

HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO EM CATALISADOR NiMoP/Al₂O₃

M. D. MELLO¹, J. A. VILLETH¹, F. A. BRAGGIO¹, J. L. ZOTIN², M. A. P. DA SILVA¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

² CENPES/ PETROBRAS

Email para contato: monica@eq.ufrj.br

RESUMO - A preocupação quanto à emissão de poluentes, como o enxofre, em combustíveis fomenta a necessidade de desenvolvimento de processos de hidrotratamento mais eficazes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a hidrodessulfurização (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) em catalisadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ e sua inibição pela presença de quinolina. A metodologia de preparo dos catalisadores foi a técnica de impregnação ao ponto úmido, variando-se o teor de fósforo entre 0-4% (m/m) e mantendo-se fixos os teores de níquel e molibdênio. A composição química foi determinada por fluorescência de raios X. A técnica de quimissorção de NO foi utilizada para determinar a densidade de sítios ativos dos catalisadores. As reações foram realizadas em reator de leito gotejante. A distribuição de produtos indica que a HDS de DBT ocorre preferencialmente via rota de dessulfurização direta, enquanto a de 4,6-DMDBT via rota de hidrogenação. Os resultados indicam maiores conversões para o DBT e uma maior inibição da HDS de 4,6-DMDBT na presença de quinolina.

1. INTRODUÇÃO

Legislações cada vez mais restritivas quanto ao teor de poluentes emitidos para a atmosfera vêm impulsionando uma maior preocupação quanto às quantidades de enxofre emitidas, principalmente nos combustíveis derivados do petróleo, como o óleo diesel, responsável por cerca de 50 % do consumo de energia no setor de transportes brasileiro. Desse modo, a retirada de enxofre através do processo de hidrodessulfurização (HDS) profunda torna-se fundamental, sendo necessário o uso de condições cada vez mais severas que exigem catalisadores mais ativos.

As reações de HDS ocorrem por duas rotas: dessulfurização direta (DDS) ou hidrogenólise, na qual ocorre a quebra de pelo menos uma ligação C – S da molécula ou a hidrogenação de um dos anéis benzênicos (HID) levando à formação de intermediários hidrodibenzotiofênicos seguido da dessulfurização a ciclohexilbenzenos e biciclohexilbenzenos. A ocorrência preferencial de uma das rotas depende da forma como a molécula adsorve na superfície do sítio catalítico. Há evidências na literatura de que as moléculas de DBT reagem preferencialmente pela via DDS enquanto o 4,6-DMDBT reage

preferencialmente pela via HID (Egorova e Prins, 2004; Stanislaus *et al.*, 2010; García-Martínez *et al.*, 2012), o que ocorre provavelmente devido ao impedimento estérico do átomo de enxofre, causado pelos grupamentos metila.

Os catalisadores utilizados nas reações HDS são, geralmente, baseados em Ni (Co) e Mo (W) na forma de sulfetos mistos suportados em alumina. A adição de outros elementos, como o fósforo, vem sendo estudada na literatura (Sun *et al.*, 2003).

As frações de petróleo apresentam não só compostos sulfurados, mas também compostos nitrogenados em sua composição, representando problema para o processo de HDS, uma vez que há uma competição entre os compostos nitrogenados e os sulfurados pela adsorção nos sítios ativos durante essas reações (García-Martínez *et al.*, 2012). O impacto do efeito inibitório, no entanto, depende do tipo de composto nitrogenado presente no meio reacional. De acordo com Stanislaus *et al.* (2010), os compostos nitrogenados básicos como a quinolina são os que têm maiores efeitos sobre as reações de HDS.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a hidrodessulfurização de DBT e 4,6-DMDBT na ausência e na presença de quinolina em catalisadores NiMo/Al₂O₃, estudando seus efeitos de inibição. Desse modo, foram preparados três catalisadores com teores de fósforo variando entre 0 e 4% P (m/m), que foram caracterizados quanto à composição química e à densidade total de sítios ativos.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparo dos Catalisadores

O preparo dos catalisadores foi realizado através da técnica de impregnação ao ponto úmido. A formulação adotada foi de 10% (m/m) de Mo e razão atômica Ni/Mo = 0,7 (Morgado Jr. *et al.*, 2009), com e sem a adição de fósforo (1 e 4 % (m/m)). Como precursores foram utilizados nitrato de níquel (P.A. Acros), heptamolibdato de amônio (P.A. Merck) e ácido fosfórico (85% Isofar), sendo a alumina Pural SB (Sasol) na granulometria +60-100 mesh Tyler previamente seca usada como suporte e o pH da solução final ajustado em 3 com ácido nítrico. Os catalisadores foram secos a 120 °C por 12 h, com calcinação posterior a 450 °C por 1 h. A nomenclatura adotada foi NiMoxP, onde x é a porcentagem mássica de fósforo.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) dos catalisadores foi realizada através de um espectrômetro de raios X Rigaku modelo RIX 3100. A determinação dos sítios ativos totais foi realizada pela técnica de quimissorção de NO nos catalisadores sulfetados utilizando um equipamento AutoChem 2920 através de pulsos de uma mistura 10% (v/v) NO/He. As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob fluxo de ar sintético a 140 °C por 20 min, com posterior sulfetação utilizando uma mistura 1% H₂S/H₂ a 400 °C (1 °C/min) por 1 h.

2.3. Testes Catalíticos

A HDS de DBT (98% Sigma-Aldrich) e de 4,6-DMDBT (97% Sigma-Aldrich) foi realizada em reator de leito gotejante (PID Eng & Tech). O reator foi carregado com aproximadamente 1,0g de catalisador calcinado diluído com 1,5 g de SiC, ambos na faixa de +60-100 *mesh* Tyler, de modo a minimizar escoamento preferencial e adequar às condições de escoamento bifásico. Para avaliar o progresso da reação, foi utilizada cromatografia gasosa, sendo o estado estacionário alcançado em 5 h de reação em média. A sulfetação foi realizada *in situ* utilizando uma solução 4% (m/m) de CS₂ em n-hexano (0,10 mL/min) a 31 bar de H₂ e 350 °C por 2h. Como carga reacional foi utilizada uma mistura de parafinas de C13 a C18 (CENPES) com 1000 mg/kg de enxofre para a avaliação da HDS, tanto de DBT quanto de 4,6-DMDBT. Já para avaliação do efeito de inibição da quinolina, foram utilizadas concentrações de 20, 120 e 300 mg/kg de nitrogênio, mantendo-se a mesma concentração de enxofre.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos Catalisadores

Na Tabela 1 são apresentadas a composição química e a densidade de sítios de ativos para os catalisadores NiMo_xP calcinados.

Tabela 1 – Composição química e densidade de sítios ativos para os catalisadores calcinados

Catalisador	Composição química (%m/m)				Densidade de sítios ativos (μmols NO/g _{cat})
	Mo	Ni	P	Al	
NiMo0P	9,8	2,9	0,0	43,2	150
NiMo1P	9,1	2,8	1,3	42,4	165
NiMo4P	9,1	2,7	4,1	38,9	113

Analizando a Tabela 1, observa-se que os teores reais são similares aos nominais. A adição de 1% (m/m) de P promove um aumento na densidade de sítios ativos dos catalisadores, corroborando a literatura (Sun *et al.*, 2003), no entanto para o teor de 4% (m/m) de P observou-se uma diminuição da densidade total de sítios ativos.

3.2. Testes Catalíticos

Com base no resultado da quimissorção, o catalisador NiMo1P foi empregado para avaliar a HDS de DBT e de 4,6-DMDBT na ausência e presença de quinolina. As condições experimentais e resultados obtidos para HDS na ausência de nitrogenados estão apresentados nas Tabelas 2 e 3. Para avaliar o efeito da inibição por quinolina foi utilizada a condição de 275 °C, 31 bar e WHSV de 4 h⁻¹ para o 4,6-DMDBT e 16 h⁻¹ para o DBT. Para as reações de HDS de DBT, foram formados somente bifenil (BF) e ciclohexilbenzeno (CHB) e para as reações com 4,6-DMDBT foram formados 3,3-dimetilbifenil (3,3-DMBF), metilciclohexiltolueno (MCHT) e dimetilbiciclohexano (DMBCH).

Tabela 2 – Condições experimentais utilizadas na HDS

Condição	Condições		
	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)
1	230	31	4
2	230	51	8
3	245	31	4
4	245	31	8

Tabela 3 – Resultados da HDS na ausência de quinolina

Condição	DBT		4,6-DMDBT				
	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)		Conversão 4,6-DMDBT (%)	Rendimento (%)		
		BF	CHB		3,3-DMBF	MCHT	DMBCH
1	70,9	54,2	18,2	26,9	0,9	6,0	5,4
2	53,4	37,3	13,8	16,8	0,3	3,5	2,7
3	96,5	69,3	27,8	40,6	1,9	13,1	13,8
4	78,8	61,8	17,1	25,6	1,4	6,4	5,3

De acordo com a Tabela 3, a reação de HDS de DBT ocorreu majoritariamente através da rota DDS, uma vez que os rendimentos de BF foram superiores aos de CHB. No entanto, na HDS de 4,6-DMDBT a rota preferencial foi a HID. Percebe-se também que, para condições similares, as conversões de DBT são muito maiores do que as de 4,6-DMDBT, corroborando a literatura (Stanislaus *et al.*, 2010; García-Martínez *et al.*, 2012). Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das reações de HDS na presença de quinolina.

Tabela 4 – Resultados da HDS na presença de quinolina

Conc. N (mg/kg)	DBT		4,6-DMDBT				
	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)		Conversão 4,6-DMDBT (%)	Rendimento (%)		
		BF	CHB		3,3-DMBF	MCHT	DMBCH
0 _{inicial}	95,5	90,8	4,3	83,0	5,4	19,8	32,7
20	93,9	89,1	2,9	67,6	4,7	20,3	26,3
120	85,2	85,2	0,9	14,0	1,4	2,4	1,8
300	76,2	76,5	0,4	3,3	0,8	0,4	0,5

A partir da Tabela 4, percebe-se que o aumento da concentração de quinolina leva a diminuição da conversão, tanto de DBT quanto de 4,6-DMDBT. Houve alteração na distribuição de produtos das reações, para teores mais elevados de quinolina (120 ppmN), sendo a rota HID a mais inibida. Desse modo, observou-se maior redução dos rendimentos em CHB, MCHT e DMBCH em relação ao BF e 3,3-DMBF (Stanislaus *et al.*, 2010; Egorova e Prins, 2004). Através de estudo realizado anteriormente (Polck, 2010), sabe-se que a atividade

de HDS de DBT é regenerada totalmente após a retirada da quinolina do meio reacional, enquanto a de 4,6-DMDBT não.

A inibição da HDS pela quinolina foi avaliada através da razão entre as atividades de HDS na presença de quinolina e na ausência de quinolina (Figura 1). Para possibilitar a comparação entre reações realizadas na mesma temperatura e pressão e com WHSV distintos, foi realizada uma extrapolação considerando a reação global como de pseudo-primeira ordem e a constante de reação dependente somente da temperatura.

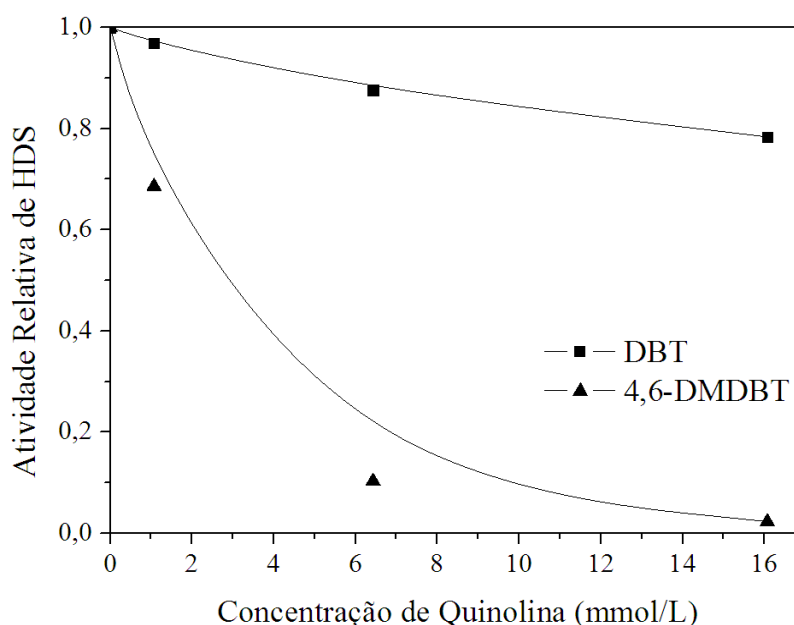


Figura 1 – Atividade relativa em função da concentração inicial de quinolina (275°C, 31bar e 16h⁻¹).

A partir da Figura 1, percebe-se maior efeito inibitório da quinolina na HDS de 4,6-DMDBT, visto que para baixas concentrações de quinolina (1 mmol/L) há uma diminuição de 30% na atividade, enquanto para o DBT a maior redução da atividade foi de 20% para a maior concentração de nitrogenado avaliada (16 mmol/L). Esse comportamento já foi observado na literatura (Kun e Flora, 2010).

Quanto à realização de HDN, percebeu-se que toda a quinolina foi convertida. Contudo, houve a formação de intermediários nitrogenados, sendo, desse modo, a conversão em produtos de HDN inferior a de quinolina. Na Figura 2 estão apresentadas as conversões de HDN em função das concentrações iniciais de quinolina para as duas cargas sulfuradas, segundo metodologia apresentada por Infantes-Molina *et al.* (2012).

Pela Figura 2, percebe-se que houve redução da conversão de HDN com o aumento da concentração de quinolina, tendo comportamento linear para a carga com 4,6-DMDBT. Através da comparação das Figuras 1 e 2, nota-se que para os ensaios com 4,6-DMDBT há predomínio da HDN, fato também observado por Turaga *et al.* (2003). Já para reações com

DBT, a HDN é mais afetada pela presença do composto sulfurado do que a HDS pela da quinolina (Egorova e Prins, 2004).

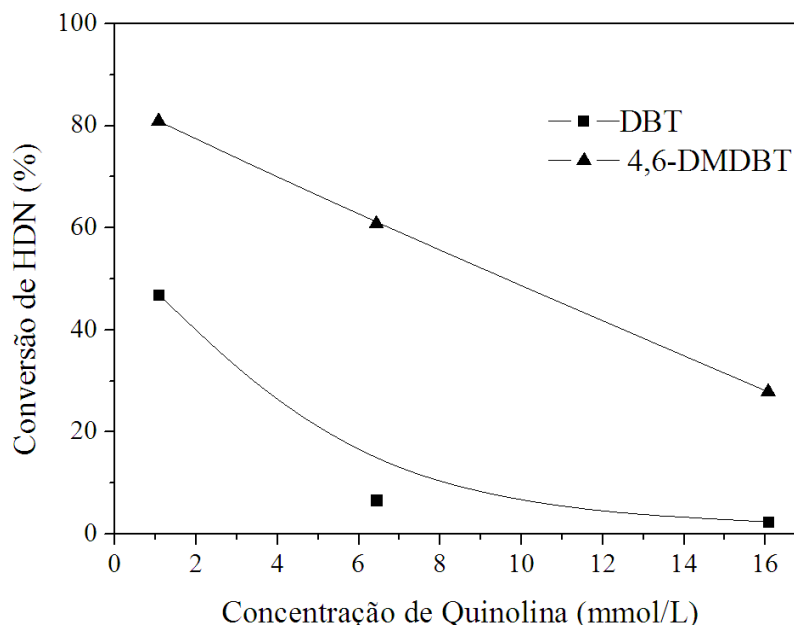


Figura 2 – Conversão de HDN vs concentração inicial de quinolina.

Outra forma de representar a inibição das reações de HDS na presença de compostos nitrogenados é a obtenção da constante de equilíbrio de adsorção. Laredo *et al.* (2001) propuseram um modelo baseado em Langmuir-Hinshelwood para determinar a constante de equilíbrio de adsorção da quinolina, representado na Equação 1.

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

onde: k_{SULF} : constante da taxa intrínseca (h^{-1}); K_N : constante de equilíbrio de adsorção aparente do composto nitrogenado ($L/mmol$); C_{SULF} : concentração de DBT ou de 4,6-DMDBT ($mmol/L$); C_{QUINO} : concentração inicial de quinolina ($mmol/L$); e n : ordem parcial de reação em função da quinolina.

A taxa de reação na presença de quinolina pode ser escrita conforme apresentado na Equação 2, segundo metodologia de Laredo *et al.* (2001).

$$r_{HDS} = k'_{SULF}C_{SULF} \quad (2)$$

onde: k'_{SULF} : constante da taxa de reação de pseudo-primeira ordem da HDS de DBT ou 4,6-DMDBT, com influência de quinolina.

Substituindo a Equação 2 na Equação 1:

$$k'_{SULF} = \frac{k_{SULF}}{1+(K_N C_{QUINO})^n} \quad (3)$$

Por meio do rearranjo da Equação 3, obtém-se K_N a partir do valor do expoente ajustável n (Tabela 5).

Tabela 5 – Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n

Composto modelo	n	Constante de Equilíbrio de Adsorção Aparente K_N (L/mol)	Coefficiente de Determinação (R^2)
DBT	1	95	0,95
4,6-DMDBT		2954	0,93
DBT	0,5	11	0,99
4,6-DMDBT		311	0,74

A partir da Tabela 5, observa-se melhor ajuste para a reação com 4,6-DMDBT para $n=1$ e para $n=0,5$ para a reação com DBT. A constante de equilíbrio de adsorção para o catalisador NiMo1P com 4,6-DMDBT foi muito superior à obtida com DBT para todos os ajustes avaliados, indicando maior inibição da quinolina na HDS do 4,6-DMDBT como mostrado anteriormente na Figura 1 e relatado por Kun e Flora (2010). A boa adequação da equação cinética adotada utilizando a concentração inicial de quinolina sugere que a inibição seja constante no decorrer da reação.

Sugere-se que a grande diferença nas constantes de adsorção da quinolina em reações com DBT e 4,6-DMDBT esteja associada à natureza dos sítios envolvidos em cada reação. De acordo com a distribuição de produtos mostrada anteriormente, há uma queda muito acentuada na formação de produtos de hidrogenação, para ambas as moléculas. Assim, a quinolina se adsorve preferencialmente nestes sítios e, uma vez que o 4,6-DMDBT é convertido majoritariamente pela rota hidrogenação, o efeito líquido de inibição é muito mais pronunciado para esta molécula que para o DBT. Foram observados valores na mesma ordem de grandeza para trabalhos envolvendo os compostos modelos (Laredo *et al.*, 2004; Polck, 2010; García-Martínez *et al.*, 2012).

4. CONCLUSÕES

A quimissorção de NO indicou que o catalisador NiMo1P possui maior densidade de sítios ativos totais. As reações de HDS mostram que o 4,6-DMDBT é mais refratário que o DBT. Na HDS de DBT, observou-se predominância da rota DDS em detrimento da HID, enquanto o 4,6-DMDBT reagiu preferencialmente via rota HID. Quanto ao efeito da quinolina na HDS, as reações com 4,6-DMDBT sofrem inibição mais significativa e a rota HID a mais inibida para ambos os compostos. As constantes de equilíbrio de adsorção obtidas para quinolina indicam predominância da HDN face à HDS para o 4,6-DMDBT, efeito oposto ao do DBT.

5. AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS S.A. pelo apoio financeiro através do convênio 0050.0071477.11.9. À ANP, à FINEP, ao CNPq e ao PRH-13 pelo apoio financeiro aos alunos Matheus Dorneles de Mello e Flávia de Almeida Braggio. Ao NUCAT (PEQ/COPPE/UFRJ) pelas análises de FRX.

6. REFERÊNCIAS

- EGOROVA, M.; PRINS, R. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine. *J. Catal.*, v.221, p. 11–19, 2004.
- GARCÍA-MARTINEZ, J.C.; CASTILLO-ARAIZA, C.O.; HEREDIA, J.A.R.; TREJO, E.; MONTESINOS, A. Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinolina on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni-Mo-P/ Al₂O₃ catalyst: Part I. *Chem. Eng. J.*, v. 210, p. 53–62, 2012.
- INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-LEÓN, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.L.G.; RODRÍGUES-CASTELLÓN, E. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method. *Appl. Catal. B*, v. 113, p. 87–99, 2012.
- KUN, L.; FLORA, T.T.N.G. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. *Catal. Today*, v. 149, p.28–34, 2010.
- LAREDO, G.C.; DE LOS REYES, J. A.; CANO, J. L.; CASTILLO, J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl. Catal. A*, 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. *Appl. Catal. A*, v. 265, p. 171–183, 2004.
- 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. *Appl. Catal. A*, v. 357, p. 142–147, 2009.
- POLCK, D. Estudo cinético da reação de hidrodesulfurização de moléculas modelo de dibenzotiofeno e 4,6-dimetidibenzotiofeno e efeitos de inibição de compostos nitrogenados, Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today*, v. 153, p. 1– 68, 2010.
- SUN, M., NICOSIA, D.; PRINS, R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. *Catal. Today*, v. 86, p. 173–189, 2003.
- TURAGA, U.T.; MA, X.; SONG, C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts. *Catal. Today*, v.86, p. 265–275, 2003.