

EFEITOS DO TEOR DE FÓSFORO E INIBIÇÃO POR NITROGENADOS EM CATALISADORES $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO

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

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química

² CENPES/ PETROBRAS

E-mail para contato: monica@eq.ufrj.br

RESUMO - O desenvolvimento de catalisadores de hidrotratamento mais ativos vem sendo estimulado frente às maiores exigências de redução do teor de enxofre no óleo diesel. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do teor de fósforo em catalisadores $\text{NiMoP}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ na hidrodessulfurização (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) e a inibição causada pela presença de quinolina. Os catalisadores foram preparados, pelo método de impregnação ao ponto úmido, com teores fixos de níquel e molibdênio e teor de fósforo variando entre 0 - 4% (m/m). Os catalisadores foram caracterizados através de fluorescência de raios-X e dessorção de n-propilamina a temperatura programada. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito gotejante. Os produtos observados foram bifenil e ciclohexilbenzeno, sendo o majoritário o bifenil. Os resultados sugerem a existência de um teor ótimo de fósforo para a atividade catalítica. A adição de quinolina inibiu mais as reações realizadas com catalisador com 2 % (m/m) P, em relação ao com 4 % (m/m).

1. INTRODUÇÃO

O controle do teor de poluentes emitidos para a atmosfera vem sendo cada vez mais exigido pelos órgãos reguladores, sobretudo, quanto à questão do aquecimento global e do efeito estufa. Nesse contexto surge a preocupação com as quantidades de enxofre emitidas por processos de combustão, principalmente em combustíveis derivados do petróleo. Devido à grande importância do óleo diesel na matriz energética nacional, a realização de hidrodessulfurização (HDS) profunda torna-se essencial, sendo necessárias condições mais severas de processamento e, com isso, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos.

A remoção de enxofre de compostos organo-sulfurados está consolidada através de duas rotas na literatura (Cárdenas-Guerra *et al.*, 2010). Para o dibenzotiofeno (DBT), a primeira envolve a dessulfurização direta (DDS), com formação de bifenil (BF), cuja hidrogenação consecutiva resulta ciclohexilbenzeno (CHB). A segunda é a hidrogenação direta (HID) de um dos anéis benzênicos do DBT, gerando ao final CHB (Cárdenas-Guerra *et al.*, 2010).

Um dos principais problemas para o processo de HDS profunda é a presença de compostos nitrogenados em geral e, em particular, dos nitrogenados básicos, como a quinolina. Essas substâncias inibem as reações de remoção de enxofre através da adsorção competitiva

nos sítios ativos, sofrendo reações hidrodesnitrogenação (HDN). 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.

Não há na literatura o consenso quanto aos efeitos do fósforo na HDS de tiofenos (Ferdous *et al.*, 2005 e Eijsbouts *et al.*, 1991). Acredita-se que a adição de fósforo promova mais a rota de dessulfurização com hidrogenação prévia (HID) do que a via de dessulfurização direta (DDS) (Kwak *et al.*, 1999). Já em relação às reações de HDN, a adição de fósforo em catalisadores NiMo suportados em alumina promove aumento de conversão de acordo com diversos trabalhos (Ferdous *et al.*, 2004; Sun *et al.*, 2003 e Eijsbouts *et al.*, 1991).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do teor de fósforo e a inibição por nitrogenados em catalisadores NiMo/Al₂O₃ na HDS de DBT. Desse modo, foram preparados cinco catalisadores com teores de fósforo variando entre 0 e 4% P (m/m), que foram caracterizados quanto à composição química e à acidez.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparo dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados através da técnica de impregnação ao ponto úmido, sendo adotada uma formulação de 10% (m/m) de Mo e razão atômica Ni/(Ni+Mo) = 0,3 (Morgado Jr. *et al.*, 2009), variando-se o teor de fósforo entre 0 e 4 % (m/m). Os precursores utilizados foram nitrato de níquel (P.A. Acros), heptamolibdato de amônio (P.A. Merck) e ácido fosfórico (85% Isofar). A alumina Pural SB (Sasol) na granulometria +60-100 *mesh* Tyler usada como suporte foi previamente seca e calcinada. O pH da solução final foi ajustado em 3 com ácido nítrico. Os catalisadores foram secos a 120 °C por 12 h, e calcinados a 450 °C por 1 h, sendo NiMoxP a nomenclatura adotada, 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 termodesorção de n-propilamina a temperatura programada (TPD) foi realizada no equipamento TPD/TPR 2900 (Micromeritics) com acoplamento a um espectrômetro de massas do modelo OMNISTAR™ 422 (Pfeiffer). A amostra foi submetida a pulsos de n-propilamina em He, a temperatura ambiente. Elevou-se, então, a temperatura até 200 °C, permanecendo-se nesta condição até retorno do sinal à linha para eliminação da amina fracamente adsorvida. Submeteu-se então a amostra a 500 °C por 2h (5 °C/min) e analisando-se o fragmento m/e 41 (propeno). Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento *in situ* a 500 °C (10 °C/min) por 1 h com He. Esta técnica permite a determinação do número de sítios ácidos de Brönsted uma vez que o propeno é formado pela decomposição da amina em olefina e amônia nestes sítios (Gorte, 1999).

2.3. Testes Catalíticos

A HDS de DBT (98% Sigma-Aldrich) foi realizada em reator de leito gotejante (PID Eng & Tech). Foram adicionados ao reator aproximadamente 1,0 g de catalisador calcinado diluído com 1,5 g de SiC, ambos na faixa de +60-100 *mesh* Tyler, de modo a adequar às condições de escoamento bifásico e minimizar escoamento preferencial. O progresso da reação foi avaliado por 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, a 350 °C por 2h. Como carga reacional foi utilizada uma mistura composta de 1000 mg/kg de enxofre, utilizando-se DBT como composto modelo, diluída em uma corrente de hidrocarbonetos de C13 a C18 (CENPES). Já para avaliação do efeito de inibição da quinolina, foram utilizadas concentrações de 20, 50, 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 Brønsted para os catalisadores NiMo_xP calcinados.

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

Catalisador	Composição química (% m/m)				Densidade de sítios de Brønsted (μmols C ₃ H ₆ /g _{cat})
	Mo	Ni	P	Al	
NiMo0P	9,8	2,9	0,0	43,2	103
NiMo2P	8,6	2,6	2,3	41,5	135
NiMo4P	9,1	2,7	4,1	38,9	86

Analisando a Tabela 1, observa-se que os teores reais são similares aos nominais. A adição de fósforo promove um aumento na acidez de Brønsted dos catalisadores até 2% P (m/m), efeito já observado na literatura (Kwak *et al.*, 1999). Contudo, acima deste valor, observou-se uma diminuição da acidez, como visto para o NiMo4P.

3.2. Testes Catalíticos

Os catalisadores NiMo2P e NiMo4P foram avaliados na HDS do DBT na ausência e presença de quinolina. As condições experimentais e resultados obtidos para avaliação da HDS sem inibição por nitrogenados estão apresentados na Tabela 2. Para as reações de HDS, foram observados somente BF e CHB como produtos. Os experimentos foram feitos em sequência empregando uma mesma amostra de catalisador.

Tabela 2 – Condições experimentais e resultados para HDS na ausência de quinolina

Condições			NiMo2P			NiMo4P		
Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV ^a (h ⁻¹)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)		Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
				BF	CHB		BF	CHB
210	31	8	19,8	11,6	4,5	10,2	5,5	0,7
230	51	8	45,8	15,3	16,6	32,4	16,9	10,6
245	31	4	92,5	54,6	38,8	81,4	54,3	24,9
285	31	16	94,4	60	23,5	92,7	67,0	23,6

^a- WHSV – razão entre a vazão mássica de carga e a massa de catalisador

De acordo com a Tabela 2, o melhor catalisador avaliado é o NiMo2P uma vez que apresentou para uma ampla faixa de pressões, temperaturas e WHSV a maior conversão de DBT. No entanto, não foram constatadas diferenças significativas nos rendimentos destes catalisadores uma vez que a distribuição de produtos com a conversão de DBT foi similar (gráfico não apresentado). Os resultados de atividade para estes dois catalisadores estão de acordo com a ordem de acidez de Brönsted obtida pela técnica de TPD de n-propilamina, que indicam uma maior densidade de sítios ácidos de Brönsted para o NiMo2P. Além disso, há relatos na literatura que relacionam a razão mássica P/MoO₃ à atividade catalítica, com obtenção de um máximo de atividade para razão P/MoO₃ entre 0,08 e 0,1 (Zhou *et al.*, 2009).

Para avaliar o efeito da inibição por quinolina foi utilizada a condição de 285 °C, 31 bar e WHSV de 16 h⁻¹, variando-se somente a concentração do composto nitrogenado, conforme mostrado na Tabela 3. Os experimentos foram feitos em sequência empregando-se uma mesma amostra de catalisador. Os resultados, apresentados na Tabela 3, indicam que o aumento da concentração de quinolina levou a diminuição da conversão de DBT, causando também uma alteração na distribuição de produtos da reação, inibindo mais a rota HID, formando, desse modo, mais BF e menos CHB, como reportado por diversos autores (Stanislaus *et al.*, 2010; Egorova e Prins, 2004). Estes resultados também indicam que parte do CHB formado seja oriundo da hidrogenação do BF, como mostrado anteriormente (Polck, 2010). Constatou-se também que a perda de atividade causada pela presença de quinolina na atividade de HDS é reversível, uma vez que a atividade foi recuperada quando se retornou para a carga de reação sem contaminante.

Tabela 3 – Efeitos da quinolina na HDS de DBT para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P

Conc. N (mg/kg)	NiMo2P			NiMo4P		
	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)		Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
		BF	CHB		BF	CHB
0 _{inicial}	94,4	60,0	23,5	92,7	67,0	23,6
20	87,7	82,5	3,8	NA	NA	NA
120	83,1	81,0	0,3	87,5	87,6	0,3
300	81,3	76,9	0,0	83,2	82,6	0,0
0 _{final}	92,4	73,8	20,9	94,1	77,8	15,4

NA- não avaliado; Condições experimentais: 285 °C, 31 bar, 16 h⁻¹

Para determinação do fator de inibição da quinolina na reação de HDS, utilizou-se um modelo baseado em Langmuir-Hinshelwood, adotado por Laredo *et al.* (2001), em que a taxa global da reação é representada por:

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

Esse modelo engloba a utilização de dois tipos de sítios, um em que somente o hidrogênio se adsorve e outro com adsorção de DBT e H₂S, não sendo considerada a adsorção dos demais compostos orgânicos. Considerando comportamento de primeira ordem em relação ao DBT, que a concentração de H₂S (resultante da HDS) esteja presente em quantidade desprezível e os produtos $K_H C_H \gg 1$ e $K_{DBT} C_{DBT}$ próximo de zero, pode-se adotar como expressões da taxa de reação global:

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

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

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

Com isso, calcula-se o fator de inibição de quinolina na HDS de DBT (ϕ) a partir da Equação 4 utilizada por Laredo *et al.* (2001) para os catalisadores avaliados.

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

O comportamento do fator de inibição em função da concentração de quinolina na HDS de DBT está representado na Figura 1. Observa-se que o efeito de inibição foi maior para o catalisador NiMo2P em relação ao NiMo4P. Observa-se também que, para o NiMo2P, os efeitos de inibição tendem a um valor constante (comportamento assintótico) para

concentrações mais elevadas de quinolina, comportamento relatado também por Laredo *et al.* (2004).

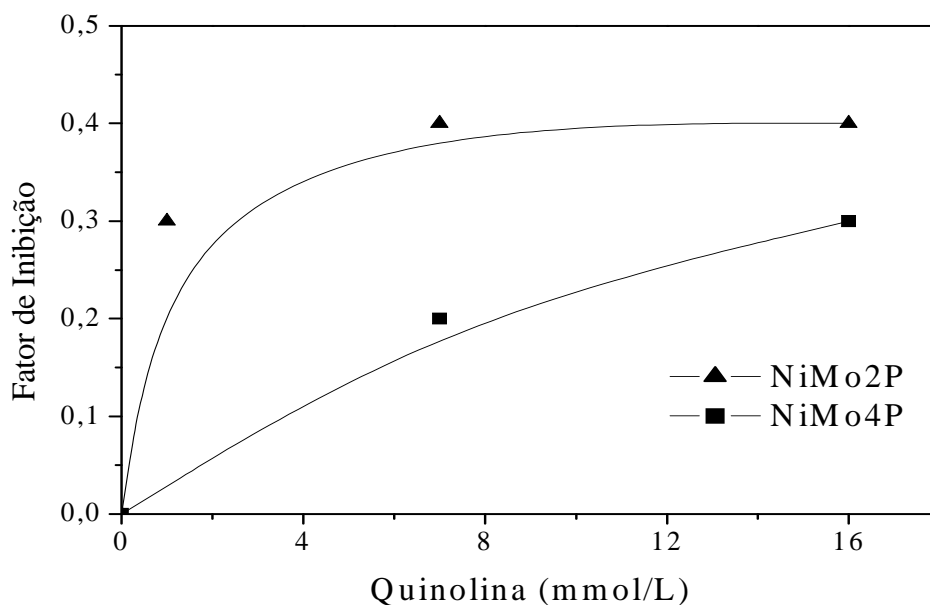


Figura 1 - Fator de inibição da HDS de DBT vs. concentração de quinolina.

Outra forma de representar a inibição de HDS do DBT em presença de composto nitrogenado foi proposta por Laredo *et al.* (2001) (Equação 5) para a obtenção da constante de equilíbrio de adsorção da quinolina:

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

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

Substituindo a Equação 3 na Equação 5:

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

Por meio do rearranjo da Equação 6, obtém-se K_N a partir do valor do expoente ajustável n (Tabela 4).

Tabela 4 – Constantes de equilíbrio de adsorção aparente para diferentes valores de n

Catalisador	n	Constante de Equilíbrio de Adsorção Aparente K_N (L/mol)	Coefficiente de Determinação (R^2)
NiMo2P	1	36	0,68
NiMo4P		29	0,97
NiMo2P	0,5	30	0,90
NiMo4P		13	0,99

A partir da Tabela 4, observa-se um melhor ajuste simultâneo para $n = 0,5$. A constante de equilíbrio de adsorção para o catalisador NiMo2P foi superior à obtida para o NiMo4P para todos os ajustes avaliados, indicando um maior efeito de inibição da quinolina na HDS do NiMo2P, efeito previamente observado (Figura 1). Os valores observados se encontram na mesma ordem de grandeza dos obtidos por Laredo *et al.* (2004). A boa adequação da equação cinética adotada utilizando a concentração inicial de quinolina sugere que a inibição seja constante no decorrer da reação.

Estes resultados indicam que, além dos efeitos já conhecidos do P na morfologia do catalisador e na dispersão da fase ativa, este aditivo também tem um efeito na inibição da reação de HDS por compostos nitrogenados. Observa-se que há um compromisso entre o efeito de inibição e atividade HDS em função do teor de aditivo, indicando a existência de um valor ótimo para o teor de P no catalisador.

4. CONCLUSÕES

Para o TPD de n-propilamina, observou-se que teores acima de 2% P (m/m) levaram a diminuição de sítios ácidos de Brönsted. Os resultados dos testes catalíticos sugerem a diminuição da atividade de HDS do catalisador com o aumento do teor de fósforo, sendo o NiMo2P mais ativo do que o NiMo4P. Nas reações de HDS, observou-se predominância da rota DDS em detrimento da HID, indicado por maiores rendimentos em bifenil. Já na avaliação do efeito da quinolina na HDS de DBT, o catalisador NiMo2P foi o que sofreu inibição mais significativa, sendo que, em ambos os casos, a rota de hidrogenação prévia foi a mais afetada pela presença do composto nitrogenado.

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 fluorescência de raios-X.

6. REFERÊNCIAS

- CÁRDENAS-GUERRA, J. C.; LÓPEZ-ARENAS, T.; LOBO-OEHMICHEN, R.; PÉREZ-CISNEROS, E. S. A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: multiplicity and operation aspects. *Comp. Chem. Eng.*, v. 34, p. 196–209, 2010.
- EGOROVA, M.; PRINS, R. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine. *J. Catal.*, v.221, p. 11–19, 2004.
- EIJSBOUTS, S.; VAN GESTEL, J.N.M.; VAN VEEN, J.A.R.; DE BEER, V.H.J.; PRINS, R. The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo catalysts. *J. Catal.*, v.131, p. 412–432, 1991.
- FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. X-ray absorption near edge structure and X-ray photo electron spectroscopy analyses of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus. *J. Mol. Catal. Catal. A: Chem.*, v. 234, p.169–179, 2005.
- FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen. *Appl. Catal. A*, v. 260, p.153–162, 2004.
- GORTE, R.J., What do we know about the acidity of solid acids? *Catal. Lett.*, v. 62, p.1–13, 1999
- KWAK, C.; KIM, M.Y.; CHOI, K.; MOON, S.H. Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Appl. Catal. A*, v. 185, p. 19–27, 1999.
- 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.
- ZHOU, T.; YIN, H.; HAN, S.; CHAI, Y.; LIU, Y.; LIU, C. Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *J. Fuel Chem. Tec.*, v. 37, p. 330–334, 2009.