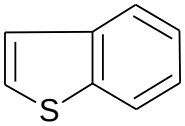
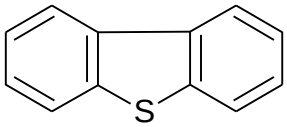
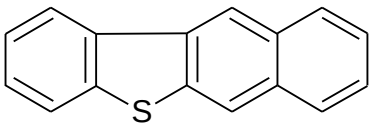
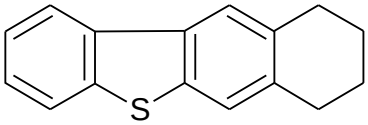
Os compostos sulfurados encontrados nas frações de petróleo podem ser divididos, basicamente, entre benzotiofenos com radicais alquila entre um e sete carbonos e dibenzotiofenos com substituintes alquila contendo de um a cinco carbonos. Os tiofenos, sulfetos, dissulfetos e mercaptanas também podem estar presentes, porém, geralmente, em menor quantidade (STANISLAUS *et al*., 2010). Na Tabela III.2 estão apresentadas algumas estruturas típicas de compostos sulfurados presentes em frações de petróleo.

Tabela III.2. Estruturas típicas de compostos sulfurados presentes em frações de petróleo.

Compostos	**Estruturas típicas**
Sulfetos, dissulfetos e mercaptanas	R – SH R – S – RR – S – S – R
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	

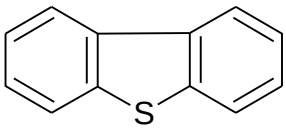
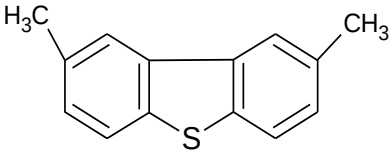
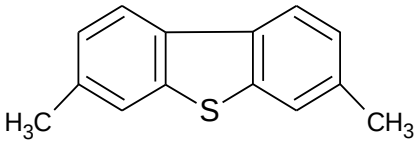
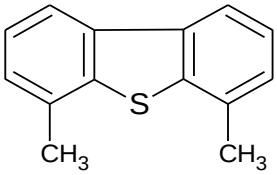
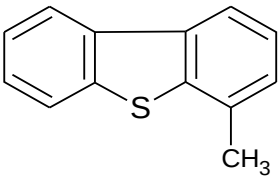
O impedimento estérico causado pelos radicais alquila faz com as moléculas de dibenzotiofenos substituídas, principalmente nas posições 4 e 6, sejam as mais refratárias ao processo, pois dificulta a interação do enxofre com os sítios ativos do catalisador. As comparações entre as atividades das moléculas sulfuradas em geral e entre as moléculas de dibenzotiofenos estão apresentadas nas Tabelas III.3 e III.4, respectivamente (STANISLAUS *et al.*, 2010; GATES e TOPSOE, 1997; GIRGIS e GATES, 1991). Portanto, justifica-se a frequente utilização de DBT e seus derivados como moléculas modelo, pois tem-se como objetivo garantir a remoção dos compostos mais refratários (VARGA *et al.*, 2007; TOPSOE *et al.*, 2005; KABE *et al.*, 1993).

Tabela III.3. Reatividades dos compostos sulfurados (GIRGIS e GATES, 1991).

Composto	**Estrutura**	**Constante da reação de pseudoprimeira ordem (L/g_{cat})**
Tiofeno		$1{,}38\times10^{-3}$
Benzotiofeno		$8{,}11\times10^{-4}$
Dibenzotiofeno		$6{,}11\times10^{-5}$
Benzo[b]nafto [2,3-d]tiofeno		$1{,}61\times10^{-4}$
7,8,9,10-tetrahidrobenzo[b] nafto[2,3-d]tiofeno		$7{,}78\times10^{-5}$

Condições de reação: reator batelada utilizando n-hexadecano como solvente (0,25 mol% de concentração do reagente), 300 ^{o}C, 71 atm, catalisador Co-Mo/Al_2O_3, cada composto reagindo individualmente.

Tabela III.4. Reatividades dos dibenzotiofenos (GIRGIS e GATES, 1991).

Composto	**Estrutura**	**Constante da reação de pseudoprimeira ordem (L/g_{cat})**
Dibenzotiofeno		$7{,}38\times10^{-5}$
2,8-dimetildibenzotiofeno		$6{,}72\times10^{-5}$
3,7-dimetildibenzotiofeno		$3{,}53\times10^{-5}$
4,6-dimetildibenzotiofeno		$4{,}92\times10^{-6}$
4-metildibenzotiofeno		$6{,}64\times10^{-6}$

Condições de reação: reator contínuo utilizando n-hexadecano como solvente, 300 ^{o}C, 102 atm, catalisador Co-Mo/Al_2O_3, cada composto reagindo individualmente.

Em geral, para as reações de HDS, são consideradas duas rotas reacionais. Uma das vias é conhecida como dessulfurização direta (DDS), consistindo na quebra da ligação entre o carbono e o enxofre, produzindo bifenis. A segunda rota é a hidrogenação prévia (HID) de um dos anéis benzênicos, formando intermediários hidrogenados que geram os cicloexilbenzenos e bicicloexilbenzenos através de uma posterior dessulfurização. Para o DBT, o mecanismo reacional amplamente aceito está apresentado na Figura III.2 (STANISLAUS *et al.*, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; TOPSOE *et al.*, 2005; GATES e TOPSOE, 1997; MEILLE*et al.*, 1997; GIRGIS e GATES, 1991).

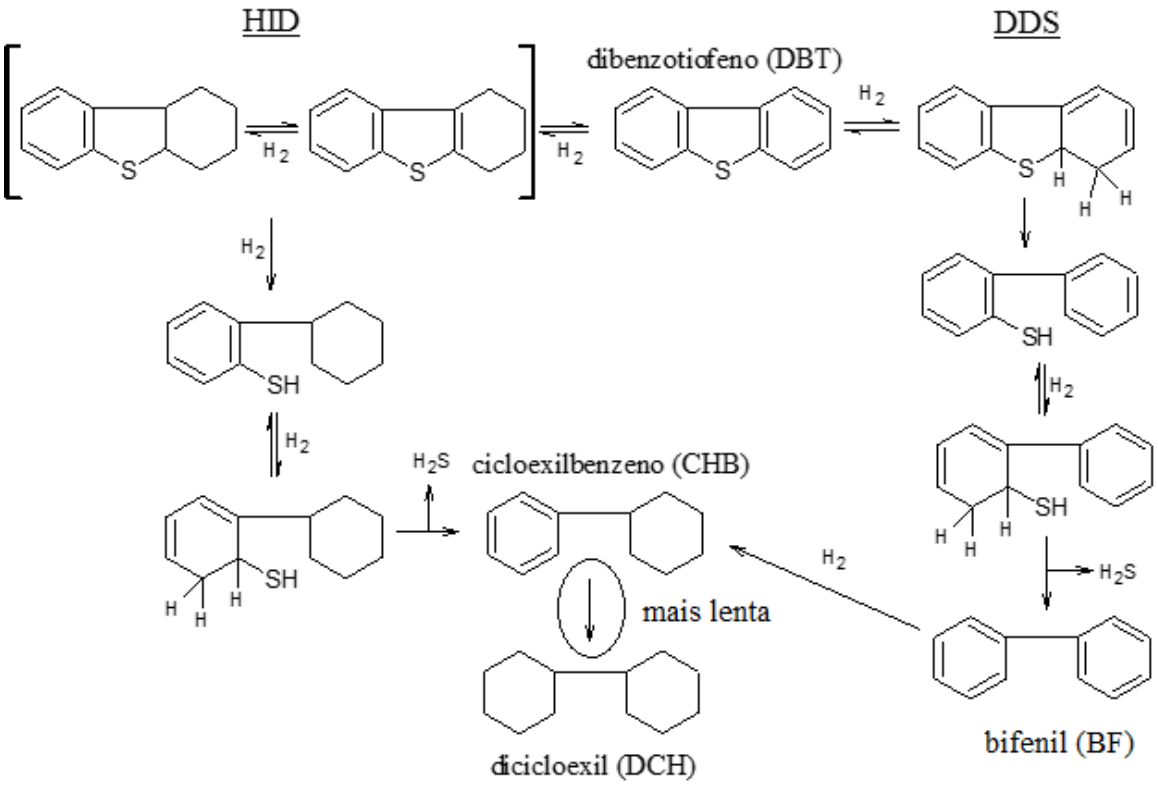


Figura III.2. Mecanismo da HDS para o DBT (adaptado de STANISLAUS *et al.*, 2010 e GATES e TOPSOE, 1997).

Para a reação de HDS de DBT, a rota HID produz primeiramente uma mistura em equilíbrio de 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno e o 1,2,3,4,10,11-hexahidro-dibenzotiofeno, que possuem baixa estabilidade e reagem rapidamente com o hidrogênio, rompendo a ligação entre carbono e enxofre. Hidrogenando novamente a molécula, são formados o cicloexilbenzeno (CHB) e H_2S (STANISLAUS *et al.*, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; GATES e TOPSOE, 1997; MEILLE*et al.*, 1997; GIRGIS e GATES, 1991). A reação de hidrogenação do CHB, resultando na formação de dicicloexil, é relatada por alguns autores, sendo considerada a etapa mais lenta (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 bifenil (BF), que pode ser hidrogenado e formar CHB (STANISLAUS *et al.*, 2010; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; GATES e TOPSOE, 1997; MEILLE*et al.*, 1997; GIRGIS e GATES, 1991).

A rota preferencial, para uma determinada molécula sulfurada, depende da forma de adsorção de cada molécula. Em adsorções que ocorrem através de ligação π

envolvendo as ligações dos ciclos aromáticos, a rota predominante é a HID, enquanto a DDS é preferencial no caso da adsorção ser feita através do átomo de enxofre (GAO *et al.*, 2011; EGOROVA e PRINS, 2004). Para a HDS de DBT, sabe-se que a rota preferencial é a DDS, pois o átomo de enxofre consegue se ligar diretamente aos sítios catalíticos através de 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, diminuindo a sua reatividade e alterando a distribuição de produtos (SHAFI e HUTCHINGS, 2000; LANDAU, 1997).

A existência de dois tipos de sítios para as reações de HDS está bem consolidada na literatura. Acredita-se que um dos sítios seja responsável pela hidrogenação, enquanto o outro pela hidrogenólise (GAO *et al.*, 2011; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; GIRGIS e GATES, 1991). É amplamente aceito na literatura que os sítios envolvidos na hidrogenólise são as vacâncias de enxofre nas bordas da estrutura de MoS_2 (CUS). Contudo, ainda existe um grande debate em relação à natureza dos sítios envolvidos na hidrogenação (STANISLAUS *et al*., 2010). Mais recentemente, Topsoe e colaboradores 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 seriam responsáveis pela atividade de hidrogenação do catalisador (TUXEN *et al*., 2012; TEMEL *et al*., 2010;MOSES*et al*., 2007).

III.1.2. Hidrodesnitrogenação

O processo de hidrodesnitrogenação consiste na reação entre compostos nitrogenados e hidrogênio, gerando hidrocarbonetos e amônia, como apresentado na Figura III.3. A importância da HDN está em parte relacionada ao processamento de correntes oriundas de frações pesadas de petróleo, como resíduo atmosférico e resíduo de vácuo. No intuito de maximizar a produção de óleo diesel, várias correntes na faixa do diesel oriundas de processos de conversão catalítica ou térmica, como os gasóleos dos processos de craqueamento catalítico e coqueamento retardado, com teores elevados de nitrogenados, precisam ser tratadas para que seja possível atingir as especificações adequadas dos combustíveis (CASTELLANOS, 2002; KOZAI *et al.*, 2000; GIRGIS e GATES, 1991). Adicionalmente, a retirada de compostos nitrogenados é importante para a proteção de catalisadores utilizados em processos posteriores que são sensíveis a esses compostos, além de melhorar o desempenho de outras reações de HDT, já que moléculas nitrogenadas atuam como inibidores para esse processo (STANISLAUS *et al.*, 2010; ALVAREZ *et al.*, 2007; GIRGIS e GATES, 1991). Contudo, as reações de HDN apresentam maior dificuldade em ser realizadas quando comparadas às de HDS, necessitando de condições mais severas de temperatura e pressão (CASTELLANOS, 2002; KASZTELAN *et al.*, 1991).

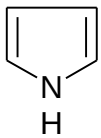
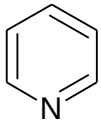
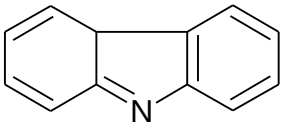
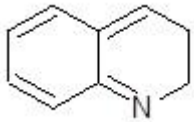
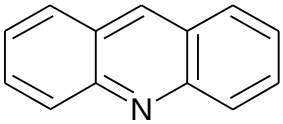
$$"[R - N]" + 2\,H_2 \rightarrow "[R - H]" + NH_3$$

Figura III.3. Modelo de reação de HDN.

Em geral, nas frações médias de petróleo, os compostos nitrogenados são encontrados em três formas: não heterocíclicos, heterocíclicos com anéis de seis átomos ou heterocíclicos com anéis de cinco átomos. Em relação aos compostos não heterocíclicos, como anilina e aminas alifáticas em geral, suas quantidades no petróleo não são significativas, além de não apresentarem grande dificuldade para o processo de HDN, reagindo fácil e rapidamente. Assim, eles não apresentam grande relevância para o estudo do processo da HDN. Os compostos nitrogenados heterocíclicos com anéis de seis átomos, como a quinolina e a acridina, são considerados básicos. Essas moléculas,

geralmente, são as responsáveis pelos maiores efeitos de inibição em reações de HDS quando comparadas aos compostos heterocíclicos com anéis de cinco átomos, como o carbazol e indol, que são neutros (KUN e FLORA, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010; GIRGIS e GATES, 1991). Alguns compostos nitrogenados típicos presentes em frações de petróleo estão apresentados na Tabela III.5.

Tabela III.5. Compostos nitrogenados típicos presentes em frações de petróleo.

Composto	**Estrutura**
Aminas	$H_2N—R$
Pirrol	
Piridina	
Carbazol	
Quinolina	
Acridina	

Um dos compostos mais utilizados no estudo das reações de HDN é o carbazol, devido à sua natureza mais refratária ao processo e forte efeito de inibição, além de estar presente em maior quantidade no diesel (CASTELLANOS, 2002; LAREDO *et al.*, 2001). Contudo, a quinolina também é uma molécula modelo bastante empregada em diversos estudos, pois, apesar de possuir maior reatividade do que o carbazol, seus efeitos de inibição são maiores, já que sua adsorção é mais forte nos catalisadores de HDT do que a dos compostos neutros (KUN e FLORA, 2010; ALVAREZ *et al.*, 2007; JIAN e PRINS, 1998; PEROT, 1991). Adicionalmente, a quinolina é uma boa

representante para a classe de compostos nitrogenados presentes no diesel, pois, além de ser uma molécula simples, em sua rede reacional ocorrem todas as reações presentes em um processo de HDN industrial convencional (JIAN e PRINS, 1998; PEROT, 1991).

Em relação às reações que ocorrem na HDN, observa-se a existência de três tipos: a quebra da ligação entre carbono e nitrogênio, a hidrogenação do anel aromático e a hidrogenação do heterociclo. Constatou-se que na HDN, a quebra da ligação C-N é favorecida pela presença de um carbono saturado em posição β, de forma que, na maioria dos compostos nitrogenados heterocíclicos, deve ocorrer a hidrogenação prévia do anel aromático, com posterior rompimento da ligação entre carbono e nitrogênio, hidrogenação do heterociclo ou continuação da hidrogenação do anel aromático. Não é obrigatório que os três tipos de reação ocorram para todos os compostos, acontecendo com poucas moléculas, sendo a quinolina uma delas (CASTELLANOS, 2002; ANGELICI, 1997; GIRGIS e GATES, 1991; KASZTELAN, 1991; PEROT, 1991). Na Figura III.4 está apresentado o esquema reacional da HDN da quinolina.

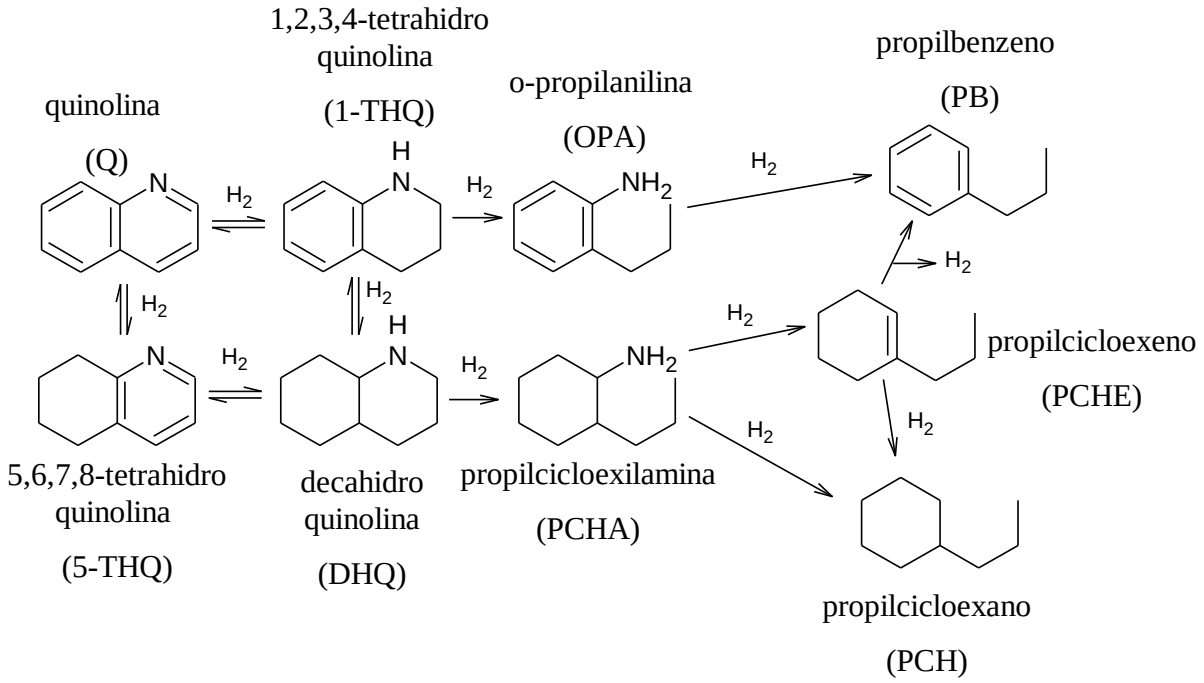


Figura III.4. Esquema reacional para a HDN de quinolina(adaptado de JIAN e PRINS, 1998).

III.2. Catalisadores de HDS e HDN

Os catalisadores industriais de HDT são, geralmente, constituídos por dois elementos responsáveis pela formação dos sulfetos mistos. Normalmente são utilizados metais do grupo 6 da tabela periódica, como o Mo ou W, e outro do 9 e 10, podendo ser usados Ni ou Co como promotores. A escolha e combinação entre os metais são geralmente feitas de acordo com a aplicação do catalisador, sendo mais comum utilizar catalisadores de molibdênio promovidos por níquel (NiMo) quando são necessárias maiores atividades de HDN e hidrogenação e de cobalto (CoMo) para reações de HDS (STANISLAUS *et al*., 2010; GRANGE e VANHAEREN, 1997; MOULIJN *et al.*, 1993). Esses catalisadores são suportados em um óxido refratário, podendo conter alguns aditivos, como fósforo e boro (MAITY *et al*., 2011;TOPSOE, 2007; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al*., 2006;FUJIKAWA*et al*., 2005a;EIJSBOUTS*et al*., 1991). Eles são produzidos na forma de óxido, sendo necessário realizar uma etapa de ativação, que é feita através da sulfetaçãoque visa converter totalmente os óxidos metálicos em sulfetos, garantindo a maior formação de fase ativa possível.

O teor de óxidos nos catalisadores de HDT varia de acordo com a aplicação, sendo comum uma formulação de 15 a 25 % m/m de MoO_3 e 2 a 6% m/m do óxido do promotor (NiO ou Co_3O_4). Apesar de as composições variarem de acordo com a aplicação dos catalisadores, a relação atômica entre os metais varia numa faixa estreita. Foram verificados níveis máximos de atividade catalítica para relações atômicas Co (Ni)/[Co (Ni) + Mo (W)] aproximadamente iguais a 0,3, independente do promotor utilizado e da reação de HDT em que o catalisador será empregado (BUSCA, 2014; GRANGE e VANHAEREN, 1997).Considerando os catalisadores NiMo, GAO *et al*. (2011) também observaram um máximo da taxa de reação na HDS de DBT e 4,6-DMDBT para a razão Ni/(Ni+Mo) igual a 0,3.

Comparando os catalisadores NiMo e CoMo, observa-se que aqueles promovidos por Co são mais seletivos para as reações de dessulfurização direta, enquanto os que utilizam Ni em sua composição possuem maior atividade para a hidrogenação. Isso faz com que os catalisadores promovidos por Ni favoreçam as reações de HDN, HDA e a rota HID nas reações de HDS, aumentando a conversão de compostos sulfurados mais refratários ao processo que reagem preferencialmente por essa via (BUSCA, 2014; MOHANTY, 2011; CASTELLANOS, 2002; KNUDSEN *et*

al., 1999). Porém, devido a sua maior capacidade hidrogenante, é comum que catalisadores NiMo sofram maiores efeitos de inibição por compostos nitrogenados e aromáticos nas reações de HDS (STANISLAUS *et al*., 2010).

Em relação aos suportes utilizados na síntese de catalisadores de HDT, alguns estudos avaliaram os efeitos de diferentes tipos e misturas entre suportes na atividade de reações de HDT (FERRAZ, 2007;CASTELLANOS, 2002). Para que possa ser empregado como suporte, o material deve apresentar algumas características desejáveis, como área específica elevada, distribuição de tamanho de poros e interação com os precursores da fase ativa adequadas, além da integridade mecânica e térmica (FERRAZ, 2007). Em geral, para os catalisadores de HDT, o suporte mais utilizado é a γ-alumina, devido às suas boas propriedades mecânicas e texturais e ao seu baixo custo de produção (BUSCA, 2014; BREYSSE *et al.*, 2003; CHIANELLI e DAAGE, 1989).

III.2.1. Estrutura da fase ativa

Na literatura foram propostos alguns modelos para representar a estrutura da fase ativa dos catalisadores de HDT. Grande parte dos estudos visava uma maior compreensão sobre os efeitos da adição do promotor, seja ele níquel ou cobalto, sobre a fase ativa dos catalisadores (VOGELAAR *et al*., 2009; LAURITSEN *et al*., 2007; TOPSOE, 2007; TOPSOE e TOPSOE, 1983; TOPSOE *et al*., 1981). Nesse contexto, a estrutura do cristalito de sulfeto de molibdênio não promovida deve ser conhecida. O cristalito de MoS_2 consiste em uma coordenação prismática triangular do átomo de molibdênio em relação aos átomos de enxofre, como apresentado na Figura III.5, podendo formar uma estrutura de lamelas com esse sulfeto, gerando empilhamentos onde as camadas são mantidas unidas através de forças de van der Waals (WALTON *et al.*, 2013; LAURITSEN *et al.*, 2001).

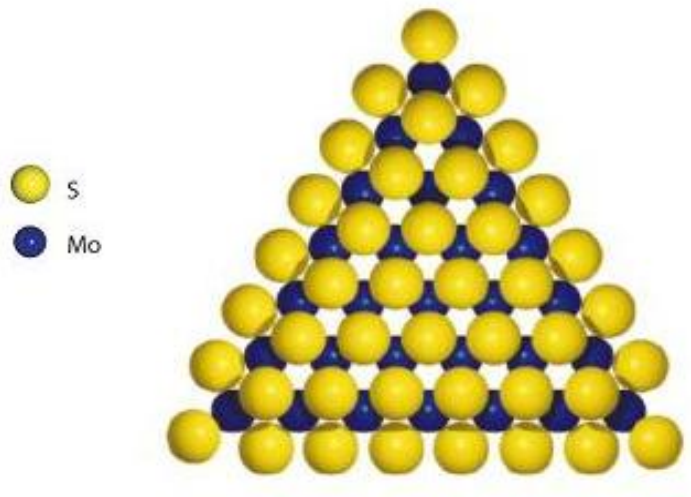


Figura III.5. Modelo do cristalito de sulfeto de molibdênio (LAURITSEN *et al*., 2001).

Modelo de monocamada

Um dos primeiros modelos sugeridos para a estrutura da fase ativa dos catalisadores de HDT foi o da monocamada. Esse modelo foi proposto por LIPSCH e SCHUIT (1969), que estudaram a estrutura de catalisadores $CoMo/Al_2O_3$. Em seu trabalho, eles chegaram à conclusão de que o molibdênio ficava disperso no suporte na forma de uma monocamada de MoO_3, ocupando somente 20% da superfície do catalisador, e que essa estrutura de monocamada permaneceria intacta mesmo depois da sulfetação, enquanto o cobalto se encontrava na forma de aluminato de cobalto. Posteriormente, verificou-se que a formação de fases em forte interação com o suporte, como os aluminatos de Co ou Ni, são indesejáveis pois conduzem a uma menor atividade catalítica.

Modelo de pseudo-intercalamento

Em seguida, foi proposto o modelo de pseudo-intercalamento por VOORHOEVE e STUIVER (1971), que avaliaram o efeito da adição de níquel em catalisadores de tungstênio. Nesse modelo, admite-se que os átomos do promotor (Ni ou Co) estariam entre as camadas dos sulfetos do metal base (W ou Mo), o que promoveria o aumento da hidrogenação de aromáticos (VOORHOEVE e STUIVER, 1971). Porém, quando a concentração do promotor é aumentada, é possível observar o surgimento de uma segunda fase contendo Ni (Co), separada da fase relacionada ao Mo/W. Na Figura

III.6 está apresentado o modelo de pseudo-intercalamento proposto por VOORHOEVE e STUIVER (1971).

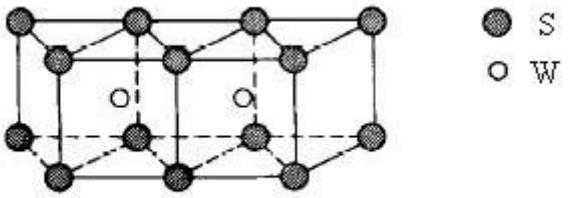


Figura III.6. A estrutura do dissulfeto de tungstênio como proposto pelo modelo de pseudo-intercalamento (VOORHOEVE e STUIVER, 1971).

Modelo de sinergia de contato

O modelo de sinergia de contato foi proposto pela primeira vez por Delmon em 1979. Nesse modelo, o efeito de modificação dos sítios ativos observado durante a reação de HDS é proveniente do contato entre as 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, modificando a natureza dos sítios ativos e aumentando a sua atividade catalítica (MOHANTY, 2011; BAEZA *et al.*, 2004). Dois tipos de sítios podem ser formados, sendo um deles constituído pelo átomo de Mo triplamente insaturado (CUS Mo) e o outro por um átomo de Mo também triplamente insaturado, porém, acoplado a um radical –SH (CUS Mo-SH). Acredita-se que os sítios CUS Mo sejam responsáveis pela hidrogenação do anel aromático, enquanto os CUS Mo-SH estejam relacionados ao rompimento da ligação C – S, atuando, portanto, na hidrogenólise (DELMON, 1993a e 1993b). A Figura III.7 mostra uma representação do modelo de sinergia de contato.

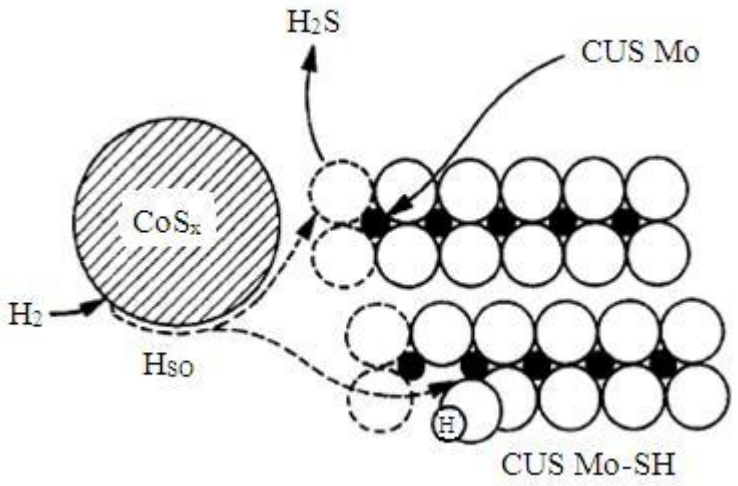


Figura III.7. Representação esquemática do modelo de sinergia de contato: formação dos centros de HID e de DDS pela ação do derramamento de hidrogênio (GRANGE e VANHAEREN, 1997).

Modelo de fase Co-Mo-S

Apesar de todos os modelos propostos, atualmente o mais aceito é o da fase Co – Mo – S. Esse modelo foi proposto por Topsoe em uma série de trabalhos (TOPSOE, 2007; TOPSOE *et al.*, 1999; TOPSOE e CLAUSEN, 1986; TOPSOE *et al.*, 1981), em que se sugeriu a formação de uma nova fase sulfetada ao se adicionar cobalto ao sulfeto de molibdênio, a qual foi denominada fase Co – Mo – S. Nesse modelo, analisando-se a estrutura da fase ativa, 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; TOPSOE, 2007; VRINAT *et al.*, 2005; LAURITSEN *et al.*, 2001).

Muitos estudos foram realizados com catalisadores CoMo a fim de compreender o papel do promotor na formação da fase ativa dos catalisadores (VOGELAAR *et al.*, 2009; TOPSOE, 2007; LAURITSEN *et al.*, 2001). Considerando a estrutura dos sítios catalíticos ativos após a sulfetação, existem relatos na literatura sobre dois tipos de estrutura para as fases ativas dos catalisadores, denominadas do Tipo I e Tipo II, com diferentes características, porém, mantendo a estrutura triangular truncada. A fase do Tipo I é considerada a de menor atividade, sendo representada por uma estrutura de camada única, possuindo forte interação com o suporte e ligações do tipo Mo – O – Al, o que leva a uma alta dispersão das partículas de MoS_2. Por outro lado, a fase do Tipo II consiste em uma estrutura de multicamadas completamente sulfetada, possuindo menor

dispersão das nanopartículas de MoS_2 e interação mais fraca com o suporte, levando 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).

Vários autores avaliaram a estrutura da fase ativa em catalisadores promovidos por níquel (MOHANTY, 2011; ZHOU *et al.*, 2009; LAURITSEN *et al.*, 2007; EIJSBOUTS *et al.*, 1991). LAURITSEN *et al*. (2007) também observaram a formação de dois tipos de sítios ativos para catalisadores NiMo, sendo o primeiro, do Tipo I, similar ao encontrado para a fase Co – Mo – S, com estrutura triangular truncada. O segundo sítio, do Tipo II, possui estrutura mais complexa, de forma dodecagonal. As estruturas observadas para as fases Co – Mo – S e Ni – Mo – S estão apresentadas na Figura III.8.

Em relação à formação das fases ativas, existem indícios de que a coordenação dos metais, tanto para o níquel quanto para o molibdênio, é capaz de influenciar o tipo de fase gerado. Na literatura, há evidências de que a coordenação tetraédrica promove a formação de fases de maior interação com o suporte, relacionando-se à fase Ni – Mo – S do Tipo I. Enquanto isso, acredita-se que a coordenação octáedrica é capaz de gerar a fase ativa do Tipo II, pois promove uma menor interação com o suporte (BADOGA *et al.*, 2012; AL-DALAMA e STANISLAUS, 2011; MORGADO JR. *et al.*, 2009). Além disso, também foi observado que o aumento da temperatura de sulfetação promovia maior formação de sítios do Tipo II em detrimento dos sítios do Tipo I, pois facilita o rompimento das ligações do tipo Mo – O – Al, diminuindo a interação entre os metais que compõem a fase ativa e o suporte. Contudo, o aumento da temperatura de sulfetação não deve ser aconselhado como método para favorecer uma maior formação de sítios do Tipo II, pois altas temperaturas facilitam a sinterização do catalisador (VILLARREAL *et al*., 2014; TOPSOE, 2007;EIJSBOUTS*et al*., 1991). Com isso, o desenvolvimento de métodos que levem à formação de sítios mais ativos, sem prejudicar a estrutura do catalisador, tem sido estudado, como a adição de promotores, agentes quelantes, novos métodos de preparo e catalisadores mássicos (KLIMOVA *et al*., 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2012; KUBOTA *et al*., 2010; ZHOU *et al*., 2009).

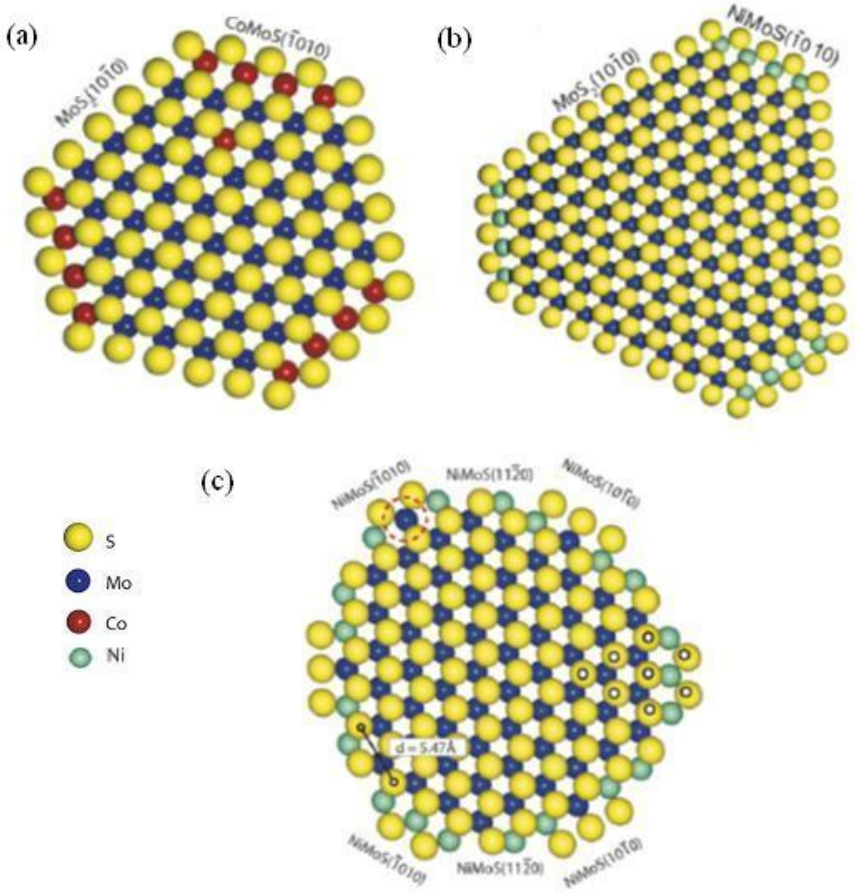


Figura III.8. Representação esquemática dos sítios ativos (a) Co – Mo –S, (b) Ni – Mo – S Tipo I, (c) Ni–Mo–S Tipo II (LAURITSEN *et al.*, 2007).

Quanto à natureza dos sítios envolvidos nas reações de DDS e HID dentro do modelo de fase Co – Mo – S, ainda existem debates na literatura. FÜTCHBAUER (2014) e TUXEN *et al*. (2012) estudaram catalisadores formados somente por sulfetos de molibdênio não promovidos e observaram a existência de dois tipos de bordas para estrutura de MoS_2, sendo uma delas com terminação em enxofre e outra em Mo. Alémdisso, no estudo realizado com catalisadores promovidos por cobalto, ambos constataram que a adição de promotor levou à formação preferencial de vacâncias de enxofre nas bordas Co – Mo – S, como apresentado na Figura III.9. Na literatura, é amplamente aceito que o enxofre das moléculas sulfuradas se adsorve diretamente nas vacâncias de enxofre, correspondendo, então, aos sítios responsáveis pela DDS (FÜTCHBAUER, 2014; TUXEN *et al*., 2012; TUXEN *et al*., 2011;STANISLAUS*et al*., 2010; TEMEL *et al*., 2010; LAURITSEN *et al*., 2007). Em relação aos sítios de hidrogenação, alguns autores observaram a existência de sítios específicos, de maior densidade eletrônica nas bordas do cristalito, tanto para catalisadores não promovidos quanto para os promovidos por cobalto, que possuem caráter metálico e total

recobrimento por enxofre, conhecidos como *brimsites*. Acredita-se que os *brim sites* sejam responsáveis pela hidrogenação dos compostos sulfurados, não sendo necessário que haja vacâncias de enxofre para a sua formação (FÜTCHBAUER, 2014; TUXEN *et al*., 2012; STANISLAUS *et al*., 2010; TEMEL *et al*., 2010; MOSES *etal.*, 2009; LAURITSEN *et al*., 2007; MOSES *et al*., 2007; LAURITSEN *et al*., 2004). As vacâncias de enxofre estão sujeitas a impedimentos estéricos, o que não ocorre com os *brim sites*, sendo consistente com a maior formação de produtos da rota HID na HDS de compostos mais refratários, como o 4,6-DMDBT, que sofre com o grande impedimento estérico causado pelos grupamentos alquila nas posições 4 e 6 (TUXEN *et al*., 2012; TEMEL *et al*., 2010;MOSES *et al*., 2007). Na Figura III.9, os *brim sites* podem ser vistos nas bordas mais claras da estrutura de Co – Mo – S.

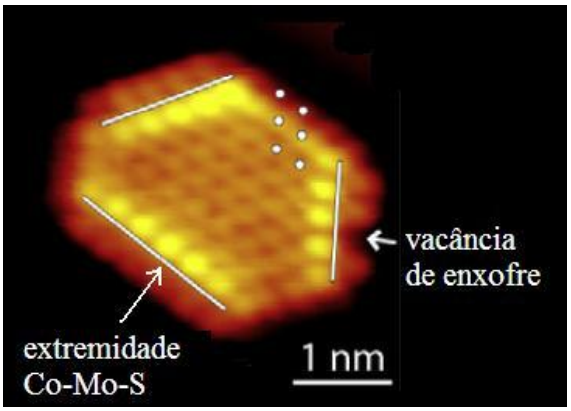


Figura III.9. Estrutura da fase ativa do catalisador CoMo, com os sítios de HID e DDS (TUXEN *et al*., 2012).

III.2.2. Efeitos da adição de agente quelante

Devido à necessidade de atingir os limites de contaminantes determinados pela legislação, a obtenção de catalisadores de HDT com maior atividade catalítica se tornou primordial. Com isso, muitos estudos têm sido realizados visando o desenvolvimento de metodologias que promovam a formação das fases ativas do Tipo II, com incorporação mais eficiente de promotores à estrutura catalítica e maior atividade. Para isso, uma das formas mais utilizadas atualmente é o uso de agentes quelantes no preparo dos catalisadores (BADOGA *et al.*, 2012; ESCOBAR *et al*., 2008; VAN DILLEN *et al.*, 2003).

Agentes quelantes, também chamados de complexantes, são moléculas que podem atuar como ligantes polidentados formando complexos com íons metálicos, possuindo dois ou mais átomos que possam ser potenciais doadores de pares de elétrons. De acordo com VAN DILLEN *et al*. (2003), a formação do complexo metálico ocorre através de uma reação de ácido-base de Lewis, gerando complexos bastante estáveis, devido à maior importância da contribuição da entropia em relação à entalpia. Nos estudos de catalisadores de HDT, os agentes quelantes mais empregados são o ácido etilodiaminotetraacético (EDTA), ácido cítrico (AC) e ácido nitriloacético (NTA), cujas estruturas de Lewis estão apresentadas na Figura III.10 (CALDERÓN-MAGDALENO *et al*., 2014; VALENCIA e KLIMOVA, 2013; CATTANEO *et al*., 2001; CATTANEO *et al*., 2000;KISHAN*et al*.,2000; CATTANEO *et al*., 1999).

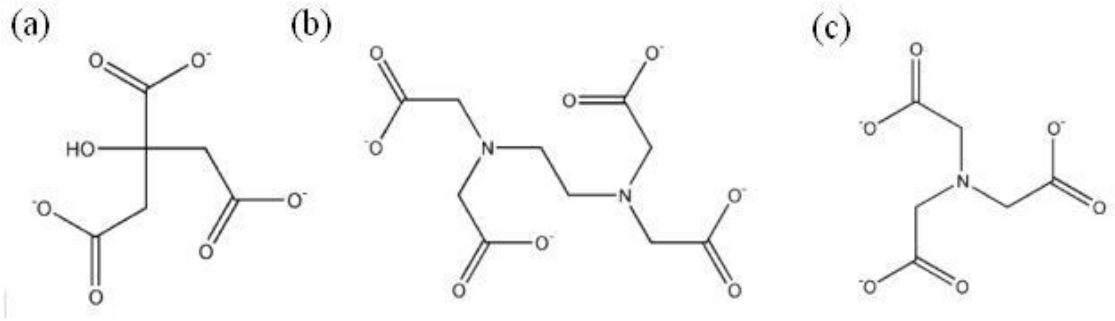


Figura III.10. Estrutura dos ânions dos agentes quelantes (a) ácido cítrico, (b) EDTA e (c) NTA (VAN DILLEN *et al*., 2003).

Um dos primeiros estudos com catalisadores contendo agentes quelantes foi realizado por THOMPSON (1990). Nesses experimentos, foram utilizados catalisadores de molibdênio suportados em sílica e promovidos por níquel e cobalto, usando como agentes complexantes o NTA e EDTA. Observou-se que a adição desses agentes quelantes aumentava a atividade catalítica significativamente, o que acabou gerando uma patente para a Shell (VAN DILLEN *et al*., 2003; THOMPSON, 1990). Em seguida, após esse estudo inicial, foram reportados diversos trabalhos com NTA para catalisadores de cobalto e níquel, nos quais também foi observado o aumento da atividade catalítica (CATTANEO *et al.*, 1999; MEDICI e PRINS, 1996). Por fim, em uma série de estudos, foi mostrado por CATTANEO *et al.* (2001; 2000; 1999) e KISHAN *et al*. (2000) que os efeitos de aumento de atividade catalítica e formação da

fase do Tipo II não estavam restritos somente ao NTA e, sim, abrangiam diversos outros agentes quelantes.

Em diversos estudos, verificou-se que a etapa determinante para a formação da fase ativa Ni – Mo – S do Tipo II é a transformação do óxido de níquel (II) para seu respectivo sulfeto de forma simultânea ou posterior à formação do 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). Considerando os catalisadores CoMo, DE JONG *et al*. (1997) observaram que a adição de NTA retarda a sulfetação do cobalto, permitindo que ela se inicie somente a 177 ºC, completando-se a 227 ºC, enquanto o molibdênio mantém a sua faixa de sulfetação de 77 a 177 ºC. Em relação aos catalisadores NiMo, COULIER *et al*. (2001) estudaram a sua sulfetação quando se adicionava EDTA ao preparo, observando que o níquel passou a ser sulfetado na faixa de 200 a 300 ºC, enquanto o molibdênio permanecia com a sua faixa de sulfetação inalterada. Em ambos os casos, a função do agente quelante foi retardar a sulfetação do promotor, levando-a a ocorrer em temperaturas mais altas, com um aumento de cerca de 100 ºC, principalmente para os catalisadores sintetizados com EDTA, que formam complexos mais estáveis. Essa sulfetação retardada do promotor permite que os cristalitos de MoS_2 sejam formados antes que o promotor seja totalmente sulfetado, possibilitando a sua deposição nas bordas da camada da fase ativa, sendo, então, a principal ação do agente quelante no aumento da atividade catalítica desses catalisadores (KLIMOVA *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2011; RINALDI *et al.*, 2010; RINALDI *et al.*, 2009;VAN DILLEN *et al.*, 2003).

Apesar de muitos trabalhos ainda serem realizados com EDTA e NTA, atualmente um dos quelantes mais estudados é o ácido cítrico, devido a seu fácil manuseio, obtenção, menor custo e bons resultados quando comparado aos outros agentes complexantes (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; VALENCIA e KLIMOVA, 2013). Em catalisadores NiMo, o ácido cítrico, em soluções aquosas, pode formar complexos com ambos os metais em pHs entre 2 e 8, podendo aumentar a dispersão desses metais na superfície do catalisador (MOHANTY, 2011; ESCOBAR *et al.*, 2008; VAN DILLEN *et al.*, 2003). Por outro lado, se houver uma grande formação do complexo citrato-molibdênio, pode ocorrer a diminuição da quantidade de sítios ativos do Tipo II, pois a sulfetação do molibdênio também é retardada (VALENCIA e KLIMOVA, 2013; MOHANTY, 2011; OKAMOTO, 2009).

Além da formação do complexo níquel-citrato, a maior atividade catalítica foi atribuída por diversos pesquisadores ao aumento da dispersão do Ni nas partículas de MoS_2 e ao maior grau de sulfetação dos óxidos de molibdênio, possibilitando maior formação de sítios ativos do Tipo II. Além disso, foram observadas modificações nos modos de interação entre os sulfetos dos metais e a alumina, permitindo sua maior dispersão, devido aos complexos formados (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; KLIMOVA *et al.*, 2013; MOHANTY, 2011; RINALDI *et al.*, 2010; OKAMOTO, 2009; RINALDI *et al.*, 2009). Adicionalmente, LI *et al*. (2011) justificaram o aumento da atividade catalítica, com a adição de ácido cítrico, através da formação de depósitos de carbono durante a sulfetação, que teriam o papel de isolar e diminuir o comprimento médio das lamelas de MoS_2, aumentando a quantidade de sítios catalíticos nas bordas da camada hexagonal, tendo mais sítios ativos do Tipo II.

O aumento da dispersão ocorre devido à formação dos complexos citrato-metal, promovendo uma melhor distribuição da fase ativa na superfície da alumina, o que é esperado para catalisadores de alta atividade. Além disso, por haver maior formação da fase ativa do Tipo II, ocorreria menor deposição de sulfeto de níquel sobre o sítio ativo, que se concentraria nas bordas da camada de MoS_2, impedindo o bloqueio do sítio e formando a fase ativa desejada (MOHANTY, 2011; VAN DILLEN *et al.*, 2003). Em relação às alterações nas interações da fase ativa com a alumina, LI *et al*. (2011) observaram que tal fato pode ser atribuído à reação entre o ácido cítrico e os grupamentos OH neutros e básicos do suporte, o que permite que a interação entre a alumina e a fase ativa seja moderada.

Mesmo com a ocorrência de todos esses efeitos, considera-se que o papel principal do ácido cítrico é a formação do complexo citrato-níquel, responsável pelo aumento da atividade catalítica. Tal complexo tem a função de retardar a sulfetação do níquel, levando-a a ocorrer em temperaturas mais altas, de forma simultânea ou posterior à sulfetação do molibdênio, possibilitando que as camadas de MoS_2 possam ser formadas primeiramente, permitindo a deposição do promotor nas suas bordas e formando maior quantidade de sítios ativos Ni – Mo – S do Tipo II. Se não houvesse a formação do complexo citrato-níquel, o níquel seria sulfetado antes, sendo depositado sobre a fase ativa do catalisador, produzindo menos sítios do Tipo II e podendo até bloquear os sítios ativos (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*,2014; KLIMOVA *et al.*, 2013; MOHANTY, 2011; KUBOTA *et al.*, 2010).

Para tornar a sulfetação dos catalisadores NiMo mais eficiente, deve-se controlar a razão AC/metal, pois é necessário otimizar a quantidadede ácido cítrico a fim de maximizar a concentração do complexo citrato-níquel visando favorecer a formação da fase ativa do Tipo II. O excesso de ácido cítrico, em geral, leva à diminuição da atividade catalítica, 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 da fase ativa do Tipo II (VALENCIA e KLIMOVA, 2013; MOHANTY, 2011; OKAMOTO, 2009).

III.2.3. Efeitos do método de preparo

Diversas etapas constituem o desenvolvimento de um catalisador, indo desde a definição da fase ativa até a escolha do método de preparo adequado. A fase ativa de um catalisador é a propriedade principal e deve ser escolhida corretamente. Contudo, o método de preparo pode influenciar muitas características importantes do catalisador que afetam a sua atividade catalítica, como as suas propriedades texturais e morfologia (BUSCA, 2014; CAMPANATI *et al*., 2003).

Os catalisadores podem ser divididos em duas categorias, suportados ou mássicos. Os catalisadores suportados são largamente utilizados, devido às diferentes propriedades que o suporte pode adicionar ao catalisador, como maiores áreas específicas e acidez (CAMPANATI *et al*., 2003). Em geral, os catalisadores suportados são constituídos por quatro componentes: fase ativa, suporte, promotores e estabilizantes. Sua síntese pode ser realizada através de diferentes métodos de preparo, sendo os mais usuais a impregnação, troca iônica e precipitação/co-precipitação (BUSCA, 2014; CAMPANATI *et al*., 2003; PEREGO e VILLA, 1997). Geralmente, após a síntese, os catalisadores passam por um processo de secagem, a fim de eliminar os solventes dos poros do catalisador, sendo seguido por uma etapa de calcinação, para decompor os hidróxidos, carbonatos e os nitratos ou formar os óxidos. A calcinação é uma etapa importante, ocorrendo, em geral, em presença de ar, e não sendo realizada, normalmente, quando um dos componentes do catalisador se decompõe a altas temperaturas, como ocorre com os agentes quelantes. Por fim, dependendo da aplicação dos catalisadores, eles podem ser submetidos a processos de ativação, como a sulfetação e redução (PEREGO e VILLA, 1997).

O método mais simples e fácil de preparar um catalisador é através da impregnação/coimpregnação. Esse procedimento consiste no contato de uma solução de impregnação, que contém os sais precursores nas quantidades adequadas, com o suporte pré-formado por um período de tempo. Existem dois tipos de impregnação, conhecidos como impregnação ao ponto úmido e com excesso de solução. No procedimento com excesso de solução, o suporte é impregnado com um volume de solução maior do que o seu volume de poros. No método de impregnação ao ponto úmido, o volume de solução utilizado é igual ao volume de poros do suporte, permitindo um melhor controle da concentração dos sais. A solubilidade dos sais influencia nesse processo, podendo ser necessário que sejam realizadas diversas etapas de impregnação sucessivas para atingir a concentração desejadade cada elemento (BUSCA, 2014; CAMPANATI *et al*., 2003; PEREGO e VILLA, 1997).

Para os catalisadores de HDT, o método de impregnação ao ponto úmido é o mais empregado, devido a sua simplicidade e maior controle sobre a concentração dos metais presentes no catalisador. Para avaliar os efeitos de alguns parâmetros desse método de preparo nos catalisadores de HDT, muitos estudos foram realizados, visando, principalmente, um melhor entendimento sobre a influência da ordem de impregnação, das impregnações sucessivas ou coimpregnação, do uso de agentes quelantes e do pH da solução de impregnação.

Em relação à ordem de impregnação, BASHA *et al*. (2009) e FARAG (2008) avaliaram catalisadores NiMo e CoMo, respectivamente. Eles utilizaram o método de impregnações sucessivas, verificando o efeito da impregnação do promotor antes do molibdênio. Os autores constataram que os catalisadores mais ativos para a HDN foram aqueles em que o promotor foi impregnado anteriormente ao molibdênio, devido ao maior número de espécies Mo bem dispersas no suporte. Por outro lado, SALERNO *et al*. (2004) e FERRARI *et al*. (1998), que estudaram catalisadores CoMo e NiMo, respectivamente, relataram o oposto, identificando uma menor atividade para os catalisadores em que o promotor foi impregnado anteriormente. Eles atribuíram essa característica à baixa dispersão das fases de molibdênio e níquel e baixa incorporação do níquel à fase ativa Ni – Mo – S, causada pela ocupação do níquel em posições de troca iônica nas camadas do suporte, o que dificultaria a sulfetação.

Além da ordem de impregnação, alguns autores avaliaram a influência da impregnação simultânea dos dois metais (coimpregnação) e das impregnações

sucessivas, tanto para catalisadores CoMo quanto NiMo. Foi constatado por alguns pesquisadores que os catalisadores sintetizados por coimpregnação possuíam atividade catalítica superior, que foi atribuída ao aumento da exposição superficial dos dois metais na fase sulfetada (VALENCIA *et al*., 2010; PAWELEC *et al*., 2008;NAVA*et al*., 2007). Por sua vez, BASHA *et al*. (2009) obtiveram resultados opostos para os catalisadores NiMo estudados. Em seu trabalho, foi constatado que os catalisadores sintetizados por coimpregnação possuíam menor atividade catalítica para a HDN, o que foi atribuído à formação de agregados de metais formados no suporte e a sua baixa dispersão.

Em relação ao preparo de catalisadores com agentes quelantes, são observadas duas metodologias dominantes, sendo uma delas a inserção do agente quelante diretamente na solução de impregnação junto com os precursores metálicos e a outra sendo a adição do quelante após o preparo e calcinação do catalisador, impregnando-o com uma solução somente do agente quelante. Para o método de coimpregnação dos precursores e ácido cítrico, o controle do pH da solução de impregnação é importante, pois possibilita a maior formação de espécies octaédricas de Mo em detrimento das tetraédricas, além de promover a formação do complexo níquel-citrato e minimizar as espécies molibdênio-citrato. Em geral, os pHs dessas soluções estão fora da faixa de formação de complexos entre molibdênio e ácido cítrico (2 a 8), sendo, normalmente, utilizados pHs iguais a 1 ou 9 (CALDERÓN-MAGDALENO *et al*., 2014; KLIMOVA *et al*., 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2012; MOHANTY, 2011; KUBOTA *et al*., 2010; RINALDI *et al*., 2010; RINALDI, 2010;OKAMOTO, 2009; RINALDI *et al*., 2009; ESCOBAR *et al*., 2008; FUJIKAWA *et al*., 2005b).

Comparando os dois métodos, KUBOTA *et al*. (2010) e OKAMOTO (2009) investigaram os efeitos de ambos os preparos para catalisadores CoMo utilizando ácido cítrico como agente quelante. Desse modo, foi constatado que a incorporação do ácido cítrico após a calcinação, conhecida como método de pós-tratamento, era mais eficiente para a síntese de catalisadores CoMo, pois possibilitava 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 adicionar o agente quelante, impedindo a formação de aglomerados que são gerados no processo de coimpregnação quando o

molibdênio está complexado com o ácido cítrico. Em relação aos catalisadores NiMo, ainda não foram observados estudos na literatura que empregassem a metodologia de pós-tratamento em seu preparo.

Além do pH da solução de impregnação, a razão molar AC/Ni também deve ser adequada, de forma a proporcionar a maximização da formação de fase ativa do Tipo II. Para os métodos de coimpregnação, muitos trabalhos foram realizados para catalisadores NiMo a fim de determinar a melhor razão AC/Ni, enquanto para o método de pós-tratamento não foram encontrados relatos sobre o assunto para catalisadores CoMo ou NiMo (CALDERÓN-MAGDALENO *et al*., 2014; MOHANTY, 2011; ESCOBAR *et al*., 2008).

III.3. Inibição

Na produção de diesel de baixíssimo teor de enxofre, um dos principais problemas é a inibição causada por diversos outros compostos presentes na carga. Algumas substâncias são largamente conhecidas como inibidoras da reação de HDS, como o próprio H_2S, subproduto da reação de HDS, e compostos nitrogenados e aromáticos, usualmente presentes nas frações de petróleo, podendo provocar a inibição dos sítios ativos dos catalisadores de HDS. Assim, é importante que se compreenda o mecanismo da inibição causada por esses compostos nas reações de HDS, principalmente para as moléculas mais refratárias ao processo, como os dibenzotiofenos, substituídos ou não.

EGOROVA e PRINS (2004) estudaram a inibição causada por H_2S, avaliando o efeito da sua pressão parcial na conversão de DBT e 4,6-DMDBT e utilizando catalisadores não promovidos e promovidos por níquel ou cobalto. Nesse estudo, constatou-se que o H_2S inibe fortemente as reações de HDS em altas concentrações para ambos os reagentes, porém, o efeito de inibição é 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. Em relação aos efeitos nas rotas reacionais da HDS, muitos autores constataram que a rota DDS é mais prejudicada pela presença de H_2S em relação à HID, atribuindo esse fato à adsorção preferencial do H_2S

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). Esse fato explica o resultado obtido por EGOROVA e PRINS (2004), que observaram maior inibição na última etapa da rota HID, que consiste na quebra 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, STANISLAUS *et al*. (2010) afirmam que existem opiniões controversas sobre o assunto, tendo tanto estudos que verificaram que os aromáticos afetam ambas as rotas da HDS quanto aqueles que constatam a maior inibição da rota HID. SONG *et al*. (2006) avaliaram a inibição da HDS de DBT e 4,6-DMDBT utilizando diversos compostos aromáticos. Em seu estudo, foi observado que os compostos aromáticos inibiam a HDS dos dois reagentes, porém, 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).

Em relação à inibição decorrente da presença de moléculas nitrogenadas, acredita-se que existe uma competição pelos sítios catalíticos entre os compostos sulfurados e nitrogenados. Contudo, a magnitude da inibição depende da natureza do composto nitrogenado e da sua concentração presente no meio reacional. Em geral, os compostos básicos, como a quinolina e a acridina, são os 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). LAREDO *et al*. (2013) afirmam que, apesar de existirem estudos que confirmam o maior efeito inibitório da quinolina em relação ao carbazol, existe uma certa divergência em relação à natureza das espécies nitrogenadas capazes de apresentar um maior efeito de inibição, pois há a 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. 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 (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.

III.3.1. Avaliação da inibição por nitrogenados

Em relação à cinética da inibição da HDS por compostos nitrogenados, não existem muitos trabalhos na literatura, havendo estudos de inibição majoritariamente qualitativos, sem avaliação de taxas cinéticas ou velocidades específicas de reação. Nos estudos observados que realizam essa avaliação cinética dos efeitos de inibição causados pela presença de compostos nitrogenados, costumam ser utilizados modelos de Langmuir-Hinshelwood, adaptados ou não, visando avaliar 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 III.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, desprezando a adsorção do restante dos produtos orgânicos.

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}K_{DBT}C_{DBT}}{1+K_{DBT}C_{DBT}+K_{H_2S}C_{H_2S}} \cdot \frac{K_H C_H}{1+K_H C_H} \qquad \text{(III.1)}$$

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

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

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

onde:

k_{DBT}: velocidade específica de reação global sem inibição

k'_{DBT}: velocidade específicade reação globalcom 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. O fator de inibição pode ser calculado através da Equação III.4. Ele 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.

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

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, eles utilizaram o modelo de Langmuir-Hinshelwood proposto na Equação III.1 com as mesmas hipóteses anteriores, adicionando somente um termo de adsorção do composto nitrogenado no denominador. Os autores admitiram que K_NC_N é muito maior que os demais produtos dos componentes presentes. No termo de adsorção da quinolina, foi introduzido um expoente fracionário para a concentração do composto nitrogenado, o qual é ajustado aos dados experimentais. Nesse modelo,

apresentado na Equação III.5, supõe-se que a inibição decorrente da presença do composto nitrogenado ocorre devido à adsorção competitiva nos sítios catalíticos entre as moléculas nitrogenadas e sulfuradas.

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

Com isso, pode-se relacionar a velocidade específica da reação inibida com a Equação III.5, como apresentado nas Equações III.6 e III.7. Isso possibilita o cálculo da constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado ajustando-se diferentes valores de n, determinando 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.

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

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

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

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

onde:

K_N: constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado

C_N: concentração inicial do composto nitrogenado

III.4. Modelagem cinética

III.4.1. Distribuição da densidade de probabilidade dos erros experimentais

A caracterização dos erros experimentais de forma correta é de extrema importância para a formulação e resolução de problemas de estimação de parâmetros e interpretação de seus resultados. A distribuição da densidade de probabilidade dos erros experimentais está diretamente relacionada à definição da função objetivo do problema, e pode ser estimada através de réplicas em todas as condições experimentais utilizadas.

Contudo, para que a caracterização dos erros experimentais seja realizada de forma confiável, uma grande quantidade de réplicas para cada condição experimental é necessária, em torno de trinta experimentos por condição experimental utilizada, pois não há garantias de que o sistema seja homocedástico, ou seja, de que as variâncias das variáveis estudadas são iguais e constantes para todas as condições experimentais utilizadas. 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 espaço curto de tempo nem com o capital disponível para a pesquisa (SCHWAAB e PINTO, 2007a; SCHWAAB, 2005).

Assim, é comum que a hipótese de que os erros experimentais seguem a distribuição normal seja adotada, considerando-se que eles podem ser negativos ou positivos e 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). Em geral, essa hipótese é 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, consequentes da falta de precisão na determinação da curva de distribuição de probabilidade e da função objetivo.

III.4.2. 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 características do sistema estudado são refletidas na definição da função objetivo, que pode ser diferente de acordo com as hipóteses adotadas em cada estudo. 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 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, o que é aceitável, considerando-se 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 III.9.

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

Considerando-se agora que os experimentos foram realizados de forma independente, a curva de probabilidades que descreve o conjunto de observações experimentais pode ser modificada, sendo reescrita na forma apresentada na Equação III.10.

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

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 III.11.

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

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 III.12.

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

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

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

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 III.14 à Equação III.13 resulta na Equação III.15.

$$y^m = f(x^m, \alpha) \tag{III.14}$$

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

Admitindo-se como válida a hipótese do experimento bem feito, é coerente 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 III.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 III.16.

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

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

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

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

Essa métrica é usualmente chamada de função de mínimos quadrados ponderados, na qual se acredita que os erros seguem a distribuição normal, não estão correlacionados e que as variáveis independentes não estão sujeitas a erros, sendo as hipóteses de modelo perfeito e experimentos bem feitos aceitáveis.

III.4.3. Procedimento numérico

Os procedimentos numéricos utilizados visando a estimação de parâmetros são, necessariamente, métodos que minimizem funções objetivo previamente estabelecidas. Em problemas complexos, como os usualmente encontrados na área de engenharia, raramente a otimização da função objetivo é realizada através de uma solução analítica, sendo necessária a aplicação de métodos numéricos para que seja possível encontrar o 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, consequência das possíveis correlações entre os parâmetros, da presença de parâmetros não significativos e da falta de boas estimativas iniciais, o que dificulta o cálculo das derivadas empregadas na estimação (SCHWAAB, 2005).

Visando diminuir essas 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, a fim de maximizar 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).

III.4.4. Modelos e taxas de reação para a HDS

O conhecimento da cinética de reação é um componente chave no projeto e simulação de reatores. Contudo, o desenvolvimento de modelos cinéticos de reações de hidrotratamento de correntes de petróleo é bastante complicado, devido à enorme quantidade de compostos diferentes que podem ser encontrados nessas cargas e nos produtos finais (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 categorias. A primeira delas é o estudo cinético sofisticado, utilizando cargas reais de petróleo. 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).

HDS global

A determinação da taxa global da reação de HDS utilizando o modelo de lei de potências pode ser realizada como uma primeira aproximação, considerando-se somente a conversão do reagente. Com esse objetivo, admite-se que as reações são de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT, como realizado por diversos autores anteriormente na literatura (CHEN *et al.*, 2010; FARAG, 2010; FARAG *et al.*, 2000; STEINER e BLEKKAN, 2002). Assim, adota-se para determinação da taxa global de reação a Equação III.19, obtida pelo balanço molar de DBT para o reator em fluxo empistonado, operando em modo estacionário e isotérmico.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = r_{HDS} \qquad \text{(III.19)}$$

onde:

τ: tempo espacial

r_{HDS}: taxa global de reação

C_{DBT}: concentração molar de DBT

Para a estimação dos parâmetros globais de reação utilizando o modelode lei de potências, a Equação III.20 deve ser substituída na equação de balanço, representada pela Equação III.19.

$$r_{HDS} = k_{global} C_{DBT} C_{H_2}^{n} \qquad \text{(III.20)}$$

onde:

k_{global}: velocidade específica da reação global

n: ordem de reação em relação ao hidrogênio

C_{H_2}: concentração molar de hidrogênio

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

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

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 III.11, no qual só são consideradas as reações de DBT levando aos produtos finais e a reação de BF sendo hidrogenado até CHB.

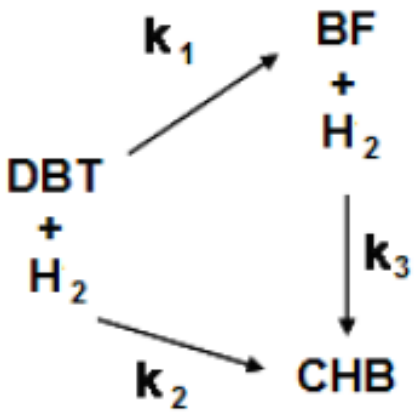


Figura III.11. Esquema reacional para o DBT.

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

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -r_1 - r_2 \quad \text{(III.22)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = r_1 - r_3 \quad \text{(III.23)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = r_2 + r_3 \quad \text{(III.24)}$$

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 III.11 admitindo que a ordem parcial em relação ao DBT e BF é um. Deste modo, as taxas podem ser representadas pelas Equações III.25 a III.27.

$$r_1 = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} \tag{III.25}$$

$$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \tag{III.26}$$

$$r_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \tag{III.27}$$

Resultando no modelo apresentado nas Equações III.28 a III.30, onde 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.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \tag{III.28}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} - k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \tag{III.29}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} + k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \tag{III.30}$$

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
Hidrogênio U.P	Air Products
Nitrogênio U.P	Air Products
Dibenzotiofeno 98%	Sigma-Aldrich
Quinolina (Q) 96%	Acros Organics
Dissulfeto de carbono (CS_2) P.A.	Vetec
n-hexano 97%	Vetec
Mistura de n-parafinas (C13 - C18)	Petrobras
Alumina Pural SB	Sasol
Heptamolibdato de amônio P.A. (99%)	Merck
Nitrato de níquel 99%	Acros
Ácido cítrico 99,5%	Vetec
Hidróxido de amônio 28-30%	Vetec
Ácido nítrico 65 %	Merck

IV.2. Preparo dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados 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 Ni/(Ni+Mo) igual a 0,3, baseado no trabalho de MORGADO JR. *et al*. (2009).

Os precursores empregados foram heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$) e nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$). O agente quelante

empregado foi o ácido cítrico. O volume de poros da alumina foi determinado a fim de avaliar o volume máximo de solução de impregnação durante o procedimento de solubilização dos sais. Anteriormente ao preparo dos catalisadores, a alumina, fornecida em forma extrudada, foi moída e peneirada, com o objetivo de se adequar a granulometria para +60-100 mesh Tyler (0,250-0,149 mm).

Foram preparados quatro catalisadores, três com ácido cítrico e um sem, para fins de comparação, empregando-se uma razão molar AC/Ni igual a 1 para aqueles que continham agente quelante. Foram utilizados dois valores de pH, 1 e 3, e dois métodos de preparo, coimpregnação e pós-tratamento. A metodologia de coimpregnação foi baseada no trabalho de VALENCIA e KLIMOVA (2012) e o pós-tratamento, no de KUBOTA *et al*. (2010).

Através do método de coimpregnação, foram sintetizados três catalisadores, dois com ácido cítrico e um sem. 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, com agitação até sua completa solubilização. Por fim, adicionou-se o ácido cítrico para os catalisadores que continham o quelante em sua formulação, ajustando-se no final o pH da solução para 3 através da adição de hidróxido de amônio para um dos catalisadores com quelante e com ácido nítrico para o sem quelante. Para o outro catalisador com quelante, o pH permaneceu igual a 1, sem necessidade de ajuste.

A solução de impregnação, com o pH já determinado e corrigido se necessário, foi adicionada lentamente à alumina, seca previamente a 120 ºC por 2 h, com constante homogeneização, de modo a evitar a formação de grânulos. Após a impregnação, os catalisadores permaneceram em repouso por 1 h, sendo em seguida realizada a secagem em estufa a 120 ºC por 12 h. Após a secagem, o catalisador sem ácido cítrico foi calcinado a 450 ºC por 1 h, adotando a mesma metodologia de trabalhos anteriores do grupo (MELLO, 2014; VILLETH, 2014). Foi necessário realizar duas etapas de impregnação, intercaladas por uma etapa de secagem a 120 ºC por 12 h, para o catalisador sem ácido cítrico, devido à dificuldade na solubilização do molibdênio e a instabilidade da solução, que precipitava se fosse utilizada a massa total de sais de uma única vez. Não foi realizada etapa de calcinação para os catalisadores com agente quelante sintetizados por coimpregnação, para impedir a degradação do ácido cítrico. A

nomenclatura adotada para os catalisadores sintetizados por esse método foi NiMoyAC-CI (x), onde x é o pH utilizado e y é a razão molar AC/Ni.

Para o método de pós-tratamento, foi feita a adição de heptamolibdato de amônio à água deionizada. Após essa etapa, procedeu-se a solubilização do nitrato de níquel na solução, ajustando-se o pH para 3. Depois, essa solução foi adicionada à alumina, da mesma forma feita anteriormente. Após a impregnação, o catalisador permaneceu em repouso por 1 hora, seguido de secagem a 120 °C por 12 h e calcinação a 450 ºC por 1 h. Após a calcinação, adicionou-se o ácido cítrico à água deionizada, sem ajuste de pH. Essa solução foi impregnada ao catalisador calcinado, com constante homogeneização. O catalisador com o agente quelante permaneceu em repouso por 1 h, e depois foi seco em estufa a 120 ºC por 12 h. Não houve etapa de calcinação final. A nomenclatura adotada para esse catalisador foi NiMoyAC-PT, em que y é a razão molar AC/Ni.

IV.3. Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados quanto às suas propriedades químicas, estruturais, texturais, térmicas e de redução. 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 ºC por 1 h.

IV.3.1. Análise Química

Espectroscopia de emissão óptica por plasma

A espectroscopia de emissão ópticapor plasma foi utilizada para avaliar quantitativamente a composição química dos catalisadores. O método consiste na absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons do elemento químico, que, após serem excitados e passarem por um salto quântico, retornam ao seu estado inicial, liberando a energia recebida inicialmente. 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.

Utilizou-se 200 mg de amostra, que foi fundida a 1000 ºC 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 N_2 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 de uma determinada amostra 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 do catalisador, para 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 foi aquecida, com vazão de ar sintético (30mL/min), até 450 ºC a uma taxa de 35 ºC/min e permanecendo nessa condição por 1h. Em seguida, a amostra foi novamente aquecida, atingindo 550 ºC, a uma taxa de 20 ºC/min, e permanecendo nessa temperatura por 1 h.

IV.3.4. Análise Estrutural

Difração de raios X

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

As análises de difração de raios X foram feitas em um difratômetro Rigaku Miniflex II usando radiação Kα do cobre, filtrada usando um monocromador (voltagem: 30 kV; corrente: 15 mA), com velocidade de 0,05°/s e uma varredura de um ângulo (2θ) em uma faixa de 2-80°.

IV.3.5. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

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

luminosas espalhadas pelas amostras e referência em função do comprimento de onda utilizado.

Os espectros de DRS dos catalisadores calcinados foram obtidos na faixa de varredura de 200 a 850 nm. A γ-alumina foi adotada como referência. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Cary 5000, com acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. A função F(R∞) da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) foi utilizada para obtenção dos espectros (R∞ é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência).

IV.3.6. 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, foi utilizado o equipamento Autochem 2920 da Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas PFEIFFER, modelo OMNISTAR^{TM}422.

As amostras pesadas anteriormente foram submetidas a um tratamento térmico *in situ*, que consistiu no aquecimento até 140 ºC com ar sintético (60 mL/min), a uma taxa de 15 ºC/min, permanecendo nessa condição por 20 min. Em seguida, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. Ao atingir a temperatura ambiente, iniciou-se a purga com argônio (30 mL/min) por 10 min, passando, então, para a etapa de estabilização da linha base com uma mistura 5 % H_2S/H_2 (15 mL/min), durante 30 min. Em seguida, realizou-se a sulfetação, aquecendo o sistema até 400 ºC a uma taxa de aquecimento de 5 ºC/min, 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.3.7. Análise das Propriedades de Redução

Redução à temperatura programada dos catalisadores calcinados (TPR)

Os catalisadores calcinados foram analisados pela técnica de redução à temperatura programada no equipamento Autochem 2920 da Micromeritics. As amostrasforam pesadas anteriormente e introduzidas em um reator de quartzo. Primeiramente, realizou-se um pré-tratamento das amostras, que consistiu na secagem *in situ* a 300 ºC a uma taxa de 10 ºC/min durante 1 h com 30 mL/min de ar sintético. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 35 ºC, mudando o gás para argônio (50 mL/min) ao se atingir a temperatura, permanecendo nessa condição por 30 min visando a completa eliminação de ar sintético do reator. Depois, iniciou-se a passagem da mistura redutora pela amostra, permanecendo 15 min com 50 mL/min de 10 % H_2/Ar a fim de estabilizar a linha base. O conjunto foi aquecido até 800 ºC a uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min, 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 H_2S para o detector durante a redução. As amostras foram pesadas anteriormente e introduzidas em um reator de quartzo. Primeiramente, foi realizado um pré-tratamento das amostras, que consistiu na secagem a 140 ºC, com uma taxa de aquecimento de 15 ºC/min, utilizando-se 60 mL/min de ar sintético e permanecendo nessa condição por 20 min. Em seguida, as amostras foram purgadas com argônio (50 mL/min) 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 da mistura 1% H_2S/H_2, mantendo-se assim por 15 min. Depois, iniciou-se a sulfetação com o aumento da temperatura até 230 ºC com uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min, permanecendo nessa condição por 30 min. Em seguida, elevou-se a temperatura novamente até 400 ºC com uma taxa de 5 ºC/min, mantendo-se nessa condição por 1 h. A sulfetação foi acompanhada através do sinal do detector de condutividade térmica, visando a quantificação do consumo de H_2S. Ao término da sulfetação, as amostras

foram purgadas novamente com argônio (50 mL/min) para a eliminação do H_2S fisissorvido e a temperatura foi reduzida para 35 ºC. Ao atingir 35 ºC, as amostras continuaram em atmosfera inerte de argônio por 2 min, sendo alterado em seguida para a mistura redutora de 10 % H_2/Ar (50 mL/min) e permanecendo nessa condição por 30 min para estabilização da linha base. Por fim, iniciou-se a redução propriamente dita com o aumento da temperatura até 800 ºC com uma taxa de aquecimento de 5 ºC/min, permanecendo nessa condição por 1h.

IV.3.8. 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 pesadas anteriormente (0,1 g) foram tratadas termicamente *in situ*, com uma vazão de 60 mL/min de ar sintético, com uma taxa de aquecimento de 15 ºC/min até 140 ºC, permanecendo nessa condição por 20 min. Em seguida, as amostras foram purgadas com He (50 mL/min) por 30 min, dando-se início à sulfetação após a purga. A sulfetação foi realizada com uma mistura de 1 % H_2S/H_2 (100 mL/min) e consistiu em um procedimento com dois patamares de temperatura. Primeiramente, as amostras foram aquecidas até 230 ºC, a uma taxa de 10 ºC/min, mantendo-se essa temperatura por 30 min. Em seguida, realizou-se um novo aquecimento até 400 ºC, com uma taxa de 5 ºC/min, permanecendo nessa condição por 1 h. Após a sulfetação, as amostras foram resfriadas até 35 ºC empregando argônio (50 mL/min), para a eliminação de todo o H_2S fisissorvido, permanecendo nessa condição por 5 min. Após o resfriamento, iniciou-se a estabilização da linha base utilizando He (50 mL/min), permanecendo nessa condição por 30 min.

A quimissorção do NO foi realizada a 35 ^{o}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.3.9. 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 auto suportadas de 8 mg/cm²dos catalisadores foram preparadas, com uma pressão de 7 t/cm². 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) a uma taxa de 15 ºC/min até 110 ºC, que permaneceram nessa temperatura por 45 min. Após essa etapa, as amostras foram purgadas com argônio (150 mL/min) por 45 min, sendo seguido pelo procedimento de sulfetação. A sulfetação empregou uma mistura de 15 % H_2S/H_2 (100 mL/min), tendo dois patamares de temperatura em seu procedimento. Primeiramente, as amostras foram aquecidas até 230 ºC, com uma taxa de 5 ºC/min, mantendo-se nessa condição por 30 min. Em seguida, as amostras foram novamente aquecidas até 400 ºC, com uma taxa de 5 ºC/min, permanecendo nessa temperatura por 2 h. Após a sulfetação, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente (25 ºC) com argônio (100 mL/min), tendo suas entradas bloqueadas em seguida para que pudesse ser transferida para o forno acoplado ao espectrômetro. Após a instalação da célula no forno, realizou-se novo aquecimento até 300 ºC, a uma taxa de aquecimento de 5 ºC/min, mantendo-se essa temperatura por 2 h, e fazendo vácuo até $4x10^{-6}$Torr. Espectros de *background* foram obtidos antes da adsorção de NO. Em seguida, 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 $4x10^{-6}$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

Utilizou-se uma unidade *PID Eng &*Tech para realizar os testes catalíticos, como apresentada nas Figuras IV.1 e IV.2. Ela consiste em um reator tubular alimentado por carga no sentido *upflow*, ou seja, a entrada de reagentes é na parte inferior e a saída na superior. A unidade também é equipada com um amostrador automático, apresentado na Figura IV.3.

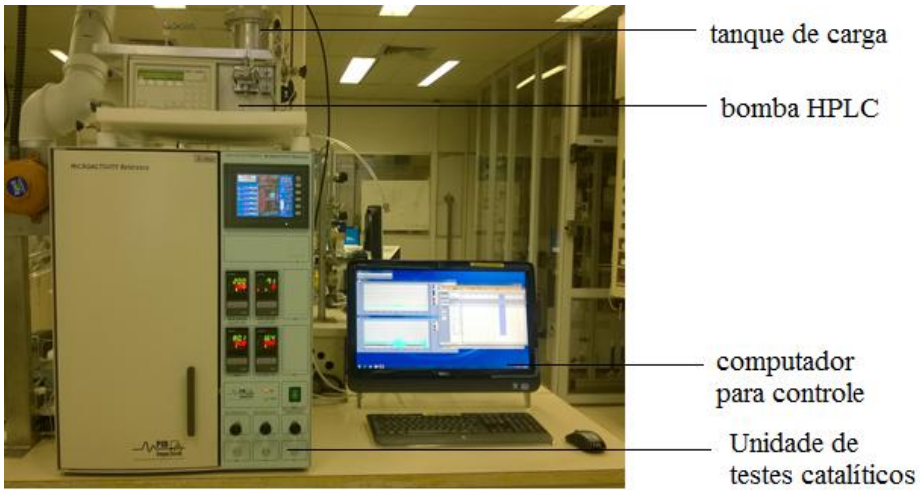


Figura IV.1. Visão geral da unidade de testes catalíticos *PID Eng Tech.*

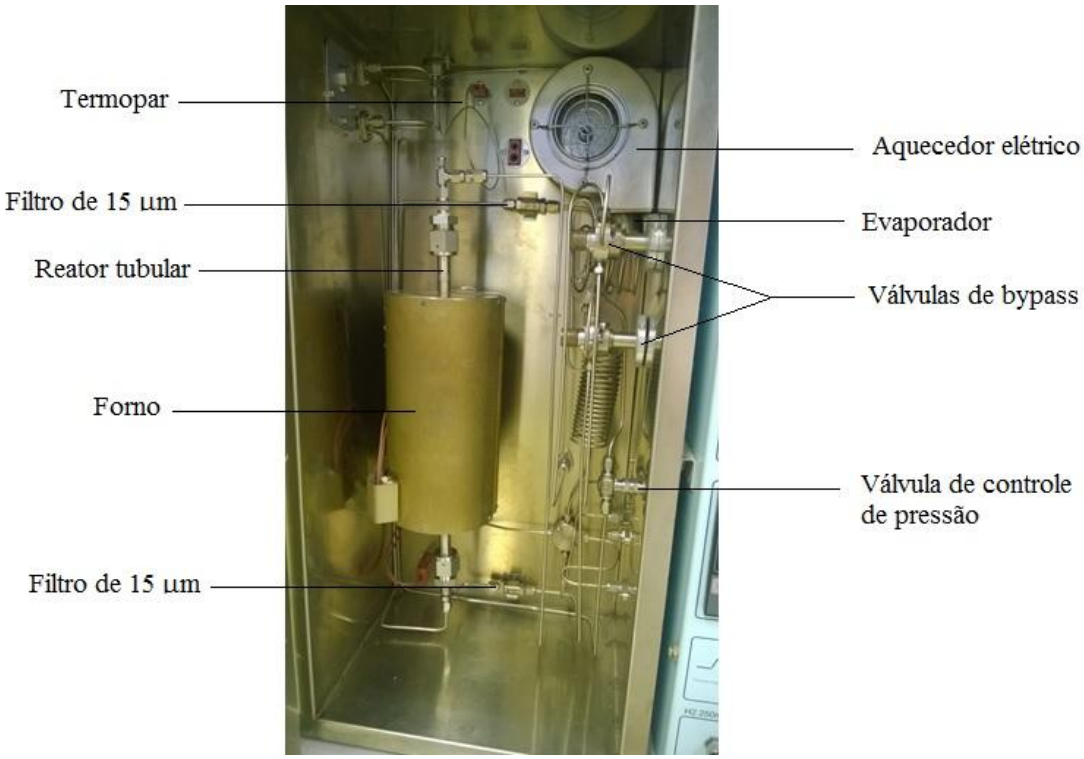


Figura IV.2. Visão interna da unidade de testes catalíticos *PID Eng Tech.*

Figura IV.3. Amostrador automático.

As soluções utilizadas nos testes catalíticos são armazenadas em tanques de aço inox com capacidade de 700 mL. A solução a ser bombeada é determinada por uma válvula de três vias. 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

mL/min e 5,0 mL/min. 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.4.

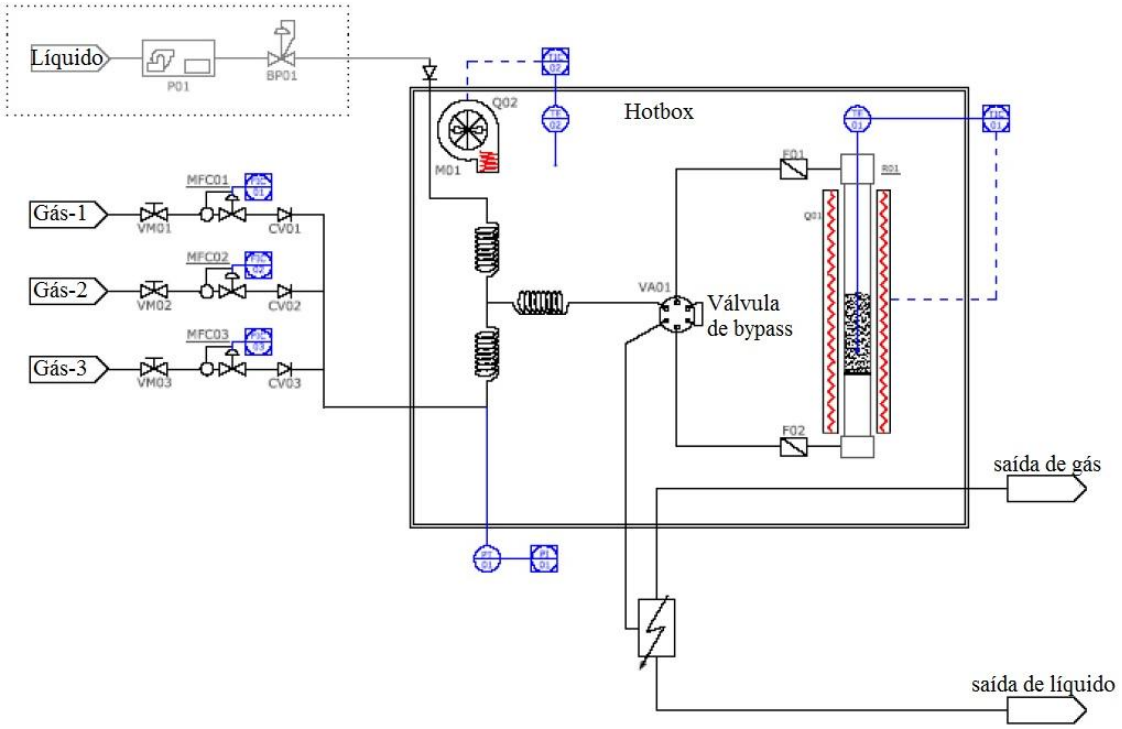


Figura IV.4. Fluxograma da unidade de testes catalíticos (Manual do usuário *PID Eng Tech*).

IV.4.2. Cromatografia a gás

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

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. Não foi realizada nenhuma etapa de secagem ou calcinação anteriormente para os catalisadores com agente complexante. O coeficiente de perda de massa foi determinado através da análise de ATG, com as condições especificadas anteriormente.A massa de catalisador introduzida no reator foi calculada através da Equação IV.1.

$$m_{cat} = \frac{1{,}14g}{(1-LOI)} \quad \text{(IV.1)}$$

Para preparar o 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 1,5 g 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, corresponde a 3 cm de altura de leito. 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.5 apresenta o carregamento do reator com as suas respectivas camadas.

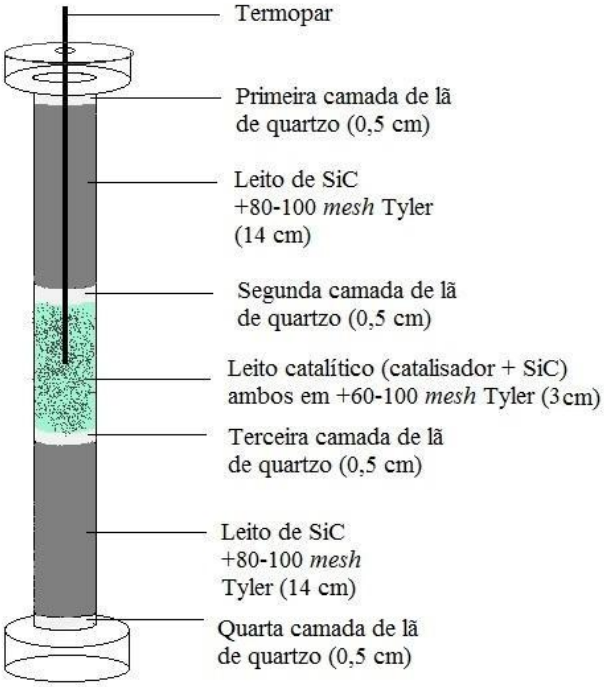


Figura IV.5. Carregamento do reator.

IV.4.5. Teste de pressão

Para minimizar problemas decorrentes de vazamento de hidrogênio e garantir a pressão constante ao longo da reação, realizou-se um teste de pressão. Esse teste foi conduzido a 90 bar de H_2, pressão cerca de 10 % maior do que o valor máximo utilizado nas reações realizadas (80 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 detetor de gás inflamável portátil.

IV.4.6. Secagem e sulfetação

Após o teste de pressão, inicia-se a secagem do leito catalítico. Esse procedimento utiliza 30 mL/min de N_2 a 120 ºC, com taxa de aquecimento de 5 ºC/min,

e 6 bar, permanecendo nessa condição por 30 min.

Em seguida, inicia-se a etapa de sulfetação, na qual ocorre a ativação do catalisador. Esse procedimento foi realizado com uma solução de 4% em massa de dissulfeto de carbono (CS_2) em n-hexano. O procedimento começa com a elevação da pressão com H_2 até 30 bar, conforme o reator é preenchido pela carga de sulfetação (0,1mL/min). Ao atingir 30 bar, a vazão de H_2 é ajustada para 40 mL/min e espera-se o gotejamento de líquido na saída da unidade, ou seja, que o reator esteja completamente inundado.Quando isso ocorre, eleva-se a temperatura até 230 ºC, com uma taxa de aquecimento de 2 ºC/min, permanecendo nessa condição por 1 h. Após esse patamar, a temperatura é novamente elevada até 350 ºC, com uma taxa de aquecimento de 2ºC/min, mantendo-se essa condição por 2 h, de forma a garantir a completa sulfetação do catalisador.O procedimento adotado está ilustrado na Figura IV.6.

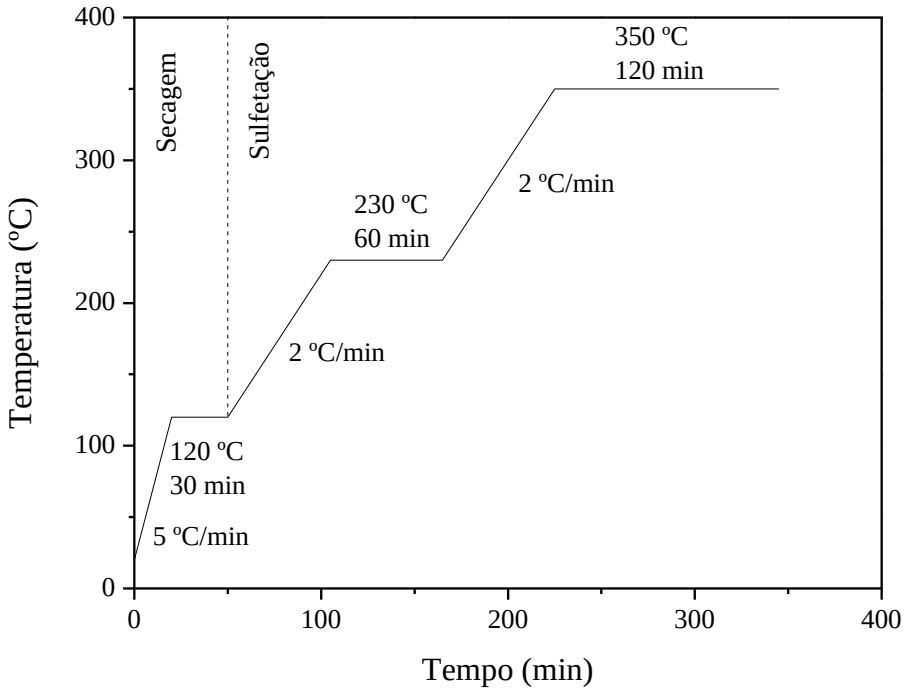


Figura IV.6. Procedimentos de secagem e sulfetação utilizados.

IV.4.7. Testes catalíticos

Para as reações de HDS, foram preparadas soluções com 1000 mg/kg de enxofre

(1000 ppm S) em uma mistura de parafinas na faixa C13 a C18[1], representativa do diesel. Quando se avaliou o efeito de inibição da quinolina, foram utilizadas concentrações de 20, 70, 120 e 300 ppm de nitrogênio, mantendo-se o mesmo teor de enxofre. A avaliação de limitações difusionais extra e intrapartícula foi realizada em trabalho anterior (POLCK, 2010), verificando-se que as condições reacionais escolhidas e o tamanho de partícula são 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. 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 (inferiores a 0,2 %) e na distribuição de produtos.

A conversão de DBT (X_{DBT}) foi calculada através da Equação IV.2, enquanto os rendimentos (R_i) e seletividades (S_i) dos produtos foram calculados com base na concentração inicial de DBT ($C_{DBT,0}$), de acordo com as Equações IV.3 e IV.4.

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

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

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

onde:

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

C_i: concentração de produtos da HDS (mol/L), i=BF, CHB e DCH .

Além disso, para as reações com quinolina, sabe-se que a saturação do primeiro anel aromático da molécula nitrogenada é muito rápida, estabelecendo-se um equilíbrio entre a quinolina e a 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1-THQ) e 5,6,7,8-tetrahidroquinolina

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

(5-THQ). Assim, 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.5.

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

onde:

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

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

Já a conversão da quinolina em produtos de HDN (X_{HDN}) foi determinada segundo a Equação IV.6, devido a dificuldades na identificação e quantificação de alguns produtos nitrogenados, o que prejudicava o balanço e afetava a conversão de HDN de forma significativa. Os produtos de HDN não nitrogenados são o propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH).

$$X_{HDN}(\%) = \sum R_{NN}(\%) \qquad \text{(IV.6)}$$

onde:

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.7.

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{Q0}}\right) \times 100 \qquad \text{(IV.7)}$$

onde:

C_i: concentração de produtos na HDN (mol/L), i=1-THQ, 5-THQ, ortopropilanilina (OPA), decahidroquinolina(DHQ), propilcicloexilamina (PCHA), PB, PCHE e PCH.

Na Tabela IV.2 são apresentadas as condições experimentais utilizadas.

Tabela IV.2. Condições experimentais utilizadas.

Temperatura (ºC)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})	C_{H_2} (mol/L)
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

IV.4.8. Estimação de parâmetros cinéticos

Para todos os catalisadores, as réplicas foram realizadas na mesma condição (210 ºC, 31 bar e WHSV igual a $4h^{-1}$) e os erros calculados e extrapolados para as demais condições experimentais, através da variância relativa calculada utilizando os valores de média e variância da condição de réplica. 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.8. A concentração de hidrogênio dissolvido foi determinada a partir de um cálculo de flash realizado no programa HYSYS, utilizando SRK como a equação de estado.A temperatura de referência foi a média da faixa de temperatura utilizada nos

testes catalíticos (215 ºC) e a concentração de hidrogênio de referência foi 0,2411 mol/L.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^{e} - y_{ij}^{m}(x_i,\alpha))^2}{\sigma_{yij}^2} \quad \text{(IV.8)}$$

HDS global

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.9. A reparametrização proposta está apresentada nas Equações IV.10 a IV.12.

$$r_{HDS} = k_{global} C_{DBT} C_{H_2}^{n} \quad \text{(IV.9)}$$

$$r_{HDS} = \exp\left(A_{ref} - \frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}}\right) + n \ln\left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2,ref}}\right)\right) C_{DBT} \quad \text{(IV.10)}$$

$$A_{ref} = a - \frac{E_1}{RT_{ref}} + n \ln(C_{H_2,ref}) \quad \text{(IV.11)}$$

$$\ln(k_0) = a \quad \text{(IV.12)}$$

onde:

$C_{H_2,ref}$: concentração de hidrogênio de referência considerando todos os valores utilizados nos experimentos realizados (mol/L)

E_i: energia de ativação aparente, parâmetro do modelo (J/mol)

R: constante universal dos gases (J/mol.K)

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

Para a estimação de parâmetros das taxas das reações individuais, também foi utilizada uma reparametrização da constante cinética visando a diminuição da correlação entre os parâmetros, conforme apresentado nas Equações IV.13 a IV.15.

$$k_i = \exp\left(-a_i + b_i\left(1 - \frac{Tref}{T}\right)\right) \quad \text{(IV.13)}$$

$$E_i = RT_{ref}b_i \quad \text{(IV.14)}$$

$$\ln k_{0,i} = b_i - a_i \quad \text{(IV.15)}$$

onde:

a_i e b_i: parâmetros do modelo

V. Resultados e Discussão

V.1. Caracterização

V.1.1. Análise Química

A composição química dos catalisadores calcinados obtida através da espectroscopia de absorção atômica está apresentada na Tabela V.1.

Tabela V.1. Análise química dos catalisadores calcinados.

Catalisador	Composição (% m/m)					
	Nominal			Real		
	Mo	Ni	Al	Mo	Ni	Al
NiMo0AC-CI (3)	10	2,6	43,2	11	2,8	39
NiMo1AC-CI (3)	10	2,6	43,2	9,6	2,4	40
NiMo1AC-CI (1)	10	2,6	43,2	10	2,6	40
NiMo1AC-PT	10	2,6	43,2	9,4	2,4	37

Pode-se observar que os valores reais das composições para todos os catalisadores estão de acordo com os valores nominais. A maior diferença observada entre valores nominais e reais foi para o alumínio, o que pode estar associado à própria limitação da técnica, que utiliza soluções diluídas para a quantificação dos elementos químicos, dificultando a análise para elementos que estejam presentes em grandes concentrações, devido aos erros acumulados pelas diversas etapas de diluição necessárias.

V.1.2. Análise Textural

A análise textural para os catalisadores calcinados está apresentada na Tabela V.2.

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

Catalisador	Área específica [1] (m^2/g)	Área corrigida [2] (m^2/g)	Volume de poros [3] (cm^3/g)	Volume corrigido [4] (cm^3/g)	Diâmetro de poros [5] (Å)
Al_2O_3	191	191	0,50	0,50	80
NiMo0AC-CI (3)	162	199	0,36	0,44	75
NiMo1AC-CI (3)	163	200	0,35	0,43	76
NiMo1AC-CI (1)	155	190	0,35	0,43	73
NiMo1AC-PT	164	200	0,36	0,44	76

[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 (4V/A).

Percebe-se que, para os catalisadores calcinados, não houve diferenças significativas entre as suas propriedades texturais, mantendo-se a área específica bastante próxima à do suporte, considerando-se o erro relativo de 10 % da técnica. Observa-se também que, com a incorporação dos metais ao suporte, o volume de poros e o diâmetro médio sofreram uma pequena redução em relação ao suporte, o que pode ser atribuído ao bloqueio dos poros pelo material impregnado e à solubilidade parcial da alumina em meio ácido na etapa de preparo (EIJSBOUTS *et al*., 1991). As isotermas de adsorção de nitrogênio estão apresentadas na Figura IX.3 no Apêndice B.

V.1.3. Análise Térmica

Na Figura V.1 são apresentados os perfis de perda de massa dos catalisadores. Através da curva que representa a derivada da análise termogravimétrica é possível avaliar melhor as temperaturas em que ocorrem eventos de perda de massa, os quais foram separados por faixas de temperatura. A perda de massa total representa o valor da LOI para os catalisadores, utilizada no carregamento do reator e apresentada na Tabela V.3.

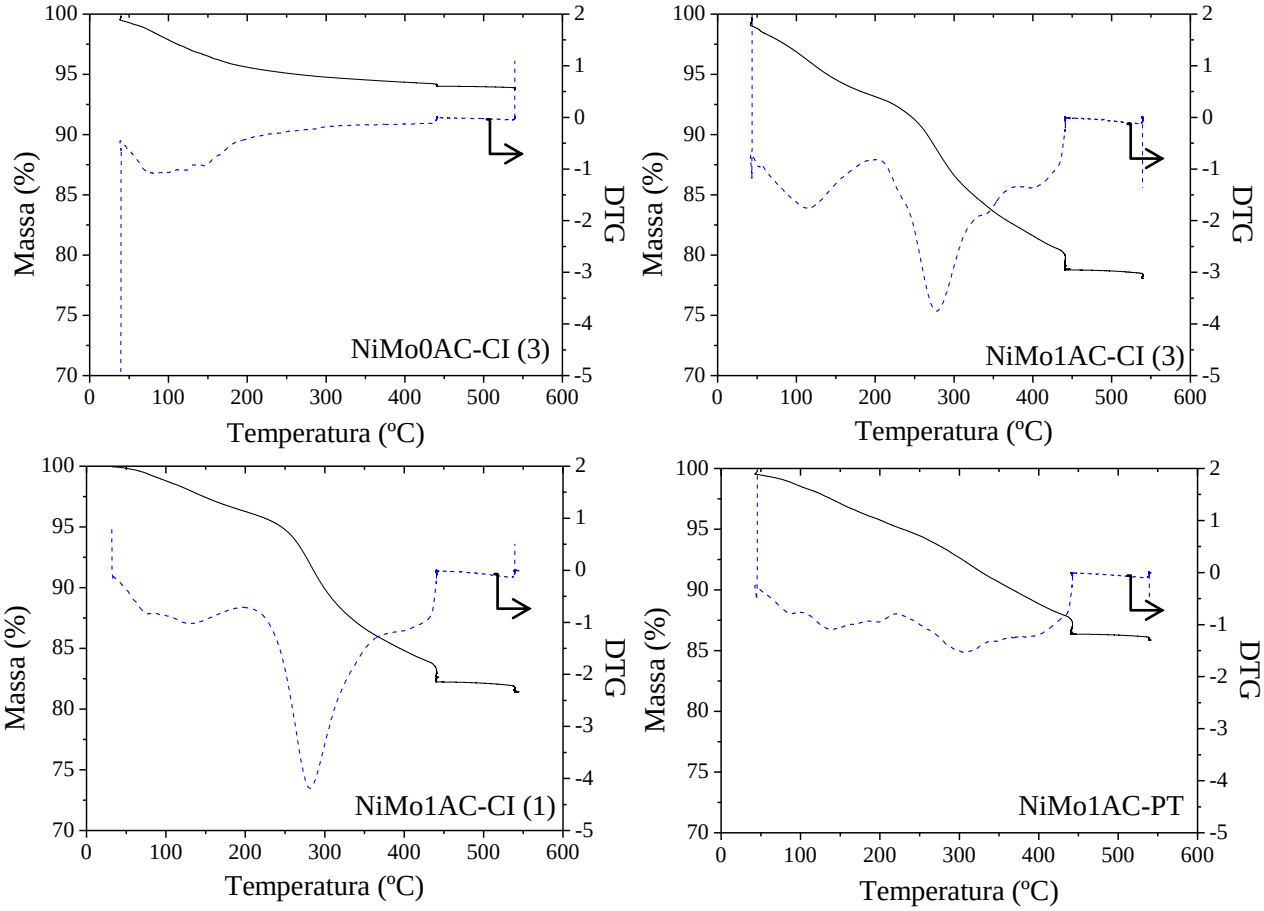


Figura V.1. Perfis de perda de massa para os catalisadores.

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

Catalisador	Perda de massa (%)			
	25 - 200 ºC	200 - 450 ºC	450 – 550 ºC	LOI
NiMo0AC-CI (3)	4,4	1,4	0,3	6,1
NiMo1AC-CI (3)	6,9	14,3	0,7	21,9
NiMo1AC-CI (1)	3,8	14,0	0,8	18,6
NiMo1AC-PT	4,3	9,3	0,6	14,2

Analisando a Tabela V.3, percebe-se a existência de duas regiões de perda de massa significativa. De acordo com KLIMOVA *et al*. (2013), a região entre 25 e 200 ºC se refere à evaporação de água e amônia fisissorvidas, enquanto a região entre 200 e 450ºC representa a degradação dos precursores de níquel e molibdênio e do ácido cítrico. O percentual de perda de massa dos catalisadores de KLIMOVA *et al*. (2013) foi semelhante para o catalisador sem quelante e maior para os catalisadores com ácido

cítrico, sendo necessário considerar, contudo, que a quantidade de quelante utilizada em seu trabalho foi maior do que a dos catalisadores aqui avaliados.

V.1.4. Análise Estrutural

Os difratogramas dos catalisadores calcinados são apresentados na Figura V.2. A partir de sua análise é possível identificar os picos referentes à γ-Al_2O_3 a 2θ = 37,3, 45,8 e 66,6º (JCPDF-47-1049).

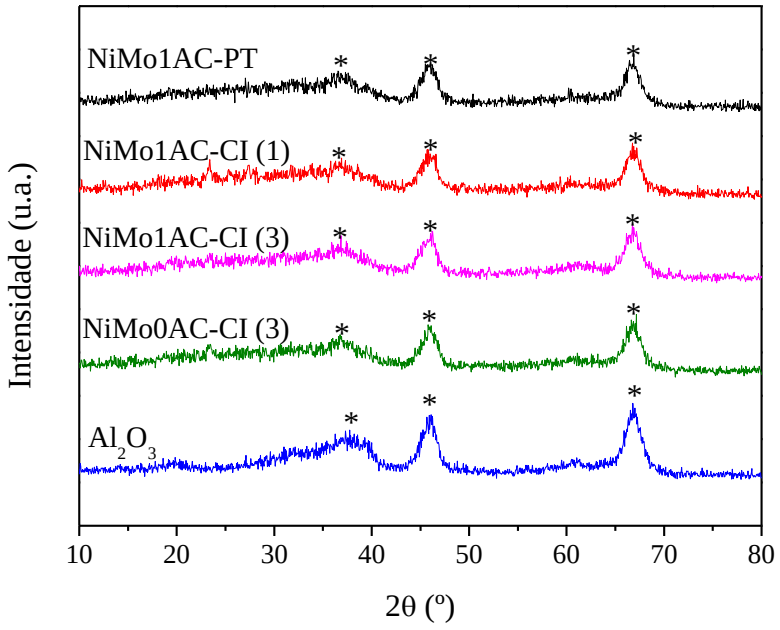


Figura V.2. Difratogramas dos catalisadores calcinados (* picos característicos da γ-Al_2O_3).

Através da observação da Figura V.2, pode-se perceber que a adição dos precursores à alumina alterou o difratograma principalmente na faixa de 15-40º, provavelmente devido ao recobrimento da superfície do suporte pelos metais e quelante. O pico característico do cristal de MoO_3, na região de 2θ=27,4 º (JCPDS 35-609), não foi observado para todos os catalisadores analisados, indicando que não houve a formação de fases cristalinas para o molibdênio. Em relação ao níquel, a fase NiO cristalina é representada por picos nas regiões de 2θ=37,2 º, 43,3 º e 67,2 º, sendo bastante próximos aos da γ-Al_2O_3, dificultando, portanto, a sua discriminação. XIANG *et al*. (2011) também não identificaram picos relativos às fases cristalinas do níquel para catalisadores com teores de 3,5 % m/m de Ni. Por outro lado, RYNKOWSKI *et al*. (1993) observaram a

formação de NiO cristalino para catalisadores com altos teores de níquel, entre 5 e 15%m/m de Ni. Ainda em relação às fases contendo níquel, ZÃVOIANU *et al*. (2001) estudaram a formação de $NiMoO_4$ em catalisadores suportados, que pode ser observado nas regiões de 2θ=10,8 º, 20,6 º, 21,4 º, 26,9 º, 29,5º e 33,0 º. Essa fase cristalina também não foi observada para os catalisadores avaliados no presente trabalho. Assim, a ausência dessas fases cristalinas de níquel e molibdênio indica que, para todos os catalisadores preparados, houve uma interação adequada dos precursores com o suporte, evitando a formação de estruturas cristalinas de baixa dispersão, o que já foi observado anteriormente na literatura para catalisadores sintetizados com ácido cítrico (VALENCIA e KLIMOVA, 2012).

V.1.5. Espectroscopia de reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa dos catalisadores calcinados são apresentados na Figura V.3.

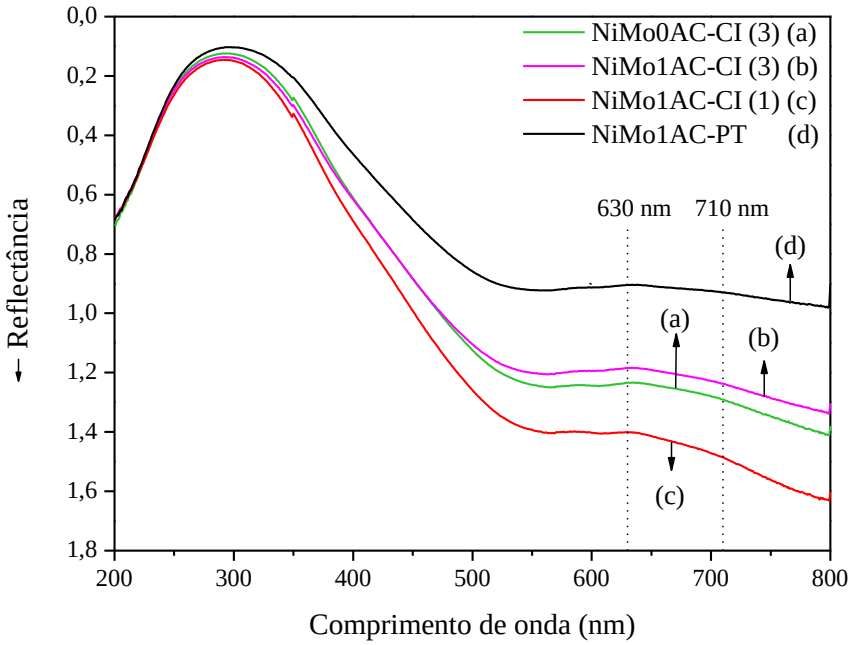


Figura V.3. Análise de DRS para os catalisadores calcinados.

De acordo com a literatura, bandas localizadas na região de 600 a 650 nm são associadas à formação de espécies tetraédricas de níquel, enquanto aquelas observadas na região de 700 a 720 nm se relacionam à formação de níquel com coordenação octaédrica (SALERNO *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 1994). Pode-se perceber, a partir da Figura V.3,

que a adição de ácido cítrico afetou muito pouco a coordenação do níquel, sendo observadas bandas na região de 630 nm para todos os catalisadores, inclusive para o que não possuía agente quelante em sua formulação. Em relação ao método de preparo, para o catalisador sintetizado pelo método de pós-tratamento, pode ser visto um pequeno deslocamento da posição da banda na direção de 710 nm, indicando uma maior formação de espécies de níquel octaédricas. Isso sugere que a adição de ácido cítrico nesse método de preparo foi mais eficiente, alterando levemente a coordenação do níquel favorecendo a formação de espécies octaédricas, consideradas formadoras de fases de menor interação com o suporte (SUN *et al*., 2003). Em relação ao efeito do pH da solução de impregnação, não foram observadas diferenças significativas nas bandas, indicando que esse parâmetro não modificou a coordenação do níquel para os catalisadores calcinados.

Por sua vez, para o molibdênio, ABELLO *et al.* (2001) e DUAN*et al*. (2007) afirmam que bandas localizadas na região de 220 a 250 nm correspondem a espécies tetraédricas de molibdênio, enquanto bandas próximas de 320 nm são associadas às espécies de molibdênio de coordenação octaédrica. Além disso, de acordo com XIONG *et al*. (1999), em 280 nm pode haver monômeros, dímeros ou polimolibdatos, sendo que uma banda larga na faixa de 280 a 400 nm sugere a existência de uma mistura de espécies de molibdênio tetraédricas e octaédricas. Analisando a Figura V.3, observa-se um deslocamento da banda para 320 nm para o catalisador sintetizado por pós-tratamento, indicando maior formação de espécies octaédricas de molibdênio, associadas a maior atividade catalítica. Em relação aos efeitos do pH, em relação à coordenação do molibdênio, também não foram observadas mudanças significativas entre os catalisadores sintetizados em pH 3 e 1, e ambos ficaram semelhantes àquele sem agente quelante. Contudo, com o intuito de avaliar a energia de borda de banda (*band gap energy*), para discriminar as espécies de molibdênio presentes nos catalisadores, a função de Kubelka-Munk multiplicada pela energia do fóton em função da energia dos fótons foi utilizada, como apresentado na Figura V.4. A energia de borda de banda é calculada através da extrapolação da parte linear da curva até o zero, sendo esse valor relacionado ao grau de polimerização das espécies óxidas presentes, como pode ser visto na Figura V.5.

A representação do espectro de reflectância difusa em função da energia de banda dos fótons foi realizada por WEBER *et al*. (1995), que identificaram as possíveis espécies de molibdênio relacionadas aos valores de energia. Assim, comparando-se os catalisadores, observa-se que os valores de energia de banda são bastante semelhantes,

sugerindo que há uma mistura de espécies de polimolibdatos para todos eles, sendo somente um pouco deslocado no sentido de formação de espécies octaédricas de molibdênio para o catalisador sintetizado através de pós-tratamento. Essa análise também foi realizada por KLIMOVA *et al*. (2013) para catalisadores NiMo contendo ácido cítrico em seu preparo, sendo obtidos valores semelhantes para a energia de banda para os seus catalisadores sintetizados em valores de pH diferentes (1 e 9). Além disso, nesse estudo, o valor da energia de banda (3,8 eV) também indicava a existência de uma mistura de polimolibdatos. Cabe ressaltar que as diferenças nos perfis observados nas Figuras V.4 e V.5 podem ser atribuídas a um efeito conjugado entre as espécies de níquel e molibdênio presentes nos catalisadores.

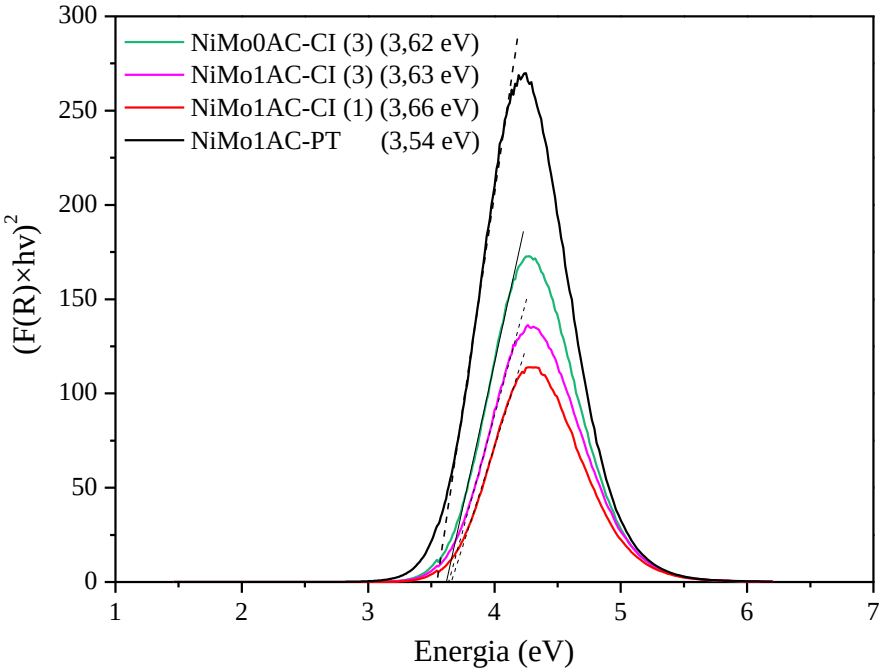


Figura V.4. Análise de DRS para os catalisadores calcinados em função da energia de banda.

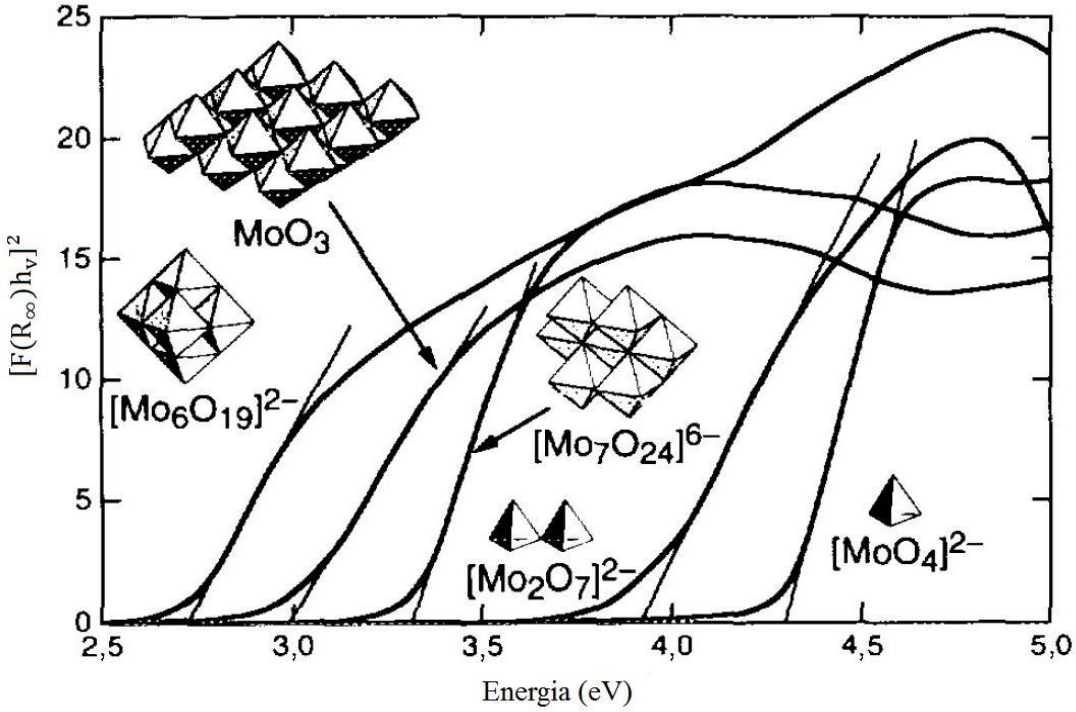


Figura V.5. Espécies superficiais de molibdênio previstas através da função transformada de Kubelka-Munk (WEBER *et al*., 1995).

V.1.6. Sulfetação à temperatura programada

Os perfis de TPS dos catalisadores estão apresentados na Figura V.6.

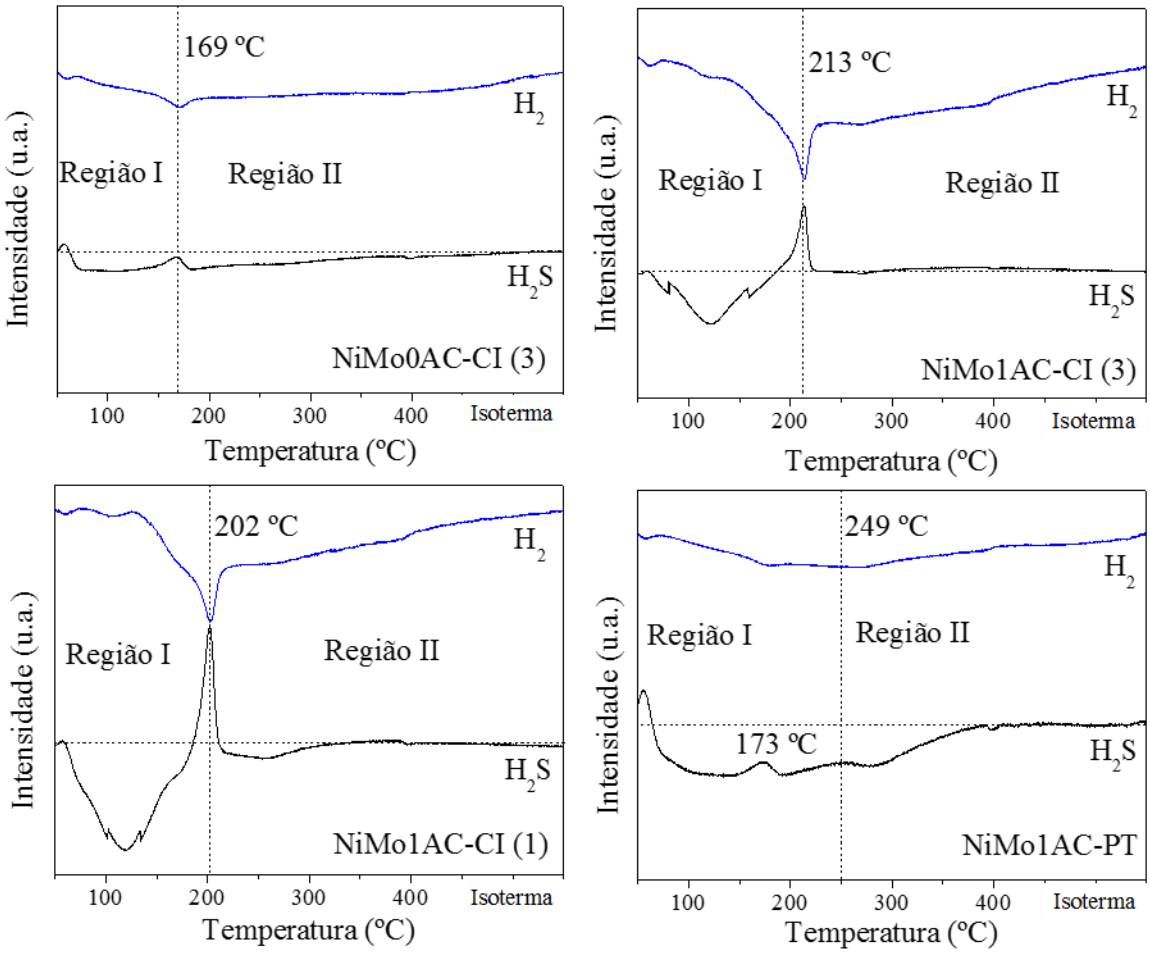


Figura V.6. Perfis de TPS para os catalisadores.

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.*, 2014; 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.*, 2014). A liberação de H_2S pode ser também associada à redução dos oxissulfetos, levando à formação de espécies MoO_2 (VILLARREAL *et al.*, 2014; 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*., 2014). Na Figura V.7 estão esquematizadas as reações que ocorrem à baixa e alta temperatura.

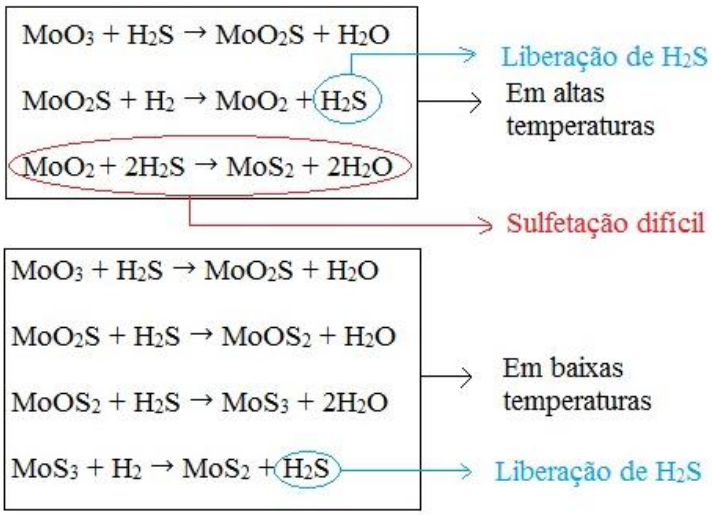


Figura V.7. Reações que podem ocorrer durante a sulfetação em baixas e altas temperaturas.

As razões entre os consumos de H_2S na Região I e Região II e o consumo total estão associadas à quantidade de espécies sulfetadas de Mo^{6+} e de Mo^{4+}, respectivamente, e estão apresentadas para todos os catalisadores na Tabela V.4. O grau de sulfetação dos catalisadores foi calculado com base no teor real de molibdênio, como proposto por CEDEÑO *et al*. (2000), adotando a estequiometria apresentada na Equação V.1.

$$MoO_3 + 2H_2S + H_2 \rightarrow MoS_2 + 3H_2O \qquad (V.1)$$

Tabela V.4. Resultados de TPS para todos os catalisadores.

Catalisador	Fração do consumo de H_2S da Região I	Fração do consumo de H_2S da Região II	Grau de sulfetação (%)
NiMo0AC-CI (3)	0,36	0,64	74
NiMo1AC-CI (3)	1,00	0,00	61
NiMo1AC-CI (1)	1,00	0,00	67
NiMo1AC-PT	0,64	0,36	100

Observando-se a Tabela V.4, percebe-se que, para os catalisadores sintetizados com ácido cítrico por coimpregnação, todo o consumo de H_2S está associado à Região I , e, portanto, a sulfetação ocorre em baixas temperaturas. Contudo, analisando-se os perfis de TPS desses catalisadores, percebe-se que ambos apresentam um grande pico de liberação de H_2S com intensidade acima da linha base do sinal de H_2S, com nenhum consumo de H_2S após esse pico, fazendo com que a sua sulfetação seja prejudicada, como pode ser visto pelos menores graus de sulfetação desses catalisadores. Isso pode indicar que houve a redução do molibdênio antes de sua completa sulfetação, dificultando a sua ocorrência, pois a sulfetação de espécies de Mo reduzidas é mais difícil (VILLARREAL *et al*., 2014). Além disso, as temperaturas dos picos de liberação de H_2S para ambos os catalisadores foram maiores que a do catalisador sem ácido cítrico, sugerindo que o hidrogênio consumido foi utilizado para redução de espécies de maior interação com o suporte, característica de espécies menos ativas.

Por sua vez, o catalisador sintetizado por pós-tratamento apresentoutambém maiores consumo de H_2S na Região I e grau de sulfetação do que o catalisador sem ácido cítrico, porém, sem grandes picos de liberação de H_2S e com consumo de H_2S após essa liberação. Os perfis de H_2S e H_2 sugerem que não houve a redução da fase ativa e que a sulfetação foi mais efetiva, como pode ser visto pelo seu grau de sulfetação total. Esse resultado indica que a sua sulfetação ocorreu principalmente através da troca da ligação Mo-O pela Mo-S, aumentando a formação de MoS_3, que posteriormente é reduzido, liberando H_2S, e formando a fase MoS_2.

V.1.7. Análise das Propriedades de Redução

Redução à temperatura programada dos catalisadores calcinados

Os perfis de redução para os catalisadores calcinados estão apresentados na Figura V.8.

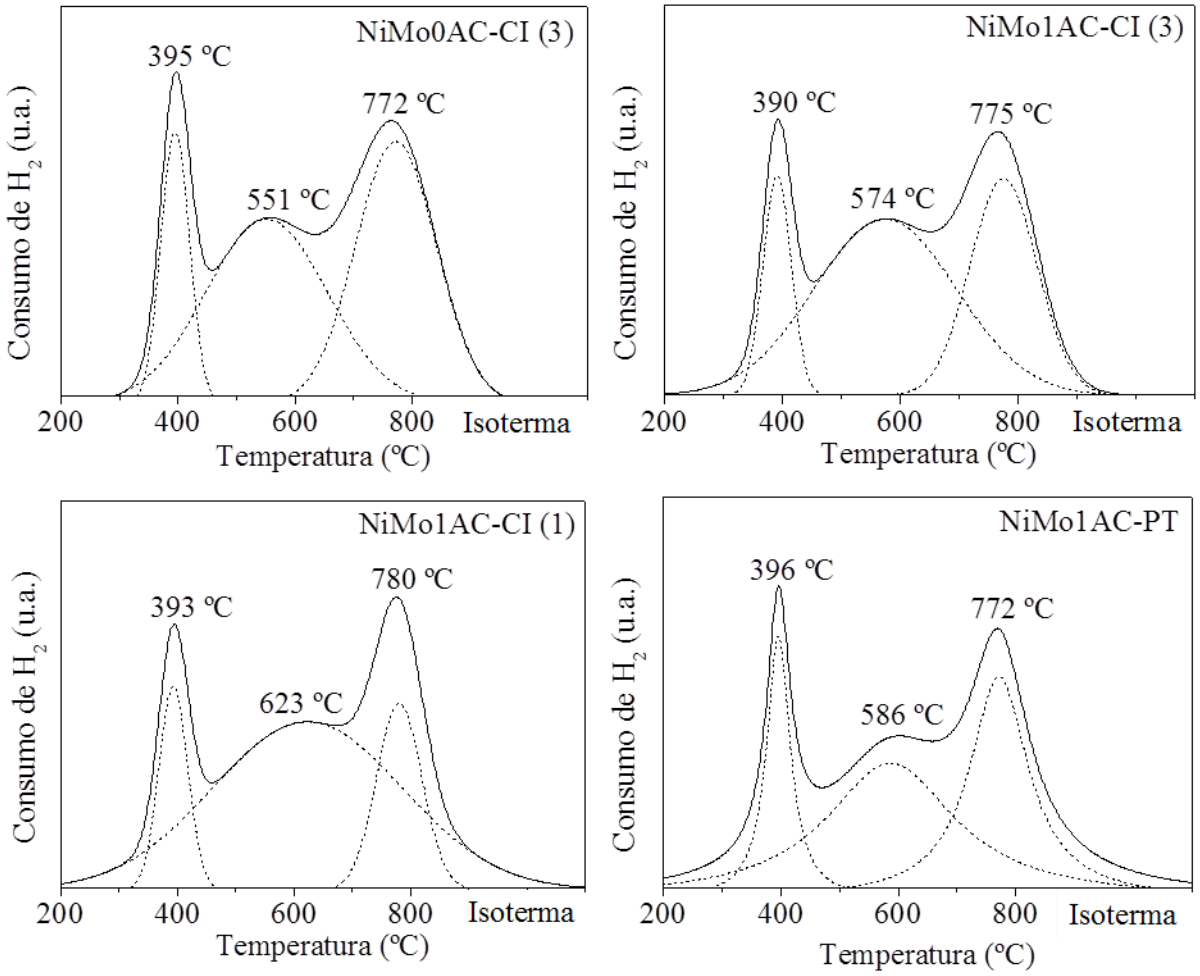


Figura V.8. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores calcinados.

É possível observar a existência de três picos de redução em todos os catalisadores calcinados. O primeiro pico, a baixa temperatura, é característico da redução de Ni^{2+} a Ni^{0} e de Mo^{6+} a Mo^{4+}, passando de um estado com coordenação octaédrica, de menor interação com a alumina, para o tetraédrico, de maior interação (BRITO e LAINE, 1993; CALDERÓN-MAGDALENO *et al*., 2014; CORDERO e AGUDO, 2000; SOLÍS *et al.*, 2006). Além disso, de acordo com QU *et al*. (2003), esse pico também pode estar

relacionado a espécies de molibdênio amorfo, com baixa interação com o suporte. O segundo pico, localizado na faixa intermediária de temperatura, pode ser associado à redução de espécies octaédricas de Ni^{2+}, de NiO com forte interação com o suporte, de MoO_3 mássico e de estruturas de MoO_3 com maior interação com o suporte (HOFFER *et al.*, 2000; SOLÍS *et al.*, 2006). Por fim, o terceiro pico de redução, em temperaturas elevadas, é atribuído à redução de espécies de molibdênio tetraédricas, de maior interação com a alumina, e da fase cristalina $NiMoO_4$ (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; CORDERO e AGUDO, 2000; FERDOUS *et al.*, 2004; QU *et al.*, 2003).

Na Tabela V.5 são apresentadas as temperaturas dos picos de redução obtidos pela decomposição gaussiana, o consumo de H_2 e o grau de redução.

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

Catalisador	**Consumo de H_2 (µmol/g)**	**Temperatura (ºC)**		**Grau de redução (%)**
		1º pico	**2º pico**	
NiMo0AC-CI (3)	2029	395	551	52
NiMo1AC-CI (3)	2313	390	574	68
NiMo1AC-CI (1)	2541	393	623	72
NiMo1AC-PT	2089	396	586	62

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 a estequiometria apresentada nas Equações V.2 e V.3. 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.

$$MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O \quad (V.2)$$

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O \quad (V.3)$$

A partir da análise da Tabela V.5, é possível observar que a adição de ácido cítrico promoveu o aumento do grau de redução e do consumo de hidrogênio. As temperaturas

de redução permaneceram praticamente constantes com a adição de ácido cítrico ao catalisador, com exceção do segundo pico de redução para o catalisador sintetizado em pH 1. O aumento da temperatura de redução do segundo pico para o catalisador NiMo1AC-CI (1) pode estar associado a uma maior quantidade de espécies octaédricas de níquel ou de estruturas de maior interação com o suporte, não sendo possível diferenciá-las, dificultando a correlação com a atividade catalítica. De acordo com diversos autores, a adição de pequenas quantidades de ácido cítrico ao preparo de catalisadores NiMo promove um maior grau de redução, aumenta o consumo de hidrogênio e diminui as temperaturas de redução, o que sugere a formação de fases com menor interação com o suporte e, consequentemente, mais ativas (CALDERÓN-MAGDALENO *et al*., 2014; KLIMOVA *et al*., 2013; VALENCIA *et al*., 2010). É possível observar o efeito benéfico da adição do agente quelante no aumento do consumo de hidrogênio e do grau de redução, sugerindo a formação de fases de maior redutibilidade e atividade. Contudo, as temperaturas de redução permaneceram constantes, ou até aumentaram, como no caso do NiMo1AC-CI (1), indicando que as fases não foram alteradas significativamente ou até que foram formadas fases de maior interação com o suporte. Os graus de redução variaram entre52 e 72 %, o que pode estar associado à redução incompleta dos óxidos de molibdênio. MORGADO JR *et al.* (2009) obtiveram redução completa para um catalisador NiMo/Al_2O_3 com teores similares de níquel e molibdênio, contudo a redução foi feita em outra condição, até 1000 ºC e utilizando uma mistura de H_2/N_2 (50/50, vol%).

Redução à temperatura programada dos catalisadores sulfetados

Os perfis de redução para os catalisadores sulfetados estão apresentados na Figura V.9.

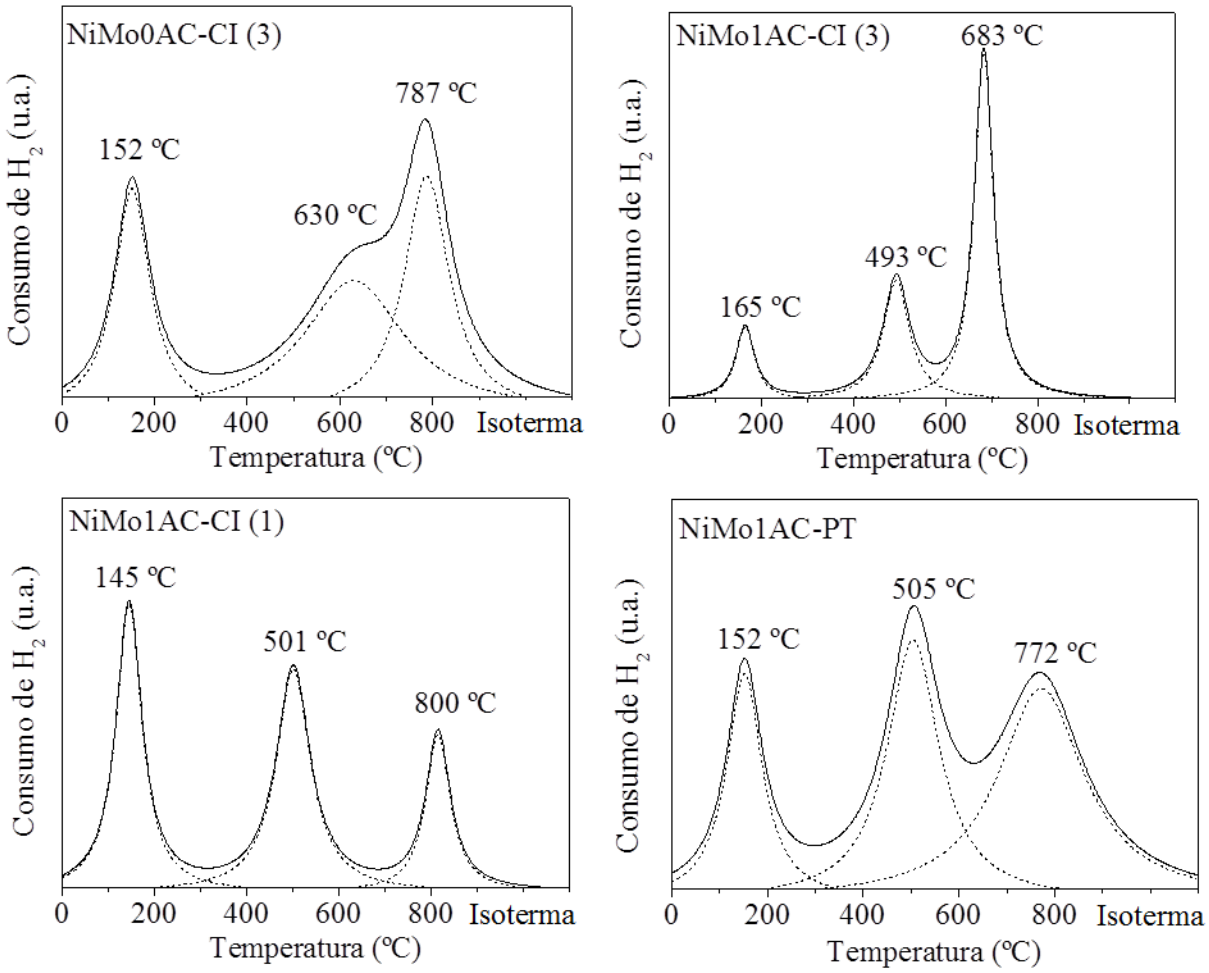


Figura V.9. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores sulfetados.

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 (CEDEÑO *et al*., 2000; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al*., 2008; ZANELLA *et al*., 2002), NiW (MANGNUS *et al*., 1994; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al*., 2008; ZUO *et al*., 2004) 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 MoS_2 com enxofre fracamente adsorvido nas lamelas, representando a redução das vacâncias de enxofre, ou sítios coordenativamente insaturados (CUS) (CEDEÑO *et al*., 2000; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al*., 2008; ZANELLA *et al*., 2002). O segundo pico pode ser atribuído à redução dos sulfetos de níquel localizados nas bordas das lamelas de MoS_2, 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 MoS_2*bulk* (CEDEÑO *et al*., 2000; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al*., 2008; ZANELLA *et al*., 2002). Na Tabela V.6 são apresentados os resultados do TPR-S para os catalisadores.

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

Catalisador	**Consumo de H_2no 1º pico (µmol/g)**	**Consumo de H_2no 2º pico (µmol/g)**	**Consumo de H_2no 3º pico (µmol/g)**	**Consumo de H_2total (µmol/g)**
NiMo0AC-CI (3)	78	132	104	315
NiMo1AC-CI (3)	39	85	183	307
NiMo1AC-CI (1)	86	86	59	232
NiMo1AC-PT	88	147	199	435

A partir da análise da Tabela V.6, pode-se observar que a adição de ácido cítrico promoveu efeitos bastante distintos para os métodos de preparo avaliados. Para o catalisador NiMo1AC-CI (3), a adição de ácido cítrico promoveu tanto a diminuição do consumo de hidrogênio relacionado à fase Ni – Mo – S quanto do referente aos sítios de MoS_2coordenativamente insaturados, indicando uma diminuição da atividade catalítica. Isso pode ter ocorrido devido ao pH utilizado durante o preparo, que permite uma maior complexação do molibdênio, dificultando a formação da fase ativa Ni – Mo – S. Essa redução pode ser atribuída ao retardamento da sulfetação do molibdênio, possibilitando a formação de mais sítios MoS_2 mássicos ou cristalinos, que não participam da reação. Por sua vez, para o catalisador NiMo1AC-CI (1), foram formados mais vacâncias de enxofre quando comparado ao catalisador NiMo1AC-CI (3). Porém, a sua quantidade de sítios Ni – Mo – S foi bem menor do que a do catalisador sem ácido cítrico e semelhante ao NiMo1AC-CI (3), o que pode prejudicar a sua atividade catalítica, já que esse tipo de sítio possui a maior atividade. Além do efeito do pH, observado para o catalisador NiMo1AC-CI (3), a menor quantidade de sítios ativos para os catalisadores sintetizados por coimpregnação pode ter ocorrido devido à razão molar AC/Ni adotada, pois, se ela for baixa, a formação do complexo citrato-níquel é desfavorecida, prejudicando a formação da fase Ni-Mo-S. Em geral, nos estudos realizados com catalisadores NiMo e ácido cítrico, a razão molar AC/Ni utilizada é próxima de 2, possibilitando uma melhor complexação do níquel e facilitando a formação da fase ativa Ni – Mo – S, pois, dessa

forma, é atingida a máxima estequiometria para a complexação (AL-DAOUS e ALI, 2012; CALDERÓN-MAGDALENO *et al*., 2014; ESCOBAR *et al*., 2008; KLIMOVA *et al*., 2013; MOHANTY, 2011; SUÁREZ-TORIELLO *et al*., 2015; VALENCIA e KLIMOVA, 2012). Porém, apesar da menor formação de fase ativa Ni – Mo – S para ambos os catalisadores sintetizados por coimpregnação, é possível observar que as suas temperaturas do segundo pico de redução foram bem menores do que a do catalisador sem ácido cítrico. A redução das temperaturas do segundo pico de redução pode indicar a formação de fases ativas de menor interação com o suporte e, consequentemente, de maior atividade, podendo ser um indício da existência de fases Ni – Mo – S do Tipo II para esses catalisadores, apesar de estarem presentes em menor quantidade quando comparados aos outros dois catalisadores avaliados.

Por sua vez, o catalisador sintetizado por pós-tratamento apresentou as maiores quantidades tanto de sítios Ni – Mo – S quanto de vacâncias de enxofre, associados à atividade catalítica de reações de HDS, além de ocorrer a redução da temperatura do segundo pico de redução quando comparado ao catalisador sem ácido cítrico. Segundo KUBOTA *et al*. (2010) e OKAMOTO (2009), a maior formação da fase ativa Ni – Mo – S é atribuída à ocorrência da sulfetação do níquel posteriormente ou simultaneamente à do molibdênio. Além disso, a sulfetação acontece de forma mais eficiente, devido à redispersão do óxido de molibdênio pela adição do agente quelante, impedindo a formação de aglomerados que são gerados no processo de coimpregnação ao formar o complexo citrato-molibdênio.

V.1.8. Quimissorção de NO

Na Tabela V.7 são apresentadas as densidades de sítios ativos para os catalisadores sulfetados *in situ*.

Tabela V.7. Densidadede sítios ativos para os catalisadores sulfetados.

Catalisador	Densidade de sítios ativos (μmol NO/g_{cat})
NiMo0AC-CI (3)	187
NiMo1AC-CI (3)	171
NiMo1AC-CI (1)	160
NiMo1AC-PT	195

Os catalisadores com a maior quantidade de NO adsorvida foram o NiMo1AC-PT e o NiMo0AC-CI (3), sendo semelhantes entre si considerando-se o erro relativo da técnica (10 %). Observa-se que a adição de ácido cítrico através do método de coimpregnação diminuiu a densidade de sítios ativos para os dois catalisadores, sendo também similares entre si.

De acordo com TOPSOE e TOPSOE (1983), o NO se adsorve basicamente nas bordas dos sítios MoS_2 ou em átomos de níquel ou cobalto localizados também nas bordas, considerados os sítios ativos dos catalisadores de HDS (KWAK *et al*., 1999; TOPSOE *et al*., 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. Contudo, essa técnica de caracterização não permite a discriminação do tipo de fase ativa 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 (NIELSEN *et al*., 2000; TOPSOE e TOPSOE, 1983). As densidades de sítios ativos estão de acordo com aquelas obtidas por outros autores, que encontraram densidade de NO em catalisadores de hidrotratamento na faixa entre 100 e 250 µmols NO/g_{cat} (NIELSEN *et al*., 2000; TOPSOE *et al*., 1996; VALYON e HALL, 1983).

V.1.9. Espectroscopia de infravermelho utilizando NO como molécula sonda

Os espectros de infravermelho de NO dos catalisadores sulfetados estão apresentados na Figura V.10.

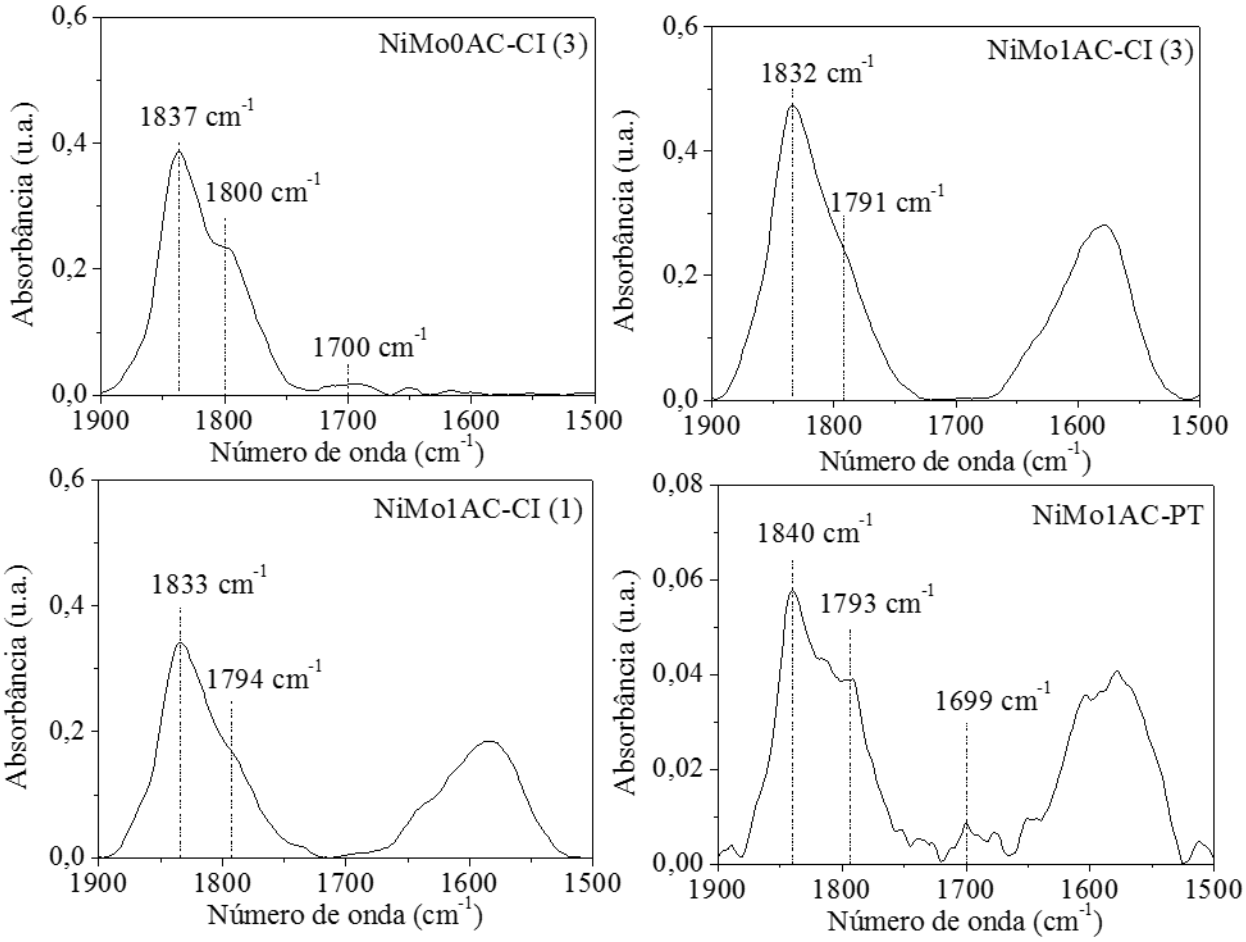


Figura V.10. Espectros de infravermelho de NO para os catalisadores sulfetados.

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 para o catalisador sem ácido cítrico e duas para os catalisadores que contêm agente quelante em seu preparo. 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 (ATANASOVA e LÓPEZ-AGUDO, 1995; CEDEÑO *et al*., 1999; TOPSOE e TOPSOE, 1983; ZANELLA *et al*., 2002). Existem bandas sobrepostas na região de 1800 cm^{-1}, atribuídas a espécies de molibdênio com diferentes graus de sulfetação, observadas, principalmente, para o catalisador NiMo1AC-PT (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

(ATANASOVA e LÓPEZ-AGUDO, 1995; CEDEÑO *et al*., 1999). 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 dissociativa do NO, como observado por ATANASOVA e LÓPEZ-AGUDO (1995) em catalisadores com elevados teores de fósforo.

A baixa absorbância observada para o catalisador NiMo1AC-PT pode estar relacionada à própria dificuldade da técnica, pois os resultados para os catalisadores sulfetados são bastante sensíveis ao modo de incidência do feixe de infravermelho na superfície das pastilhas, o que modifica a intensidade da absorbância obtida. Então, para fins de comparação entre os catalisadores, as razões entre as absorbâncias 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.

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

Catalisador	**Razão entre as bandas 1840 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}**
NiMo0AC-CI (3)	1,64
NiMo1AC-CI (3)	1,95
NiMo1AC-CI (1)	1,98
NiMo1AC-PT	1,50

Pode-se observar que os catalisadores NiMo0AC-CI (3) e NiMo1AC-PT apresentaram resultados muito semelhantes em relação à razão entre as bandas 1840 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}, enquanto os catalisadores sintetizados por coimpregnação obtiveram resultados maiores. Para o catalisador NiMo1AC-CI (3), isso pode ter ocorrido devido à menor formação de sítios MoS_2 atribuída ao pH da solução de impregnação, como podeser constatado pela menor intensidade ou até inexistência de bandas associadas aos sulfetos de molibdênio. O resultado de TPR-S corrobora essa hipótese, mostrando uma menor formação de sítios MoS_2 para o catalisador NiMo1AC-CI (3) em comparação aos

outros avaliados, provavelmente devido à complexação do molibdênio com o citrato, o que retardaria e dificultaria a sua sulfetação. Contudo, no TPR-S observa-se também a diminuição da quantidade de sítios Ni – Mo – S, sendo possível, então, que a banda em 1832 cm^{-1} represente uma mistura da fase Ni – Mo – S e sulfeto de níquel para esse catalisador. Já para o catalisador NiMo1AC-CI (1), a elevada razão entre as bandas observada pode ser associada também à possível formação da fase sulfeto de níquel, pois os resultados de TPR-S indicam uma menor formação de fase Ni – Mo – S quando comparado ao catalisador NiMo0AC-CI (3).

V.2. Testes Catalíticos

As condições experimentais utilizadas e os respectivos resultados de conversão e rendimentos obtidos para todos os catalisadores são apresentados na Tabela V.9.

Tabela V.9. Resultados dos testes catalíticos para os catalisadores.

Exp.	T (ºC)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	NiMo0AC-CI (3)			NiMo1AC-CI (3)			NiMo1AC-CI (1)			NiMo1AC-PT		
				X_{DBT} (%)	R_i (%)		X_{DBT} (%)	R_i (%)		X_{DBT} (%)	R_i (%)		X_{DBT} (%)	R_i (%)	
					BF	CHB		BF	CHB		BF	CHB		BF	CHB
1	230	31	8	46,3	35,0	9,0	31,4	23,1	6,8	35,1	25,0	9,0	51,2	38,1	13,4
2	210	31	4	33,6	23,5	7,2	23,5	16,3	5,2	25,5	17,8	6,6	37,0	25,7	10,5
3	230	51	8	46,3	32,3	11,6	33,5	22,6	9,0	37,3	24,1	11,7	52,3	34,5	17,4
4	190	51	10	12,5	7,0	1,4	5,8	4,4	0,8	6,0	4,9	1,3	11,3	7,2	2,3
5	200	51	8	17,9	11,9	3,1	10,9	7,3	1,9	12,1	8,0	2,3	18,0	12,8	5,1
6	220	51	8	34,4	23,8	7,9	22,9	16,0	5,7	26,2	17,6	7,0	38,1	25,3	12,1
7	210	31	6	27,8	19,8	4,5	18,6	13,3	3,3	21,6	14,9	4,1	29,3	20,7	7,4
8	210	31	8	22,8	16,3	3,4	16,1	11,1	2,4	18,4	14,0	3,3	25,6	18,6	5,9
9	230	81	8	48,3	30,2	15,9	33,2	20,3	11,2	38,8	23,7	14,4	52,6	29,2	21,3
10	220	81	4	46,8	26,8	17,4	34,3	18,8	12,6	38,5	22,6	15,7	53,5	28,5	24,1
11	190	31	6	12,3	8,4	1,5	7,4	5,3	0,8	9,0	6,8	1,1	13,5	9,5	2,7
12	245	81	10	64,7	39,6	21,2	41,3	24,8	14,0	50,8	30,2	18,9	70,1	38,2	28,9

V.2.1. Efeitos das variáveis de processo

WHSV

A conversão de DBT em função da velocidade espacial mássica está apresentada na Figura V.11. Os experimentos foram realizados a 210 ºC e 31 bar, sendo possível observar a diminuição da conversão com o aumento da velocidade espacial mássica, como esperado.

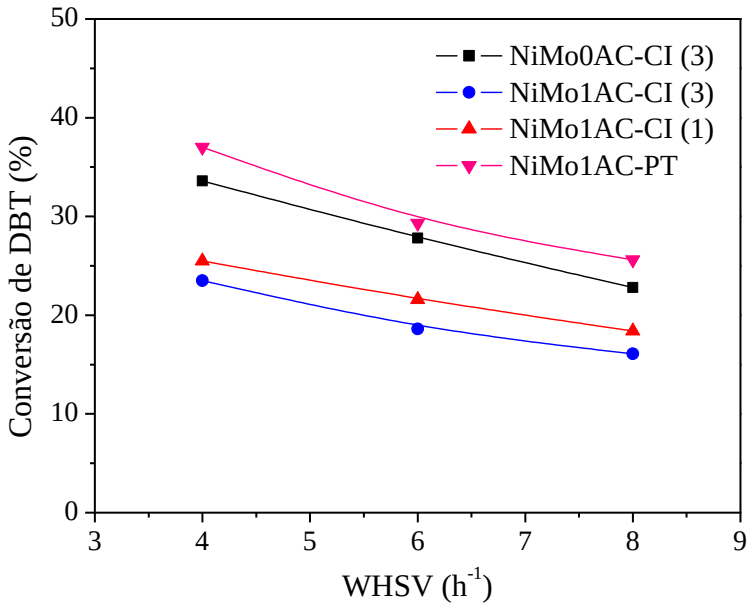


Figura V.11. Efeito da WHSV sobre a conversão de DBT (210 ºC, 31 bar).

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. Os ajustes obtidos para essa regressão estão apresentados na Figura V.12 e os valores na Tabela V.10.

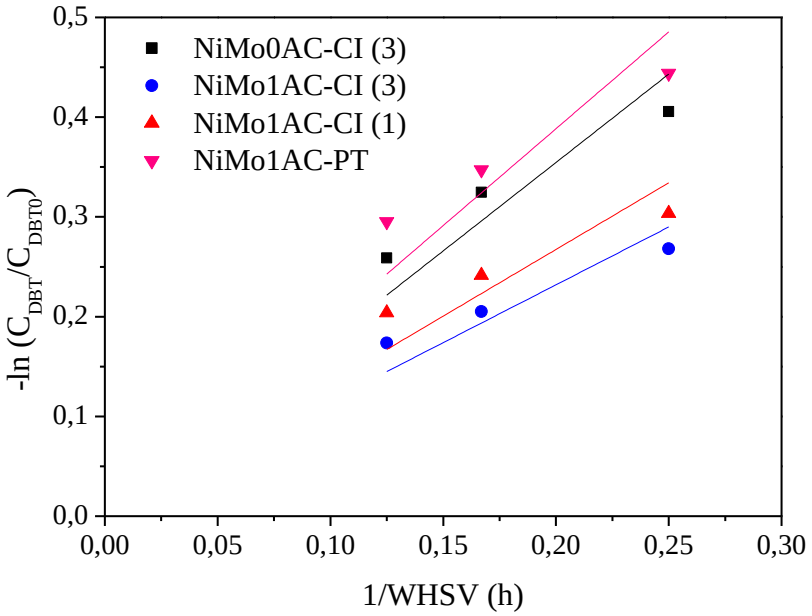


Figura V.12. Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem (210 ºC, 31 bar).

Tabela V.10. Velocidades específicas para o modelo de primeira ordem (210 °C, 31 bar).

Catalisador	k (h^{-1})	R^2
NiMo0AC-CI (3)	1,78	0,984
NiMo1AC-CI (3)	1,16	0,985
NiMo1AC-CI (1)	1,34	0,979
NiMo1AC-PT	1,94	0,981

Verifica-se um bom ajuste aos dados para todos os catalisadores, com coeficientes de determinação acima de 0,9, indicando que o modelo de pseudoprimeira ordem é capaz de descrever bem os dados experimentais nessas condições. Observa-se que o catalisador NiMo1AC-PT foi o que apresentou a maior velocidade específica de reação, indicando maior atividade.

Temperatura

A conversão de DBT em função da temperatura está apresentada na Figura V.13. 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.

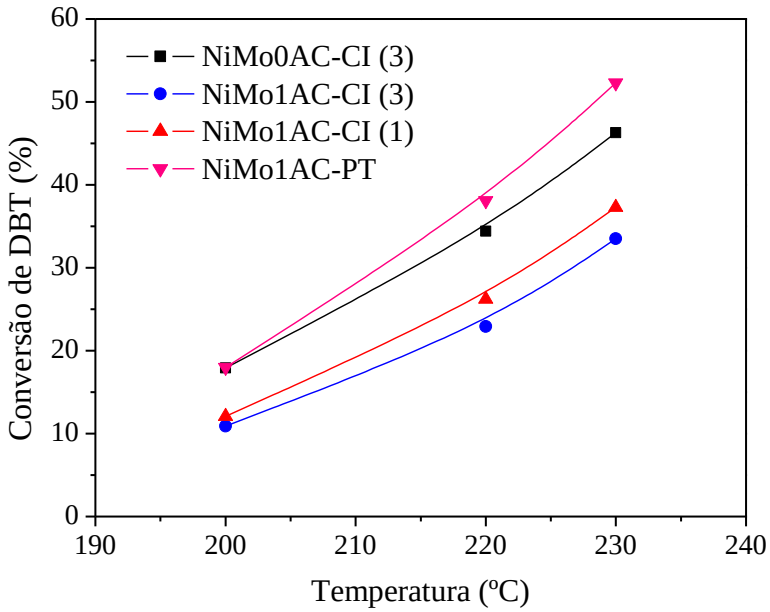


Figura V.13. Efeito da temperatura na conversão de DBT (51 bar, $8h^{-1}$).

Para avaliar o efeito da temperatura na HDS de DBT, utilizou-se o mesmo modelo anterior de lei de potências de pseudoprimeira ordem, a fim de determinar as velocidades específicas da reação em diferentes temperaturas, mantendo-se fixas a pressão e WHSV. Deste modo, pode-se estimar a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial da reação a partir de uma regressão linear da equação de Arrhenius. Os ajustes obtidos para essa regressão estão apresentados na Figura V.14 e os valores na Tabela V.11.

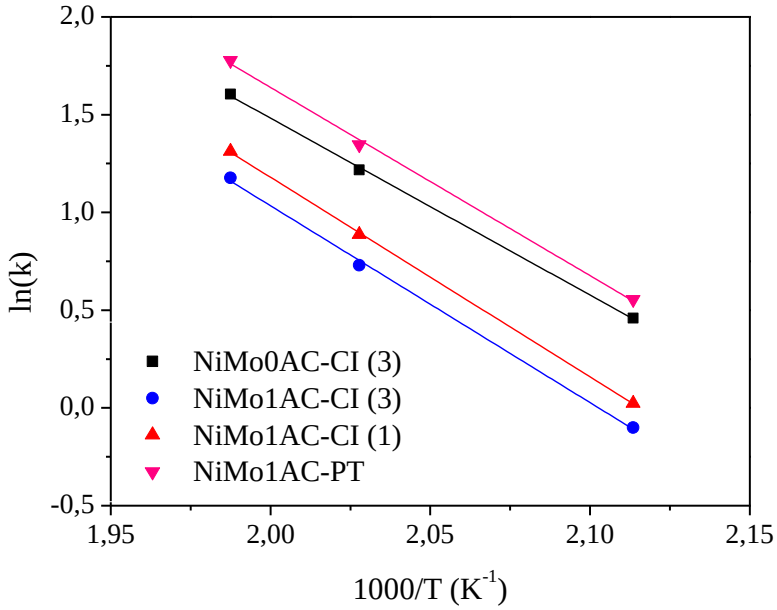


Figura V.14. Regressão linear da equação de Arrhenius (51 bar, $8h^{-1}$).

Tabela V.11. Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para os catalisadores (51 bar, $8h^{-1}$).

Catalisador	E (kJ/mol)	ln k_0	R^2
NiMo0AC-CI (3)	75	19,6	0,999
NiMo1AC-CI (3)	84	21,2	0,998
NiMo1AC-CI (1)	85	21,6	0,999
NiMo1AC-PT	80	20,9	0,997

Através da observação dos resultados dos ajustes, percebe-se que os dados experimentais foram bem descritos pelo modelo de pseudoprimeira ordem, obtendo-se coeficientes de determinação acima de 0,9. Além disso, nota-se que as energias de ativação aparentes são bem semelhantes para os catalisadores avaliados, indicando que ela independe do método de preparo.

Pressão de hidrogênio

O efeito da pressão de hidrogênio na conversão de DBT e distribuição de produtos é apresentado nas Figuras V.15 e V.16, respectivamente, e foi avaliado a 230 ºC e 8 h^{-1}. Não é possível observar efeitos significativos da pressão sobre a conversão de DBT, contudo, percebe-se que pressões de hidrogênio mais altas levam à maior formação de CHB em detrimento de BF, indicando um aumento da atividade da rota HID.

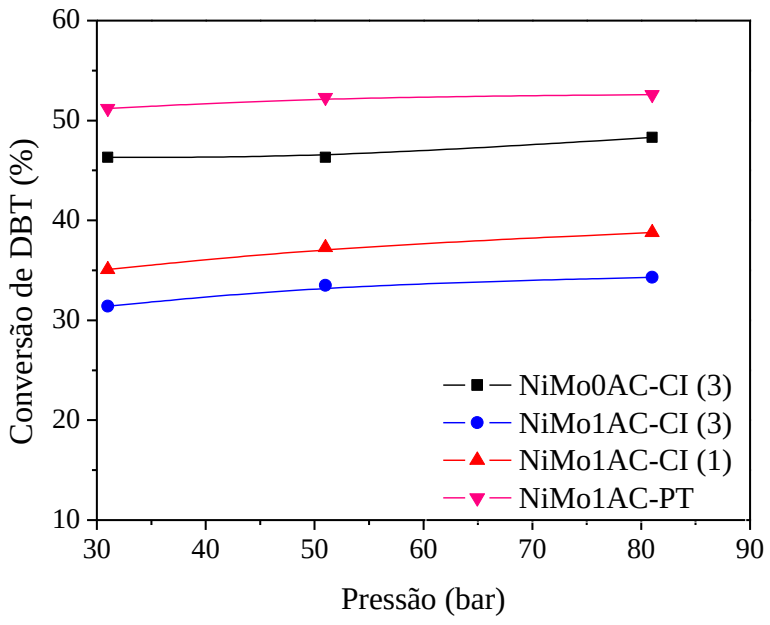


Figura V.15. Efeitos da pressão de hidrogênio na conversão de DBT (230 ºC, 8 h^{-1}).

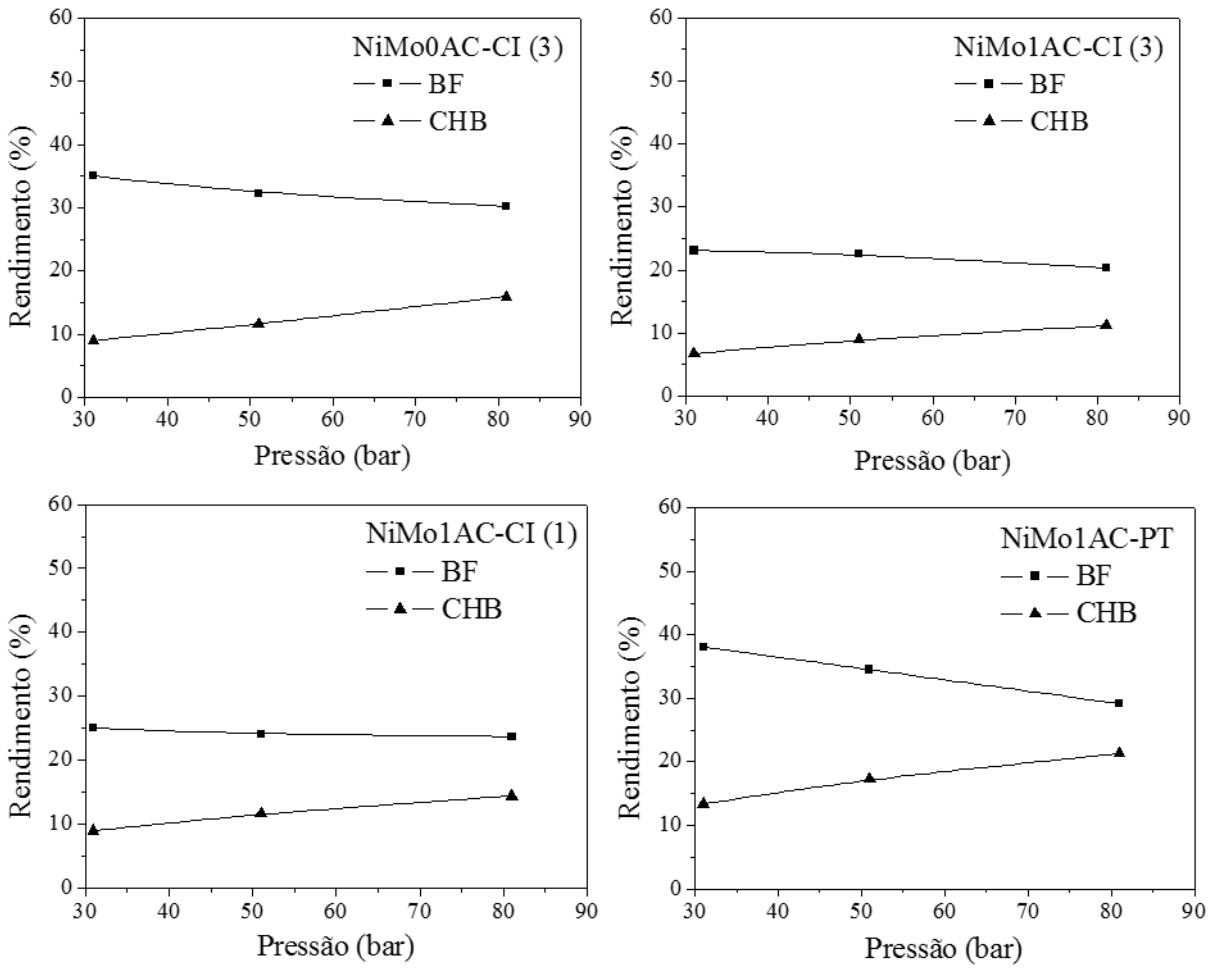


Figura V.16. Efeitos da pressão sobre a distribuição de produtos (230 ºC, 8 h^{-1}).

V.2.2. Efeitos do pH da solução de impregnação

Analisando-se a Tabela V.9, observa-se que a rota DDS foi majoritária para os três catalisadores avaliados, obtendo-se maiores rendimentos em BF. Em relação ao efeito do pH da solução de impregnação, percebe-se que o pH ajustado em 3 foi prejudicial, gerando um catalisador de menor atividade catalítica quando comparado àquele sem ácido cítrico em seu preparo. Esse resultado é corroborado pelo TPR-S, no qual foi observada uma menor formação de fases ativas Ni – Mo – S e vacâncias de enxofre, fortemente associadas à atividade catalítica de catalisadores NiMo. Acredita-se que isso tenha ocorrido devido à possibilidade de complexação do molibdênio no pH da solução de impregnação utilizado, o que dificultou a sua sulfetação, diminuindo a formação de vacâncias de enxofre e fase Ni – Mo – S e aumentando a quantidade de MoS_2 *bulk*, que não participa da reação de HDS, hipótese comprovada pelos resultados de TPR-S. Além disso, é possível que a razão molar AC/Ni não fosse alta o suficiente para complexar todo o níquel, desfavorecendo a formação de sítios Ni – Mo – S e facilitando a geração da fase sulfetada de níquel. A possível formação de fase sulfeto de níquel pode ser corroborada pelo resultado da espectroscopia na região de infravermelho utilizando NO como molécula sonda combinado ao de TPR-S, no qual a razão entre as intensidades das bandas para o catalisador NiMo1AC-CI (3) é bastante alta, tendo, porém, baixos consumos de hidrogênio no TPR-S para as regiões associadas aos sítios catalíticos, caracterizando a existência de fases de Ni sulfetadas não relacionadas à fase Ni – Mo – S. Por sua vez, o catalisador sintetizado utilizando-se uma solução de impregnação em pH1 se mostrou um pouco mais ativo do que o catalisador NiMo1AC-CI (3), o que corrobora o resultado de caracterização de TPR-S, no qual o catalisador sintetizado em pH 1 apresentava uma maior quantidade de vacâncias de enxofre do que o NiMo1AC-CI (3), sendo, porém, menos ativo do que o catalisador sem ácido cítrico, o que sugere que a razão molar AC/Ni empregada não foi adequada. Além disso, observa-se que a adição de ácido cítrico promoveu uma pequena modificação na distribuição de produtos, deslocando-a para a formação de CHB, principalmente para o catalisador sintetizado utilizando pH 1, como apresentado na Figura V.17, o que está de acordo com a literatura (CALDERÓN-MAGDALENO *et al*, 2014; KLIMOVA *et al*., 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2013). Isso sugere que, apesar de terem sido formados menos sítios Ni – Mo – S associados à hidrogenação, os sítios presentes nos catalisadores sintetizados por coimpregnação possuíam maior capacidade hidrogenante, o que pode ser atribuído à

formação de sítios Ni – Mo – S do Tipo I ou Tipo II. Os resultados de TPR-S indicaram a formação de fases Ni – Mo – S mais ativas para os catalisadores sintetizados por coimpregnação, pois houve a redução da temperatura do segundo pico de redução, sendo um indício da existência da fase do Tipo II. A menor atividade catalítica não era esperada, pois existem evidências na literatura de que a adição de pequenas quantidades de ácido cítrico por coimpregnação resulta em um aumento da atividade catalítica, além de promover a rota HID, gerando catalisadores mais hidrogenantes (CALDERÓN-MAGDALENO *et al*, 2014; KLIMOVA *et al*., 2013; VALENCIA e KLIMOVA, 2013). Porém, na literatura, normalmente não é feito o controle de pH no preparo de catalisadores com agente quelante, empregando-se pHs próximos de 1, no qual não ocorre a complexação do molibdênio (FUJIKAWA *et al*., 2005b; MOHANTY, 2011; KUBOTA *et al*., 2010; OKAMOTO, 2009; RINALDI *et al*., 2009; RINALDI *et al*., 2010; RINALDI, 2010). Quando há o controle de pH, os valores utilizados são iguais a 1 ou 9, fora da faixa de complexação do molibdênio, que está compreendida entre 2 e 8 (CALDERÓN-MAGDALENO *et al*., 2014; KLIMOVA *et al*., 2013; ESCOBAR; 2008; VALENCIA e KLIMOVA, 2012; VALENCIA e KLIMOVA, 2013). Contudo, nesses estudos, em geral, a razão molar AC/Ni utilizada foi maior do que 1, próxima de 2, o que pode também ter colaborado para o aumento da atividade catalítica desses catalisadores.

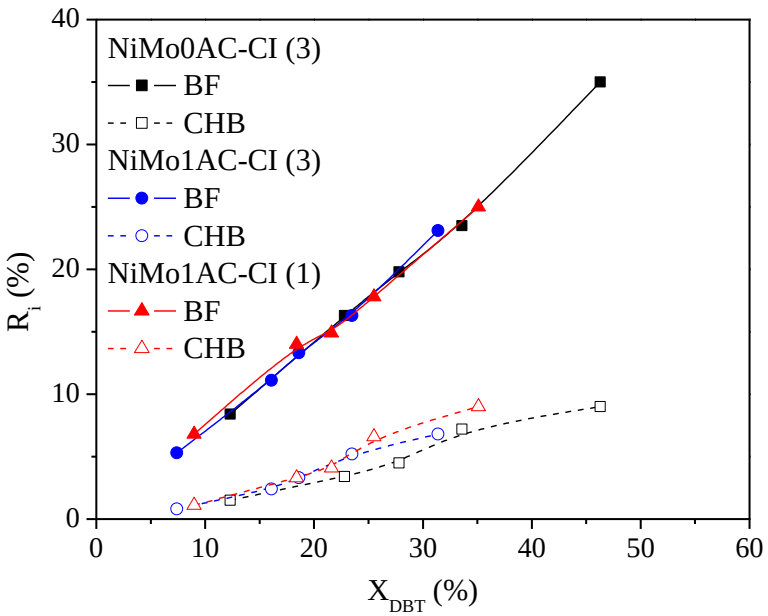


Figura V.17. Distribuição de produtos em função da conversão (31 bar).

V.2.3. Efeitos da ordem de impregnação do ácido cítrico

Observando a Tabela V.9 percebe-se que a rota DDS continua sendo majoritária para todos os catalisadores avaliados, obtendo-se sempre maiores rendimentos em BF em relação ao de CHB. Considerando a ordem de impregnação do ácido cítrico, verifica-se que o método de pós-tratamento foi mais eficiente, gerando um catalisador de maior atividade catalítica do que ambos os catalisadores sintetizados por coimpregnação. Esse resultado pode ser explicado pela técnica de caracterização de TPR-S, na qual os consumos de hidrogênio relacionados às fases Ni – Mo – S e sítios coordenativamente insaturados de MoS_2 do catalisador NiMo1AC-PT são maiores quando comparados aos dos catalisadores sintetizados por coimpregnação, sugerindo a existência de uma maior quantidade de sítios catalíticos, principalmente os Ni – Mo – S, de maior atividade catalítica. A técnica de quimissorção de NO também indicava que o catalisador NiMo1AC-PT possuía a maior quantidade de sítios e, portanto, a melhor atividade catalítica, enquanto a espectroscopia na região de infravermelho de NO sugeria uma menor atividade catalítica. Contudo, na técnica de infravermelho podem ter sido quantificados sítios de sulfeto de níquel, de baixa atividade catalítica, para os catalisadores sintetizados por coimpregnação. KUBOTA *et al*. (2010) e OKAMOTO (2009), que avaliaram catalisadores CoMo utilizando ácido cítrico como agente quelante, também encontraram resultados semelhantes em relação ao método de preparo. Nesse estudo, os autores constataram que o método de pós-tratamento era mais eficiente quando comparado à coimpregnação, devido à maior sulfetação do promotor, que ocorria posteriormente ou simultaneamente à do molibdênio, gerando mais sítios ativos do Tipo II. A maior sulfetação foi atribuída à redispersão do óxido de molibdênio com a adição do agente quelante após a calcinação, impedindo a formação de aglomerados que, em geral, ocorrem no processo de coimpregnação devido à complexação do molibdênio com o ácido cítrico. Além disso, pode-se também observar, na Figura V.18, que a distribuição de produtos para o catalisador NiMo1AC-PT foi um pouco diferenciada, obtendo-se maiores rendimentos em CHB quando comparado aos catalisadores sintetizados por coimpregnação, o que está de acordo com a maior formação de sítios Ni – Mo – S sugerida pelo TPR-S, geralmente associados às reações de hidrogenação.

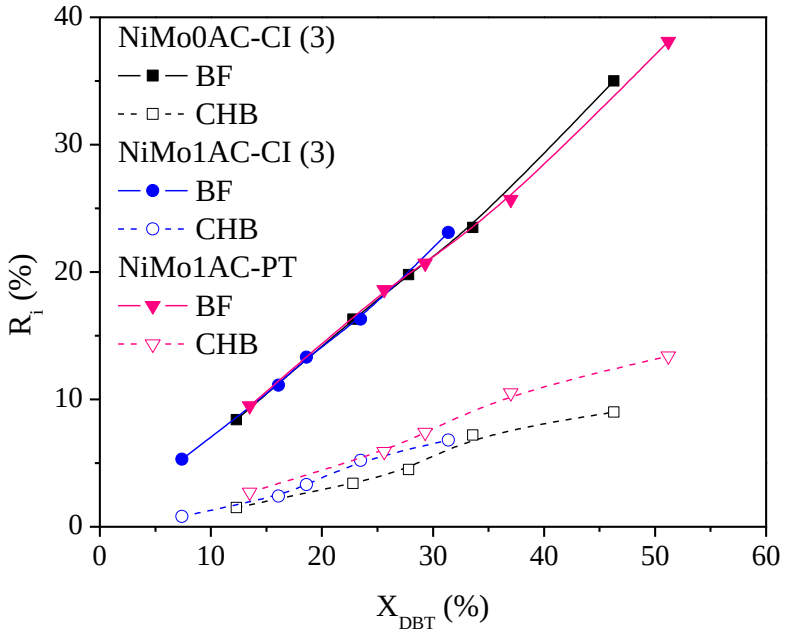


Figura V.18. Distribuição de produtos em função da conversão (31 bar).

V.2.4. Efeitos de inibição por nitrogenados

Inibição da HDS de DBT pela quinolina

Os experimentos foram realizados em sequência empregando diversas concentrações de quinolina para avaliar os efeitos de inibição por compostos nitrogenados na HDS de DBT e na estabilidade dos catalisadores. 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 (0_{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. A Tabela V.12 apresenta as conversões e rendimentos dos produtos de HDS de DBT para a condição de quinolina avaliada (245 ºC, 81 bar, 10 h^{-1}).

Tabela V.12. Efeitos da quinolina na HDS de DBT (245 ºC, 81 bar, 10 h^{-1}).

Catalisador	Concentração de N (mg/kg)	X_{DBT} (%)	R_i (%)	
			BF	CHB
NiMo0AC-CI (3)	$0_{inicial}$	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
NiMo1AC-CI (3)	$0_{inicial}$	41,3	24,8	14,0
	20	40,3	37,4	0,7
	70	36,9	34,3	0,1
	120	35,9	32,9	0,0
	300	32,8	31,0	0,0
	0_{final}	41,1	36,6	3,5
NiMo1AC-CI (1)	$0_{inicial}$	51,9	29,5	18,5
	20	49,0	44,0	1,3
	70	46,5	42,4	0,3
	120	44,7	41,3	0,4
	300	43,8	38,5	0,2
	0_{final}	51,7	43,7	4,9
NiMo1AC-PT	$0_{inicial}$	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

Os resultados indicam que o aumento da concentração de quinolina resultou na diminuição da conversão de DBT, modificando a distribuição de produtos para todos os catalisadores, como visto nas Figuras V.19 e V.20. Observa-se que o rendimento em BF aumentou enquanto o de CHB diminuiu de forma significativa, como já relatado por diversos autores que estudaram a influência de diferentes compostos nitrogenados na

HDS de DBT (FARAG *et al*., 2014; 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).

Além disso, observa-se que o catalisador sintetizado por pós-tratamento, apesar de apresentar as maiores conversões de HDS ao longo dos testes com quinolina, também foi o que obteve a maior redução na conversão de DBT com o aumento da concentração de quinolina, sofrendo, portanto, o maior efeito de inibição. Isso é constatado também pelo resultado da reação após a quinolina, no qual se observa que o catalisador NiMo1AC-PT foi inibido de forma irreversível, diferente do que ocorreu com outros, 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. Os catalisadores sintetizados por coimpregnação, apesar de serem menos ativos do que os outros dois catalisadores avaliados ao longo de todo o estudo de inibição, foram os que apresentaram os menores efeitos de inibição.

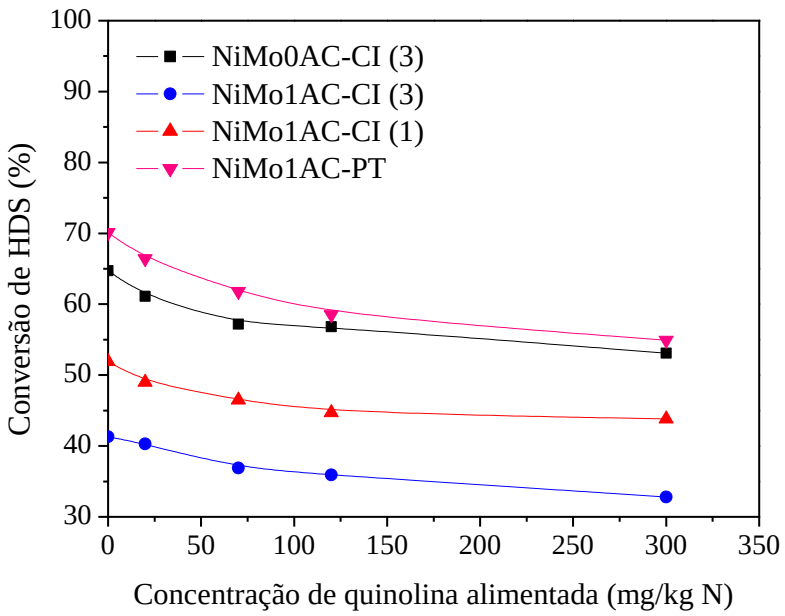


Figura V.19. Resultados da HDS na presença de quinolina.

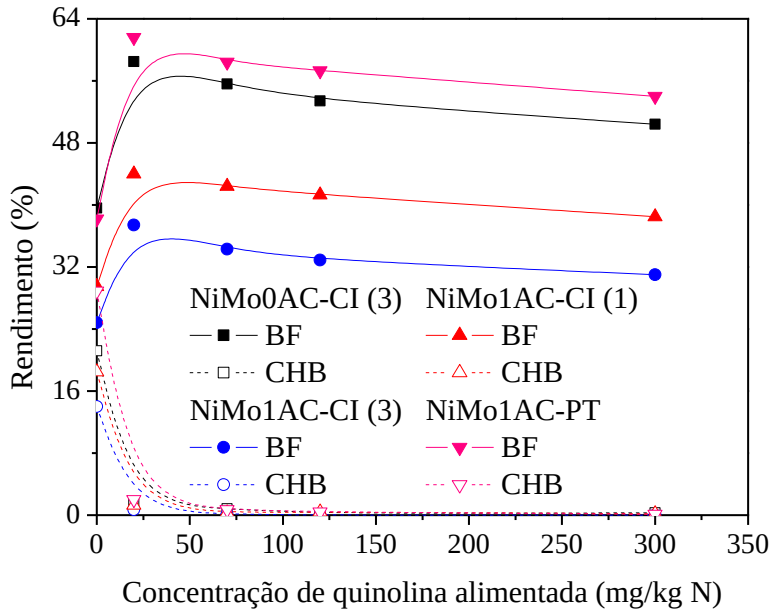


Figura V.20. Rendimento em produtos de HDS na presença de quinolina.

Resultados da HDN de Quinolina

Os resultados da HDN da quinolina com seus respectivos rendimentos em produtos estão apresentados na Tabela V.13. Pode-se observar a diminuição da conversão de quinolina com o aumento da sua concentração para todos os catalisadores. Isso ocorre

devido aos efeitos de inibição da própria quinolina e seus intermediários nitrogenados, já que há uma maior adsorção dos compostos nitrogenados aos sítios de hidrogenação com o aumento da concentração inicial de quinolina, inibindo a 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-tetrahidroquinolina e os isômeros cis e trans da decahidroquinolina. A Figura V.21 apresenta os rendimentos dos produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada. Constata-se que o catalisador NiMo1AC-PT obteve os maiores rendimentos em todos os produtos de HDN, independente da concentração inicial de quinolina, o que está de acordo com os seus resultados de testes catalíticos e de caracterização, que indicam que ele possui o maior poder hidrogenante entre os catalisadores avaliados. 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.

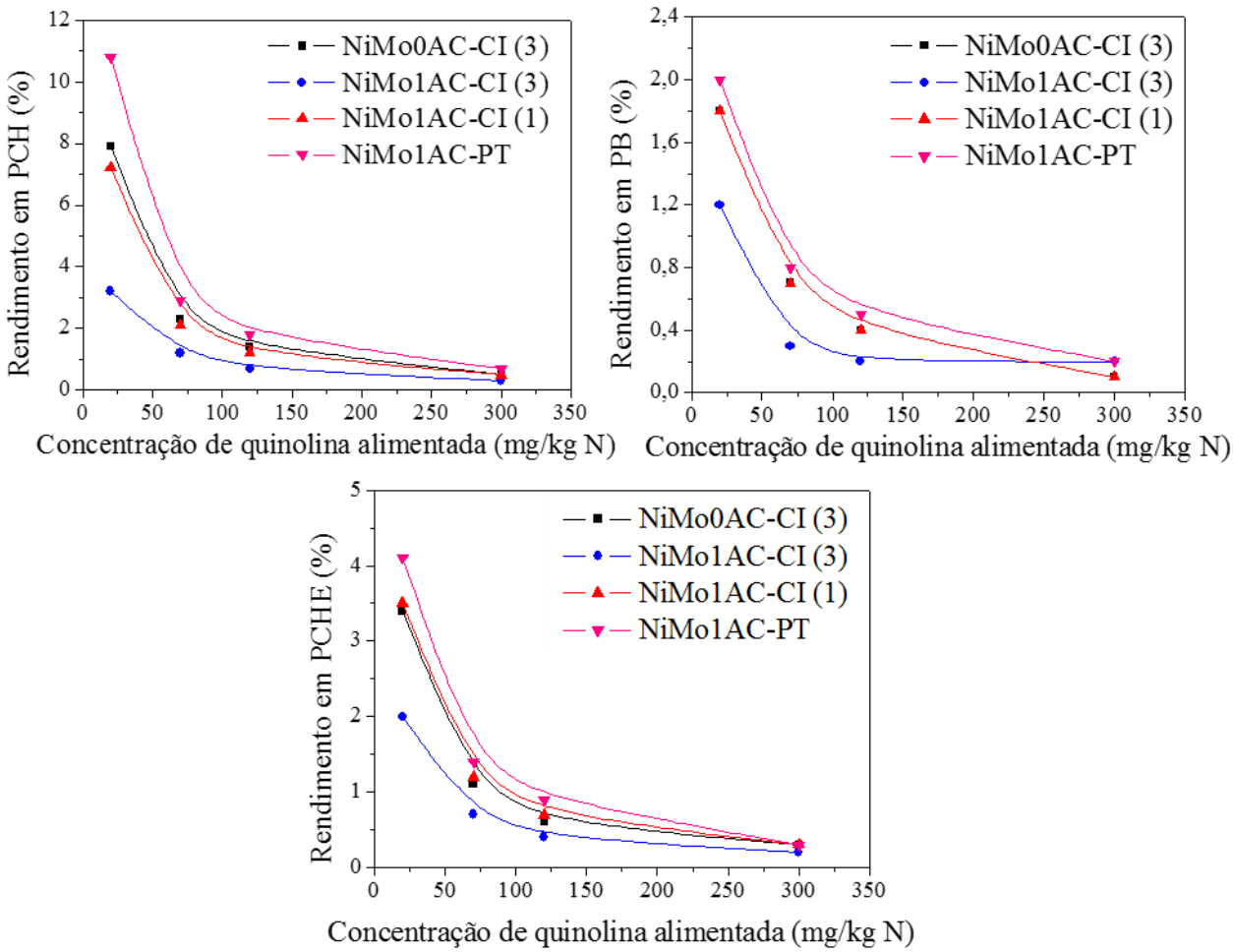


Figura V.21. Rendimento em produtos de HDN em função da concentração de quinolina alimentada.

Tabela V.13. Rendimento dos produtos da HDN (245 ºC, 81 bar, 10 h^{-1}).

Catalisador	Concentração de N (mg/kg de N)	X_Q (%)	X_{HDN} (%)	R_i (%)						
				1-THQ	DHQ	OPA	PCHA	PCH	PB	PCHE
NiMo0AC-CI (3)	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
NiMo1AC-CI (3)	20	61,9	6,4	35,9	42,0	0,0	0,02	3,2	1,2	2,0
	70	40,9	2,2	57,8	30,3	0,0	0,01	1,2	0,3	0,7
	120	32,7	1,3	66,4	23,8	0,0	0,00	0,7	0,2	0,4
	300	23,0	0,7	76,4	16,4	0,0	0,00	0,3	0,2	0,2
NiMo1AC-CI (1)	20	68,6	12,5	28,9	37,0	0,0	0,02	7,2	1,8	3,5
	70	47,7	4,0	51,8	31,3	0,8	0,01	2,1	0,7	1,2
	120	37,9	2,3	61,7	26,9	0,9	0,01	1,2	0,4	0,7
	300	29,9	0,9	69,9	16,9	0,8	0,00	0,5	0,1	0,3
NiMo1AC-PT	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

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 aumento da concentração de quinolina favoreceu a formação de intermediários e a diminuição da conversão de HDN para todos os catalisadores. Além disso, o catalisador NiMo1AC-PT apresentou maior atividade de HDN, tendo maior conversão de HDN e menor formação de intermediários. Somente a partir de 300 mg/kg de N que o catalisador NiMo1AC-PT apresentou uma maior formação de intermediários nitrogenados, mantendo ainda a sua maior conversão de HDN, indicando que os seus sítios de hidrogenação foram fortemente inibidos. O catalisador NiMo1AC-CI (3) foi o que obteve as menores conversões de HDN, enquanto o NiMo1AC-CI (1) e NiMo0AC-CI (3) apresentaram comportamentos similares.

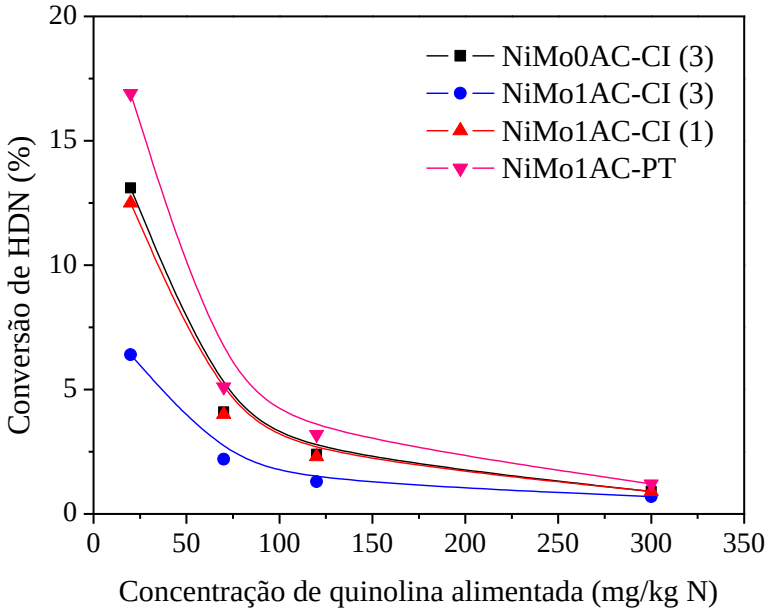


Figura V.22. Conversão de HDN em função da concentração de quinolina alimentada.

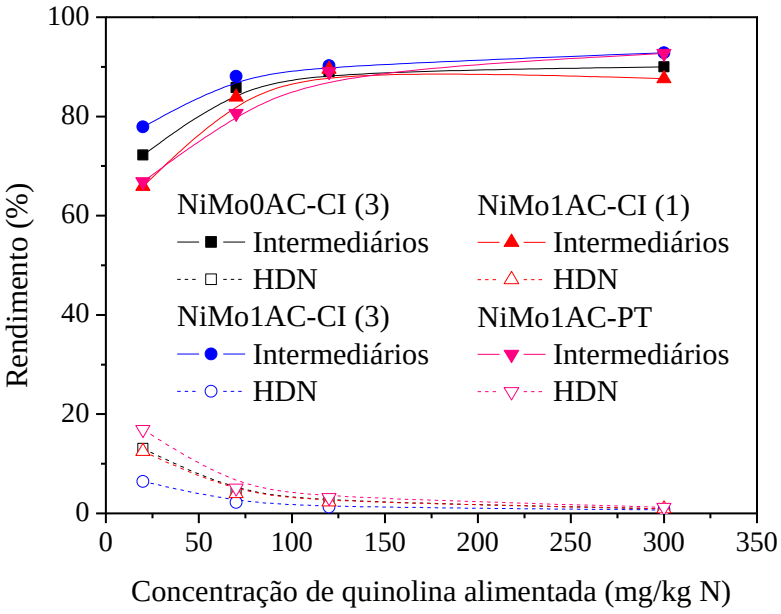


Figura V.23. Rendimento em produtos de HDN e intermediários em função da concentração de quinolina alimentada.

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.4, com base no trabalho de LAREDO *et al*. (2001).

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

onde:

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

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

A Tabela V.14apresenta os valores de conversão de DBT, das constantes da taxa de reação e dos fatores de inibição obtidos nas reações de HDS, com e sem a influência do composto nitrogenado.

Tabela V.14. Constantes de reação e fator de inibição para os catalisadores.

Catalisador	Concentração de N (ppm)	X_{DBT} (%)	k_{DBT} (h^{-1})	Quinolina (mmol/L)	Fator de inibição (ϕ)
NiMo0AC-CI (3)	0	64,7	10,4	0	0,00
	20	61,1	9,4	1	0,09
	70	57,2	8,5	4	0,18
	120	56,8	8,3	7	0,20
	300	53,1	7,6	16	0,27
NiMo1AC-CI (3)	0	41,3	5,4	0	0,00
	20	40,3	5,2	1	0,04
	70	36,9	4,6	4	0,14
	120	35,9	4,4	7	0,17
	300	32,8	4,0	16	0,25
NiMo1AC-CI (1)	0	51,9	7,3	0	0,00
	20	49,0	6,8	1	0,07
	70	46,5	6,2	4	0,15
	120	44,7	5,9	7	0,19
	300	43,8	5,8	16	0,21
NiMo1AC-PT	0	70,1	12,1	0	0,00
	20	66,4	10,9	1	0,10
	70	61,8	9,7	4	0,20
	120	58,5	8,7	7	0,28
	300	54,9	8,0	16	0,34

O comportamento do fator de inibição para os catalisadores avaliados em função da concentração de quinolina inicial (mol/L) na HDS de DBT está apresentado na Figura V.24. Observa-se que os catalisadores sintetizados por coimpregnação foram os menos inibidos, sendo possível observar um comportamento assintótico para o catalisador NiMo1AC-CI (1), já visto anteriormente por LAREDO *et al*. (2004). Além disso, percebe-se que o catalisador NiMo1AC-PT foi o mais inibido, corroborando o observado nos resultados da HDS com a presença de quinolina e a própria HDN do composto nitrogenado.

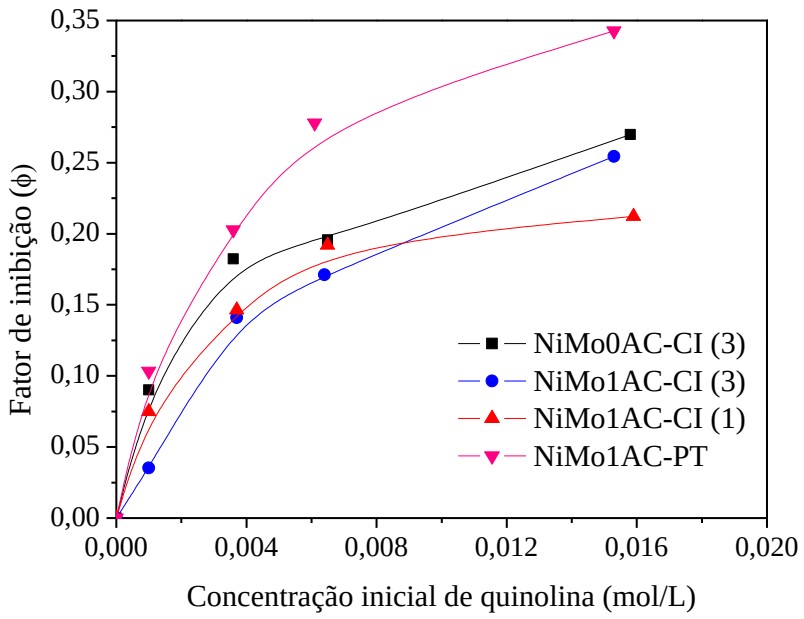


Figura V.24. Fator de inibição da HDS de DBT em função da concentração inicial de quinolina.

Parâmetros de Adsorção da Quinolina

Para representar a cinética de HDS do DBT na presença de quinolina foi utilizada a Equação V.5, um rearranjo do modelo de Langmuir-Hinshelwood proposto por VOPA e SATTERFIELD (1988) e adaptado por LAREDO *et al*. (2001), mostrado anteriormente.

$$\frac{k_{DBT}}{k'_{DBT}} = 1 + (K_N C_N)^n \qquad \text{(V.5)}$$

Empregando a Equação V.5 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.

Catalisador	n	Constante de Equilíbrio de Adsorção Aparente K_N (L/mol)	Coeficiente de Determinação (R^2)
NiMo0AC-CI (3)	1	27,2	0,996
NiMo1AC-CI (3)		24,8	0,996
NiMo1AC-CI (1)		21,1	0,995
NiMo1AC-PT		39,8	0,993
NiMo0AC-CI (3)	0,5	9,4	1,000
NiMo1AC-CI (3)		7,0	0,999
NiMo1AC-CI (1)		6,0	0,999
NiMo1AC-PT		19,0	0,999
NiMo0AC-CI (3)	0,25	0,7	0,999
NiMo1AC-CI (3)		0,3	0,997
NiMo1AC-CI (1)		0,3	0,999
NiMo1AC-PT		2,6	0,996

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, no qual foram estudados catalisadores NiMo promovidos por fósforo (VILLETH,2014).

Acredita-se que a inibição esteja associada à competição existente entre o DBT e a quinolina pelos sítios ativos do catalisador, sendo essa reação controlada por um conjunto de fatores termodinâmicos e cinéticos. A constante de equilíbrio de adsorção é essencial para que a molécula se adsorva no sítio catalítico, enquanto a velocidade específica de reação determina a reatividade da molécula no sítio catalítico. Os efeitos de cada uma dessas variáveis não foram avaliados nesse trabalho, não sendo possível discriminá-los. Entretanto, sabe-se que as ligações C-S são mais fracas do que as C-N, e pode-se admitir que a velocidade específica da reação de HDN é menor do que a de HDS. Contudo, elevados valores 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 realizadapor SÁNCHEZ-MINERO *et al*. (2008), que utilizaram carbazol como composto modelo. Assim, observando-se os valores das constantes de equilíbrio de adsorção da quinolina encontrados para os catalisadores, percebe-se que as constantes de equilíbrio obtidas para o catalisador NiMo1AC-PT foram muitos maiores do que as dos outros catalisadores em todos os ajustes, o que sugere um forte efeito de inibição atribuído à significativa competição entre a quinolina e o DBT pelos sítios catalíticos.Além disso, observa-se que os catalisadores sintetizados por coimpregnação obtiveram as menores constantes de equilíbrio de adsorção, corroborando os resultados da HDN de quinolina e HDS de DBT apresentados anteriormente, nos quais esses catalisadores sofriam um menor efeito de inibição.

Apesar de a concentração de quinolina variar ao longo do experimento, espera-se que o efeito de inibição seja relativamentre constante, já que as ordens de grandeza de inibição da quinolina e de seus principais produtos nitrogenados são parecidas. Os bons ajustes obtidos para a equação cinética adotada empregando-se a concentração inicial de quinolina confirmam o efeito inibitório aproximadamente constante ao longo do experimento, que pode ser relacionado tanto aos efeitos 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 em conjunto.

V.2.5. Modelagem cinética

A metodologia do cálculo dos erros dos parâmetros e a covariância e correlação estão apresentadas nos Apêndices C e D, respectivamente, para todos os modelos utilizados.

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.16. O modelo utilizado foi o Modelo I, apresentado na Equação V.6.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_{global} C_{DBT} C_{H_2}^{n} \qquad (V.6)$$

Tabela V.16. Parâmetros cinéticos para o Modelo I.

Parâmetros	NiMo0AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (1)	NiMo1AC-PT
A_{ref}	0,83±0,02	0,38±0,04	1,27±0,02	0,96±0,04
E_i (kJ/mol)	106±3	96±8	102±5	109±8
n	**-0,03±0,04**	**-0,02±0,1**	**0,00±0,06**	**-0,02±0,1**
$\ln(k_0)$	26,9±1,5	24,0±2,0	26,4±1,2	27,8±2,0
F_{obj}	213	291	76	267

Como pode ser observado, o parâmetro n foi não significativo para todos os catalisadores. As correlações paramétricas foram de baixas a moderadas, tendo um máximo de 0,71, indicando que a reparametrização foi eficiente. Mesmo assim, devido à existência de parâmetros não significativos, o que sugere que o modelo não é adequado, a estimação foi refeita, retirando-se o parâmetro n,gerando o Modelo II apresentado na Equação V.7, cujos resultados da estimação estão apresentados na Tabela V.17.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_{global} C_{DBT} \qquad (V.7)$$

Tabela V.17. Parâmetros cinéticos para o Modelo II.

Parâmetros	NiMo0AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (1)	NiMo1AC-PT
A_{ref}	0,84±0,02	0,38±0,04	0,52±0,02	0,96±0,04
E_i (kJ/mol)	104±2,4	95±6	102±3	108±6
$\ln(k_0)$	26,4±0,6	23,8±1,5	25,6±1,1	27,6±1,1
F_{obj}	215	293	76	268

Através da observação da Tabela V.17, 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 influência da pressão de hidrogênio na conversão de HDS para todos os catalisadores, sendo justificável que não seja possível observar a influência da concentração de hidrogênio na HDS global. É importante notar que as funções objetivo estão acima dos seus limites de adequação, apresentados na Tabela V.18 e calculados pela função χ^2 para o Modelo II, para todos os catalisadores, o que pode ser um indício de que o modelo não é adequado, os erros experimentais são muito grandes ou que adistribuição dos erros experimentais não é normal.Os valores de energia de ativação aparente encontrados estão um pouco menores do que os observados na literatura, considerando-se os erros dos parâmetros, como apresentado na Tabela V.19. Além disso, pode-se observar que os valores de energia de ativação estimados são maiores do que aqueles obtidos pela taxa de pseudoprimeira ordem para os efeitos de temperatura. Contudo, na estimação dessas energias de ativação foram utilizados todos os dados experimentais, considerando-se os efeitos de diferentes condições reacionais, sendo, portanto, mais confiáveis. A correlação entre os parâmetros foi baixa, tendo um máximo de 0,64 para o catalisador NiMo1AC-CI (1).

Tabela V.18. Limites da função objetivo para o Modelo II.

Catalisador	Número de experimentos (N_E)	Número de variáveis independentes (N_Y)	Número de parâmetros (N_P)	Graus de liberdade ($\nu=N_Y.N_E-N_P$)	$F_{obj,inf}$	$F_{obj,sup}$
NiMo0AC-CI (3)	14	1	2	12	4,4	23,3
NiMo1AC-CI (3)	14	1	2	12	4,4	23,3
NiMo1AC-CI (1)	14	1	2	12	4,4	23,3
NiMo1AC-PT	14	1	2	12	4,4	23,3

Tabela V.19. Energias de ativação aparente encontradas na literatura para HDS global.

Catalisador	E_i (kJ/mol)
NiMo/Al_2O_3 (SONG *et al*., 2006)	115
NiMo/Al_2O_3 (KALLINIKOS *et al*., 2010)	129
Comercial (POLCK, 2010)	125

A fim de comparar os catalisadores, os valores de velocidade específica estão apresentados na Tabela V.20.

Tabela V.20. Velocidades específicas da HDS global a 230 °C.

Catalisador	k_{global} (h^{-1})
NiMo0AC-CI (3)	5,0
NiMo1AC-CI (3)	2,9
NiMo1AC-CI (1)	3,6
NiMo1AC-PT	5,8

Pode-se observar que as velocidades específicas foram similares para os catalisadores sintetizados. O catalisador NiMo1AC-PT apresentou a maior velocidade específica, relacionando-se com a sua maior atividade catalítica. Observa-se também que, para os catalisadores preparados pelo método de coimpregnação, o pH 1 resultou em um maior valor de velocidade específica, sugerindo uma maior atividade para esse catalisador quando comparado ao catalisador sintetizado em pH 3.

Os ajustes do modelo de HDS global de DBT sem o parâmetro n aos dados experimentais estão apresentados na Figura V.25.

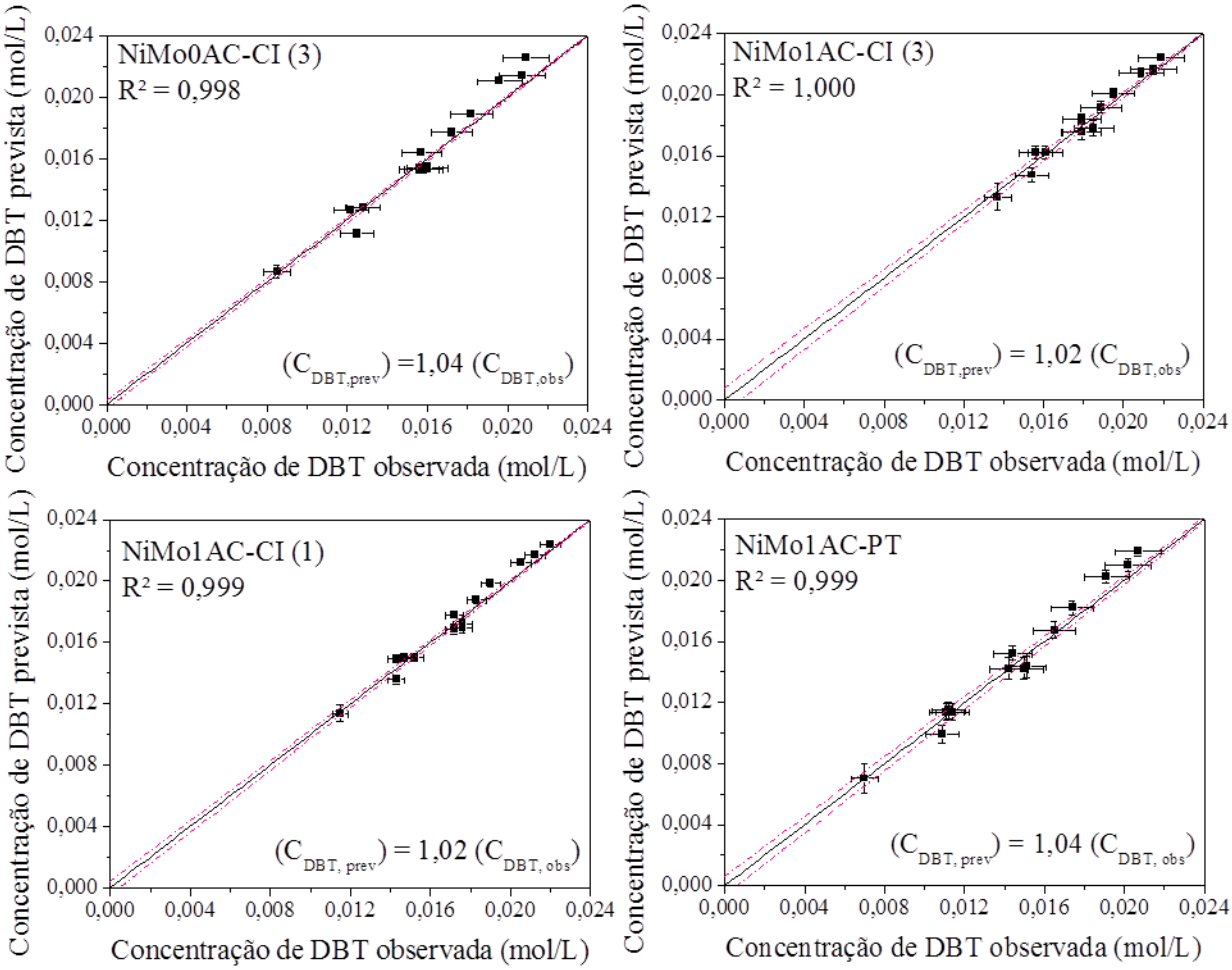


Figura V.25. Ajustes do Modelo II para todos os catalisadores.

Pode-se observar que os ajustes dos modelos estão bons, tendo todos os pontos experimentais dentro do erro de predição do modelo. Além disso, percebe-se que os valores das concentrações previstas são ligeiramente maiores do que as concentrações observadas para todos os ajustes e que os erros de predição dos modelos são maiores para valores mais baixos de concentração. Esse comportamento pode estar associado à extrapolação da faixa de concentrações utilizadas para realizar a estimação dos parâmetros, sendo possível que o modelo tenha maiores erros de predição fora da sua faixa de validade.

Reações individuais

Os parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de reações individuais (Modelo III) apresentado nas Equações V.8 a V.10, com os seus respectivos erros, estão apresentados para todos os catalisadores na Tabela V.21.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad \text{(V.8)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} - k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \quad \text{(V.9)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} + k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \quad \text{(V.10)}$$

Tabela V.21. Parâmetros cinéticos para o Modelo III.

Parâmetros	NiMo0AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (1)	NiMo1AC-PT
a_1	-0,28±0,10	**0,06±0,16**	-0,23±0,16	-0,38±0,24
b_1	25,8±1,2	23,1±2,6	22,9±2,6	24,7±2,4
E_1(kJ/mol)	105±5	94±11	93±11	100±10
$\ln(k_{0,1})$	26,1±1,1	23,0±2,6	23,1±2,6	25,1±2,4
a_2	**-0,16±0,2**	0,78±0,28	0,60±0,40	-0,45±0,28
b_2	25,5±2,8	26,7±7,4	29,0±7,4	25,0±3,7
E_2(kJ/mol)	103±11	108±30	118±30	101±15
$\ln(k_{0,2})$	25,7±2,6	25,9±7,5	28,4±7,2	25,5±3,9
a_3	**0,56±2,2**	-1,19±1,00	**-1,18±1,20**	**-0,56±3,52**
b_3	**1,4±44**	**2,1±47,2**	**1,9±34,4**	**0,0±106,0**
E_3(kJ/mol)	**6±357**	**9±192**	**8±140**	**0±430**
$\ln(k_{0,3})$	**0,8±87,1**	**3,3±46,6**	**3,1±33,6**	**0,6±105,4**
n_1	-0,17±0,06	**-0,08±0,10**	**-0,02±0,1**	**-0,14±0,14**
n_2	0,58±0,14	0,32±0,2	0,29±0,2	0,45±0,18
n_3	**0,46±1,6**	1,06±0,8	**0,81±1,0**	**1,36±3,2**
F_{obj}	508	213	173	113

Como não foi possível obter parâmetros significativos para todos os catalisadores, 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. Assim, o Modelo IV foi gerado (Equações V.11 a V.13)e seusresultados de estimação estão apresentados naTabela V.22.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (V.11)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} - k_3 C_{BF} \quad (V.12)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} + k_3 C_{BF} \quad (V.13)$$

Tabela V.22. Parâmetros cinéticos para o Modelo IV.

Parâmetros	NiMo0AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (1)	NiMo1AC-PT
a_1	-0,26±0,08	0,17±0,12	**-0,12±0,12**	-0,32±0,16
b_1	26,0±0,8	24,0±1,5	24,0±1,6	25,1±2,0
E_1(kJ/mol)	105±3	97±6	97±6	102±8
$\ln(k_{0,1})$	26,3±0,7	23,8±15,0	24,1±1,6	25,4±1,9
a_2	-0,22±0,06	0,41±0,12	0,23±0,18	-0,56±0,10
b_2	25,1±1,2	23,8±3,0	25,6±4,6	24,4±2,8
E_2(kJ/mol)	102±5	97±12	104±19	99±11
$\ln(k_{0,2})$	25,3±1,2	23,4±3,0	25,4±4,6	25,0±2,8
a_3	1,27±0,48	0,25±0,38	**-0,04±0,4**	1,49±1,68
b_3	**6,5±18,2**	14,4±12,6	**13,7±15,6**	**10±70,0**
E_3(kJ/mol)	**26±74**	**58±50**	**56±63**	**41±284**
$\ln(k_{0,3})$	**5,2±18,4**	14,2±12,8	**13,7±15,8**	**8,5±70,8**
n_1	-0,19±0,04	-0,16±0,08	-0,10±0,06	-0,18±0,1
n_2	0,62±0,04	0,59±0,10	0,56±0,14	0,52±0,08
F_{obj}	509	218	176	115

Ainda assim, não foi possível obter parâmetros significativos para todos os catalisadores, já que os parâmetros relacionados à reação de hidrogenação do BF a CHB apresentaram erros muito maiores do que os seus valores, sendo o parâmetro $b_3$bastante correlacionado ao b_2 para todos os catalisadores. Assim, os parâmetros associados a essa reação foram retirados e uma nova estimação foi realizada, utilizando-se o Modelo V apresentado nas Equações V.14 a V.16, cujos resultados estão apresentados na Tabela V.23.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (V.14)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} \quad (V.15)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (V.16)$$

Tabela V.23. Parâmetros cinéticos para o Modelo V.

Parâmetros	NiMo0AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (1)	NiMo1AC-PT
a_1	-0,20±0,08	0,29±0,12	**0,02±0,1**	-0,28±0,14
b_1	26,3±0,8	24,2±1,2	23,9±1,2	25,2±1,6
E_1(kJ/mol)	107±3	98±5	97±5	102±6
$\ln(k_{0,1})$	26,5±0,7	23,9±1,1	23,9±1,1	25,5±1,5
a_2	-0,22±0,06	0,37±0,08	**0,11±0,12**	-0,57±0,10
b_2	25,0±0,6	24,8±1,0	26,0±1,4	24,5±1,1
E_2(kJ/mol)	101±2	101±4	105±6	99±4
$\ln(k_{0,2})$	25,2±0,6	24,4±0,9	25,9±1,3	25,1±1,0
n_1	-0,20±0,04	-0,19±0,08	0,12±0,06	-0,19±0,09
n_2	0,56±0,04	0,46±0,06	0,43±0,08	0,49±0,06
F_{obj}	530	253	202	117

Como para o catalisador NiMo1AC-CI (1) alguns parâmetros da rota DDS não tiveram valores significativos, o parâmetro n_1 foi considerado igual a zero e foi feita uma nova estimação, devido à sua alta correlação com o parâmetro a_1. Os valores negativos e/ou próximos de zero observados para o parâmetro n_1 para todos os catalisadores está 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. O Modelo VI utilizado na nova estimação está apresentado nas Equações V.17 a V.19 e os resultados da estimação são mostrados na Tabela V.24 para todos os catalisadores, a fim de compará-los segundo o mesmo modelo.

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (V.17)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} \quad (V.18)$$

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

Tabela V.24. Parâmetros cinéticos para o Modelo VI.

Parâmetros	NiMo0AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (3)	NiMo1AC-CI (1)	NiMo1AC-PT
a_1	-0,52±0,18	-0,04±0,02	-0,17±0,02	-0,58±0,04
b_1	23,6±0,6	21,7±1,2	22,3±0,8	22,7±1,1
E_1(kJ/mol)	96±2	88±5	90±3	92±4
$\ln(k_{0,1})$	24,1±0,6	21,7±1,2	22,5±0,8	23,3±1,1
a_2	-0,26±0,06	0,27±0,08	0,14±0,12	-0,62±0,10
b_2	24,8±0,6	27,0±1,1	26,2±1,4	24,2±1,1
E_2(kJ/mol)	101±2	110±4	106±6	98±4
$\ln(k_{0,2})$	25,1±0,6	26,7±1,1	26,1±1,3	24,8±1,0
n_2	0,58±0,04	0,52±0,06	0,41±0,08	0,52±0,06
F_{obj}	604	176	216	135

Obs: Foram retirados três pontos experimentais na estimação dos parâmetros para o catalisador NiMo1AC-CI (3).

Através da observação da Tabela V.24, 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, apresentadas na Tabela V.25, como ocorreu para o modelo de HDS global. 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.Esse modelo está de acordo com o observado por NAGAI (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.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.26.

Tabela V.25. Limites da função objetivo para o Modelo VI.

Catalisador	Número de experimentos (N_E)	Número de variáveis independentes (N_Y)	Número de parâmetros (N_P)	Graus de liberdade ($\nu=N_Y.N_E-N_P$)	$F_{obj,inf}$	$F_{obj,sup}$
NiMo0AC-CI (3)	14	3	5	37	22,1	55,7
NiMo1AC-CI (3)	11	3	5	28	15,3	44,6
NiMo1AC-CI (1)	14	3	5	37	22,1	55,7
NiMo1AC-PT	14	3	5	37	22,1	55,7

Tabela V.26. Energias de ativação aparente encontradas na literatura para as reações individuais.

Catalisador	E_1(kJ/mol)	E_2(kJ/mol)
Comercial (BASTOS, 2011)	120	110
$CoMo/Al_2O_3$ (CHEN *et al*., 2010)	130	92

A fim de comparar os valores de velocidade específica dos catalisadores, adotou-se a temperatura de 230 ºC. Os resultados estão apresentados na Tabela V.27.

Tabela V.27. Velocidades específicas das reações individuais a 230 °C.

Catalisador	k_1 (L/g.h)	k_2 (L^{n+1}/g.h.mol^n)
NiMo0AC-CI (3)	3,4	2,7
NiMo1AC-CI (3)	2,0	1,7
NiMo1AC-CI (1)	2,3	1,9
NiMo1AC-PT	3,5	3,8

Os resultados das velocidades específicas estão de acordo com o apresentado nos testes catalíticos, mostrando que o catalisador NiMo1AC-PT, além de mais ativo em geral, é o que tem a maior atividade da rota HID, corroborando os efeitos da ordem de impregnação de ácido cítrico observados. Em relação aos efeitos do pH da solução de impregnação, os resultados das velocidades específicas também estão de acordo com os testes catalíticos, mostrando que os catalisadores sintetizados por coimpregnação com ácido cítrico são os menos ativos, sendo o NiMo1AC-CI (1) um pouco mais ativo do que o NiMo1AC-CI (3).

Os ajustes do Modelo VI de reações individuais aos dados experimentais estão apresentados nas Figuras V.26 a V.29.

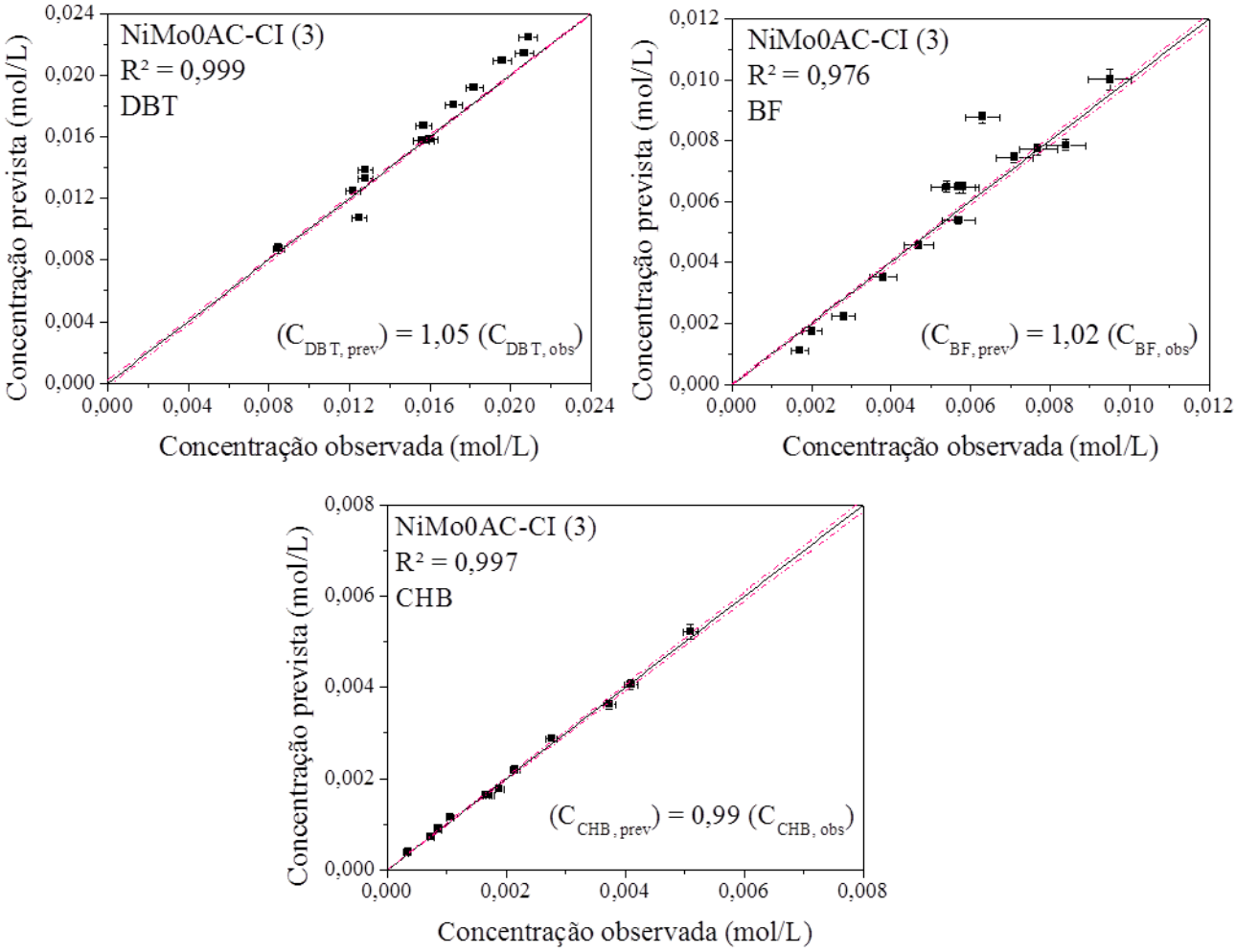


Figura V.26. Ajuste do Modelo VI aos dados experimentais do catalisador NiMo0AC-CI (3).

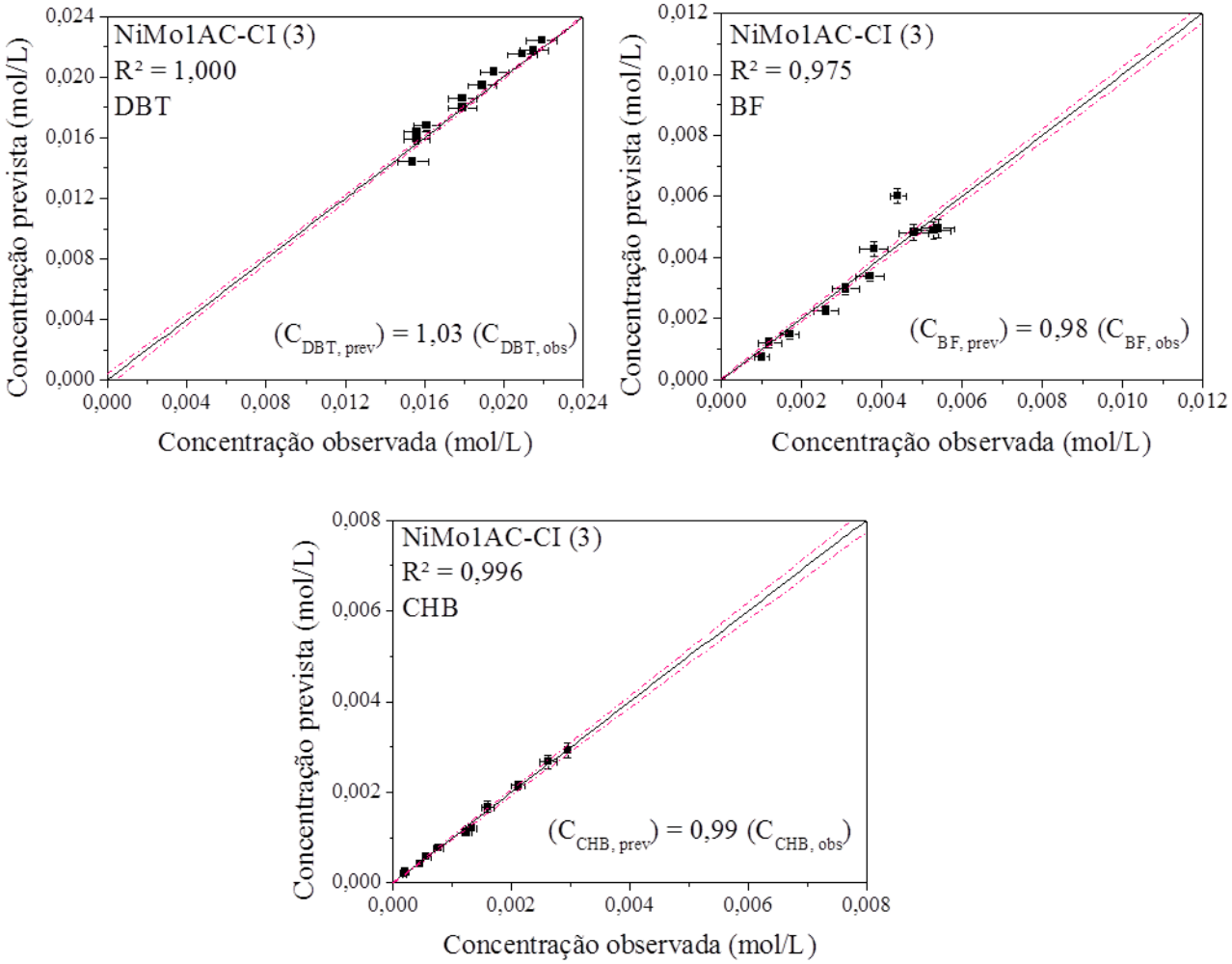


Figura V.27. Ajuste do Modelo VI aos dados experimentais do catalisador NiMo1AC-CI (3).

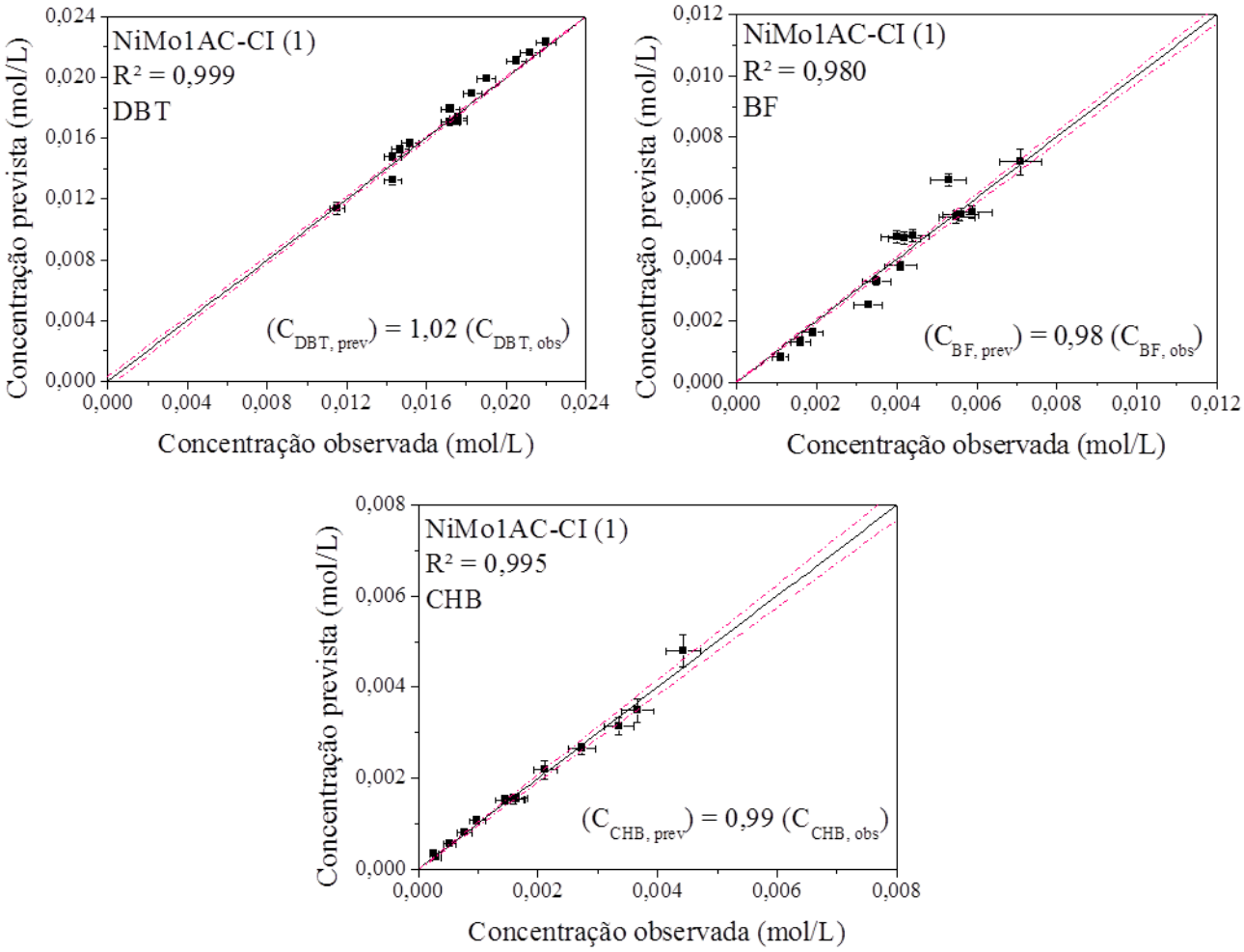


Figura V.28. Ajuste do Modelo VI aos dados experimentais do catalisador NiMo1AC-CI (1).

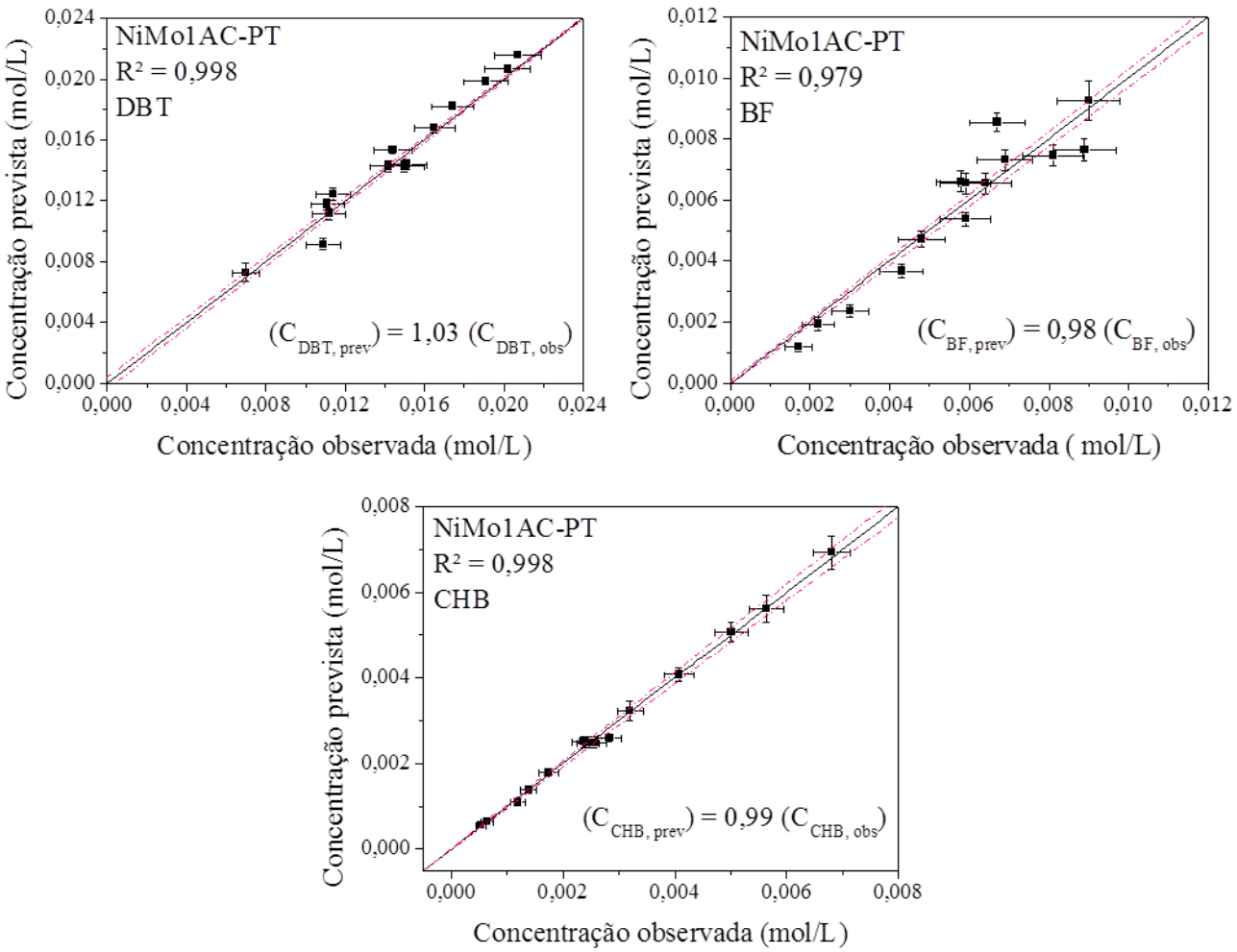


Figura V.29. Ajuste do Modelo VI aos dados experimentais do catalisador NiMo1AC-PT.

Observa-se que os ajustes do modelo aos dados experimentais estão bons, com altos coeficientes de determinação, apresentandoquase todos os pontos experimentais dentro do erro de predição do modelo. Do mesmo modo que ocorreu com o modelo de HDS global, as concentrações de DBT previstas são ligeiramente maiores do que as concentrações observadas, enquanto as dos produtos, CHB e BF, são, em geral, menores. Os erros de predição do modelo seguem a mesma tendência observada anteriormente, sendo maiores para as concentrações fora da faixa utilizada na estimação dos parâmetros.

V.2.6. Correlação entre atividade catalítica e caracterização de sítios ativos

Na Figura V.30 foram apresentadas as correlações entre as técnicas de caracterização de quimissorção de NO e TPR-S e a atividade catalítica de todos os catalisadores. Para isso, as constantes globais estimadas do modelo de HDS global (Modelo II) foram utilizadas. Para fazer a correlação com o TPR-S foi utilizada a soma das densidades de sítios Ni – Mo – S e vacâncias de enxofre.

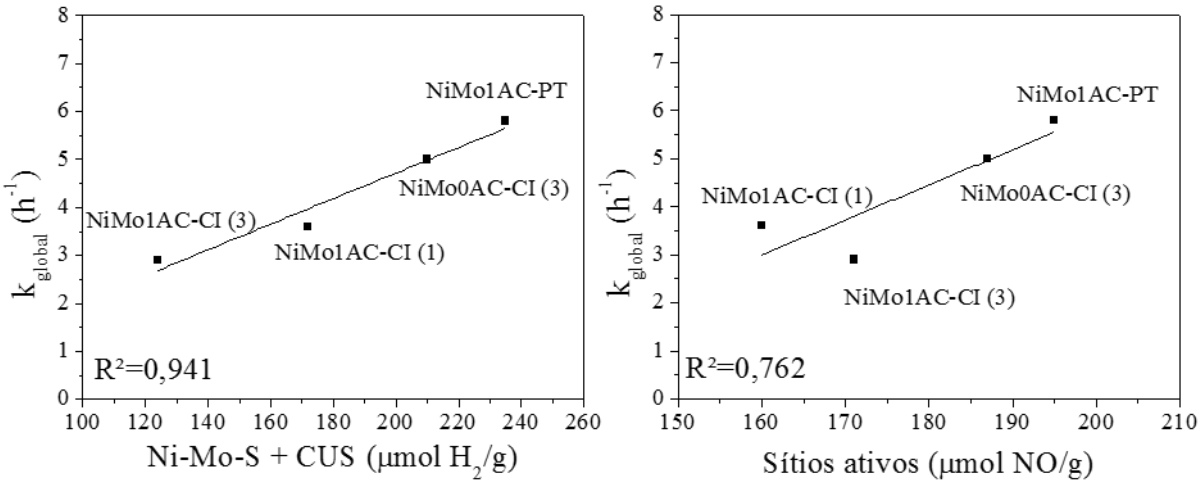


Figura V.30. Correlação entre as técnicas de caracterização de sítios ativos e atividade catalítica.

Observa-se que existe uma boa correlação entre a atividade catalítica e a técnica de TPR-S, tendo um ótimo coeficiente de determinação, indicando que essa técnicafoi apropriada para caracterizar os catalisadores estudados nesse trabalho. A pior correlação observada para a técnica de quimissorção de NO pode ter ocorrido devido à possibilidade de a molécula sonda ter sido adsorvida em sítios de sulfeto de níquel, que não contribuem para a atividade catalítica. Percebe-se que o ajuste foi prejudicado principalmente pelos catalisadores sintetizados por coimpregnação com ácido cítrico, para os quais existem indícios de que a fase sulfeto de níquel foi formada, como visto anteriormente pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho utilizando NO como molécula sonda. Esses resultados indicam que a técnica de caracterização de TPR-S, em geral, é capaz de descrever bem os resultados de atividade catalítica, enquanto a quimissorção de NO provavelmente seria melhor se não fossem formadas fases que não participam da reação, como os sulfetos de níquel e o molibdênio *bulk*.

VI. Conclusões

Os resultados de absorção atômica, DRX, análise textural, DRS e TPR, empregando os catalisadores calcinados, indicaram que o método de preparo foi adequado, sem a formação de fases cristalinas dos metais e redução da cristalinidade da alumina.

A análise de TPS mostrou que, apesar de os catalisadores NiMo1AC-CI (3) e NiMo1AC-CI (1) serem sulfetados somente na região de baixas temperaturas, eles são posteriormente reduzidos, liberando muito H_2S e impedindo a sulfetação a altas temperaturas, obtendo-se os menores graus de sulfetação. Por sua vez, para o catalisador sintetizado por pós-tratamento foi obtido o maior grau de sulfetação e uma maior sulfetação a baixas temperaturas, sem grandes picos de redução posteriores, quando comparado ao catalisador sem ácido cítrico, indicando que a sua sulfetação foi mais eficiente do que a dos demais. Isso está de acordo com os resultados dos testes catalíticos, que mostram que o catalisador NiMo1AC-PT é o mais ativo, enquanto os sintetizados com ácido cítrico por coimpregnação são os de menor atividade.

Os resultados de TPR-S também podem ser correlacionados com a atividade catalítica, indicando que o catalisador sintetizado por pós-tratamento tem maiores quantidades de fase ativa Ni-Mo-S, enquanto os de coimpregnação possuem menos, provavelmente devido ao efeito de complexação do molibdênio associado à quantidade insuficiente de ácido cítrico no meio. Isso corrobora a maior atividade observada para o catalisador NiMo1AC-PT e a menor atividade dos catalisadores sintetizados por coimpregnação com ácido cítrico.

Nas reações de HDN o catalisador NiMo1AC-PT se mostrou mais ativo do que os outros, provavelmente devido à sua maior capacidade hidrogenante. Contudo, ele sofreu os maiores efeitos de inibição, apresentando uma perda irreversível de sua atividade mesmo após a retirada da quinolina do meio reacional. Mesmo assim, a sua atividade foi superior à dos catalisadores sintetizados por coimpregnação com ácido cítrico.

Os modelos cinéticos avaliados foram capazes de descrever bem os dados experimentais, porém, deve-se considerar que as funções objetivo obtidas situavam-se

fora da faixa de adequação do modelo, sugerindo que as hipóteses adotadas na estimação dos parâmetros podem não ser verdadeiras.

VII. Sugestões para trabalhos futuros

Realizar a síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores NiMo/Al_2O_3 sintetizados por pós-tratamento com ácido cítrico variando a razão molar AC/Ni. Avaliar também a adição de fósforo como promotornesses catalisadores, variando os teores utilizados, a fim de determinar o ponto de maior atividade simultâneo para os dois aditivos. Adicionalmente, propõe-se o uso de leitos mistos para reações de HDT contendo mais de um componente sulfurado, empregando catalisadores NiMo e CoMo, e quinolina para estudar os efeitos de inibição por nitrogenados.

VIII. Referências Bibliográficas

ABELLO, M.C.; GOMEZ, M.F.; FERRETTI, O. **Mo/γ-Al_2O_3 catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. Effect of Mo loading**. *Applied catalysis A: General*, v. 207, p. 421-431, 2001.

AL-DALAMA, K.; STANISLAUS, A. **Temperature programmed reduction of SiO_2 Al_2O_3 supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA**. *Thermochimica Acta*, v. 520, 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.

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.

ATANASOVA, P.; LÓPEZ-AGUDO, A. **Infrared studies of nitric oxide adsorption on reduced and sulfided P-Ni-Mo/Al_2O_3 catalysts**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 5, p. 329-341, 1995.

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 catalysts with EDTA**. *Fuel*, v. 128, p. 30-38, 2014.

BAEZA, P.; URETA-ZAÑATUR, M.S.; ESCALONA, N.; OJEDA, J.; GIL-LLAMBÍAS, 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 MoS_2 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.

BASHA, S.J.S.; VIJAYAN, P.; SURESH, C.; SANTHANARAJ, D.; SANTHI, K. **Effect of order of impregnation of Mo and Ni on the hydronitrogenation activity of NiO-MoO_3/AlMCM-41 catalyst**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 2774-2780, 2009.

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

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/Al_2O_3 Catalysts: A TPR Study**. *Journal of Catalysis*, v.139, p. 540-550, 1993.

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.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts**. *Catalysis Today*, v. 77, p. 299-314, 2003.

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

CASTELLANOS, I.Q.A.M. **Efectos cinéticos por el carbazol en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en um catalizador de NiMoP/Al_2O_3 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/SiO_2 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/SiO_2 hydrotreating catalysts prepared with chelating ligands**. *Journal of Catalysis*, v. 191, p. 225-236, 2000.

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 Al_2O_3-TiO_2 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 Al_2O_3-TiO_2 mixed oxides**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, p. 2807-2812, 2000.

CATTANEO, R.; ROTA, F.; PRINS, R. **Na XAFS study of the different influence of chelating ligands on the HDN and HDS of γ-Al_2O_3-supported NiMo catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 199, p. 318-327, 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/Al_2O_3 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.

CORDERO, R.L.; AGUDO, A.L. **Effect of water extraction on the surface properties of Mo/ Al_2O_3 and NiMo/ Al_2O_3 hydrotreating catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 202, p. 23-35, 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.; LEMBERTON, 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.

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 -Al_2O_3, CoMo/γ -Al_2O_3, andMo/γ-Al_2O_3catalysts**.*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 ZrO_2–TiO_2**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 287, p. 33–40, 2008.

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. **Synthesis of CoMo-based carbon hydrodesulfurization catalysts: Influence of the order of metal impregnations on the activity**. *Applied Catalysis* B: Environmental, v. 84, p. 1-8, 2008.

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 MoS_2 catalyst**. *Applied Catalysis A: General*, v. 469, p. 173-182, 2014.

FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. **A series of NiMo/Al_2O_3 catalysts containing boron and phosphorus. Part I. Synthesis and characterization**. *Applied catalysis A: General*, v. 260, p. 137-151, 2004.

FERRARI, M.; LAHOUSSE, C.; CENTENO, A.; MAGGI, R.; GRANGE, P; DELMON, B. **Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions**. *Preparation of Catalysts VII*, p. 505-515, 1998.

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.

FÜCHTBAUER, H.G. **Searching for the active sites of hydrotreating model catalysts using a surface science approach**. 2014. 158 f. Tese de PhD – Department of Physics and Astronomy, Aarhus University, Aarhus, Dinamarca, 2014.

FUJIKAWA, T.; KATO, M.; KIMURA, H.; KIRIYAMA, K.; HASHIMOTO, M.; NAKAJIMA, N. **Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al_2O_3 HDS catalysts**. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 48, p. 106-113, 2005a.

FUJIKAWA, T.; KATO, M., KIMURA, H.; 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, 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.

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/Al_2O_3 catalyst: Part I**. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 53–62, 2012.

GATES, B.C.; TOPSOE, 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/Al_2O_3 catalysts effects of pretreatment**. *Journal of Catalysis*, v. 192, p. 432-440, 2000.

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.; PRINS, R. **Mechanism of the Hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMo(P)/ Al_2O_3Catalysts**.*Journal of Catalysis*, v. 179, p. 18-27, 1998.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; ZHANG, Q. **Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methylthiophene and 4,6-dimethydibenzothiophene**.*Applied Catalysis A: General*, v. 97, p. L1-L9, 1993.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; ZHANG, Q. **Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methylthiophene and 4,6-dimethydibenzothiophene**.*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 H_2S 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/Al_2O_3 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 H_2S 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.

KISHAN, G.; COULIER, L.; DE BEER, V.H.J.; VAN VEEN, J.A.R.; NIEMANTSVERDRIET, 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., TOPSOE, H. **Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel**.*Applied Catalysis A: General*, v. 189, p. 205-215, 1999.

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

KUBOTA, T.; RINALDI, N.; OKUMURA, K.; HONMA, T.; HIRAYAMA, S.; OKAMOTO, Y. **In situ XAFS study of the sulfidation of Co-Mo/B_2O_3/Al_2O_3 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/Al_2O_3 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/Al_2O_3 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.; LAEGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; CLAUSEN, B.S.; TOPSOE, 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.; NYBERG, M.; NORSKOV, J.K.; CLAUSEN, B.S.; TOPSOE, H.; LAEGSGAARD, E.; BESENBACHER, F. **Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS_2 nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy**. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 94-106, 2004.

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

LI, H., LI,M., CHU, Y., FENG,L.,NIE, H. **Essential role of citric acid in preparation of efficient NiW/Al_2O_3 HDS catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 403, p. 75–82, 2011.

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

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, WO_3, and NiO-WO_3 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.

MEDICI, L.; PRINS, R. **The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO_2 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/Al_2O_3 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/Al_2O_3 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.

MILLER, J.T.; HINEMAN, M.F. **Non-first-order hydrogenation kinetics of quinolone**. *Journal of Catalysis*, v. 85, p. 117-126, 1984.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanço Energético Nacional, 2014**. Disponível em <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf>. Acesso em: 05/10/2014.

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.; TOPSOE, H.; NORSKOV, J.K. **The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS_2 catalysts at realistic conditions : a density functional study**. *Journal of Catalysis*, v. 248, p. 188-203, 2007.

MOSES, P.G.; HINNEMANN, B.; TOPSOE, H.; NORSKOV, J.K. **The effect of Co-promotion on MoS_2 catalysts for hydrodesulfurization of tiophene: a density functional study**. *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 201-208, 2009.

MOULIJN, J.A; VAN LEEUWEN, P.W.N.M.; 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/Al_2O_3 catalysts and relation to gas-phase basicity**. *Journal of Catalysys*, v. 97, p. 52-58, 1986.

NAVA, R.; MORALES, J.; ALONSO, G.; ORNELAS, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.L.G. **Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization**. *Applied Catalysis A: General*, v. 321, p. 58-70, 2007.

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.

PAWELEC, B.; HALACHEV, T.; OLIVAS, A.; ZEPEDA, T.A. **Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 348, p. 30-41, 2008.

PEREGO, C.; VILLA, P. **Catalysts preparation methods**. *Catalysis Today*, v. 34, p. 281-305, 1997.

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 H_2S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al_2O_3 and CoMoP/Al_2O_3 catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 306, p. 34-44, 2006.

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/Al_2O_3 Catalyst**.*Catalysis Letters*, v. 129, p. 50-60, 2009.

RINALDI, N.; USMAN; AL-DALAMA, K.; KUBOTA, T.; OKAMOTO, Y. **Preparation of Co-Mo/B_2O_3/Al_2O_3 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 MoO_3/Al_2O_3 catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 374, p. 228-236, 2010.

RINALDI, N. **Preparation of highly active Co-Mo/Al_2O_3 HDS catalysts with citric acid addition by the post-treatment method**. *Indonesian Journal of Chemistry*, v. 10, p. 341-347, 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-Al_2O_3 catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 106, p. 73-82, 1993.

SALERNO, P.; MENDIOROZ, S.; LÓPEZ-AGUDO, A. **Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation**. *Applied Catalysis A: General*, v. 259, p. 17-28, 2004.

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/Al_2O_3-SiO_2(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 Arrehnius 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.

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. THOMPSON, M.S (Den Haag, Netherlands). **Preparation of high activity silica-supported hydrotreating catalysts and catalysts thus prepared**. EU n. PI 0181035, 31 de outubro de 1985, 22 de agosto de 1990.

SILVA, V.L.S.T.; FRETY, R.; SCHMAL, M. **Activation and Regeneration of a NiMo/Al_2O_3 Hydrotreatment Catalyst**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, p. 1692-1699, 1994.

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/Al_2O_3 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.

SUÁREZ-TORIELLO, V.A.; SANTOLALLA-VARGAS, C.E.; DE LOS REYES, J.A.; VÁZQUEZ-ZAVALA, A.; VRINAT, M.; GEANTET, C. **Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al_2O_3 catalysts**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 404-405, p. 36-46, 2015.

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.

TOPSOE, 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.

TEMEL, B.; TUXEN, A.K.; KIBSGAARD, J.; TOPSOE, N.; HINNEMANN, B.; KNUDSEN, K.G.; TOPSOE, H.; LAURITSEN, J.V.; BESENBACHER, F. **Atomic-scale insight into the origin of pyridine inhibition of MoS_2-based hydrotreating catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 271, p. 280-289, 2010.

TOPSOE, N.; TOPSOE, H. **Characterization of the structures and active sites in sulfided Co-Mo/Al_2O_3 and Ni-Mo/Al_2O_3 catalysts by NO chemisorption**.*Journal of Catalysis*, v. 84, p. 386 – 401, 1983.

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

TOPSOE, H.; KNUDSEN, K.G.; BYSKOV, L.S.; NORSKOV, J.K.; CLAUSEN, B.S. **Advances in deep desulfurization**. *Science and Technology in Catalysis*, 1999.

TOPSOE, H.; HINNEMANN, B.; NORSKOV, 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 hydrotreatng catalysts**. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 12-22, 2005.

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

TUXEN, A.; GOBEL, H.; HINNEMANN, B.; LI, Z.; KNUDSEN, K.G.; TOPSOE, H.; LAURITSEN, J.V.; BESENBACHER, F. **An atomic-scale investigation of carbon in MoS_2 hydrotreating catalysts sulfided by organosulfur compounds**. *Journal of Catalysis*, v. 281, p. 345-351, 2011.

TUXEN, A.K.; FÜTCHBAUER, H.G.; TEMEL, B.; HINNEMANN, B.; TOPSOE, H. **Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS_2 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 MoS_2-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 chemisorptions 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 VEEN, J.A.R; COLIJN, H.A.; HENDRIKS, P.A.J.M.; VAN WELSENES, A.J. **On the formation of type I and type II NiMoS phases in $NiMo/Al_2O_3$ hydrotreating catalysts and its catalytic implications**. *Fuel Processing Technology*, v. 35, p. 137-157, 1993.

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. **Importante of the sulfidation step in the preparation of highly active $NiMo/SiO_2/Al_2O_3$ hydrodesulfurization catalysts**. *Catalysis Today*, 2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.035>. Acesso em 10/03/2015.

VILLETH, J.A. **Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores $NiMoP/Al_2O_3$**. 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 Nyckel- 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.; TOPSOE, H.; BESENBACHER, F. **MoS_2 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–MoS_2/c-Al_2O_3.** *Journal of Catalysis*, v. 264, p. 31-43, 2009.

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

WEI, Z.B.; YAN, W.Y.; ZHANG, H.; REN, T.; XIN, Q.; LI, Z. **Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO_2-Al_2O_3 catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 167, p. 39-48, 1998.

XIANG, C.; CHAI, Y.; FAN, J.; LIU, C. **Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of presulfided NiMo/ Al_2O_3 catalyst**. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 39, p. 355-360, 2011.

XIONG, G.; LI, C.; FENG, Z.; YING, P.; XIN, Q.; LIU, J. **Surface Coordination Structure of Molybdate with Extremely Low Loading on γ Alumina Characterized by UV Resonance Raman Spectroscopy**. *Journal of Catalysis*, v. 186, p. 234-237, 1999.

ZANELLA, R.; MATURANO, J.; CUEVAS, R.; RAMÍREZ, J.; CEDEÑO, L. **Caracterizacion de catalizadores Mo, NiMo y CoMo em su estado sulfurado**. *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*, v. 1, p. 13-21, 2002.

ZÃVOIANU, R.; DIAS, C.R.; PORTELA, M.F. **Stabilization of β-$NiMoO_4$ in TiO_2 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.

ZHOU, T.; YIN, H.; HAN, S.; CHAI, Y.; LIU, Y.; LIU, C. **Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al_2O_3 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/Al_2O_3 catalysts and their evolution during post-reduction treatment**. *Catalysis Today*, v. 93-95, p. 751-760, 2004.

IX. Apêndices

A. Cromatogramas Típicos

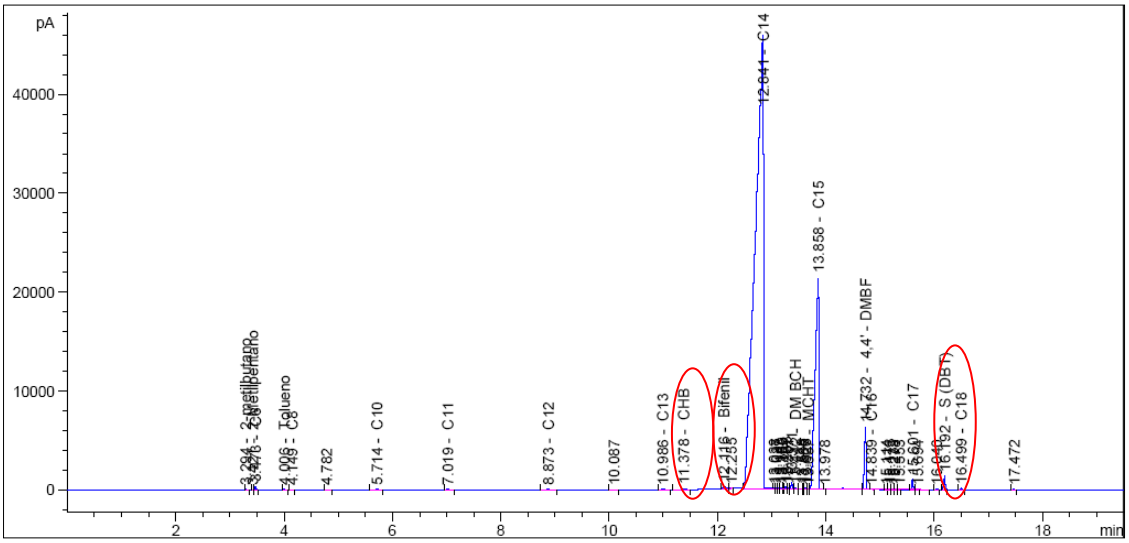


Figura IX.1. Cromatograma típico de uma reação de HDS de DBT, utilizando carga de n-parafinas (C13-C18).

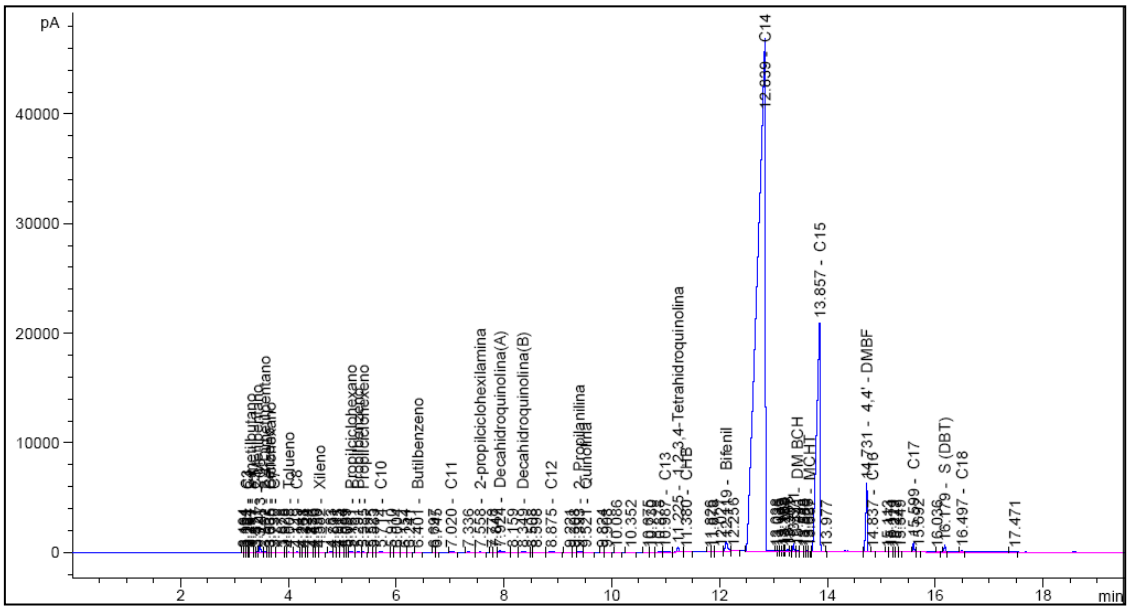


Figura IX.2. Cromatograma típico de uma reação de competição entre HDS de DBT e HDN de quinolina em carga de n-parafinas (C13-C18).

B. Resultados de caracterização

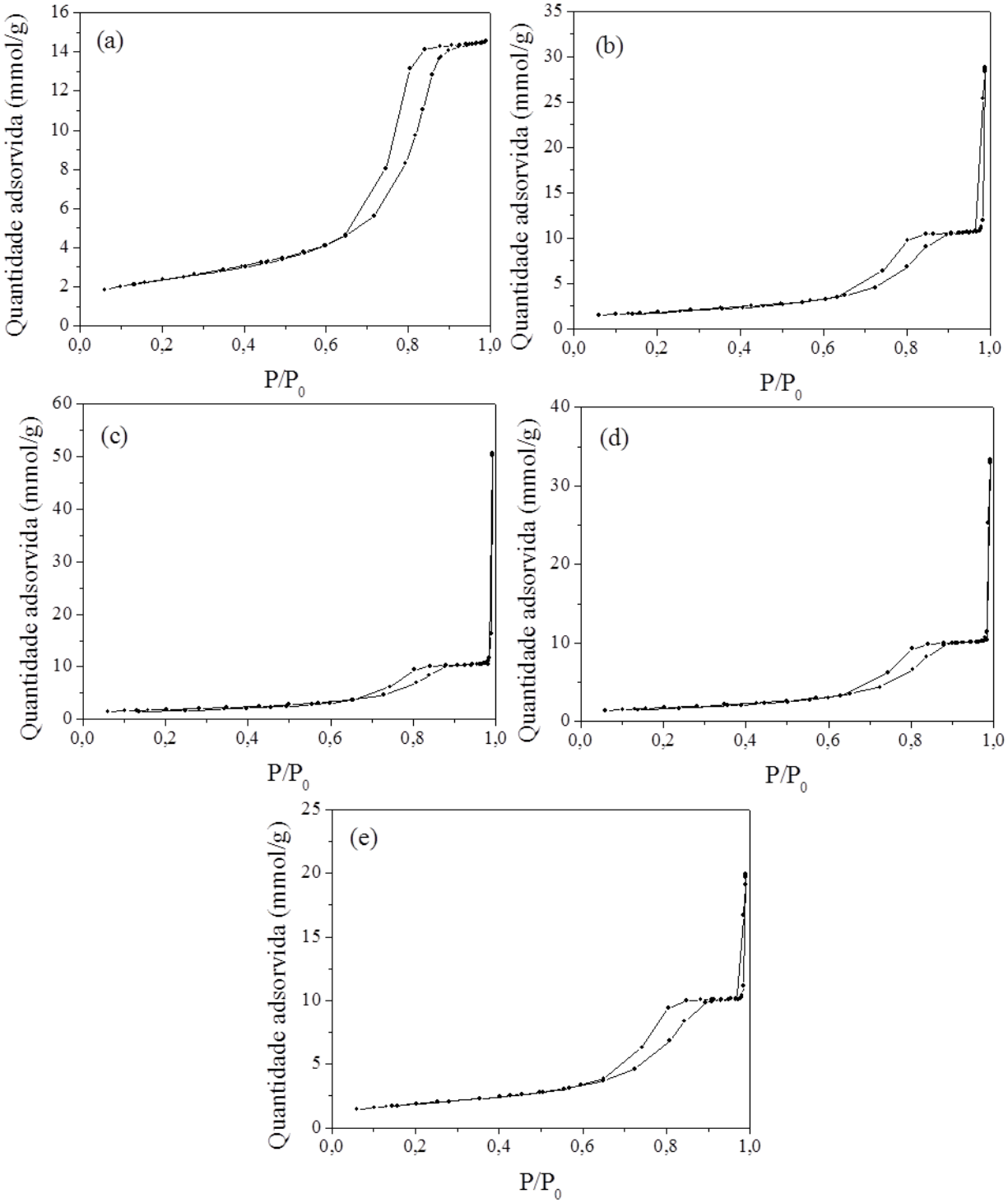


Figura IX.3. Isotermas de adsorção de N_2 para o suporte e catalisadores calcinados. (a) γ-Al_2O_3, (b) NiMo0AC-CI (3), (c) NiMo1AC-CI (3), (d) NiMo1AC-CI (1) e (e) NiMo1AC-PT.

C. 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 IX.1.

$$e_i = \pm 2s_i \qquad \text{(IX.1)}$$

onde:

e_i: erro do parâmetro i

s_i: desvio padrão do parâmetro i

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 IX.2.

$$s_{\ln k_0}^2 = s_{A_{ref}}^2 + \frac{2s_{A_{ref}/E}}{RT_{ref}} - 2s_{A_{ref}/n}\ln\left(C_{H_2,ref}\right) + \frac{s_E^2}{(RT_{ref})^2} - \frac{2s_{E/n}\ln\left(C_{H_2,ref}\right)}{RT_{ref}} + s_n^2[\ln(C_{H_2,ref})]^2 \qquad \text{(IX.2)}$$

onde:

$s_{i/j}$: covariância entre os parâmetros i e j

Para o modelo de lei de potências das reações individuais, as variâncias da energia de ativação e de $\ln k_0$ foram calculados como apresentado nas Equações IX.3 e IX.4, respectivamente.

$$s_E^2 = R^2 T_{ref}^2 s_b^2 \qquad \text{(IX.3)}$$

$$s_{\ln k_0}^2 = (s_a^2 - 2s_{a/b} + s_b^2) \qquad \text{(IX.4)}$$

D. Covariância e correlação dos parâmetros

D.1. Modelo I

Tabela IX.1. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo0AC-CI (3).

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	n	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	n
A_{ref}	1,09E-04	-1,21E-02	8,46E-05	1,00E+00	-6,66E-01	3,51E-01
E_i (kJ/mol)	-1,21E-02	3,00E+00	-2,86E-02	-6,66E-01	1,00E+00	-7,14E-01
n	8,46E-05	-2,86E-02	5,33E-04	3,51E-01	-7,14E-01	1,00E+00

Tabela IX.2. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1AC-CI (3).

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	n	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	n
A_{ref}	5,83E-04	-6,25E-02	4,07E-04	1,00E+00	-6,34E-01	3,11E-01
E_i (kJ/mol)	-6,25E-02	1,67E+01	-1,56E-01	-6,34E-01	1,00E+00	-7,04E-01
n	4,07E-04	-1,56E-01	2,95E-03	3,11E-01	-7,04E-01	1,00E+00

Tabela IX.3. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1AC-CI (1).

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	n	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	n
A_{ref}	1,94E-04	2,03E-02	-2,66E-04	1,00E+00	6,04E-01	-5,94E-01
E_i (kJ/mol)	2,03E-02	5,82E+00	-5,49E-02	6,04E-01	1,00E+00	-7,07E-01
n	-2,66E-04	-5,49E-02	1,04E-03	-5,94E-01	-7,07E-01	1,00E+00

Tabela IX.4. Matrizes de covariância e correlação do Modelo I para o catalisador NiMo1AC-PT.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	n	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	n
A_{ref}	5,87E-04	-6,46E-02	4,38E-04	1,00E+00	-6,55E-01	3,35E-01
E_i (kJ/mol)	-6,46E-02	1,66E+01	-1,56E-01	-6,55E-01	1,00E+00	-7,08E-01
n	4,38E-04	-1,56E-01	2,92E-03	3,35E-01	-7,08E-01	1,00E+00

D.2. Modelo II

Tabela IX.5. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo0AC-CI (3).

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	A_{ref}	E_i (kJ/mol)
A_{ref}	9,57E-05	-7,51E-03	1,00E+00	-6,34E-01
E_i (kJ/mol)	-7,51E-03	1,47E+00	-6,34E-01	1,00E+00

Tabela IX.6. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1AC-CI (3).

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	A_{ref}	E_i (kJ/mol)
A_{ref}	5,27E-04	-4,10E-02	1,00E+00	-6,15E-01
E_i (kJ/mol)	-4,10E-02	8,42E+00	-6,15E-01	1,00E+00

Tabela IX.7. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1AC-CI (1).

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	A_{ref}	E_i (kJ/mol)
A_{ref}	1,92E-04	-1,52E-02	1,00E+00	-6,42E-01
E_i (kJ/mol)	-1,52E-02	2,91E+00	-6,42E-01	1,00E+00

Tabela IX.8. Matrizes de covariância e correlação do Modelo II para o catalisador NiMo1AC-PT.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	A_{ref}	E_i (kJ/mol)	A_{ref}	E_i (kJ/mol)
A_{ref}	5,21E-04	-4,12E-02	1,00E+00	-6,28E-01
E_i (kJ/mol)	-4,12E-02	8,27E+00	-6,28E-01	1,00E+00

D.3. Modelo III

Tabela IX.9. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0AC-CI (3).

Covariância									
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**a_3**	**b_3**	**n_1**	**n_2**	**n_3**
a_1	2,36E-03	2,15E-02	-2,56E-03	-2,63E-02	3,02E-02	3,52E-01	-1,42E-03	1,66E-03	-1,94E-02
b_1	2,15E-02	3,84E-01	-3,66E-02	-6,51E-01	4,51E-01	1,01E+01	-1,35E-02	2,61E-02	-3,18E-01
a_2	-2,56E-03	-3,66E-02	9,29E-03	1,14E-01	-1,01E-01	-1,58E+00	1,72E-03	-6,50E-03	6,97E-02
b_2	-2,63E-02	-6,51E-01	1,14E-01	2,09E+00	-1,33E+00	-3,12E+01	1,93E-02	-8,27E-02	9,58E-01
a_3	3,02E-02	4,51E-01	-1,01E-01	-1,33E+00	1,19E+00	1,95E+01	-2,03E-02	7,07E-02	-8,22E-01
b_3	3,52E-01	1,01E+01	-1,58E+00	-3,12E+01	1,95E+01	4,92E+02	-2,72E-01	1,18E+00	-1,44E+01
n_1	-1,42E-03	-1,35E-02	1,72E-03	1,93E-02	-2,03E-02	-2,72E-01	9,04E-04	-1,19E-03	1,37E-02
n_2	1,66E-03	2,61E-02	-6,50E-03	-8,27E-02	7,07E-02	1,18E+00	-1,19E-03	4,80E-03	-5,13E-02
n_3	-1,94E-02	-3,18E-01	6,97E-02	9,58E-01	-8,22E-01	-1,44E+01	1,37E-02	-5,13E-02	5,92E-01
Correlação									
a_1	1,00E+00	7,14E-01	-5,47E-01	-3,75E-01	5,71E-01	3,27E-01	-9,73E-01	4,94E-01	-5,18E-01
b_1	7,14E-01	1,00E+00	-6,13E-01	-7,26E-01	6,67E-01	7,34E-01	-7,23E-01	6,08E-01	-6,67E-01
a_2	-5,47E-01	-6,13E-01	1,00E+00	8,20E-01	-9,57E-01	-7,38E-01	5,95E-01	-9,74E-01	9,40E-01
b_2	-3,75E-01	-7,26E-01	8,20E-01	1,00E+00	-8,44E-01	-9,73E-01	4,43E-01	-8,26E-01	8,61E-01
a_3	5,71E-01	6,67E-01	-9,57E-01	-8,44E-01	1,00E+00	8,07E-01	-6,20E-01	9,36E-01	-9,80E-01
b_3	3,27E-01	7,34E-01	-7,38E-01	-9,73E-01	8,07E-01	1,00E+00	-4,08E-01	7,70E-01	-8,43E-01
n_1	-9,73E-01	-7,23E-01	5,95E-01	4,43E-01	-6,20E-01	-4,08E-01	1,00E+00	-5,71E-01	5,94E-01
n_2	4,94E-01	6,08E-01	-9,74E-01	-8,26E-01	9,36E-01	7,70E-01	-5,71E-01	1,00E+00	-9,63E-01
n_3	-5,18E-01	-6,67E-01	9,40E-01	8,61E-01	-9,80E-01	-8,43E-01	5,94E-01	-9,63E-01	1,00E+00

Tabela IX.10. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo1AC-CI (3).

Covariância									
Parâmetros	$\mathbf{a_1}$	$\mathbf{b_1}$	$\mathbf{a_2}$	$\mathbf{b_2}$	$\mathbf{a_3}$	$\mathbf{b_3}$	$\mathbf{n_1}$	$\mathbf{n_2}$	$\mathbf{n_3}$
$\mathbf{a_1}$	6,66E-03	-1,67E-02	-7,47E-03	1,33E-01	2,65E-03	-9,70E-01	-3,86E-03	4,36E-03	-6,95E-04
$\mathbf{b_1}$	-1,67E-02	1,72E+00	5,37E-02	-4,23E+00	3,37E-01	2,69E+01	7,11E-03	-3,00E-02	-2,33E-01
$\mathbf{a_2}$	-7,47E-03	5,37E-02	2,10E-02	-1,45E-01	-3,25E-02	1,33E+00	4,35E-03	-1,30E-02	2,15E-02
$\mathbf{b_2}$	1,33E-01	-4,23E+00	-1,45E-01	1,37E+01	-1,11E+00	-8,56E+01	-6,96E-02	8,18E-02	7,53E-01
$\mathbf{a_3}$	2,65E-03	3,37E-01	-3,25E-02	-1,11E+00	2,64E-01	6,74E+00	-3,87E-03	2,72E-02	-2,04E-01
$\mathbf{b_3}$	-9,70E-01	2,69E+01	1,33E+00	-8,56E+01	6,74E+00	5,56E+02	5,02E-01	-7,09E-01	-4,85E+00
$\mathbf{n_1}$	-3,86E-03	7,11E-03	4,35E-03	-6,96E-02	-3,87E-03	5,02E-01	2,37E-03	-2,80E-03	3,09E-03
$\mathbf{n_2}$	4,36E-03	-3,00E-02	-1,30E-02	8,18E-02	2,72E-02	-7,09E-01	-2,80E-03	9,19E-03	-2,28E-02
$\mathbf{n_3}$	-6,95E-04	-2,33E-01	2,15E-02	7,53E-01	-2,04E-01	-4,85E+00	3,09E-03	-2,28E-02	1,77E-01
Correlação									
$\mathbf{a_1}$	1,00E+00	-1,56E-01	-6,33E-01	4,40E-01	6,32E-02	-5,04E-01	-9,72E-01	5,58E-01	-2,02E-02
$\mathbf{b_1}$	-1,56E-01	1,00E+00	2,83E-01	-8,73E-01	5,00E-01	8,72E-01	1,12E-01	-2,39E-01	-4,23E-01
$\mathbf{a_2}$	-6,33E-01	2,83E-01	1,00E+00	-2,71E-01	-4,36E-01	3,89E-01	6,17E-01	-9,38E-01	3,53E-01
$\mathbf{b_2}$	4,40E-01	-8,73E-01	-2,71E-01	1,00E+00	-5,82E-01	-9,81E-01	-3,87E-01	2,31E-01	4,84E-01
$\mathbf{a_3}$	6,32E-02	5,00E-01	-4,36E-01	-5,82E-01	1,00E+00	5,56E-01	-1,55E-01	5,51E-01	-9,45E-01
$\mathbf{b_3}$	-5,04E-01	8,72E-01	3,89E-01	-9,81E-01	5,56E-01	1,00E+00	4,38E-01	-3,14E-01	-4,89E-01
$\mathbf{n_1}$	-9,72E-01	1,12E-01	6,17E-01	-3,87E-01	-1,55E-01	4,38E-01	1,00E+00	-6,00E-01	1,51E-01
$\mathbf{n_2}$	5,58E-01	-2,39E-01	-9,38E-01	2,31E-01	5,51E-01	-3,14E-01	-6,00E-01	1,00E+00	-5,64E-01
$\mathbf{n_3}$	-2,02E-02	-4,23E-01	3,53E-01	4,84E-01	-9,45E-01	-4,89E-01	1,51E-01	-5,64E-01	1,00E+00

Tabela IX.11. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo1AC-CI (1).

Covariância									
Parâmetros	$\mathbf{a_1}$	$\mathbf{b_1}$	$\mathbf{a_2}$	$\mathbf{b_2}$	$\mathbf{a_3}$	$\mathbf{b_3}$	$\mathbf{n_1}$	$\mathbf{n_2}$	$\mathbf{n_3}$
$\mathbf{a_1}$	6,07E-03	2,83E-02	-1,12E-02	-4,51E-02	2,36E-02	-1,73E-03	-3,54E-03	6,43E-03	-1,36E-02
$\mathbf{b_1}$	2,83E-02	1,83E+00	-9,52E-02	-4,57E+00	5,40E-01	2,11E+01	-1,96E-02	5,96E-02	-3,66E-01
$\mathbf{a_2}$	-1,12E-02	-9,52E-02	3,88E-02	3,51E-01	-9,29E-02	-9,41E-01	6,67E-03	-2,33E-02	5,80E-02
$\mathbf{b_2}$	-4,51E-02	-4,57E+00	3,51E-01	1,40E+01	-1,63E+00	-6,11E+01	3,20E-02	-2,02E-01	1,05E+00
$\mathbf{a_3}$	2,36E-02	5,40E-01	-9,29E-02	-1,63E+00	3,69E-01	7,20E+00	-1,68E-02	6,42E-02	-2,63E-01
$\mathbf{b_3}$	-1,73E-03	2,11E+01	-9,41E-01	-6,11E+01	7,20E+00	2,98E+02	-5,93E-02	6,65E-01	-5,12E+00
$\mathbf{n_1}$	-3,54E-03	-1,96E-02	6,67E-03	3,20E-02	-1,68E-02	-5,93E-02	2,27E-03	-4,46E-03	1,18E-02
$\mathbf{n_2}$	6,43E-03	5,96E-02	-2,33E-02	-2,02E-01	6,42E-02	6,65E-01	-4,46E-03	1,65E-02	-4,77E-02
$\mathbf{n_3}$	-1,36E-02	-3,66E-01	5,80E-02	1,05E+00	-2,63E-01	-5,12E+00	1,18E-02	-4,77E-02	2,10E-01
Correlação									
$\mathbf{a_1}$	1,00E+00	2,69E-01	-7,27E-01	-1,55E-01	4,98E-01	-1,29E-03	-9,54E-01	6,43E-01	-3,80E-01
$\mathbf{b_1}$	2,69E-01	1,00E+00	-3,58E-01	-9,05E-01	6,58E-01	9,03E-01	-3,03E-01	3,44E-01	-5,92E-01
$\mathbf{a_2}$	-7,27E-01	-3,58E-01	1,00E+00	4,76E-01	-7,76E-01	-2,77E-01	7,11E-01	-9,22E-01	6,42E-01
$\mathbf{b_2}$	-1,55E-01	-9,05E-01	4,76E-01	1,00E+00	-7,18E-01	-9,46E-01	1,79E-01	-4,20E-01	6,14E-01
$\mathbf{a_3}$	4,98E-01	6,58E-01	-7,76E-01	-7,18E-01	1,00E+00	6,86E-01	-5,79E-01	8,22E-01	-9,43E-01
$\mathbf{b_3}$	-1,29E-03	9,03E-01	-2,77E-01	-9,46E-01	6,86E-01	1,00E+00	-7,20E-02	3,00E-01	-6,46E-01
$\mathbf{n_1}$	-9,54E-01	-3,03E-01	7,11E-01	1,79E-01	-5,79E-01	-7,20E-02	1,00E+00	-7,28E-01	5,38E-01
$\mathbf{n_2}$	6,43E-01	3,44E-01	-9,22E-01	-4,20E-01	8,22E-01	3,00E-01	-7,28E-01	1,00E+00	-8,10E-01
$\mathbf{n_3}$	-3,80E-01	-5,92E-01	6,42E-01	6,14E-01	-9,43E-01	-6,46E-01	5,38E-01	-8,10E-01	1,00E+00

Tabela IX.12. Matrizes de covariância e correlação do Modelo III para o catalisador NiMo0AC-PT.

Covariância									
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	n_1	n_2	n_3
a_1	1,37E-02	-4,91E-03	-1,08E-02	1,07E-01	6,82E-02	-3,41E+00	-7,96E-03	6,31E-03	-4,09E-02
b_1	-4,91E-03	1,47E+00	5,08E-02	-1,67E+00	4,09E-01	4,78E+01	1,57E-03	-2,93E-02	-2,74E-01
a_2	-1,08E-02	5,08E-02	1,94E-02	-8,31E-02	-1,50E-01	3,64E+00	6,44E-03	-1,24E-02	1,12E-01
b_2	1,07E-01	-1,67E+00	-8,31E-02	3,81E+00	-7,99E-01	-9,77E+01	-5,83E-02	4,45E-02	6,00E-01
a_3	6,82E-02	4,09E-01	-1,50E-01	-7,99E-01	3,07E+00	1,80E+01	-5,34E-02	1,25E-01	-2,73E+00
b_3	-3,41E+00	4,78E+01	3,64E+00	-9,77E+01	1,80E+01	2,81E+03	1,83E+00	-1,92E+00	-1,65E+01
n_1	-7,96E-03	1,57E-03	6,44E-03	-5,83E-02	-5,34E-02	1,83E+00	4,86E-03	-4,12E-03	4,03E-02
n_2	6,31E-03	-2,93E-02	-1,24E-02	4,45E-02	1,25E-01	-1,92E+00	-4,12E-03	8,88E-03	-1,09E-01
n_3	-4,09E-02	-2,74E-01	1,12E-01	6,00E-01	-2,73E+00	-1,65E+01	4,03E-02	-1,09E-01	2,68E+00
Correlação									
a_1	1,00E+00	-3,46E-02	-6,60E-01	4,66E-01	3,33E-01	-5,51E-01	-9,75E-01	5,72E-01	-2,13E-01
b_1	-3,46E-02	1,00E+00	3,02E-01	-7,07E-01	1,93E-01	7,45E-01	1,86E-02	-2,57E-01	-1,38E-01
a_2	-6,60E-01	3,02E-01	1,00E+00	-3,06E-01	-6,14E-01	4,94E-01	6,64E-01	-9,47E-01	4,91E-01
b_2	4,66E-01	-7,07E-01	-3,06E-01	1,00E+00	-2,34E-01	-9,44E-01	-4,28E-01	2,42E-01	1,88E-01
a_3	3,33E-01	1,93E-01	-6,14E-01	-2,34E-01	1,00E+00	1,94E-01	-4,37E-01	7,57E-01	-9,51E-01
b_3	-5,51E-01	7,45E-01	4,94E-01	-9,44E-01	1,94E-01	1,00E+00	4,97E-01	-3,84E-01	-1,91E-01
n_1	-9,75E-01	1,86E-02	6,64E-01	-4,28E-01	-4,37E-01	4,97E-01	1,00E+00	-6,27E-01	3,53E-01
n_2	5,72E-01	-2,57E-01	-9,47E-01	2,42E-01	7,57E-01	-3,84E-01	-6,27E-01	1,00E+00	-7,09E-01
n_3	-2,13E-01	-1,38E-01	4,91E-01	1,88E-01	-9,51E-01	-1,91E-01	3,53E-01	-7,09E-01	1,00E+00

D.4. Modelo IV

Tabela IX.13. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo0AC-CI (3).

Covariância								
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**a_3**	**b_3**	**n_1**	**n_2**
a_1	1,57E-03	1,13E-02	3,24E-05	3,68E-03	2,69E-03	-6,19E-02	-8,87E-04	-1,89E-04
b_1	1,13E-02	1,95E-01	2,05E-04	-8,09E-02	-4,53E-03	1,44E+00	-6,45E-03	-3,12E-05
a_2	3,24E-05	2,05E-04	7,35E-04	6,00E-03	-3,32E-04	1,90E-05	-2,29E-05	-4,41E-04
b_2	3,68E-03	-8,09E-02	6,00E-03	3,76E-01	4,57E-02	-4,90E+00	-1,38E-03	-5,98E-03
a_3	2,69E-03	-4,53E-03	-3,32E-04	4,57E-02	5,59E-02	-8,34E-01	-6,65E-04	-3,38E-03
b_3	-6,19E-02	1,44E+00	1,90E-05	-4,90E+00	-8,34E-01	8,30E+01	2,18E-02	4,53E-02
n_1	-8,87E-04	-6,45E-03	-2,29E-05	-1,38E-03	-6,65E-04	2,18E-02	5,44E-04	5,41E-05
n_2	-1,89E-04	-3,12E-05	-4,41E-04	-5,98E-03	-3,38E-03	4,53E-02	5,41E-05	5,16E-04
Correlação								
a_1	1,00E+00	6,47E-01	3,02E-02	1,51E-01	2,87E-01	-1,72E-01	-9,60E-01	-2,10E-01
b_1	6,47E-01	1,00E+00	1,72E-02	-2,99E-01	-4,34E-02	3,57E-01	-6,26E-01	-3,11E-03
a_2	3,02E-02	1,72E-02	1,00E+00	3,61E-01	-5,18E-02	7,68E-05	-3,63E-02	-7,17E-01
b_2	1,51E-01	-2,99E-01	3,61E-01	1,00E+00	3,15E-01	-8,78E-01	-9,64E-02	-4,29E-01
a_3	2,87E-01	-4,34E-02	-5,18E-02	3,15E-01	1,00E+00	-3,87E-01	-1,21E-01	-6,29E-01
b_3	-1,72E-01	3,57E-01	7,68E-05	-8,78E-01	-3,87E-01	1,00E+00	1,03E-01	2,19E-01
n_1	-9,60E-01	-6,26E-01	-3,63E-02	-9,64E-02	-1,21E-01	1,03E-01	1,00E+00	1,02E-01
n_2	-2,10E-01	-3,11E-03	-7,17E-01	-4,29E-01	-6,29E-01	2,19E-01	1,02E-01	1,00E+00

Tabela IX.14. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1AC-CI (3).

Covariância								
Parâmetros	$\mathbf{a_1}$	$\mathbf{b_1}$	$\mathbf{a_2}$	$\mathbf{b_2}$	$\mathbf{a_3}$	$\mathbf{b_3}$	$\mathbf{n_1}$	$\mathbf{n_2}$
$\mathbf{a_1}$	4,21E-03	1,97E-02	-7,91E-04	2,73E-02	4,34E-03	-1,26E-01	-2,34E-03	-3,61E-04
$\mathbf{b_1}$	1,97E-02	5,64E-01	-5,32E-04	-6,20E-01	-3,86E-02	2,50E+00	-1,34E-02	8,29E-03
$\mathbf{a_2}$	-7,91E-04	-5,32E-04	3,20E-03	1,16E-02	-1,56E-03	5,59E-02	4,23E-04	-1,74E-03
$\mathbf{b_2}$	2,73E-02	-6,20E-01	1,16E-02	2,40E+00	1,48E-01	-8,98E+00	-8,49E-03	-3,73E-02
$\mathbf{a_3}$	4,34E-03	-3,86E-02	-1,56E-03	1,48E-01	3,52E-02	-5,05E-01	-1,04E-03	-5,92E-03
$\mathbf{b_3}$	-1,26E-01	2,50E+00	5,59E-02	-8,98E+00	-5,05E-01	4,02E+01	4,71E-02	7,20E-02
$\mathbf{n_1}$	-2,34E-03	-1,34E-02	4,23E-04	-8,49E-03	-1,04E-03	4,71E-02	1,42E-03	-7,56E-05
$\mathbf{n_2}$	-3,61E-04	8,29E-03	-1,74E-03	-3,73E-02	-5,92E-03	7,20E-02	-7,56E-05	2,36E-03
Correlação								
$\mathbf{a_1}$	1,00E+00	4,05E-01	-2,15E-01	2,71E-01	3,57E-01	-3,07E-01	-9,53E-01	-1,15E-01
$\mathbf{b_1}$	4,05E-01	1,00E+00	-1,25E-02	-5,33E-01	-2,74E-01	5,25E-01	-4,72E-01	2,27E-01
$\mathbf{a_2}$	-2,15E-01	-1,25E-02	1,00E+00	1,32E-01	-1,47E-01	1,56E-01	1,98E-01	-6,31E-01
$\mathbf{b_2}$	2,71E-01	-5,33E-01	1,32E-01	1,00E+00	5,10E-01	-9,16E-01	-1,45E-01	-4,95E-01
$\mathbf{a_3}$	3,57E-01	-2,74E-01	-1,47E-01	5,10E-01	1,00E+00	-4,25E-01	-1,47E-01	-6,50E-01
$\mathbf{b_3}$	-3,07E-01	5,25E-01	1,56E-01	-9,16E-01	-4,25E-01	1,00E+00	1,97E-01	2,34E-01
$\mathbf{n_1}$	-9,53E-01	-4,72E-01	1,98E-01	-1,45E-01	-1,47E-01	1,97E-01	1,00E+00	-4,12E-02
$\mathbf{n_2}$	-1,15E-01	2,27E-01	-6,31E-01	-4,95E-01	-6,50E-01	2,34E-01	-4,12E-02	1,00E+00

Tabela IX.15. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1AC-CI (1).

Covariância								
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	n_1	n_2
a_1	4,17E-03	1,21E-03	-2,40E-03	5,25E-02	7,27E-03	-2,22E-01	-2,05E-03	-3,27E-04
b_1	1,21E-03	7,86E-01	1,98E-03	-1,59E+00	-6,86E-02	5,31E+00	-4,99E-03	1,63E-02
a_2	-2,40E-03	1,98E-03	8,19E-03	2,41E-02	-5,48E-03	1,32E-01	1,14E-03	-3,81E-03
b_2	5,25E-02	-1,59E+00	2,41E-02	5,30E+00	1,99E-01	-1,64E+01	-1,73E-02	-6,47E-02
a_3	7,27E-03	-6,86E-02	-5,48E-03	1,99E-01	4,67E-02	-6,39E-01	-1,57E-03	-8,22E-03
b_3	-2,22E-01	5,31E+00	1,32E-01	-1,64E+01	-6,39E-01	6,09E+01	8,60E-02	8,54E-02
n_1	-2,05E-03	-4,99E-03	1,14E-03	-1,73E-02	-1,57E-03	8,60E-02	1,18E-03	-3,42E-04
n_2	-3,27E-04	1,63E-02	-3,81E-03	-6,47E-02	-8,22E-03	8,54E-02	-3,42E-04	4,69E-03
Correlação								
a_1	1,00E+00	2,12E-02	-4,12E-01	3,53E-01	5,21E-01	-4,41E-01	-9,23E-01	-7,39E-02
b_1	2,12E-02	1,00E+00	2,47E-02	-7,78E-01	-3,58E-01	7,68E-01	-1,64E-01	2,69E-01
a_2	-4,12E-01	2,47E-02	1,00E+00	1,16E-01	-2,80E-01	1,87E-01	3,65E-01	-6,15E-01
b_2	3,53E-01	-7,78E-01	1,16E-01	1,00E+00	4,01E-01	-9,14E-01	-2,18E-01	-4,10E-01
a_3	5,21E-01	-3,58E-01	-2,80E-01	4,01E-01	1,00E+00	-3,79E-01	-2,11E-01	-5,56E-01
b_3	-4,41E-01	7,68E-01	1,87E-01	-9,14E-01	-3,79E-01	1,00E+00	3,20E-01	1,60E-01
n_1	-9,23E-01	-1,64E-01	3,65E-01	-2,18E-01	-2,11E-01	3,20E-01	1,00E+00	-1,45E-01
n_2	-7,39E-02	2,69E-01	-6,15E-01	-4,10E-01	-5,56E-01	1,60E-01	-1,45E-01	1,00E+00

Tabela IX.16. Matrizes de covariância e correlação do Modelo IV para o catalisador NiMo1AC-PT.

Covariância								
Parâmetros	$\mathbf{a_1}$	$\mathbf{b_1}$	$\mathbf{a_2}$	$\mathbf{b_2}$	$\mathbf{a_3}$	$\mathbf{b_3}$	$\mathbf{n_1}$	$\mathbf{n_2}$
$\mathbf{a_1}$	6,64E-03	2,86E-02	2,11E-04	3,65E-02	2,86E-02	-8,67E-01	-3,57E-03	-1,10E-03
$\mathbf{b_1}$	2,86E-02	1,00E+00	8,36E-03	-7,36E-01	-1,89E-01	2,19E+01	-1,93E-02	9,52E-04
$\mathbf{a_2}$	2,11E-04	8,36E-03	2,94E-03	1,16E-02	-7,73E-03	2,88E-01	-2,40E-04	-1,57E-03
$\mathbf{b_2}$	3,65E-02	-7,36E-01	1,16E-02	1,96E+00	5,28E-01	-4,47E+01	-1,38E-02	-2,41E-02
$\mathbf{a_3}$	2,86E-02	-1,89E-01	-7,73E-03	5,28E-01	7,02E-01	-1,32E+01	-7,15E-03	-1,93E-02
$\mathbf{b_3}$	-8,67E-01	2,19E+01	2,88E-01	-4,47E+01	-1,32E+01	1,23E+03	3,14E-01	2,59E-01
$\mathbf{n_1}$	-3,57E-03	-1,93E-02	-2,40E-04	-1,38E-02	-7,15E-03	3,14E-01	2,14E-03	3,94E-04
$\mathbf{n_2}$	-1,10E-03	9,52E-04	-1,57E-03	-2,41E-02	-1,93E-02	2,59E-01	3,94E-04	1,72E-03
Correlação								
$\mathbf{a_1}$	1,00E+00	3,51E-01	4,79E-02	3,20E-01	4,19E-01	-3,03E-01	-9,48E-01	-3,26E-01
$\mathbf{b_1}$	3,51E-01	1,00E+00	1,54E-01	-5,25E-01	-2,25E-01	6,23E-01	-4,18E-01	2,29E-02
$\mathbf{a_2}$	4,79E-02	1,54E-01	1,00E+00	1,52E-01	-1,70E-01	1,52E-01	-9,59E-02	-7,01E-01
$\mathbf{b_2}$	3,20E-01	-5,25E-01	1,52E-01	1,00E+00	4,50E-01	-9,11E-01	-2,13E-01	-4,15E-01
$\mathbf{a_3}$	4,19E-01	-2,25E-01	-1,70E-01	4,50E-01	1,00E+00	-4,50E-01	-1,85E-01	-5,55E-01
$\mathbf{b_3}$	-3,03E-01	6,23E-01	1,52E-01	-9,11E-01	-4,50E-01	1,00E+00	1,93E-01	1,78E-01
$\mathbf{n_1}$	-9,48E-01	-4,18E-01	-9,59E-02	-2,13E-01	-1,85E-01	1,93E-01	1,00E+00	2,06E-01
$\mathbf{n_2}$	-3,26E-01	2,29E-02	-7,01E-01	-4,15E-01	-5,55E-01	1,78E-01	2,06E-01	1,00E+00

D.5. Modelo V

Tabela IX.17. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo0AC-CI (3).

Covariância						
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**n_1**	**n_2**
a_1	1,43E-03	1,20E-02	1,46E-04	9,98E-04	-8,47E-04	-8,93E-05
b_1	1,20E-02	1,69E-01	1,06E-03	1,54E-02	-6,72E-03	-6,48E-04
a_2	1,46E-04	1,06E-03	6,41E-04	5,15E-03	-8,79E-05	-4,02E-04
b_2	9,98E-04	1,54E-02	5,15E-03	7,42E-02	-5,94E-04	-3,04E-03
n_1	-8,47E-04	-6,72E-03	-8,79E-05	-5,94E-04	5,31E-04	5,61E-05
n_2	-8,93E-05	-6,48E-04	-4,02E-04	-3,04E-03	5,61E-05	2,68E-04
Correlação						
a_1	1,00E+00	7,71E-01	1,52E-01	9,69E-02	-9,73E-01	-1,44E-01
b_1	7,71E-01	1,00E+00	1,02E-01	1,38E-01	-7,10E-01	-9,63E-02
a_2	1,52E-01	1,02E-01	1,00E+00	7,47E-01	-1,51E-01	-9,68E-01
b_2	9,69E-02	1,38E-01	7,47E-01	1,00E+00	-9,46E-02	-6,80E-01
n_1	-9,73E-01	-7,10E-01	-1,51E-01	-9,46E-02	1,00E+00	1,49E-01
n_2	-1,44E-01	-9,63E-02	-9,68E-01	-6,80E-01	1,49E-01	1,00E+00

Tabela IX.18. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1AC-CI (3).

Covariância						
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**n_1**	**n_2**
a_1	3,55E-03	2,87E-02	2,72E-04	1,80E-03	-2,14E-03	-1,68E-04
b_1	2,87E-02	4,16E-01	1,85E-03	2,95E-02	-1,66E-02	-1,15E-03
a_2	2,72E-04	1,85E-03	1,97E-03	1,58E-02	-1,66E-04	-1,23E-03
b_2	1,80E-03	2,95E-02	1,58E-02	2,19E-01	-1,10E-03	-9,37E-03
n_1	-2,14E-03	-1,66E-02	-1,66E-04	-1,10E-03	1,35E-03	1,07E-04
n_2	-1,68E-04	-1,15E-03	-1,23E-03	-9,37E-03	1,07E-04	8,24E-04
Correlação						
a_1	1,00E+00	7,46E-01	1,03E-01	6,44E-02	-9,75E-01	-9,83E-02
b_1	7,46E-01	1,00E+00	6,45E-02	9,76E-02	-6,99E-01	-6,23E-02
a_2	1,03E-01	6,45E-02	1,00E+00	7,62E-01	-1,02E-01	-9,69E-01
b_2	6,44E-02	9,76E-02	7,62E-01	1,00E+00	-6,37E-02	-6,97E-01
n_1	-9,75E-01	-6,99E-01	-1,02E-01	-6,37E-02	1,00E+00	1,01E-01
n_2	-9,83E-02	-6,23E-02	-9,69E-01	-6,97E-01	1,01E-01	1,00E+00

Tabela IX.19. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1AC-CI (1).

Covariância						
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**n_1**	**n_2**
a_1	2,73E-03	2,25E-02	-4,05E-04	-2,92E-03	-1,64E-03	2,50E-04
b_1	2,25E-02	3,27E-01	-2,98E-03	-4,25E-02	-1,28E-02	1,83E-03
a_2	-4,05E-04	-2,98E-03	3,93E-03	3,27E-02	2,48E-04	-2,45E-03
b_2	-2,92E-03	-4,25E-02	3,27E-02	4,51E-01	1,76E-03	-1,91E-02
n_1	-1,64E-03	-1,28E-02	2,48E-04	1,76E-03	1,04E-03	-1,60E-04
n_2	2,50E-04	1,83E-03	-2,45E-03	-1,91E-02	-1,60E-04	1,63E-03
Correlação						
a_1	1,00E+00	7,52E-01	-1,24E-01	-8,31E-02	-9,73E-01	1,19E-01
b_1	7,52E-01	1,00E+00	-8,32E-02	-1,11E-01	-6,96E-01	7,95E-02
a_2	-1,24E-01	-8,32E-02	1,00E+00	7,77E-01	1,23E-01	-9,68E-01
b_2	-8,31E-02	-1,11E-01	7,77E-01	1,00E+00	8,13E-02	-7,03E-01
n_1	-9,73E-01	-6,96E-01	1,23E-01	8,13E-02	1,00E+00	-1,23E-01
n_2	1,19E-01	7,95E-02	-9,68E-01	-7,03E-01	-1,23E-01	1,00E+00

Tabela IX.20. Matrizes de covariância e correlação do Modelo V para o catalisador NiMo1AC-PT.

Covariância						
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**n_1**	**n_2**
a_1	1,43E-03	1,20E-02	1,46E-04	9,98E-04	-8,47E-04	-8,93E-05
b_1	1,20E-02	1,69E-01	1,06E-03	1,54E-02	-6,72E-03	-6,48E-04
a_2	1,46E-04	1,06E-03	6,41E-04	5,15E-03	-8,79E-05	-4,02E-04
b_2	9,98E-04	1,54E-02	5,15E-03	7,42E-02	-5,94E-04	-3,04E-03
n_1	-8,47E-04	-6,72E-03	-8,79E-05	-5,94E-04	5,31E-04	5,61E-05
n_2	-8,93E-05	-6,48E-04	-4,02E-04	-3,04E-03	5,61E-05	2,68E-04
Correlação						
a_1	1,00E+00	7,43E-01	2,06E-01	1,21E-01	-9,76E-01	-1,97E-01
b_1	7,43E-01	1,00E+00	1,28E-01	1,76E-01	-6,98E-01	-1,24E-01
a_2	2,06E-01	1,28E-01	1,00E+00	7,31E-01	-2,03E-01	-9,70E-01
b_2	1,21E-01	1,76E-01	7,31E-01	1,00E+00	-1,20E-01	-6,75E-01
n_1	-9,76E-01	-6,98E-01	-2,03E-01	-1,20E-01	1,00E+00	2,02E-01
n_2	-1,97E-01	-1,24E-01	-9,70E-01	-6,75E-01	2,02E-01	1,00E+00

D.6. Modelo VI

Tabela IX.21. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo0AC-CI (3).

Covariância					
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**n_2**
a_1	7,46E-05	1,20E-03	8,00E-06	6,52E-05	-1,52E-06
b_1	1,20E-03	8,19E-02	-6,71E-05	7,68E-03	7,11E-05
a_2	8,00E-06	-6,71E-05	6,29E-04	5,03E-03	-3,93E-04
b_2	6,52E-05	7,68E-03	5,03E-03	7,30E-02	-2,95E-03
n_2	-1,52E-06	7,11E-05	-3,93E-04	-2,95E-03	2,62E-04
Correlação					
a_1	1,00E+00	4,84E-01	3,70E-02	2,79E-02	-1,09E-02
b_1	4,84E-01	1,00E+00	-9,35E-03	9,94E-02	1,53E-02
a_2	3,70E-02	-9,35E-03	1,00E+00	7,42E-01	-9,68E-01
b_2	2,79E-02	9,94E-02	7,42E-01	1,00E+00	-6,75E-01
n_2	-1,09E-02	1,53E-02	-9,68E-01	-6,75E-01	1,00E+00

Tabela IX.22. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1AC-CI (3).

Covariância					
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**n_2**
a_1	2,30E-04	3,26E-03	2,46E-05	5,73E-05	-7,16E-06
b_1	3,26E-03	4,08E-01	-1,63E-04	1,98E-02	8,53E-05
a_2	2,46E-05	-1,63E-04	1,96E-03	1,34E-02	-1,25E-03
b_2	5,73E-05	1,98E-02	1,34E-02	3,30E-01	-7,18E-03
n_2	-7,16E-06	8,53E-05	-1,25E-03	-7,18E-03	8,77E-04
Correlação					
a_1	1,00E+00	3,37E-01	3,67E-02	6,58E-03	-1,59E-02
b_1	3,37E-01	1,00E+00	-5,76E-03	5,39E-02	4,51E-03
a_2	3,67E-02	-5,76E-03	1,00E+00	5,29E-01	-9,57E-01
b_2	6,58E-03	5,39E-02	5,29E-01	1,00E+00	-4,22E-01
n_2	-1,59E-02	4,51E-03	-9,57E-01	-4,22E-01	1,00E+00

Tabela IX.23. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1AC-CI (1).

Covariância					
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**n_2**
a_1	1,43E-04	2,17E-03	-1,44E-05	-1,43E-04	-2,20E-06
b_1	2,17E-03	1,66E-01	9,55E-05	-2,05E-02	-1,53E-04
a_2	-1,44E-05	9,55E-05	3,92E-03	3,26E-02	-2,43E-03
b_2	-1,43E-04	-2,05E-02	3,26E-02	4,51E-01	-1,89E-02
n_2	-2,20E-06	-1,53E-04	-2,43E-03	-1,89E-02	1,61E-03
Correlação					
a_1	1,00E+00	4,45E-01	-1,92E-02	-1,78E-02	-4,60E-03
b_1	4,45E-01	1,00E+00	3,74E-03	-7,48E-02	-9,34E-03
a_2	-1,92E-02	3,74E-03	1,00E+00	7,76E-01	-9,68E-01
b_2	-1,78E-02	-7,48E-02	7,76E-01	1,00E+00	-7,02E-01
n_2	-4,60E-03	-9,34E-03	-9,68E-01	-7,02E-01	1,00E+00

Tabela IX.24. Matrizes de covariância e correlação do Modelo VI para o catalisador NiMo1AC-PT.

Covariância					
Parâmetros	**a_1**	**b_1**	**a_2**	**b_2**	**n_2**
a_1	2,53E-04	3,31E-03	4,04E-05	1,99E-04	-7,33E-06
b_1	3,31E-03	3,04E-01	-7,18E-04	3,81E-02	5,32E-04
a_2	4,04E-05	-7,18E-04	2,55E-03	1,99E-02	-1,59E-03
b_2	1,99E-04	3,81E-02	1,99E-02	2,97E-01	-1,18E-02
n_2	-7,33E-06	5,32E-04	-1,59E-03	-1,18E-02	1,05E-03
Correlação					
a_1	1,00E+00	3,77E-01	5,03E-02	2,29E-02	-1,42E-02
b_1	3,77E-01	1,00E+00	-2,58E-02	1,27E-01	2,98E-02
a_2	5,03E-02	-2,58E-02	1,00E+00	7,24E-01	-9,69E-01
b_2	2,29E-02	1,27E-01	7,24E-01	1,00E+00	-6,67E-01
n_2	-1,42E-02	2,98E-02	-9,69E-01	-6,67E-01	1,00E+00