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

Modelagem cinética de reações de hidrotratamento de compostos sulfurados e nitrogenados

Denis Ribeiro Dias

Dissertação de Mestrado

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Setembro de 2017

Denis Ribeiro Dias

MODELAGEM CINÉTICA DE REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS

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 para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
Leonardo Travalloni, D. Sc.

Rio de Janeiro
2017

CIP - Catalogação na Publicação

R541m

Ribeiro Dias, Denis
Modelagem cinética de reações de hidrotratamento de compostos sulfurados e nitrogenados / Denis Ribeiro Dias. -- Rio de Janeiro, 2017.
185 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Coorientador: Leonardo Travalloni.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. HDT. 2. dibenzotiofeno. 3. 4,6 dimetildibenzotiofeno. 4. quinolina. I. Antunes Pereira da Silva, Mônica, orient. II. Travalloni, Leonardo, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Modelagem cinética de reações de hidrotratamento de compostos sulfurados e nitrogenados

Denis Ribeiro Dias

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 29 de setembro de 2017.

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

Leonardo Travalloni, D. Sc.
(orientador)

André Luís Alberton, D. Sc.

Príamo Albuquerque Melo Junior, D. Sc.

Robinson Luciano Manfro, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2017

À minha família e aos meus orientadores dedico este trabalho,
pois parte dele (a grande parte) é de vocês.

“Não entre em pânico.”

(Douglas Adams, em O Guia do Mochileiro das Galáxias)

“São as nossas escolhas, Harry, que revelam o que realmente somos, muito mais do que as nossas qualidades.”

(J.K.Rowling, em Harry Potter e a Câmara Secreta)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao meu irmão, por serem referências e alicerces, sempre demonstrando muito amor, dedicação e incentivo. Seria impossível a realização deste trabalho sem a presença e suporte de todos.

À minha noiva Lidiane Cruz pelo amor, paciência e por adiar planos em prol de outros planos.

Aos meus orientadores, Mônica Antunes e Leonardo Travalloni, pela orientação, disponibilidade e todo o apoio durante esta jornada. Sou muito grato pela paciência, compreensão e espero ser um profissional tão bom quanto vocês.

Agradeço também aos colegas da Oxiteno que contribuem diariamente com a minha formação e a toda a equipe da Oleoquímica pela ótima recepção em Camaçari. A todos os amigos da CEQ/CP, em especial ao Alan Pitágoras, à Lícia Alves e ao Victor Falcão pelos ensinamentos, incentivo e suporte na minha dupla jornada de trabalho como engenheiro e mestrando.

Aos membros da banca examinadora, pela valiosa presença.

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

DIAS, Denis Ribeiro. **Modelagem cinética de reações de hidrotratamento de compostos sulfurados e nitrogenados**. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O petróleo e seus derivados constituem a matriz energética de diversos países e, durante sua queima, a presença de substâncias sulfuradas gera emissões de poluentes para a atmosfera, que são prejudiciais ao homem e ao meio ambiente. Assim, normas reguladoras cada vez mais restritas têm sido adotadas para reduzir o teor desses contaminantes em combustíveis derivados de petróleo. Nesse contexto, as reações de hidrotratamento utilizadas para remoção de compostos sulfurados e nitrogenados despertam grande interesse da comunidade científica. Este trabalho é focado na cinética de hidrotratamento do dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno e quinolina, para catalisadores do tipo CoMo e NiMo. O principal objetivo foi avaliar diferentes modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood de modo a identificar modelos capazes de se ajustarem a dados experimentais da literatura, além de fornecerem parâmetros cinéticos com significado estatístico e físico. A estimação de parâmetros foi muito influenciada pela quantidade de dados experimentais disponíveis. Modelos de lei de potências apresentaram bons ajustes aos dados e geraram parâmetros com significado físico para a maior parte dos casos estudados. Entretanto, a maior complexidade do esquema reacional da hidrodesnitrogenação da quinolina e sua forte adsorção nos sítios do catalisador resultaram em ajustes insatisfatórios. Modelos de Langmuir-Hinshelwood apresentaram maior dificuldade em descrever os dados experimentais dentro do seu erro pelo limitado conjunto de dados. Os modelos refletiram comportamentos cinéticos observados na literatura. Para o dibenzotiofeno a rota de dessulfurização direta é mais rápida do que a rota de hidrogenação do anel aromático tanto para catalisador CoMo quanto NiMo. Comportamento oposto foi observado para o 4,6-dimetildibenzotiofeno. As velocidades específicas calculadas também sugeriram o maior poder hidrogenante do catalisador NiMo em relação ao CoMo e as constantes de equilíbrio de adsorção evidenciaram a maior força de adsorção do DBT em sítios de hidrogenólise em relação aos sítios de hidrogenação.

Palavras-chave: HDT, dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, quinolina.

DIAS, Denis Ribeiro. **Kinetic modeling of hydrotreatment reactions of sulfurated and nitrogenated compounds**. Rio de Janeiro, 2017. Dissertation (Master of Science in Chemical and Biochemical Process Technology) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Crude oil and its derivatives compose the energy matrix of several countries. In their combustion, the presence of sulfur compounds causes pollutant emissions to the atmosphere, which are harmful to people and the environment. Thus, increasingly restrictive regulations have been adopted to reduce the content of such contaminants in oil-based fuels. In this context, hydrotreating reactions used to remove sulfur and nitrogen compounds have attracted great interest of the scientific community. This work is focused on the hydrotreating kinetics of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and quinoline, for CoMo and NiMo catalysts. The main aim was to evaluate different kinetic models (power law and Langmuir-Hinshelwood) in order to identify which ones can be fitted to literature experimental data, providing kinetic parameters with statistical and physical meaning. Parameter estimation was very influenced by the number of available experimental points. Power law models showed good fits to the data and provided parameters with physical meaning in most of the studied cases. However, the higher complexity of the quinoline hydrodenitrogenation reaction scheme and the strong adsorption of this compound on the catalyst sites resulted in unsatisfactory fits. Langmuir-Hinshelwood models showed lower capacity to represent the experimental data within their error, due to the limited data set. The models reflected kinetic behaviors reported in the literature. For dibenzothiophene, the direct desulfurization route is faster than the aromatic ring hydrogenation route, both for CoMo and NiMo catalysts. The opposite behavior was verified for 4,6-dimethyldibenzothiophene. The estimated rate constants also suggested the higher hydrogenation capacity of the NiMo catalyst relative to the CoMo catalyst and the adsorption equilibrium constants exposed the higher adsorption strength of DBT on hydrogenolysis sites relative to the hydrogenation sites.

Keywords: HDT, dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, quinoline.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO 19

CAPÍTULO II– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24

II.1 HIDROTRATAMENTO 24
II.1.1 Hidrodessulfurização 27
II.1.2 Hidrodesnitrogenação 35
II.1.3 Catalisadores de HDS e HDN 39
II.2 MODELAGEM CINÉTICA 41
II.2.1 Modelos e taxas de reação para HDS de DBT 42
II.2.2 Modelos e taxas de reação para HDS de 4,6-DMDBT 52
II.2.3 Modelos e taxas de reação para HDN de quinolina 65
II.2.4 Procedimento numérico 70

CAPÍTULO III - METODOLOGIA 73

III.1 DADOS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS 73
III.2 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS 75
III.2.1 Experimentos em reator de mistura 75
III.2.2 Experimentos em reator tubular 76
III.2.3 Experimentos em reator batelada 76
III.3 MODELAGEM CINÉTICA 77
III.3.1 Balanços molares por tipo de reator 78
III.3.2 Modelos cinéticos 84
III.3.3 Efeito da temperatura 94
III.4 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS 95

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO 99

IV.I REATOR DE MISTURA 99
IV.I.1 HDS Global 100
IV.I.2 Reações individuais - BARBOSA (2006) 103
IV.I.3 Reações individuais - VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) 110
IV.I.4 Reações individuais - CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) 114
IV.I.5 Reações individuais – Conjunto de reator de mistura 117
IV.2 REATOR TUBULAR 124
IV.2.1 HDS Global 125
IV.2.2 Reações individuais – Dados de POLCK (2010) para HDS de DBT 127
IV.2.3 Reações individuais - Dados de POLCK (2010) para HDS de 4,6-DMDBT 130
IV.3 REATOR BATELADA 133

IV.3.1 HDS e HDN Global 134
IV.3.2 Reações individuais – Dados de MARTÍNEZ (2013) para HDS de 4,6-DMDBT 136
IV.3.3 Reações individuais – Dados de MARTÍNEZ (2013) para HDN de quinolina..... 140

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES 145

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 147

APÊNDICE I – DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS..... 162

APÊNDICE II – CÁLCULO DA VARIÂNCIA DOS DADOS UTILIZADOS..... 171

APÊNDICE III – RESUMO DE MODELOS UTILIZADOS..... 172

APÊNDICE IV – EQUAÇÕES DE TAXA PARA MODELOS SIMPLIFICADOS..... 173

APÊNDICE V – GRÁFICOS DE PARÂMETROS DOS MODELOS..... 175

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA I.1: REPARTIÇÃO DA OFERTA INTERNA DE ENERGIA NO BRASIL EM 2016 (ADAPTADO DE BEN, 2016 A)..... 19
FIGURA I.2: CONSUMO DE ENERGIA NOS TRANSPORTES NO BRASIL EM 2015 (ADAPTADO DE BEN, 2016 B)..... 20
FIGURA I.3: DEMANDA DE COMBUSTÍVEL PARA TRANSPORTE NA EUROPA (ADAPTADO DE FUELS EUROPE, 2015). 20
FIGURA I.4: CONSUMO DE ENERGIA NOS TRANSPORTES DOS EUA (ADAPTADO DE BUREAU OF TRANSPORTATION STATISTICS, 2016). 21
FIGURA II.1: FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE HDT. ADAPTADO DE OLIVEIRA ET AL. (2011). 25
FIGURA II.2: HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE TIOFENO. 27
FIGURA II.3: ESTRUTURA MOLECULAR DO (A) DIBENZOTIOFENO E (B) 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO.... 29
FIGURA II.4: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DE DBT (ADAPADO DE SHAFI E HUTCHINGS, 2000).. 31
FIGURA II.5: ESQUEMA REACIONAL DA HDS DE DBT ENVOLVENDO REAÇÕES EM SÉRIE E PARALELAS (ADAPTADO DE SINGHAL ET AL., 1981). 32
FIGURA II.6: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DO DBT (ADAPTADO DE GATES E TOPSOE, 1997 E STANISLAUS ET AL., 2010). 32
FIGURA II.7: ESQUEMA REACIONAL DA HDS DO DBT. ADAPTADO DE AL-RASHIDY ET AL. (2015).... 34
FIGURA II.8: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DO 4,6-DMDBT (ADAPTADO DE MARTÍNEZ, 2013)..... 35
FIGURA II.9: MODELO DE REAÇÃO DE HDN. 35
FIGURA II.10: COMPOSTOS NITROGENADOS NEUTROS E BÁSICOS (ADAPTADO DE ADAM ET AL., 2009). 36
FIGURA II.11: ESQUEMA REACIONAL DE HDN DA QUINOLINA. ADAPTADO DE MARTÍNEZ (2013). 38
FIGURA II.12: ESQUEMA REACIONAL DA HDN DE QUINOLINA. ADAPTADO DE NGUYEN ET AL. (2017). 38
FIGURA II.13: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DO DBT UTILIZADO POR VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996). 45
FIGURA II.14: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DE DBT UTILIZADO POR POLCK (2010)..... 49
FIGURA II.15: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DO DBT. ADAPTADO DE AL-RASHIDY ET AL. (2015).. 51
FIGURA II.16: ESQUEMA REACIONAL DA HDS DO 4,6-DMDBT. ADAPTADO DE KIM ET AL. (2005). 53
FIGURA II.17: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DE 4,6-DMDBT UTILIZADO POR POLCK (2010)..... 54
FIGURA II.18: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DE 4,6-DMDBT UTILIZADO POR MARTINEZ (2013). 55
FIGURA II.19: ESQUEMA REACIONAL DE HDN DA QUINOLINA UTILIZADO POR SATTERFIELD E GULTEKIN (1981). 65
FIGURA II.20: ESQUEMA REACIONAL DA HDN DE QUINOLINA. ADAPATADO DE GUTYÉRREZ ET AL. (2012). 66
FIGURA II.21: ESQUEMA REACIONAL DE HDN DA QUINOLINA UTILIZADO POR MARTÍNEZ (2013). 67
FIGURA II.22: FLUXOGRAMA DO MÉTODO DO ENXAME DE PARTÍCULAS (ADAPTADO DE SCHWAAB E PINTO, 2007)..... 72

FIGURA III.1: ESQUEMA REACIONAL PARA A HDS DE DBT (ADAPTADO DE BARBOSA, 2006). 79
FIGURA III.2: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DE DBT UTILIZADO POR POLCK (2010). 80
FIGURA III.3: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DO 4,6-DMDBT UTILIZADO POR POLCK (2010). 81
FIGURA III.4: ESQUEMA REACIONAL UTILIZADO NA HDS DE 4,6-DMDBT (MARTÍNEZ, 2013)..... 82
FIGURA III.5: ESQUEMA REACIONAL DE HDN DE QUINOLINA UTILIZADO POR MARTÍNEZ (2013). 83
FIGURA IV.1: AJUSTE DO MODELO LP1 GLOBAL AOS DADOS DE (A) BARBOSA (2006), (B) VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996), (C) CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) E (D) CONJUNTO COMPLETO. 102
FIGURA IV.2: AJUSTE DO MODELO LP2 GLOBAL AOS DADOS DE (A) BARBOSA (2006), (B) VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996), (C) CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) E (D) CONJUNTO COMPLETO. 102
FIGURA IV.3: ESQUEMA REACIONAL EM PARALELO PARA HDS DE DBT (ADAPTADO DE BATAILLE ET AL., 2000). 104
FIGURA IV.4: AJUSTES DOS MODELOS 5 (LP1): A E 6 (LP2): B AOS DADOS DE BARBOSA (2006).. 106
FIGURA IV.5: AJUSTE DO MODELO 8 (LH2) AOS DADOS DE BARBOSA (2006). 109
FIGURA IV.6: ESQUEMA REACIONAL EM PARALELO PARA HDS DE DBT. 111
FIGURA IV.7: AJUSTES DOS MODELOS 13 (LP1): A E 14 (LP2): B AOS DADOS DE VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996). 112
FIGURA IV.8: AJUSTES DOS MODELOS 21 (LP1): A E 22 (LP2): B AOS DADOS DE CASTAÑEDA-LOPEZ (2006). 116
FIGURA IV.9: AJUSTES DOS MODELOS 29 (LP1): A E 30 (LP2): B AO CONJUNTO COMPLETO DOS DADOS EXPERIMENTAIS. 119
FIGURA IV.10: AJUSTE DO MODELO 32 (LH2) AO CONJUNTO COMPLETO DOS DADOS EXPERIMENTAIS. 120
FIGURA IV.11: AJUSTE DO MODELO 32* (LH2*) AO CONJUNTO COMPLETO DOS DADOS EXPERIMENTAIS. 122
FIGURA IV.12: AJUSTES DOS MODELOS LP1 GLOBAL (A) E LP2 GLOBAL (B) A PARTIR DE DADOS DE POLCK (2010) PARA HDS DE DBT. 125
FIGURA IV.13: AJUSTES DOS MODELOS LP1 GLOBAL (A) E LP2 GLOBAL (B) A PARTIR DE DADOS DE POLCK (2010) PARA HDS DE 4,6-DMDBT. 126
FIGURA IV.14: AJUSTES DOS MODELOS 33 (LP1): A E 34 (LP2): B AOS DADOS DE POLCK (2010). 129
FIGURA IV.15: ESQUEMA REACIONAL DE HDS DE 4,6-DMDBT SIMPLIFICADO PARA DADOS DE POLCK (2010). 131
FIGURA IV.16: AJUSTES DOS MODELOS 43 (LP1): A E 44 (LP2): B AOS DADOS DE POLCK (2010). 132
FIGURA IV.17: AJUSTES DOS MODELOS LP1 GLOBAL (A) E LP2 GLOBAL (B) A PARTIR DOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013) PARA HDS DE 4,6-DMDBT. 135
FIGURA IV.18: AJUSTES DOS MODELOS LP1 GLOBAL (A) E LP2 GLOBAL (B) A PARTIR DOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013) PARA HDN DE QUINOLINA. 135
FIGURA IV.19: AJUSTE DO MODELO 47 (LP1) AOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013). 137

FIGURA IV.20: AJUSTES DOS MODELOS 49 (LP1): A E 50 (LP2): B AOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013). 140
FIGURA IV.21: AJUSTES DOS MODELOS 53 (LP1): A E 54 (LP2): B AOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013). 141

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA II.1: INFLUÊNCIA DOS CONTAMINANTES DO PETRÓLEO (FARAH, 2000, APUD OLIVEIRA ET AL., 2011). 24
TABELA II.2: PRINCIPAIS COMPOSTOS SULFURADOS PRESENTES EM FRAÇÕES DE PETRÓLEO..... 28
TABELA II.3: REATIVIDADE DE COMPOSTOS SULFURADOS HETEROCÍCLICOS (NAG ET AL., 1979). 29
TABELA II.4: PARÂMETROS CINÉTICOS DE VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996) A 573 K. 48
TABELA II.5: PARÂMETROS CINÉTICOS ESTIMADOS POR BARBOSA (2006)..... 48
TABELA II.6: FATORES DE FREQUÊNCIA (K_0) E ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTES (E_{AP}) OBTIDOS POR POLCK (2010) NA HDS DE DBT. 50
TABELA II.7: FATORES DE FREQUÊNCIA (K_0) E ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTES (E_{AP}) OBTIDOS POR POLCK (2010) NA HDS DE 4,6-DMDBT. 54
TABELA II.8: PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS POR MARTÍNEZ (2013) PARA A HDS DE 4,6-DMDBT. 57
TABELA II.9: CONDIÇÕES OPERACIONAIS E MODELAGEM CINÉTICA DE HDS..... 59
TABELA II.10: MODELAGEM CINÉTICA DE HDS VIA LEI DE POTÊNCIAS. 61
TABELA II.11: MODELAGEM CINÉTICA DE HDS VIA LANGMUIR-HINSHELWOOD COM ATÉ 2 TIPOS DE SÍTIOS ATIVOS PARA REAGENTES ORGÂNICOS. 63
TABELA II.12: PARÂMETROS ESTIMADOS POR MARTÍNEZ (2013) PARA A HDN DE QUINOLINA (50 MG/KG DE N) EM PRESENÇA DE 4,6-DMDBT. 69
TABELA III.1: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS USADAS NOS REATORES DE MISTURA..... 73
TABELA III.2: CATALISADORES DO TIPO COMO EMPREGADOS NA HDS EM REATOR ROBINSON-MAHONEY. 76
TABELA IV.1: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA O MODELO LP GLOBAL A PARTIR DE DADOS DE REATOR DE MISTURA..... 100
TABELA IV.2: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE DBT PARA OS DADOS DE BARBOSA (2006). ... 103
TABELA IV.3: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE DBT COM 3 REAÇÕES PARA OS DADOS DE BARBOSA (2006). 105
TABELA IV.4: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELOS LP PARA DADOS DE BARBOSA (2006). ... 106
TABELA IV.5: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA O MODELO 8 (LH2) PARA DADOS DE BARBOSA (2006). 108
TABELA IV.6: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE DBT A PARTIR DE DADOS DE VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996)..... 110
TABELA IV.7: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE DBT A PARTIR DE DADOS DE VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996)..... 111
TABELA IV.8: PARÂMETROS ESTIMADOS DE MODELOS LP PARA DADOS DE VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996). 113
TABELA IV.9: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE DBT A PARTIR DE DADOS DE CASTAÑEDA-LOPEZ (2006). 114
TABELA IV.10: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE DBT A PARTIR DE DADOS DE CASTAÑEDA-LOPEZ (2006). 115

TABELA IV.11: PARÂMETROS ESTIMADOS DOS MODELOS 21 E 22 PARA DADOS DE CASTAÑEDA-LOPEZ (2006)..... 115
TABELA IV.12: MODELOS AVALIADOS NA HDS DE DBT COM QUATRO REAÇÕES A PARTIR DO CONJUNTO COMPLETO DOS DADOS EXPERIMENTAIS. 117
TABELA IV.13: MODELOS AVALIADOS NA HDS DE DBT COM TRÊS REAÇÕES A PARTIR DO CONJUNTO COMPLETO DOS DADOS EXPERIMENTAIS. 118
TABELA IV.14: PARÂMETROS DOS MODELOS 29 (LP1) E 30 (LP2) ESTIMADOS COM O CONJUNTO COMPLETO DOS DADOS. 119
TABELA IV.15: PARÂMETROS DO MODELO 32 (LH2) ESTIMADOS COM O CONJUNTO COMPLETO DOS DADOS. 121
TABELA IV.16: PARÂMETROS ESTIMADOS DO MODELO 32* (LH2*) COM O CONJUNTO COMPLETO DOS DADOS. 123
TABELA IV.17: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA O MODELO LP GLOBAL A PARTIR DE DADOS DE REATOR TUBULAR. 125
TABELA IV.18: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE DBT PARA DADOS DE POLCK (2010)..... 127
TABELA IV.19: PARÂMETROS DOS MODELOS LP 33 E 34 PARA HDS DE DBT A PARTIR DE DADOS DE POLCK (2010). 128
TABELA IV.20: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE 4,6-DMDBT A PARTIR DE DADOS DE POLCK (2010). 130
TABELA IV.21: MODELOS AVALIADOS PARA HDS DE 4,6-DMDBT A PARTIR DE DADOS DE POLCK (2010). 131
TABELA IV.22: PARÂMETROS DOS MODELOS 43 (LP1) E 44 (LP2) PARA HDS DE 4,6-DMDBT A PARTIR DE DADOS DE POLCK (2010). 132
TABELA IV.23: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELOS LP GLOBAL A PARTIR DE DADOS DE REATOR BATELADA..... 134
TABELA IV.24: MODELOS AVALIADOS PARA A HDS DE 4,6-DMDBT A PARTIR DOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013). 136
TABELA IV.25: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELO 47 (LP1) PARA HDS DE 4,6-DMDBT A PARTIR DE DADOS DE MARTÍNEZ (2013). 137
TABELA IV.26: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELOS LH (49 E 50) PARA HDS DE 4,6-DMDBT A PARTIR DOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013). 138
TABELA IV.27: MODELOS AVALIADOS PARA A HDN DE QUINOLINA A PARTIR DOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013). 141
TABELA IV.28: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELOS LP 53 E 54 PARA HDN DE QUINOLINA A PARTIR DOS DADOS DE MARTÍNEZ (2013). 142

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1,4-THQ	1,4-tetrahidroquinolina
2,8-DMDBT	2,8-dimetildibenzotiofeno
3,3'-DMBF	3,3'-dimetilbifenil
3,3'-DMDCH	3,3'-dimetildicicloexano
3,7-DMDBT	3,7-dimetildibenzotiofeno
4-MDBT	4-metilbenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
4,6-DM-ph-DBT	4,6-decahidrodimetildibenzotiofeno
4,6-DM-th-DBT	4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno
5,8-THQ	5,8-tetrahidroquinolina
a_i	parâmetro ajustável da reparametrização empregada
ASA	sílica-alumina amorfa
b_i	parâmetro ajustável da reparametrização empregada
BE	comprimento da barra do erro experimental
BF	bifenil
C_i^0	concentração inicial da espécie i (mol/L)
C^e	concentrações experimentais
C^m	concentrações previstas pelo modelo
C_i	concentração final da espécie i (mol/L)
CHB	cicloexilbenzeno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBT	dibenzotiofeno
DCH	dicicloexano
DDS	rota de dessulfurização direta
DEA	dietanolamina
DHDBT	dihidrodibenzotiofeno
DHQ	decahidroquinolina
E_i	energia de ativação da reação i
E_{ap}	energia de ativação aparente
$F_{0,j}$	vazão molar inicial da espécie j (mol/h)
F_j	vazão molar final da espécie j (mol/h)
FCC	craqueamento catalítico fluidizado
F_{Obj}	função objetivo
HC	hidrocarbonetos

HDM	hidrodesmetalização
HDN	hidrodesnitrogenação
HDS	hidrodessulfurização
HDT	hidrotratamento
HHDBT	hexahidrodibenzotiofeno
HID	rota de hidrogenação prévia
IMP	Instituto Mexicano de Petróleo
k_i	constante cinética da reação i
k_G	velocidade global da reação
$k_{0,i}$	velocidade específica da reação i na temperatura de referência
$K_{j,s}$	constante de equilíbrio de adsorção da espécie j no sítio s
LCO	óleo leve de reciclo (*light cycle oil)*
LH	modelagem de Langmuir-Hinshelwood
LHSV	velocidade espacial horária líquida
LP	modelagem de lei de potências
M_j	massa molar da espécie j (g/mol)
MCHT	metilcicloexiltolueno
NC	número de espécies avaliadas
NE	número de experimentos
NO_x	óxidos de nitrogênio
OPA	2-ortopropilanilina
P	pressão
PB	propilbenzeno
PCH	propilcicloexano
PCHE	propilcicloexeno
PCHA	propilcicloexilamina
PHCH	pentahidrocicloexil
PHCHD	pentahidrodibenzotiofeno
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
Q	quinolina
Q_j	calor de adsorção da espécie j
r	taxa de reação (mol/L h)
SO_x	óxidos de enxofre
T	Temperatura
T_{ref}	Temperatura de referência
THDBT	tetrahidrodibenzotiofeno

W	massa de catalisador (g)
WHSV	velocidade espacial mássica (*weight hourly space velocity*)
x	conjunto das variáveis independentes
x_i	fração mássica da espécie i

Letras gregas:

α	conjunto dos parâmetros ajustáveis do modelo
θ	sítio ativo onde ocorrem as reações de hidrogenação
μ	prefixo micro (10^{-6})
ρ_i	densidade da espécie i
σ	sítio ativo onde ocorrem as reações de dessulfurização direta
σ^2	variância
τ	tempo espacial

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O diesel é um dos combustíveis mais utilizados tanto em veículos de transporte quanto em equipamentos de construção, agricultura, mineração, navios, locomotivas etc. Motores a diesel são, em geral, de 25% a 40% mais eficientes do que os motores a gasolina. Sua alta eficiência aliada à facilidade de obtenção faz com que este combustível tenha grande atratividade e seja uma das principais fontes de energia em diversos países (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Em 2015, apesar do aumento da participação de energia renovável na matriz energética brasileira, o petróleo e derivados ainda eram a principal fonte interna de energia, correspondendo a 37,3% do total de não renováveis, conforme apresentado na Figura I.1.

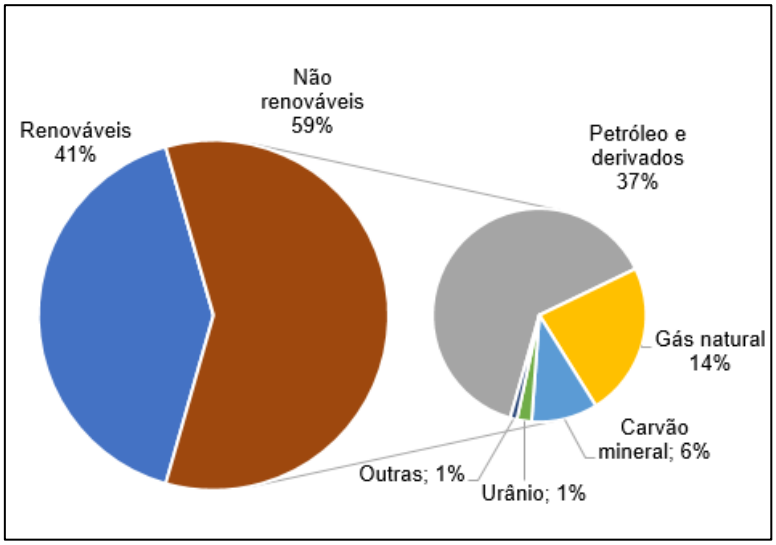


Figura I.1: Repartição da oferta interna de energia no Brasil em 2016 (adaptado de BEN, 2016 a).

Com relação ao consumo de energia nos transportes, observa-se pela Figura I.2 a importância do diesel frente aos demais combustíveis, chegando a representar 44,4% de todo o consumo do país (BEN, 2016 b).

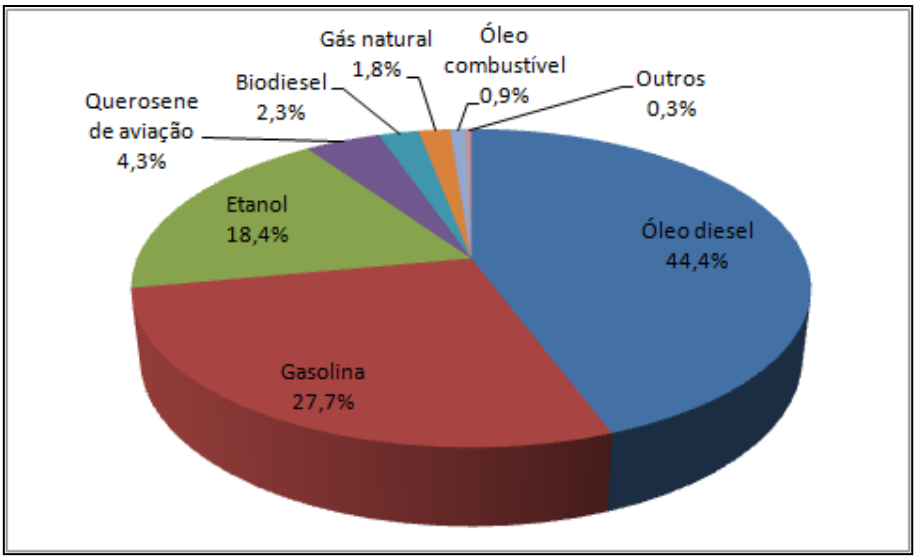


Figura I.2: Consumo de energia nos transportes no Brasil em 2015 (Adaptado de BEN, 2016 b).

Em outros países também é evidenciado o predomínio do diesel como principal combustível nos transportes. Na Europa, pode-se observar pela Figura I.3 o aumento expressivo da demanda de diesel ao longo do tempo em relação à gasolina.

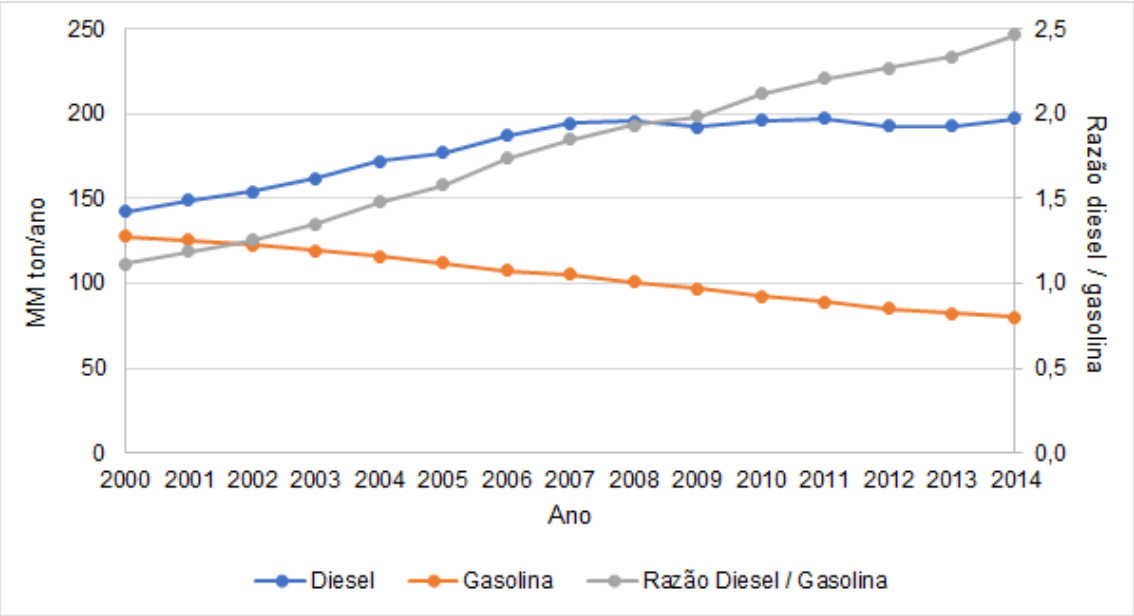


Figura I.3: Demanda de combustível para transporte na Europa (adaptado de Fuels Europe, 2015).

Dados de consumo de combustíveis para transporte também revelam nos EUA o predomínio do diesel frente à gasolina e demais fontes de energia, conforme a Figura I.4.

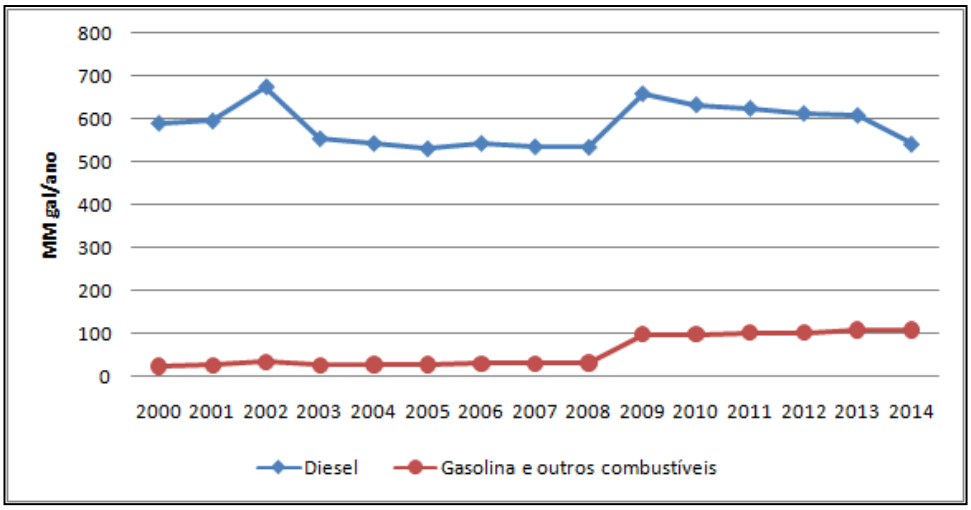


Figura I.4: Consumo de energia nos transportes dos EUA (adaptado de *Bureau of Transportation Statistics*, 2016).

Além dos hidrocarbonetos, diversos compostos nitrogenados, oxigenados e sulfurados estão presentes no petróleo e, consequentemente, no diesel. Durante sua queima, a presença de substâncias sulfuradas gera emissões de óxidos de enxofre (SO_x) para a atmosfera, que são prejudiciais ao homem e ao meio ambiente. O impacto gerado pelas emissões desses contaminantes está diretamente associado ao efeito estufa, à incidência de chuva ácida e danos à saúde humana, podendo causar doenças do trato respiratório, como bronquite e asma. Os compostos sulfurados também representam riscos às instalações, devido à corrosividade de algumas substâncias, e aos processos industriais, através da desativação de determinados catalisadores, por exemplo (GAUDIN *et al.*, 2015; BRAGGIO, 2015).

Em virtude desses efeitos as legislações relacionadas à qualidade do ar apresentam-se em constante revisão e estão cada vez mais rígidas, exigindo níveis de enxofre cada vez menores (STANISLAUS *et al.*, 2010; BRAGGIO, 2015; LAURITSEN e BESENBACHER, 2015). No Brasil, por exemplo, em 1986 houve a primeira fase do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), que foi desenvolvido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e tinha como um dos seus objetivos a redução de emissão dos poluentes dos veículos motores. Em novembro de 2008, através da resolução nº 403, o CONAMA aprovou a fase P7 do PROCONVE, determinando um teor de 10 mg/kg de enxofre (diesel S-10) para veículos pesados no Brasil a partir de 2012. Com a evolução do PROCONVE, em 20 anos o teor de enxofre

presente no diesel brasileiro passou de 13.000 mg/kg para 10 mg/kg (CONAMA, 2008; ANFAVEA, 2009).

O processo mais utilizado para a remoção de enxofre presente na gasolina e diesel é a hidrodessulfurização (HDS), que consiste na reação com hidrogênio e catalisadores específicos. Quando são exigidos teores muito baixos de enxofre, chegando a 10 mg/kg, por exemplo, o processo denomina-se HDS profunda e, assim, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de remover até os compostos de menor reatividade, ou seja, mais refratários (STANISLAUS *et al.*, 2010; LAURITSEN e BESENBACHER, 2015).

Como uma consequência dessas mudanças na qualidade dos combustíveis, o estudo das reações de HDS profunda de diesel tem sido o foco de diversos trabalhos científicos durante os últimos anos (GATES e TOPSOE, 1997; SONG, 2003; EGOROVA, 2003; EGOROVA e PRINS, 2006; HO e MCCONNACHIE, 2011; GAO *et al.*, 2011; CERVANTES-GAXIOLA *et al.*, 2013; LI-HUA *et al.*, 2015; AL-RASHIDY *et al.*, 2015; HUIRACHE-ACUÑA *et al.*, 2016). Inseridos nesse contexto, muitos pesquisadores têm investigado não somente as reações de HDS, como também a relação entre a HDS e outras reações que ocorrem simultaneamente, tal qual a hidrodesnitrogenação (HDN), que converte compostos nitrogenados em hidrocarbonetos e amônia. É sabido, por exemplo, que esses compostos atuam como inibidores para as reações de HDS, uma vez que se adsorvem nos mesmos sítios do catalisador (LAVOPA e SATTERFIELD, 1988; SÁNCHEZ, 2001; EGOROVA e PRINS, 2006; GARCÍA-MARTINEZ *et al*., 2012; MELLO, 2014). No Brasil, em particular, uma das principais dificuldades na especificação do diesel em 10 mg/kg de enxofre é justamente o alto teor de compostos nitrogenados presentes no petróleo brasileiro e a competição causada por essas substâncias nos sítios ativos do catalisador de HDS.

Além de aspectos ambientais, espera-se também que, devido ao esgotamento de fontes de petróleo mais leves, os recursos futuros representem um desafio no que se refere ao processamento de óleos mais pesados e com teores iniciais de impurezas mais elevados do que os processados atualmente. Portanto, processos mais eficientes devem ser desenvolvidos com foco na remoção dessas substâncias (LAURITSEN e BESENBACHER, 2015).

Nesse cenário, existe então um fenômeno natural evidenciado pelo homem, que gera um problema prático. A busca de um melhor entendimento desse fenômeno se dá através do estudo da cinética e mecanismos reacionais da HDS profunda, bem como sua inibição por compostos nitrogenados. A tentativa de correlacionar as diferentes variáveis relevantes é feita com o auxílio da modelagem cinética das reações envolvidas.

Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de reações de HDS e HDN, avaliando diferentes modelos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood. Da literatura, foram obtidos dados experimentais de reações realizadas em três tipos de reator (batelada, de mistura e tubular) sob condições distintas, que foram utilizados para a modelagem. Para a HDS do dibenzotiofeno foram agrupados dados experimentais de diferentes referências em um único conjunto e os pâmetros obtidos da estimação foram analisados. Os modelos cinéticos foram avaliados com base na capacidade de ajuste aos dados experimentais e na obtenção de parâmetros com significado físico e estatístico, considerando estimativas dos erros experimentais.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Hidrotratamento

O hidrotratamento (HDT) catalítico é um processo que tem como objetivo remover ou reduzir a concentração de contaminantes presentes nas frações líquidas de petróleo através de reação com hidrogênio sob alta pressão e temperatura, em presença de catalisador. Este processo teve origem na década de 1920, quando pesquisadores alemães desenvolveram catalisadores metálicos sulfetados para a liquefação de carvão (PRINS, 2001).

Atualmente, o processo é amplamente empregado no tratamento do petróleo, cujos contaminantes estão presentes em toda a sua faixa de ebulição, com concentrações mais elevadas nas frações mais pesadas (OLIVEIRA *et al*., 2011). São componentes sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos, que impactam a qualidade dos produtos finais, afetam diretamente os equipamentos envolvidos no processamento e podem causar danos ao meio ambiente e à saúde humana (JARULLAH *et al.*, 2011; CASTILLO-VILLALÓN *et al*., 2015). A Tabela II.1 apresenta, de forma qualitativa, a influência (baixa, média e alta) dos contaminantes nos efeitos listados.

Tabela II.1: Influência dos contaminantes do petróleo (FARAH, 2000, *apud* OLIVEIRA *et al., 2011*).

Efeito	**Contaminantes**			
	Sulfurados	**Nitrogenados**	**Oxigenados**	**Metálicos**
Toxidez	Alta			
Poluição atmosférica	Alta			
Corrosão	Alta		Média	Baixa
Acidez	Alta		Alta	
Odor	Alta		Baixa	
Instabilidade		Alta	Alta	
Danos a fornos	Baixa			Alta
Envenenamento de catalisadores	Alta	Alta	Alta	Alta

O processo de HDT pode ser empregado em diversos tipos de cargas, correntes oriundas diretamente da destilação ou de outros processos, como o craqueamento catalítico fluidizado (FCC). Essas cargas podem variar desde correntes leves (como a nafta), derivados médios (querosene e diesel) até frações pesadas (como o gasóleo de vácuo, lubrificantes e parafinas). Para gasóleos de vácuo, por exemplo, o processo é empregado com o objetivo de eliminar compostos sulfurados através da hidrodessulfurização (HDS), nitrogenados pela hidrodesnitrogenação (HDN) e metais pela hidrodesmetalização (HDM) a fim de proteger o catalisador do reator de hidrocraqueamento subsequente. No processamento de resíduos, o HDT diminui os teores de enxofre. Assim, a maior utilização do processo de hidrotratamento é na adequação de combustíveis como querosene, gasolina e diesel, onde torna-se necessário o tratamento para adequar o produto às especificações de mercado e proporcionar maior estabilidade através da remoção de enxofre, nitrogênio, compostos aromáticos dentre outros (POLCK, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2011; MELLO, 2014; BECKER *et al.*, 2015; CHEN *et al.,* 2016).

A Figura II.1 apresenta um fluxograma simplificado do processo.

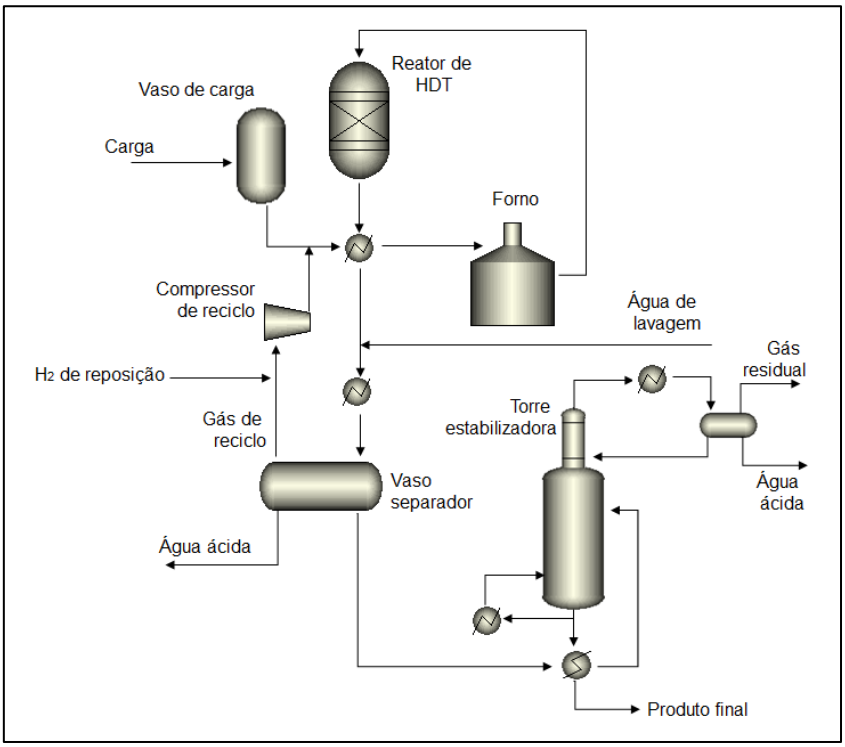


Figura II.1: Fluxograma simplificado do processo de HDT. Adaptado de OLIVEIRA *et al.* (2011).

A configuração das unidades industriais de HDS pode variar bastante, uma vez que existem diferenças na qualidade da carga a ser processada, severidade do processo etc. De uma forma geral, o processo pode ser descrito pelas seguintes etapas:

- Seção de carga: É a região que recebe a carga para a unidade. Possui geralmente um vaso que recebe a carga e de onde ela é bombeada para as demais seções.
- Seção de pré-aquecimento: Nessa seção a carga é misturada ao gás rico em hidrogênio e aquecida até a temperatura da reação. Parte da energia utilizada neste aquecimento é oriunda da própria saída da reação, uma vez que sempre há liberação de calor. O hidrogênio pode ser misturado também após o aquecimento da carga, reduzindo a dimensão dos equipamentos de troca térmica. A energia eventualmente necessária para aquecer toda a mistura até a temperatura da reação é, em geral, fornecida por um forno.
- Seção de reação: Para a seção mais importante da unidade existem também diversas configurações possíveis. Normalmente, a reação ocorre em sistemas trifásicos (reatores de leito gotejante - *trickle bed*) e podem ser utilizados leitos únicos ou múltiplos dentro do reator.
- Seção de separação: Esta seção tem como objetivo a separação do produto formado no reator do excesso de gás injetado e de uma fase aquosa. Pode ser constituída de apenas um vaso separador trifásico, que receberá a carga resfriada e condensada. Com a redução da temperatura, é possível a formação de sais de amônio de baixa solubilidade em fase orgânica, que podem causar incrustações nos equipamentos térmicos. Em geral, há uma corrente de água de lavagem que é injetada no vaso para evitar esse problema e que posteriormente é separada e enviada para tratamento.
- Seção de estabilização: Consiste essencialmente de uma torre para a remoção de hidrocarbonetos leves (C1-C4) e gases H_2 e H_2S dissolvidos no produto final. Essa torre pode utilizar um forno ou permutador de calor como refervedor, dependendo do produto processado. Em HDT de diesel, por exemplo, é comum a injeção direta de vapor d'água.
- Sistema de gás: É o sistema responsável pelo *loop* de gás, consistindo pelo menos de um compressor de gás de reciclo e um de gás de reposição (*make*

up). Em determinadas unidades há também uma torre absorvedora que utiliza uma solução aquosa de dietanolamina (DEA) para remoção do H_2S no gás de reciclo, de forma a evitar a inibição das reações de HDT causada por este composto e aumentar a pressão parcial de H_2 nos reatores.

II.1.1 Hidrodessulfurização

O processo de HDS é utilizado no refino de petróleo há mais de 70 anos com o objetivo de reduzir emissões de óxidos de enxofre (SO_x) (SHAFI e HUTCHINGS, 2000; STANISLAUS *et al.,* 2010; LI-HUA *et al.,* 2015). Consiste basicamente na reação entre os compostos sulfurados e hidrogênio na presença de catalisador, empregando condições severas de pressão e temperatura, com formação de H_2S conforme exemplificado na Figura II.2.

Além do tiofeno, diferentes compostos sulfurados podem estar presentes nos derivados de petróleo. Os contaminantes em maior quantidade são os benzotiofenos com radicais alquila entre um e sete carbonos e dibenzotiofenos com substituintes alquila contendo de um a cinco carbonos. Em menor quantidade também podem estar presentes tiofenos, mercaptanas, sulfetos e dissulfetos (STANISLAUS *et al.*, 2010).

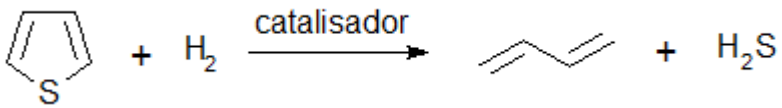
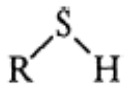
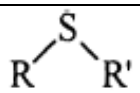
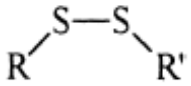
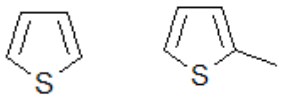
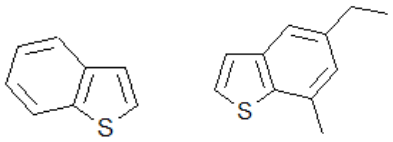
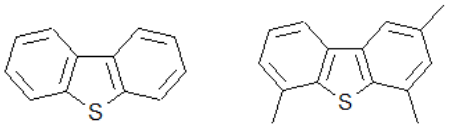


Figura II.2: Hidrodessulfurização de tiofeno.

A Tabela II.2 mostra os diferentes compostos sulfurados encontrados em frações de petróleo.

Tabela II.2: Principais compostos sulfurados presentes em frações de petróleo.

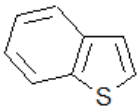
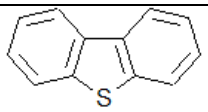
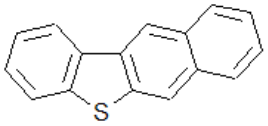
Mercaptanas	
Sulfetos	
Dissulfetos	
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	

Em estudo sobre a reatividade desses diferentes compostos, NAG *et al.* (1979) conduziram experimentos em reator tubular utilizando catalisadores CoMo/γ-Al_2O_3 em condições de alta pressão (72 bar) e temperatura (300 °C), velocidade espacial horária líquida (LHSV) de 6 h^{-1} e concluíram que a reatividade é significativamente afetada pelo grau de substituição do anel tiofênico. Um resumo das reatividades obtidas por NAG *et al.* (1979) é apresentado na Tabela II.3. Conforme pode-se observar, o dibenzotiofeno (DBT) apresentou menor reatividade dentre os compostos estudados.

Em outro estudo sobre a influência de substituintes no DBT, HOUALLA *et al.* (1980) concluíram que a presença de 2 radicais metila nas posições 4 e 6 da molécula reduziu a sua reatividade significativamente, de forma que o 4,6-dimetildibenzotiofeno se tornou uma ordem de grandeza menos reativo do que o dibenzotiofeno. Os autores empregaram modelagem de pseudoprimeira ordem e obtiveram velocidades específicas de 258 $cm^3/(g\ h)$ para a HDS do DBT e 17,7

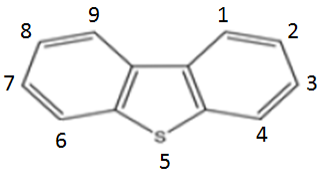
$cm^3/(g\ h)$ para o 4,6-DMDBT em reações utilizando o CoMo/γ-Al_2O_3 a 300 °C e 102 bar.

Tabela II.3: Reatividade de compostos sulfurados heterocíclicos (NAG *et al.,* 1979).

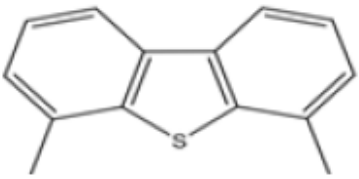
Componente	Estrutura típica	Constante de taxa de pseudo 1ª ordem ($\frac{1}{g\ de\ catalisador\ \ s}$)
Tiofeno		$1{,}38 \times 10^{-3}$
Benzotiofeno		$8{,}11 \times 10^{-4}$
Dibenzotiofeno		$6{,}11 \times 10^{-5}$
Benzonaftotiofeno		$1{,}61 \times 10^{-4}$

Condições reacionais: Catalisadores CoMo/γ-Al_2O_3; P=72 bar; T=300 °C; LHSV=$6h^{-1}$.

A Figura II.3 exibe a estrutura do composto 4,6-DMDBT.



(a)



(b)

Figura II.3: Estrutura molecular do (a) dibenzotiofeno e (b) 4,6-dimetildibenzotiofeno.

De fato, diversos trabalhos mostram que após o processo de HDS convencional os compostos sulfurados que permanecem no óleo diesel são os mais refratários, prioritariamente dibenzotiofenos e especialmente aqueles com substituintes alquila nas posições 4 e 6 (LANDAU, 1997; TOPSOE *et al*., 2005; BEJ *et al.,* 2004; GAO *et al.,* 2011; ALI *et al.*, 2012; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; XIANGCHEN *et al.,* 2013). O motivo é que radicais alquila nessas posições funcionam como impedimentos estéricos para a adsorção do componente no

catalisador e, consequentemente, dificultam a reação de HDS. Dessa forma, justifica-se a utilização de DBT e seus derivados, principalmente o 4,6-DMDBT, como moléculas modelo em estudos de HDS profunda, pois são o principal obstáculo a ser vencido para que sejam obtidos teores de enxofre cada vez mais baixos no óleo diesel (VARGA *et al*., 2007; TOPSOE *et al*., 2005; KABE *et al*., 1993).

É interessante notar que nem sempre a presença de grupamentos alquila provoca uma redução da reatividade. Em alguns compostos, como o 2,8-dimetildibenzotiofeno (2,8-DMDBT) e o 3,7-dimetildibenzotiofeno (3,7-DMDBT), a presença de grupamentos alquila na molécula não provoca reduções significativas de reatividade. Há, inclusive, relatos na literatura de que o 2,8-DMDBT é mais reativo do que o próprio DBT (SHAFI e HUTCHINGS, 2000; BEJ *et al*., 2004).

Diversos autores indicam que as reações de HDS ocorrem por duas rotas distintas, uma de saturação dos anéis aromáticos e outra de remoção do átomo de enxofre. A reação de saturação de ligações duplas chama-se hidrogenação, enquanto a reação de quebra da ligação entre o carbono e o enxofre (C-S) denomina-se hidrogenólise (KNUDSEN *et al.,*1999; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; FARAG, 2010; AL-RASHIDY *et al.*, 2015).

A forma como a molécula sulfurada se adsorve nos sítios catalíticos define a rota preferencial da reação. Quando a adsorção ocorre prioritariamente pelo átomo de enxofre, verifica-se a quebra da ligação C-S (hidrogenólise) através da rota conhecida como dessulfurização direta (DDS). Quando a interação se dá pela ligação π envolvendo os anéis aromáticos há a rota de hidrogenação prévia, também denominada de rota HID.

De acordo com KNUDSEN *et al.* (1999), compostos como o dibenzotiofeno reagem preferencialmente via rota DDS, pois o átomo de enxofre consegue se ligar diretamente aos sítios catalíticos através de uma ligação σ (GAO *et al.*, 2011; EGOROVA e PRINS, 2004). Porém, à medida que o átomo de enxofre se torna fisicamente inacessível pela presença de radicais, como na molécula do

4,6-DMDBT, essa rota é inibida, enquanto a rota de HID seguida de hidrogenólise não é tão afetada.

Portanto, para os dibenzotiofenos substituídos, principalmente nas posições 4 e 6, a HDS ocorre preferencialmente através da rota HID devido ao impedimento estérico causado pelos grupamentos alquila próximos ao átomo de enxofre, que limitam sua ligação com o sítio catalítico. Com isso, é necessário que a conformação espacial da molécula seja alterada para permitir o acesso ao átomo de enxofre, o que ocorre através da hidrogenação prévia do anel aromático. Assim, uma vez hidrogenado um dos anéis aromáticos, a molécula deixa de ser planar, o impedimento estérico do átomo de enxofre diminui e a molécula pode se coordenar ao sítio de hidrogenólise. Deste modo, os substituintes no anel aromático influenciam a HDS alterando a reatividade da molécula e a distribuição de produtos (GAO *et al.*, 2011; KALLINIKOS *et al.*, 2010; KAGAMI *et al.*, 2005; EGOROVA e PRINS, 2004; KNUDSEN *et al.*, 1999; KABE *et al.*, 1993; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; LANDAU, 1997).

Muitos esquemas reacionais têm sido propostos para a HDS do DBT. GATES *et al*. (1977) *apud* SHAFI e HUTCHINGS (2000) identificaram o bifenil (BF) como principal produto, seguido de cicloexilbenzeno (CHB) e, assim, propuseram o esquema reacional em série descrito na Figura II.4.

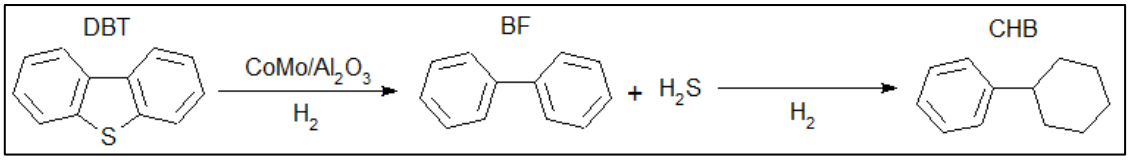


Figura II.4: Esquema reacional de HDS de DBT (Adapado de SHAFI e HUTCHINGS, 2000).

Estudos posteriores mostraram que nem todo o CHB formado poderia ser oriundo da hidrogenação do BF (ROLLMAN, 1977; HOUALLA *et al*., 1978; GENESTE *et al*., 1980; SINGHAL *et al.*, 1981), propondo um esquema reacional de rotas paralelas, onde o CHB é produzido majoritariamente pela dessulfurização de um intermediário reativo, representado pela letra A* na Figura II.5.

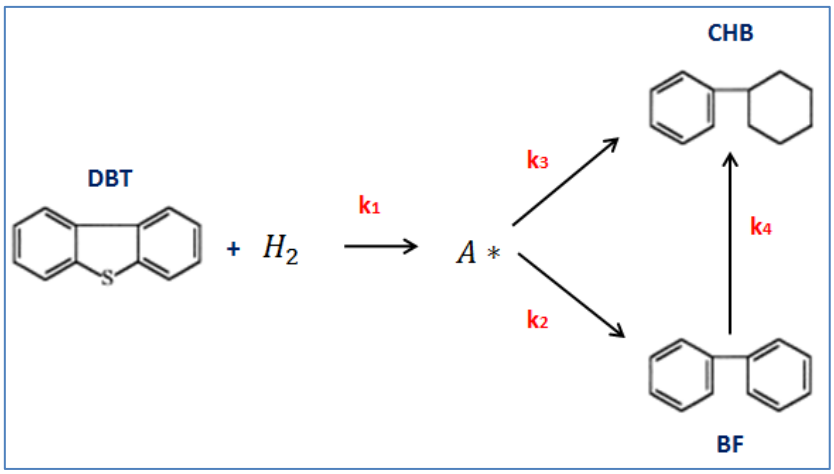


Figura II.5: Esquema reacional da HDS de DBT envolvendo reações em série e paralelas (adaptado de SINGHAL *et al.*, 1981).

Atualmente, as diversas etapas para a HDS do DBT através das rotas de hidrogenólise e hidrogenação são descritas pelo esquema amplamente aceito da Figura II.6 (STANISLAUS *et al*., 2010; TOPSOE *et al*., 2005; MEILLE *et al*., 1997; GIRGIS e GATES, 1991; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al*., 2009).

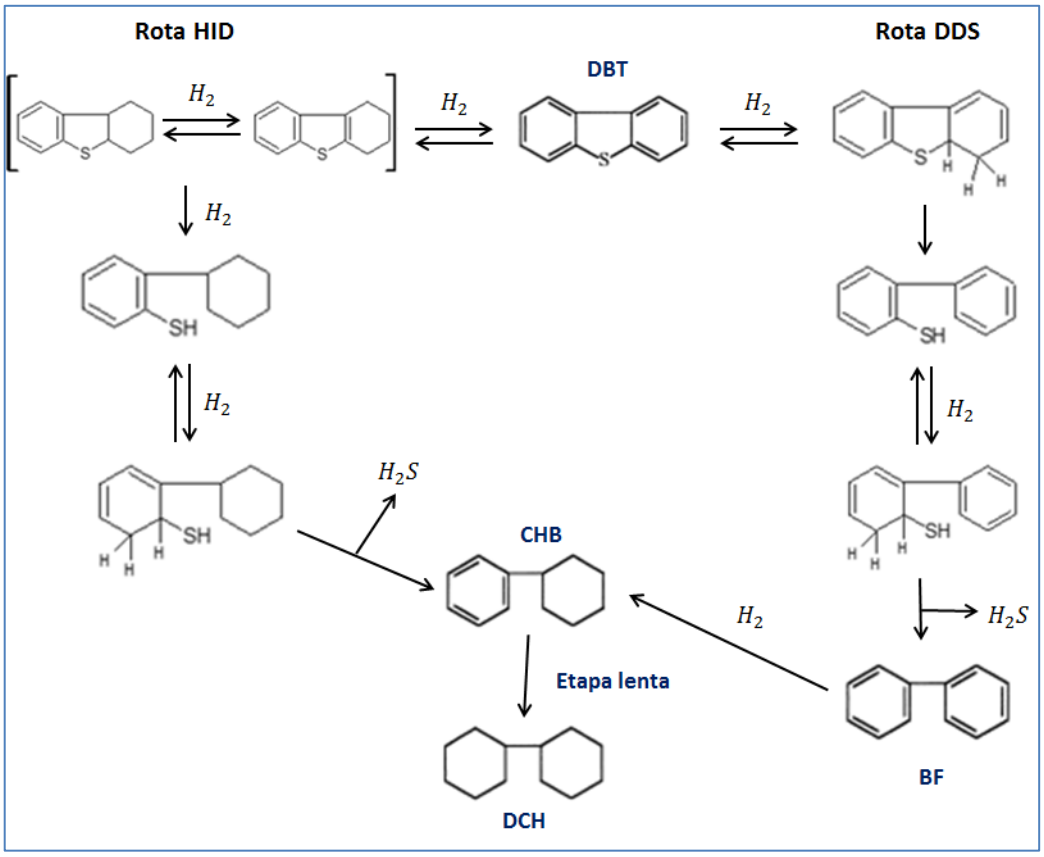


Figura II.6: Esquema reacional de HDS do DBT (adaptado de GATES e TOPSOE, 1997 e STANISLAUS *et al*., 2010).

Para a HDS de DBT, a rota da hidrogenação (HID) forma uma mistura em equilíbrio de intermediários 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno e 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno, de baixa estabilidade, que são hidrogenados até a formação do cicloexilbenzeno e H_2S. A reação de formação do dicicloexano (DCH) é relatada por alguns autores, sendo considerada a etapa mais lenta do processo (BARBOSA, 2006; WANG e PRINS, 2009; EGOROVA e PRINS, 2004; GIRGIS e GATES, 1991). Na rota DDS ocorre o rompimento da ligação entre o carbono e o enxofre formando o BF, que pode ser hidrogenado ao CHB (STANISLAUS *et al.*, 2010; LAREDO *et al.*, 2004; GATES e TOPSOE, 1997; MEILLE *et al*., 1997; GIRGIS e GATES, 1991).

Apesar de o esquema reacional de HDS de DBT apresentado na Figura II.6 ser amplamente aceito, alguns pesquisadores adotam em seus estudos certas simplificações, de modo a facilitar a modelagem cinética do processo. AL-RASHIDY *et al.* (2015), por exemplo, estudaram a modelagem cinética de dibenzotiofeno e 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) em uma série de catalisadores do tipo CoMo/γ-Al_2O_3 modificados com P_2O_5 em concentrações de até 1% m/m na composição do catalisador. Foi observado que a velocidade específica da rota DDS era de 6 a 8 vezes superior à da rota HID e que a adição do P_2O_5 favoreceu de forma mais pronunciada a rota DDS. Os autores reportaram velocidades específicas entre 30 e 208 min^{-1} para a rota DDS e entre 4 e 31 min^{-1} para a rota HID da HDS do DBT. O esquema reacional simplificado adotado pelos autores para a HDS de DBT está ilustrado na Figura II.7, onde o intermediário tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) foi detectado em concentrações muito baixas.

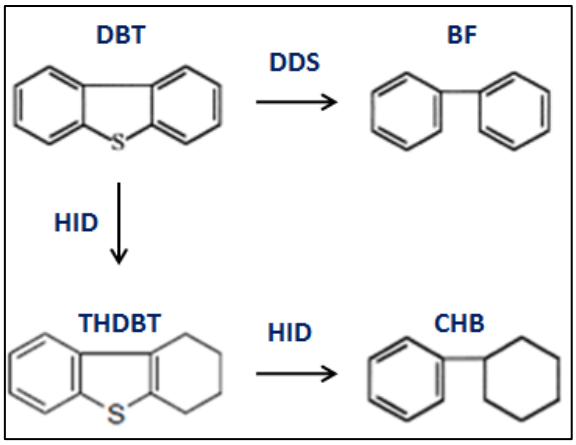


Figura II.7: Esquema reacional da HDS do DBT. Adaptado de AL-RASHIDY *et al.* (2015).

Para o 4,6-DMDBT, SAKANISHI *et al.* (2000) propuseram um esquema envolvendo as rotas de hidrogenação (consideradas reações de equilíbrio) e a hidrogenólise, tipicamente irreversível. Os autores concluíram que as reações de hidrogenólise são altamente favorecidas pela temperatura, o que não ocorre com o equilíbrio da etapa de hidrogenação.

De acordo com MARTÍNEZ (2013), na HDS de 4,6-DMDBT ocorre a formação de 3,3'-dimetilbifenil (3,3'-DMBF) pela rota DDS e a formação de 4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-DM-th-DBT) e 4,6-decahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-DM-ph-DBT) por hidrogenação, que são posteriormente dessulfurados a metilcicloexiltolueno (MCHT) e 3,3'-dimetildicicloexano (3,3'-DMDCH), conforme ilustrado na Figura II.8.

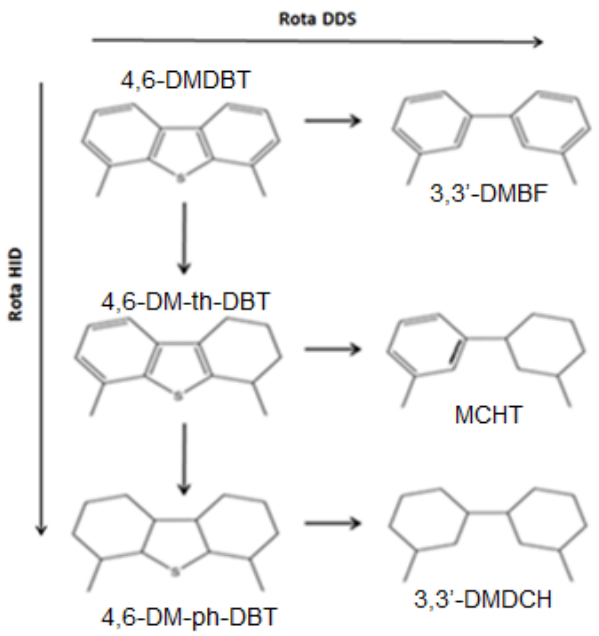


Figura II.8: Esquema reacional de HDS do 4,6-DMDBT (adaptado de MARTÍNEZ, 2013).

II.1.2 Hidrodesnitrogenação

O processo de hidrodesnitrogenação ocorre entre os compostos nitrogenados e hidrogênio, gerando hidrocarbonetos e amônia, conforme representado na Figura II.9.

$$[R - N] + 2H_2 \longrightarrow [R - H] + NH_3$$

Figura II.9: Modelo de reação de HDN.

As reações de HDN são importantes principalmente no tratamento das frações médias de petróleo, onde há a presença tipicamente de compostos heterocíclicos, que são mais difíceis de serem hidrogenados quando comparados aos não heterocíclicos, como as aminas alifáticas e nitrilas (GIRGIS e GATES, 1991). A importância do processo está relacionada à necessidade de garantir a especificação adequada dos combustíveis, maximizando a produção de óleo diesel através do tratamento de compostos nitrogenados presentes nas várias correntes na faixa do diesel (CASTELLANOS, 2002; KOZAI *et al.*, 2000;

GIRGIS e GATES, 1991). Além disso, a presença de compostos nitrogenados na carga representa uma restrição operacional, o que implica no uso de condições mais severas de pressão e maior volume de catalisador, uma vez que tais substâncias inibem as reações de HDS pois competem pelos mesmos sítios catalíticos. Além de maiores custos para as unidades industriais, a combustão de compostos nitrogenados forma óxidos de nitrogênio (NO_x). A emissão desses óxidos na atmosfera está relacionada à formação de ácido nítrico, um dos agentes responsáveis pela chuva ácida.

Os compostos nitrogenados heterocíclicos podem ser divididos entre neutros e básicos. Os neutros são compostos derivados do indol e carbazol enquanto os básicos são derivados da quinolina e acridina (ADAM *et al.*, 2007, ADAM *et al*., 2009), conforme pode ser observado na Figura II.10. Indol e carbazol são classificados como neutros pois o par de elétrons presentes no nitrogênio dos seus derivados participam da aromaticidade das duplas ligações da cadeia cíclica que estão inseridos (DORBON e BERNASCONI, 1989). Os básicos, por sua vez, se caracterizam pelo par de elétrons livres no átomo de nitrogênio da molécula, que não faz parte do sistema aromático (MAPIOUR, 2009).

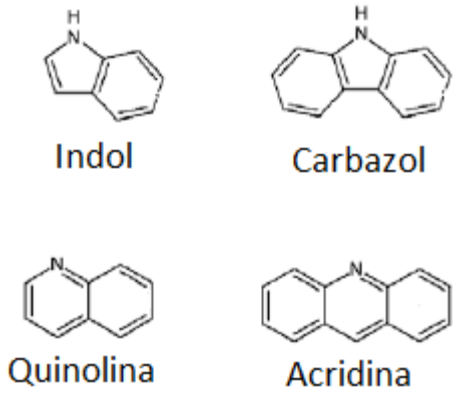


Figura II.10: Compostos nitrogenados neutros e básicos (adaptado de ADAM *et al.,* 2009).

Os compostos básicos apresentam uma interação mais forte com os sítios ativos do catalisador de HDT e por isso são muitas vezes utilizados como moléculas modelo para estudos de inibição de nitrogenados nas reações de HDS (ZEUTHEN *et al*., 2001). O carbazol é uma molécula muito utilizada para

avaliação das reações de HDN por ser mais refratária e presente em maior quantidade, mas a quinolina também é amplamente utilizada, pois seu complexo esquema reacional representa a maior parte dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel (JIAN e PRINS, 1998[a]).

KWAK *et al.* (2001) avaliaram os efeitos de carbazol e quinolina na HDS de DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT com catalisadores $CoMo/Al_2O_3$ e concluíram que a quinolina exibe um efeito de inibição maior do que o carbazol. Os pesquisadores relatam, ainda, que a rota HID foi mais inibida do que a DDS para o DBT, sendo observado o efeito oposto para o 4-MDBT e o 4,6-DMDBT. Os autores relatam que esse efeito se deve à migração dos grupos metila no anel aromático, reduzindo o impedimento estérico e promovendo a rota DDS. De fato, este efeito de migração e favorecimento da rota DDS foi constatado para catalisadores que possuem sítios ácidos, (KWAK *et al.* 1999*;* ISODA *et al.* 1996). Contudo, o catalisador empregado pelos pesquisadores não contém componentes ácidos fortes como fósforo ou zeólitas. TURAGA *et al.* (2003), por sua vez, investigaram a HDS profunda utilizando o 4,6-DMDBT em catalisadores CoMo suportados em γ-Al_2O_3 e MCM-41 e observaram que a inibição da quinolina é mais pronunciada para a rota HID.

O esquema reacional mais aceito na literatura para a HDN da quinolina contempla a hidrogenação completa do anel heterocíclico seguida da hidrogenólise, devido à maior estabilidade da ligação C-N no anel aromático em comparação à ligação C-N alifática (MOCHIDA e CHOI, 2004). Dada a complexidade da HDN da quinolina, diversos esquemas reacionais podem ser encontrados na literatura, com numerosas reações elementares e rotas paralelas (SATTERFIELD e GULTEKIN, 1981; YANG e SATTERFIELD, 1984; PRINS, 2001; GUTYÉRREZ *et al.* 2012; MARTÍNEZ, 2013; NGUYEN *et al.* 2017).

A Figura II.11 apresenta um desses esquemas, adotado por MARTÍNEZ (2013). O processo se inicia com a hidrogenação de um dos anéis aromáticos, formando 1,4-tetrahidroquinolina (1,4-THQ) e 5,8-tetrahidroquinolina (5,8-THQ). PRINS (2001) descreve a hidrogenação da quinolina para formação do 1,4-THQ como uma rota muito rápida. Segue-se então a hidrogenação com formação de decahidroquinolina (DHQ) e a abertura do primeiro anel aromático, formando 2-

ortopropilanilina (OPA). A quebra da ligação C-N leva à formação dos produtos não nitrogenados propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH).

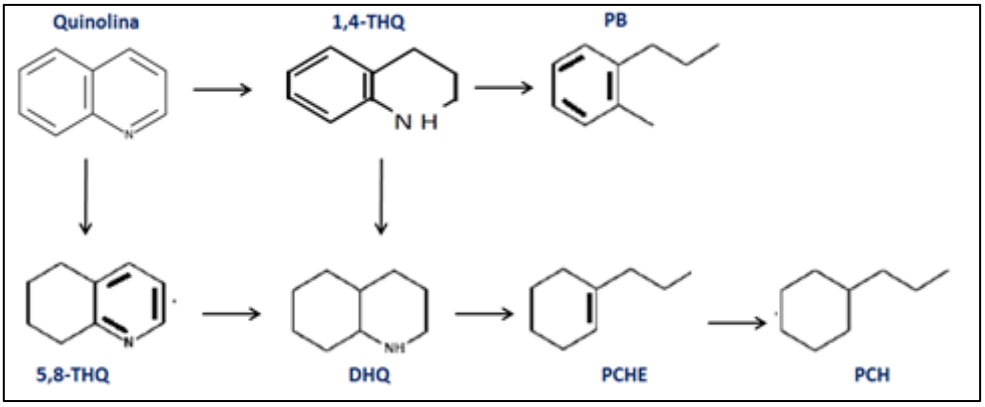


Figura II.11: Esquema reacional de HDN da quinolina. Adaptado de MARTÍNEZ (2013).

NGUYEN *et al.* (2015) consideraram reversíveis algumas das etapas reacionais de hidrogenação e adotaram um modelo de formação de PCH a partir da hidrogenação de PCHE e da hidrogenólise do PCHA (propilcicloexilamina), conforme a Figura II.12. Os pesquisadores concluíram que a constante de equilíbrio de adsorção dos compostos nitrogenados é diretamente relacionada com sua basicidade. As aminas saturadas como a DHQ e PCHA apresentaram maiores forças de adsorção, seguidas da amônia (NH_3) e aminas aromáticas.

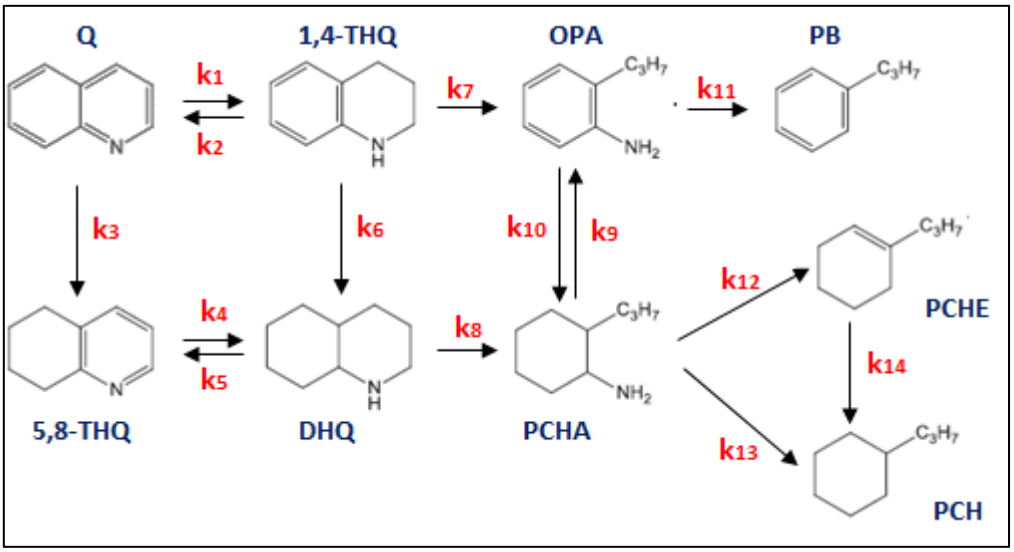


Figura II.12: Esquema reacional da HDN de quinolina. Adaptado de NGUYEN *et al.* (2017).

II.1.3 Catalisadores de HDS e HDN

Os catalisadores usados nos processos de hidrotratamento são, geralmente, constituídos por 2 elementos responsáveis pela formação dos sulfetos mistos. Em particular, nas reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação, observa-se uma predominância de catalisadores utilizando metais do grupo 6 da tabela periódica, como o Mo ou W, e metais dos grupos 9 e 10 como promotores, tipicamente Co ou Ni. Industrialmente, os catalisadores são preparados na forma óxida e convertidos *in situ* em seus respectivos sulfetos, assumindo a sua forma ativa. Esse processo é denominado de sulfetação e é conduzido a altas temperaturas para garantir a completa conversão do óxido, maximizando a formação da fase ativa.

A fase ativa encontra-se dispersa sob a forma de pequenas partículas no suporte, que além de fornecer uma superfície específica elevada também oferece resistência mecânica e estabilidade térmica, impedindo que ocorra a sinterização do catalisador (TOPSOE *et al.*, 1996). O suporte mais empregado em processos de HDT é a γ-Al_2O_3, devido à sua baixa acidez, baixo custo, boa interação com os óxidos de molibdênio e boa resistência térmica e mecânica.

Comparando os catalisadores do tipo 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 e a rota HID nas reações de HDS, aumentando a conversão de compostos sulfurados que reagem preferencialmente por essa via, como o 4,6-DMDBT (KNUDSEN *et al.*, 1999; CASTELLANOS, 2002; MOHANTY, 2011). 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).

A existência de diferentes tipos de sítios ativos responsáveis pelas rotas HID e DDS é bem consolidada na literatura (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.,* 2006; GAO *et al.,* 2011; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.,* 2012). Os sítios ativos na superfície do catalisador podem sofrer forte inibição provocada por várias espécies de hidrocarbonetos (sulfurados, nitrogenados, aromáticos e olefinas) presentes durante a HDS de cargas reais. Além disso, produtos finais e intermediários também interagem com o catalisador, competindo com os reagentes pelos sítios ativos, como o próprio H_2S (um dos produtos da HDS) e compostos nitrogenados, presentes nas frações de petróleo (ALVAREZ *et al*., 2007).

Em relação à inibição por H_2S, esse efeito é mais acentuado para catalisadores contendo promotores como os do tipo NiMo e CoMo, quando comparado com o catalisador à base de sulfeto de molibdênio não promovido. EGOROVA e PRINS (2004) indicam que a rota DDS é mais prejudicada pela presença de H_2S em relação à HID, pois esse composto se adsorve mais fortemente nos sítios que promovem a DDS. Constatações similares foram feitas por outros autores (SHAFI e HUTCHINGS, 2000; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; STANISLAUS *et al.,* 2010; KABE *et al.*, 2001).

A competição entre os compostos nitrogenados e os sulfurados pela adsorção nos sítios ativos durante as reações de HDS depende do tipo de composto nitrogenado presente no meio reacional (LAREDO *et al.,* 2001; LAREDO *et al.*, 2003, RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al*., 2009; GARCÍA-MARTINEZ *et al.,* 2012; ZEPEDA *et al.*, 2016). Segundo STANISLAUS *et al.* (2010), os compostos nitrogenados básicos como a quinolina apresentam os maiores efeitos de inibição nas reações de HDS. Diversos estudos apontam que ambas as rotas reacionais (HID e DDS) são inibidas por compostos nitrogenados básicos e neutros durante a HDS do DBT e 4,6-DMDBT (LAVOPA e SATTERFIELD, 1988; TURAGA *et al.*, 2003; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2004; JÍMENEZ *et al.,* 2007).

II.2 Modelagem cinética

O conhecimento da cinética de reação é fundamental para o projeto de reatores. Vale ressaltar que o modelo cinético depende do esquema reacional adotado, o que torna a tarefa de modelagem bastante difícil dada a grande complexidade de compostos presentes nas correntes de petróleo e todas as reações de intermediários envolvidas no processo. Dessa forma, diversos modelos têm sido propostos com base em moléculas modelo ou misturas complexas contendo componentes sulfurados, nitrogenados, oxigenados, entre outros (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; DA COSTA *et al*., 2002; HO, 2004; BARBOSA, 2006; CASTAÑEDA-LOPEZ, 2006; POLCK, 2010; MARTÍNEZ, 2013).

A determinação de expressões de taxa de reação para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno, por exemplo, tem sido alvo de estudos de diversos grupos de pesquisa (HOUALLA *et al.*, 1978; GIRGIS e GATES, 1991; EDVINSSON e IRANDOUST, 1993; SHAFI e HUTCHINGS, 2000). Estudos relacionados à HDS de alquil dibenzotiofenos, como o 4,6-DMDBT, também têm sido realizados adotando desde modelos mais simples como lei de potências até os mais complexos como os de Langmuir-Hinshelwood (BRODERICK e GATES, 1981; FROMENT *et al*.; 1994; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1998).

A modelagem cinética de reações de HDT pode ser dividida em três categorias. A primeira delas é o estudo cinético 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. A última categoria envolve mecanismos de reação, utilizando moléculas modelo e cinética de Langmuir-Hinshelwood, avaliando os parâmetros cinéticos de reação e adsorção (DA COSTA *et al.*, 2002, CHEN *et al.*, 2004).

II.2.1 Modelos e taxas de reação para HDS de DBT

Como mencionado anteriormente, diversos pesquisadores têm adotado modelos de diferentes complexidades para descrever as reações de HDS. Um modelo clássico para a taxa de reação de HDS de DBT por lei de potências (LP) é descrito por:

$$r_{HDS} = k_{HDS} C_S^a C_{H_2}^b \qquad \text{(II.1)}$$

onde r_{HDS} é a taxa global de reação, k_{HDS} é a constante de reação global, C_S é a concentração molar do reagente sulfurado, C_{H_2} é a concentração molar de hidrogênio e os expoentes “a” e “b” representam a ordem em relação ao composto sulfurado e hidrogênio, respectivamente (EDVINSSON e IRANDOUST, 1993; POLCK, 2010; RODRÍGUEZ *et al.*, 2012).

SINGHAL *et al.* (1981) estudaram a HDS de compostos sulfurados em catalisadores CoMo/γ-Al_2O_3 a 285-350°C e adotaram modelos de Langmuir-Hinshlewwod (LH). Os autores concluíram que a HDS do DBT ocorre por um mecanismo de rotas paralelas e que há uma contribuição pequena da formação do CHB a partir da hidrogenação do BF, que se torna mais pronunciada sob altas temperaturas. Um dos modelos de Langmuir-Hinshelwood estudados pelos autores considera a adsorção competitiva do DBT e seus produtos em um tipo de sítio catalítico e a adsorção do H_2 de forma não dissociativa em outro. A taxa global de desaparecimento do DBT para este modelo avaliada pelo autor é descrita a seguir.

$$r_{DBT} = \frac{k K_{H_2} K_{DBT} P_{H_2} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT} + K_{PROD} P_{PROD})(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \qquad \text{(II.2)}$$

BRODERICK e GATES (1981), ao conduzirem reações de hidrodessulfurização de DBT em hexadecano a 275-325 °C, 180 bar e com

catalisador CoMo/γ-Al_2O_3, avaliaram o ajuste de diferentes equações de taxa aos dados experimentais. As equações eram provenientes de várias formas dos modelos de Langmuir-Hinshelwood considerando adsorção de DBT, H_2S e H_2 de forma competitiva e não competitiva, dissociativa e não dissociativa. Os autores destacaram que os melhores ajustes para as rotas DDS e HID foram obtidos pelas seguintes expressões, respectivamente:

$$r_{DDS} = \frac{kC_{DBT}C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S}\right)^2\left(1 + K_{H_2}C_{H_2}\right)} \quad \text{(II.3)}$$

$$r_{HID} = \frac{k'C_{DBT}C_{H_2}}{1 + K'_{DBT}C_{DBT}} \quad \text{(II.4)}$$

EDVINSSON e IRANDOUST (1993) estudaram a HDS de DBT em reator semibatelada com vazão de gás contínua em catalisadores CoMo/γ-Al_2O_3 sob pressões de 60-80 bar e temperaturas de 270-300 °C. Os autores utilizaram modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood considerando um tipo de sítio ativo para a hidrogenólise (σ) e outro para a hidrogenação (θ). A adsorção do hidrogênio foi considerada dissociativa em ambos os sítios, enquanto a adsorção do H_2S foi negligenciada, pois, segundo os autores, as concentrações eram muito baixas neste tipo de reator. A taxa de desaparecimento do DBT é descrita a seguir.

$$r_{DBT\rightarrow BF} = \frac{k_1K_{DBT,\sigma}K_{H,\sigma}C_{DBT}C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma}C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma}C_{H_2}}\right)^3} \quad \text{(II.5)}$$

$$r_{DBT\rightarrow CHB} = \frac{k_2K_{H,\theta}K_{DBT,\theta}C_{DBT}C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\theta}C_{DBT} + K_{BF,\theta}C_{BF} + \sqrt{K_{H,\theta}C_{H_2}}\right)^3} \quad \text{(II.6)}$$

FROMENT *et al.* (1994) realizaram estudos de HDS com uma carga contendo benzotiofeno, DBT, 4,6-DMDBT e quinolina. Os autores utilizaram modelagem de LH considerando dois sítios distintos de adsorção, sendo um para a reação de hidrogenólise e outro para hidrogenação. Além disso foi considerada a adsorção competitiva de H_2, H_2S e o componente orgânico em ambos os tipos de sítios. A equação de taxa das reações de hidrogenólise e hidrogenação para o DBT são apresentadas a seguir.

$$r_{DBT\rightarrow BF} = \frac{k_1 K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{H_2S,\sigma} \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}}\right)^3} \tag{II.7}$$

$$r_{DBT\rightarrow CHB} = \frac{k_2 K_{DBT,\theta} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT}\right)^3} \tag{II.8}$$

VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) realizaram experimentos com DBT em uma mistura de n-parafinas de composição conhecida, sobre catalisador CoMo/γ-Al_2O_3, a pressões totais de 50-80 bar, temperaturas de 240-300 °C e com razões molares H_2/HC de 1,1-4,1. Os autores utilizaram equações de taxa de LH para a hidrogenólise do dibenzotiofeno em bifenil e H_2S, para a hidrogenação de dibenzotiofeno em tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) e hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), para a hidrogenação de bifenil (BF) em cicloexilbenzeno (CHB) e para a subsequente hidrogenação do cicloexilbenzeno em dicicloexil (DCH). Dois tipos diferentes de sítios ativos foram considerados na modelagem: sítios σ para a hidrogenólise e sítios θ para a hidrogenação, conforme a Figura II.13.

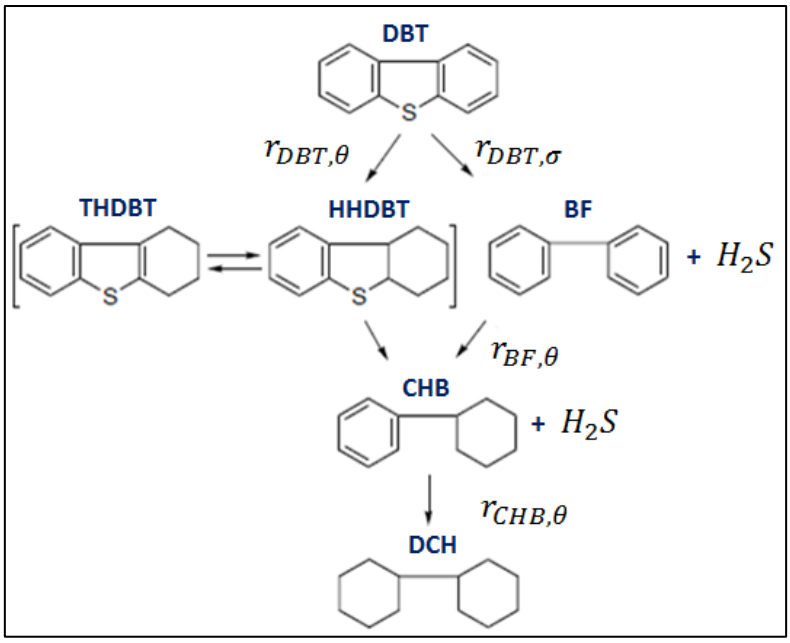


Figura II.13: Esquema reacional de HDS do DBT utilizado por Vanrysselberghe e Froment (1996).

O mecanismo adotado por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) compreende as seguintes reações:

a) A hidrogenólise do DBT em BF e H_2S nos sítios σ é descrita através das seguintes etapas:

$$DBT + \sigma \leftrightarrow DBT.\sigma \tag{II.9}$$

$$H_2 + 2\sigma \leftrightarrow 2H.\sigma \tag{II.10}$$

$$DBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow BF.\sigma + S.\sigma + \sigma \quad \text{(lenta)} \tag{II.11}$$

$$S.\sigma + 2H.\sigma \leftrightarrow H_2S.\sigma + 2\sigma \tag{II.12}$$

$$BF.\sigma \leftrightarrow BF + \sigma \tag{II.13}$$

$$H_2S.\sigma \leftrightarrow H_2S + \sigma \tag{II.14}$$

b) Hidrogenação do DBT nos intermediários THDBT e HHDBT nos sítios θ, seguida pela hidrogenólise em CHB e H_2S nos sítios σ, é descrita pelas seguintes etapas:

$$DBT + \theta \leftrightarrow DBT.\theta \quad \text{(II.15)}$$

$$H_2 + 2\theta \leftrightarrow 2H.\theta \quad \text{(II.16)}$$

$$DBT.\theta + 2H.\theta \leftrightarrow DHDBT.\tau + 2\theta \quad \text{(lenta)} \quad \text{(II.17)}$$

$$DHDBT.\theta + 2H.\theta \leftrightarrow THDBT.\theta + 2\theta \quad \text{(II.18)}$$

$$THDBT.\theta \leftrightarrow THDBT + \theta \quad \text{(II.19)}$$

$$THDBT.\theta + 2H.\theta \leftrightarrow HHDBT.\theta + 2\theta \quad \text{(II.20)}$$

$$HHDBT.\theta \leftrightarrow HHDBT + \theta \quad \text{(II.21)}$$

$$THDBT + \sigma \leftrightarrow THDBT.\sigma \quad \text{(II.22)}$$

$$HHDBT + \sigma \leftrightarrow HHDBT.\sigma \quad \text{(II.23)}$$

$$H_2 + 2\sigma \leftrightarrow 2H.\sigma \quad \text{(II.24)}$$

$$THDBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow PHCH.\sigma + S.\sigma + \sigma \quad \text{(II.25)}$$

$$PHCH.\sigma + 2H.\sigma \leftrightarrow CHB.\sigma + 2\sigma \quad \text{(II.26)}$$

$$HHDBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow CHB.\sigma + S.\sigma + \sigma \quad \text{(II.27)}$$

$$S.\sigma + 2H.\sigma \leftrightarrow H_2S.\sigma + 2\sigma \quad \text{(II.28)}$$

$$CHB.\sigma \leftrightarrow CHB + \sigma \quad \text{(II.29)}$$

$$H_2S.\sigma \leftrightarrow H_2S + \sigma \quad \text{(II.30)}$$

c) Hidrogenação de BF em CHB nos sítios θ é descrita através das seguintes etapas:

$$BF + \theta \leftrightarrow BF.\theta \quad \text{(II.31)}$$

$$H_2 + 2\theta \leftrightarrow 2H.\theta \quad \text{(II.32)}$$

$$BF.\theta + 2H.\theta \rightarrow PHCHD.\theta + 2\theta \quad \text{(lenta)} \quad \text{(II.33)}$$

$$PHCHD.\theta + 2H.\theta \leftrightarrow PHCH.\theta + 2\theta \quad \text{(II.34)}$$

$$PHCH.\theta + 2H.\theta \leftrightarrow CHB.\theta + 2\theta \quad \text{(II.35)}$$

$$CHB.\theta \leftrightarrow CHB + \theta \quad \text{(II.36)}$$

d) Hidrogenação de CHB em DCH nos sítios θ é descrita através das seguintes etapas:

$$CHB + \theta \leftrightarrow CHB.\theta \tag{II.37}$$

$$H_2 + 2\theta \leftrightarrow 2H.\theta \tag{II.38}$$

$$CHB.\theta + 2H.\theta \rightarrow CHCHD.\theta + 2\theta \qquad \text{(lenta)} \tag{II.39}$$

$$CHCHD.\theta + 2H.\theta \leftrightarrow CHCH.\theta + 2\theta \tag{II.40}$$

$$CHCH.\theta + 2H.\theta \leftrightarrow DCH.\theta + 2\theta \tag{II.41}$$

$$DCH.\theta \leftrightarrow DCH + \theta \tag{II.42}$$

As expressões de taxas obtidas compreendem a adsorção de todas as espécies envolvidas nos sítios ativos do catalisador, sendo a adsorção do hidrogênio dissociativa. São elas:

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^3} \tag{II.43}$$

$$r_{DBT,\theta} = \frac{k_{DBT,\theta} K_{H,\theta} K_{DBT,\theta} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\theta} C_{H_2}} + K_{BF,\theta} C_{BF}\right)^3} \tag{II.44}$$

$$r_{BF,\theta} = \frac{k_{BF,\theta} K_{H,\theta} K_{BF,\theta} C_{BF} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\theta} C_{H_2}} + K_{BF,\theta} C_{BF}\right)^3} \tag{II.45}$$

$$r_{CHB,\theta} = \frac{k_{CHB,\theta} K_{H,\theta} K_{CHB,\theta} C_{CHB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\theta} C_{H_2}} + K_{BF,\theta} C_{BF}\right)^3} \tag{II.46}$$

As constantes de equilíbrio de adsorção e velocidades específicas calculadas por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) estão descritas na Tabela II.4.

Tabela II.4: Parâmetros cinéticos de Vanrysselberghe e Froment (1996) a 573 K.

Parâmetro	Valor	Unidade
$K_{DBT,\sigma}$	$7{,}56868.10^{1}$	L/mol
$K_{H,\sigma}$	$7{,}01679.10^{-1}$	L/mol
$K_{H_2S,\sigma}$	$6{,}27912.10^{1}$	L/mol
$K_{BF,\sigma}$	9,53728	L/mol
$k_{DBT,\sigma}$	$1{,}58251.10^{-1}$	mol/(g_{cat} h)
$K_{DBT,\theta}$	2,52021	L/mol
$K_{H,\theta}$	$1{,}41658.10^{-2}$	L/mol
$K_{BF,\theta}$	1,41256	L/mol
$k_{DBT,\theta}$	$3{,}08384.10^{-1}$	$\mathrm{mol/(g_{cat}\ h)}$
$k_{BF,\theta}$	1,69206	$\mathrm{mol/(g_{cat}\ h)}$
$k_{CHB,\theta}K_{CHB,\theta}$	$3{,}38631.10^{-1}$	$\mathrm{L/(g_{cat}\ h)}$

BARBOSA (2006) também realizou modelagem cinética considerando as mesmas reações abordadas por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e descritas nas equações II.43 a II.46. Além disso, o autor considerou a adsorção do solvente utilizado nos sítios ativos σ e θ do catalisador para investigar o efeito de inibição dos compostos parafínicos presentes no solvente. Os parâmetros cinéticos estimados por BARBOSA (2006) sem a inibição do solvente encontram-se na Tabela II.5.

Tabela II.5: Parâmetros cinéticos estimados por Barbosa (2006).

Parâmetro	Unidades	Valor			
Temperatura	K	553	593	623	643
$k_{DBT,\sigma}$	mol/(g_{cat} s)	$1{,}00.10^{-3}$	$1{,}22.10^{-2}$	$7{,}34.10^{-2}$	$2{,}68.10^{-1}$
$K_{DBT,\sigma}$	L/mol	$1{,}00.10^{-2}$	$1{,}02.10^{-2}$	$8{,}20.10^{-2}$	$2{,}69.10^{-1}$
$K_{H_2S,\sigma}$	L/mol	1,00	1,02	1,02	1,02
$K_{H_2,\sigma}$	L/mol	$3{,}00.10^{1}$	$3{,}69.10^{-1}$	$4{,}10.10^{-1}$	$5{,}04.10^{-1}$
$k_{DBT,\theta}K_{H_2}$	L/(g_{cat} s)	$3{,}36.10^{-1}$	$1{,}36.10^{-2}$	$3{,}25.10^{-2}$	$1{,}20.10^{-3}$
$K_{DBT,\theta}$	L/mol	$1{,}00.10^{-3}$	$3{,}55.10^{-3}$	$3{,}26.10^{-2}$	$9{,}90.10^{-1}$

CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) estudou o processo de hidrodessulfurização com carga real (óleo leve de reciclo) e, por isso, utilizou uma metodologia baseada em contribuições estruturais proposta por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1998) para determinação de parâmetros cinéticos. Por se tratar de carga real, se a modelagem fosse feita para cada componente individualmente o número de parâmetros envolvidos seria enorme, tornando árduo o processo de estimação. Dessa forma, as taxas dos componentes sulfurados foram relacionadas a uma molécula representativa (DBT).

POLCK (2010) realizou modelagem de reações de HDS de DBT e 4,6-DMDBT em um reator *trickle bed* e adotou o esquema reacional série-paralelo descrito na Figura II.14.

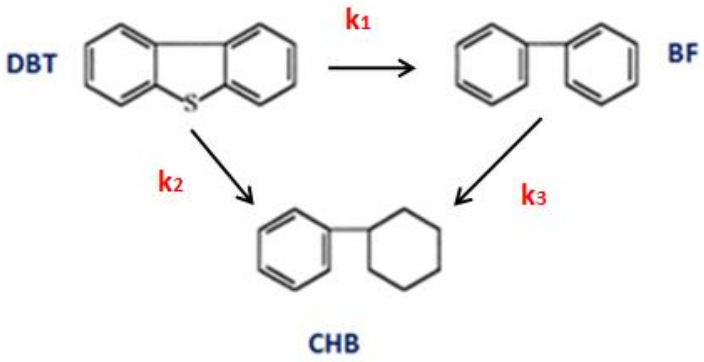


Figura II.14: Esquema reacional de HDS de DBT utilizado por POLCK (2010).

A partir do esquema na Figura II.14 e adotando o modelo de lei de potências, obtêm-se as equações de taxa de reação apresentadas a seguir para cada um dos compostos:

$$(-r_{DBT}) = k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} C_{H_2} \quad \text{(II.47)}$$

$$r_{BF} = k_1 C_{DBT} - k_3 C_{BF} C_{H_2} \quad \text{(II.48)}$$

$$r_{CHB} = k_2 C_{DBT} C_{H_2} + k_3 C_{BF} C_{H_2} \quad \text{(II.49)}$$

Os parâmetros cinéticos estimados por POLCK (2010) para a HDS de DBT encontram-se na Tabela II.6.

Tabela II.6: Fatores de frequência (k_0) e energias de ativação aparentes (E_{ap}) obtidos por Polck (2010) na HDS de DBT.

Parâmetro	DBT	
	Valor	Erro
$lnk_{1,0}$ (L²/(mol g h))	34	3
$lnk_{2,0}$ (L²/(mol g h))	28	7
$lnk_{3,0}$ (L²/(mol g h))	14	6
E_{ap1} (kJ/mol)	135	7
E_{ap2} (kJ/mol)	111	16
E_{ap3} (kJ/mol)	51	15

CHEN *et al.* (2010) investigaram a HDS de DBT e 4,6-DMDBT em catalisadores do tipo CoMo suportados em uma mistura de alumina e vanádio (V_2O_5-Al_2O_3). Os autores determinaram a velocidade específica global considerando a reação de HDS de pseudoprimeira ordem em relação ao composto sulfurado. As reações foram conduzidas em reator contínuo entre 280 e 340 °C, sob pressão de 34 bar e WHSV de 3 h^{-1}. KIM *et al.* (2005) utilizaram a mesma abordagem de pseudoprimeira ordem para seus experimentos conduzidos com catalisadores do tipo NiMo e CoMo para o DBT e 4,6-DMDBT. As condições experimentais utilizadas pelos pesquisadores foram temperatura de 300 °C e pressão de 20 bar.

FARAG *et al.* (2000) estudaram a HDS de DBT e 4,6-DMDBT usando catalisador CoMo em γ-Al_2O_3 e carvão a 300-380 °C e 29 bar. Os autores adotaram modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem em relação aos reagentes sulfurados e concluíram que os catalisadores suportados em carvão apresentaram maior atividade catalítica do que em alumina, para as condições estudadas. Esse aumento da atividade foi evidenciado tanto para a HDS do DBT quanto para o 4,6-DMDBT.

BASTOS (2011) estudou a cinética de HDS do DBT em catalisadores do tipo NiMoP/γ-Al_2O_3 e adotou a modelagem de lei de potências global indicada na equação II.1. A autora concluiu que as ordens em relação ao DBT e ao

hidrogênio eram um e zero, respectivamente. As reações foram realizadas a 200-300 °C e 31-71 bar. Modelos de Langmuir-Hinshelwood similares aos reportados por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) também foram avaliados e, para a modelagem global da HDS, apresentaram desempenho significativamente superior à lei de potências.

RODRÍGUEZ *et al.* (2012) também investigaram a modelagem de HDS utilizando lei de potências global para as espécies sulfuradas. Os autores empregaram gasóleo de vácuo como carga e conduziram reações a 340-380 °C e 53 bar. A ordem de reação obtida para os sulfurados foi aproximadamente igual a 2.

AL-RASHIDY *et al*. (2015) estudaram a HDS de dibenzotiofeno e 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) em uma série de catalisadores do tipo CoMo/γ-Al_2O_3 modificado com P_2O_5 em concentrações de até 1%m/m. Foi observado pelos autores que a velocidade específica da rota DDS foi de 6 a 8 vezes superior à da rota HID e que a adição do P_2O_5 favoreceu de forma mais pronunciada a rota DDS. Para a HDS do DBT, os autores reportaram valores de velocidade específica entre 30 e 208 min^{-1} para a rota DDS e entre 4 e 31 min^{-1} para a rota HID. O esquema reacional adotado pelos autores é semelhante ao usado por FARAG *et al.* (2000) e está representando na Figura II.15, onde o intermediário THDBT foi detectado em concentrações muito baixas.

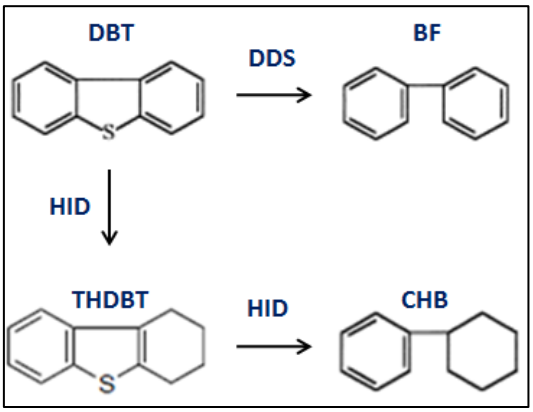


Figura II.15: Esquema reacional de HDS do DBT. Adaptado de AL-RASHIDY *et al.* (2015).

LAREDO *et al*. (2001) estudaram o efeito de inibição de indol, carbazol e de uma mistura de compostos nitrogenados básicos (quinolina) e não básicos (indol e carbazol), a 5–194 mg/kg de N, na HDS de DBT (980 mg/kg de S) conduzida a 320°C e 53 bar, empregando-se catalisador CoMo/γ-Al_2O_3. Para a hidrodessulfurização, os autores utilizaram uma equação cinética simplificada a partir de um modelo de Langmuir-Hinshelwood, visto que seus cálculos mostraram um comportamento de primeira ordem para a taxa de reação com relação à concentração de DBT. Os resultados reportados por estes autores mostraram um efeito de inibição forte da reação de HDS para concentrações iniciais de nitrogênio tão baixas quanto 5 mg/kg. Este efeito também se mostrou maior com o aumento da concentração dos nitrogenados.

KWAK *et al*. (2001) também estudaram o efeito de inibição de compostos nitrogenados (quinolina e carbazol) na HDS de DBT e seus alquil derivados sobre catalisador CoMo/γ-Al_2O_3 a 320 °C e 40 bar de hidrogênio. Estes autores constataram que a rota de hidrogenação (HID) é mais fortemente inibida do que a dessulfurização direta, quando o composto sulfurado é o DBT. Entretanto, comportamento oposto foi verificado para o 4,6-DMDBT, por exemplo.

II.2.2 Modelos e taxas de reação para HDS de 4,6-DMDBT

Através de diversas reações em série e em paralelo, é possível descrever a HDS do 4,6-DMDBT adotando-se um modelo cinético adotado que depende, fundamentalmente, do mecanismo reacional considerado pelo pesquisador.

KIM *et al.* (2005) estudaram a cinética de HDS do 4,6-DMDBT utilizando catalisadores comerciais NiMo/γ-Al_2O_3, CoMo/γ-Al_2O_3 e Ni_2P suportado em zeólita. Foi considerado que a HDS do 4,6-DMDBT pode ser descrita por uma cinética de pseudoprimeira ordem em relação ao composto sulfurado e de ordem 1 em relação ao H_2. As reações consideradas pelos autores foram a hidrogenação (denotada pela constante de taxa k_1) e a hidrogenólise contemplando a formação de 3,3'-DMBF e denotada por k_2, conforme o esquema da Figura II.16.

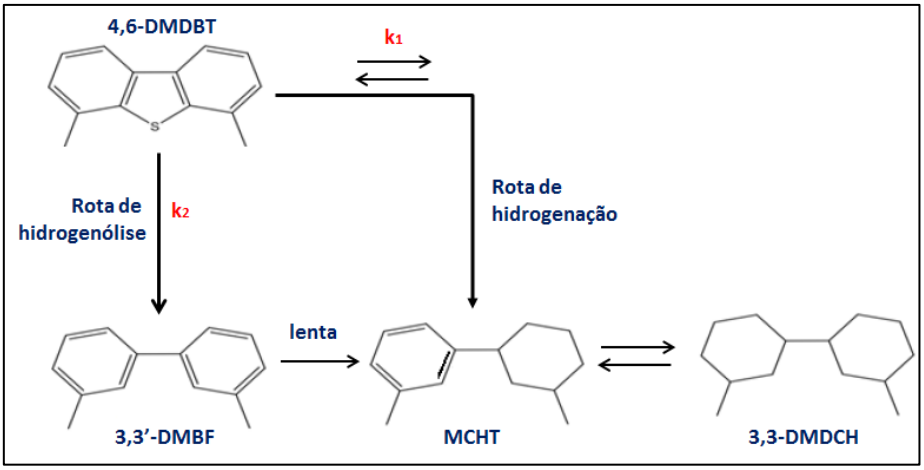


Figura II.16: Esquema reacional da HDS do 4,6-DMDBT. Adaptado de KIM *et al*. (2005).

WANG e PRINS (2009) sugerem que o mecanismo reacional do 4,6-DMDBT é similar ao do DBT. Dessa forma, pode-se adotar um modelo de lei de potências, considerando as rotas DDS e HID separadamente. Uma ampla faixa de valores de energia de ativação aparente é encontrada na literatura (73 – 183 kJ/mol) para catalisadores do tipo NiMo (KIM *et al.,* 2005; SONG *et al.,* 2006; KALLINIKOS *et al.,* 2010; GAO *et al.,* 2011). Observa-se também que, para compostos sulfurados di-substituídos, a energia de ativação aparente é, em geral, menor em relação àqueles compostos sem substituição. Isso se deve ao fato de os di-substituídos reagirem preferencialmente pela rota HID, enquanto os sem substituição reagem preferencialmente via rota DDS.

Devido à sua simplicidade, o modelo de lei de potências foi empregado por vários autores, evitando a necessidade de suposição de um mecanismo reacional (LI *et al.,* 2007; FARAG, 2010; VILLETH, 2014).

SÁNCHEZ-MINERO *et al.* (2008) propuseram a cinética de HDS de 4,6-DMDBT utilizando dois sítios, um para a adsorção do composto orgânico e um para o hidrogênio. Quanto ao hidrogênio, em processos industriais utiliza-se uma concentração de hidrogênio muito superior à necessária para a reação. Dessa forma, de modo a simplificar o modelo pode-se considerar que a pressão parcial de hidrogênio se mantém constante ao longo do reator (STANISLAUS *et al.,* 2010). Esse mesmo tipo de abordagem, que considera adsorção em dois sítios distintos, também se encontra em outros trabalhos com algumas variações,

como a inclusão da adsorção dos produtos da reação competindo pelos sítios catalíticos (SINGHAL *et al.,* 1981; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.,* 2012).

POLCK (2010) estudou a HDS de 4,6-DMDBT utilizando um catalisador NiMoP/γ-Al_2O_3 comercial. O mecanismo adotado por POLCK (2010) encontra-se na Figura II.17.

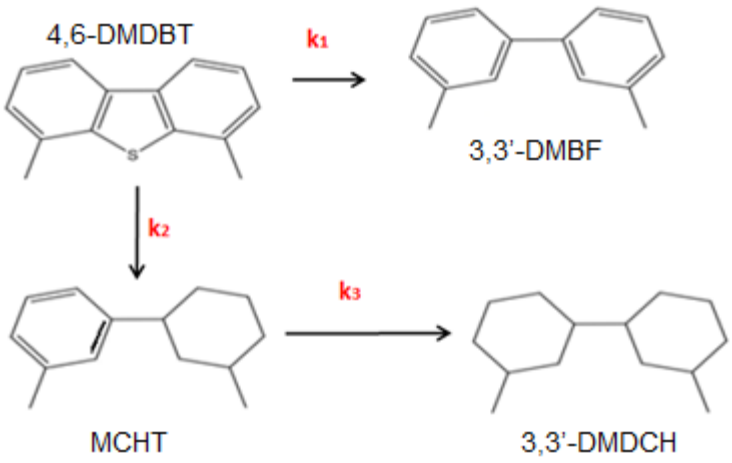


Figura II.17: Esquema reacional de HDS de 4,6-DMDBT utilizado por Polck (2010).

POLCK (2010) concluiu que na HDS de 4,6-DMDBT a rota de dessulfurização com hidrogenação prévia prevaleceu com relação à dessulfurização direta. Os parâmetros cinéticos estimados por POLCK (2010) para a HDS do 4,6-DMDBT encontram-se na Tabela II.7.

Tabela II.7: Fatores de frequência (k_0) e energias de ativação aparentes (E_{ap}) obtidos por Polck (2010) na HDS de 4,6-DMDBT.

Parâmetro	4,6-DMDBT	
	Valor	Erro
$lnk_{1,0}$ (L/(g h))	22	16
$lnk_{2,0}$ (L^2/(mol g h))	27	2
$lnk_{3,0}$ (L^2/(mol g h))	8	N/A *
E_{ap1} (kJ/mol)	103	38
E_{ap2} (kJ/mol)	108	4
E_{ap3} (kJ/mol)	26	0,5

* não avaliado

MARTÍNEZ (2013) investigou a hidrodessulfurização de 4,6-DMDBT utilizando modelagem de LH. O esquema reacional adotado está ilustrado na Figura II.18.

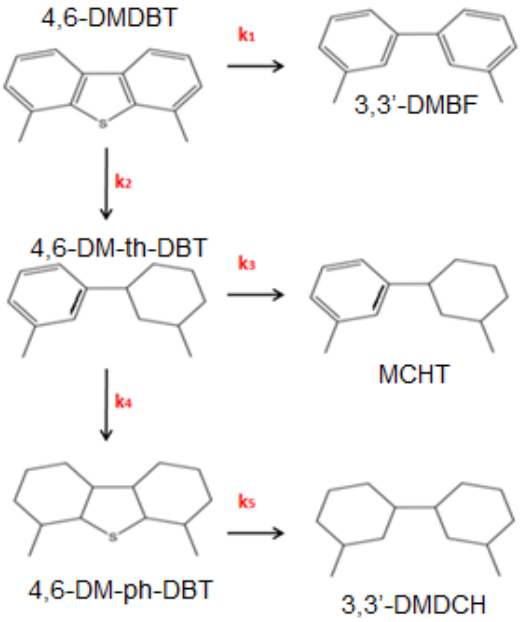


Figura II.18: Esquema reacional de HDS de 4,6-DMDBT utilizado por Martinez (2013).

O autor considerou que a adsorção do hidrogênio se dá de forma dissociativa e competitiva com o H_2S no sítio θ, enquanto o reagente e os produtos da reação da HDS do 4,6-DMDBT se adsorvem nos sítios σ. As seguintes etapas foram adotadas na HDS do 4,6-DMDBT:

$$\mathrm{H_2}+2\theta \leftrightharpoons 2\mathrm{H}\theta \tag{II.50}$$

$$\text{4,6-DMDBT} + \sigma \leftrightharpoons \text{4,6-DMDBT}\sigma \tag{II.51}$$

$$\text{4,6-DMDBT}\sigma+4\mathrm{H}\theta \leftrightharpoons \text{3,3'-DMBF}\sigma+\mathrm{SH}\theta+\mathrm{H}\theta+2\theta \tag{II.52}$$

$$\text{4,6-DMDBT}\sigma+4\mathrm{H}\theta \leftrightharpoons \text{4,6-DM-th-DBT}\sigma+4\theta \tag{II.53}$$

$$\text{4,6-DM-th-DBT}\sigma+6\mathrm{H}\theta \leftrightharpoons \text{MCHT}\sigma+\mathrm{SH}\theta+\mathrm{H}\theta+4\theta \tag{II.54}$$

$$\text{4,6-DM-th-DBT}\sigma+8\mathrm{H}\theta \leftrightharpoons \text{4,6-DM-ph-DBT}\sigma+8\theta \tag{II.55}$$

$$\text{4,6-DM-ph-DBT}\sigma + 4\text{H}\theta \leftrightharpoons \text{3,3'-DMDCH}\sigma + \text{SH}\theta + \text{H}\theta + 2\theta \quad \text{(II.56)}$$

$$\text{4,6-DM-th-DBT}\sigma \leftrightharpoons \text{4,6-DM-th-DBT} + \sigma \quad \text{(II.57)}$$

$$\text{MCHT}\sigma \leftrightharpoons \text{MCHT} + \sigma \quad \text{(II.58)}$$

$$\text{4,6-DM-ph-DBT}\sigma \leftrightharpoons \text{4,6-DM-ph-DBT} + \sigma \quad \text{(II.59)}$$

$$\text{3,3'-DMDCH}\sigma \leftrightharpoons \text{3,3'-DMDCH} + \sigma \quad \text{(II.60)}$$

$$\text{3,3'-DMBF}\sigma \leftrightharpoons \text{3,3'-DMBF} + \sigma \quad \text{(II.61)}$$

$$\text{SH}\theta + \text{H}\theta \leftrightharpoons \text{H}_2\text{S}\theta + \theta \quad \text{(II.62)}$$

$$\text{H}_2\text{S}\theta \leftrightharpoons \text{H}_2\text{S} + \theta \quad \text{(II.63)}$$

As reações globais podem ser descritas como:

$$\text{4,6-DMDBT} + 2\text{H}_2 \leftrightharpoons \text{3,3'-DMBF} + \text{H}_2\text{S} \quad \text{(II.64)}$$

$$\text{4,6-DMDBT} + 2\text{H}_2 \leftrightharpoons \text{4,6-DM-th-DBT} \quad \text{(II.65)}$$

$$\text{4,6-DM-th-DBT} + 3\text{H}_2 \leftrightharpoons \text{MCHT} + \text{H}_2\text{S} \quad \text{(II.66)}$$

$$\text{4,6-DM-th-DBT} + 4\text{H}_2 \leftrightharpoons \text{4,6-DM-ph-DBT} \quad \text{(II.67)}$$

$$\text{4,6-DM-ph-DBT} + 2\text{H}_2 \leftrightharpoons \text{3,3'-DMDCH} + \text{H}_2\text{S} \quad \text{(II.68)}$$

A partir das etapas descritas, MARTÍNEZ (2013) descreveu as seguintes equações de taxa para cada componente:

$$R_{4,6-DMDBT} = -(k_1 C_{4,6-DMDBT} + k_2 C_{4,6-DMDBT})\beta_\sigma \quad \text{(II.69)}$$

$$R_{3,3'-DMBF} = k_1 C_{4,6-DMDBT}\beta_\sigma \quad \text{(II.70)}$$

$$R_{4,6-DMthDBT} = (k_2 C_{4,6-DMDBT} - k_3 C_{4,6-DMthDBT} - k_4 C_{4,6-DMthDBT})\beta_\sigma \quad \text{(II.71)}$$

$$R_{MCHT} = k_3 C_{4,6-DMthDBT}\beta_\sigma \quad \text{(II.72)}$$

$$R_{4,6-DMphDBT} = (k_4 C_{4,6-DMthDBT} - k_5 C_{4,6-DMphDBT})\beta_\sigma \quad \text{(II.73)}$$

$$R_{3,3'-DMDCH} = k_5 C_{4,6-DMphDBT} \beta_\sigma \quad \text{(II.74)}$$

onde β_σ é o termo que representa as espécies que estão adsorvendo sobre a superfície do catalisador e é dado pela equação II.75.

$$\beta_\sigma = \frac{1}{\begin{array}{c}(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT} + K_{4,6-DMphDBT} C_{4,6-DMphDBT} \\ + K_{4,6-DMthDBT} C_{4,6-DMthDBT} + K_{3,3'-DMBF} C_{3,3'-DMBF} \\ + K_{MCHT} C_{MCHT} + K_{3,3'-DMDCH} C_{3,3'-DMDCH})\end{array}} \quad \text{(II.75)}$$

O autor afirma que foi utilizado excesso de hidrogênio nos experimentos, de forma que sua concentração pode ser considerada constante e o valor incorporado à constante cinética. Os resultados obtidos por MARTÍNEZ (2013) para a HDS de 4,6-DMDBT na ausência de quinolina encontram-se na Tabela II.8:

Tabela II.8: Parâmetros cinéticos obtidos por Martínez (2013) para a HDS de 4,6-DMDBT.

Parâmetro	Valor estimado	Unidade
k_1	$(7{,}7 \pm 0{,}5)\times10^{-4}$	min^{-1}
k_2	$(1{,}6 \pm 0{,}1)\times10^{-3}$	min^{-1}
k_3	$(4{,}7 \pm 0{,}6)\times10^{-2}$	min^{-1}
k_4	$(5{,}1 \pm 0{,}7)\times10^{-3}$	min^{-1}
k_5	$(2{,}9 \pm 0{,}7)\times10^{-4}$	min^{-1}
$K_{4,6-DMDBT}$	$(2{,}8 \pm 0{,}2)\times10^{-2}$	L/mmol
$K_{3,3'-DMBF}$	$(10 \pm 1)\times10^{-5}$	L/mmol
K_{H_2S}	$(1{,}6 \pm 0{,}6)\times10^{-8}$	L/mmol
$K_{4,6-DM-th-DBT}$	$(3 \pm 1)\times10^{-8}$	L/mmol
K_{MCHT}	$(2 \pm 1)\times10^{-7}$	L/mmol
$K_{4,6-DM-ph-DBT}$	$(3{,}2 \pm 0{,}7)\times10^{-10}$	L/mmol
$K_{3,3'-DMDCH}$	$(8 \pm 1)\times10^{-11}$	L/mmol

Enfim, nota-se um grande interesse da comunidade científica nas reações de HDS e um resumo de referências que realizaram estudos de modelagem

cinética para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT encontra-se na Tabela II.9 a II.11. A Tabela II.9 apresenta as condições operacionais e os catalisadores empregados, assim como os modelos adotados. As Tabelas II.10 e II.11 apresentam os parâmetros cinéticos estimados para modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood, respectivamente.

Tabela II.9: Condições operacionais e modelagem cinética de HDS.

Referência	Catalisador (% máss.)	Reator	S (mg/kg)	N (mg/kg)	H_2/O [a] (NL/L)	WHSV [b] (h^{-1}) ou O/C [c] (máss.)	T (ºC)	P (bar)	Modelo
Broderick e Gates (1981)	CoMo/γ-Al_2O_3	leito fixo	333-5414 (DBT)	0	C_{H_2} = 0,08-0,3 mol/L	44-88	275-325	180	$r_\sigma = \frac{k_\sigma K_{DBT,\sigma} K_{H\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(\left(1+K_{DBT,\sigma}C_{DBT}+K_{H_2S,\sigma}C_{H_2S}\right)^2 \times\left(1+K_{H\sigma}C_{H_2}\right)\right)}$ $r_\tau = \frac{k_\tau K_{DBT,\tau} K_{H\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT,\tau}C_{DBT}\right)}$
Edvinsson e Irandoust (1993)	CoMo/γ-Al_2O_3	batelada	3500 (DBT)	0	4,8	1541	270-300	59-79	$r_a = \frac{k_a K_{ij} K_{Hj} C_i C_{H_2}}{\left(1+\sum_i K_{ij}C_i+\sqrt{K_{Hj}C_{H_2}}+K_{H_2S,\sigma}C_{H_2S}\right)^3}$ (a = 1, 2, 3; i = DBT, BF; j = σ, τ) $r = kC_{DBT}^{\alpha}$
Ishihara *et al.* (1993)	CoMo/γ-Al_2O_3: 3,8% Co 12,5% Mo	leito fixo	174-5210 (DBT)	0	874	70	180-310	25-101	$r = \frac{kK_{DBT}P_{DBT}}{\left(1+K_{DBT}P_{DBT}\right)}$
Vanrysselberghe e Froment (1996)	CoMo/γ-Al_2O_3: 5-30% MoO_3 1-10% CoO 0-6% SiO_2 0-10% P_2O_5	Robinson-Mahoney (cesto)	3500 (DBT)	0	116-434	6-15	240-300	50-80	$r_{ij} = \frac{k_{ij}K_{ij}K_{Hj}C_iC_{H_2}}{\left(1+\sum_i K_{ij}C_i+\sqrt{K_{Hj}C_{H_2}}+K_{H_2S,\sigma}C_{H_2S}\right)^3}$ (i = DBT, BF, CHB; j = σ, τ)
Farag *et al.* (2000)	CoMo/γ-Al_2O_3 comercial: 3,2% Co 13,7% Mo	batelada	1737 (DBT) ou 151 (4,6-DMDBT)	0	reator: 100 mL	N/D	300-380	29	pseudo-1ª ordem
Steiner e Blekkan (2002)	NiMo/γ-Al_2O_3 comercial	leito fixo (piloto)	1318 (DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT)	0	200	0,5-4 (LHSV)	250-400	40	pseudo-1ª ordem
Egorova e Prins (2004)	NiMo ou CoMo/γ-Al_2O_3: 8% Mo 3% Ni ou Co	leito fixo	1205-1384 (DBT ou 4,6-DMDBT)	0	35	51-453	340	49	$r_i = kP_i$

[a] Relação entre as vazões volumétricas (ou volumes) de H_2 e carga orgânica nas condições normais da IUPAC (1 bar e 0 ºC); [b] relação entre a vazão mássica de carga orgânica e a massa de catalisador; [c] relação entre as massas de carga orgânica e catalisador.

Tabela II.9: Condições operacionais e modelagem cinética de HDS (continuação).

Referência	Catalisador (% máss.)	Reator	S (mg/kg)	N (mg/kg)	H_2/O [a] (NL/L)	WHSV [b] (h^{-1}) ou O/C [c] (máss.)	T (ºC)	P (bar)	Modelo
Kim *et al.* (2005)	NiMo/γ-Al_2O_3: 3% Ni 8,7% Mo CoMo/γ-Al_2O_3: 2,9% Co 9% Mo	batelada	1858 (DBT) ou 1854 (4,6 DMDBT)	0	reator: 25 mL	40	300	21	pseudo-1ª ordem
Li *et al.* (2007)	NiMo/γ-Al_2O_3: 3% Ni	leito fixo	148 (4,6-DMDBT)	0	34	59-293	300	49	pseudo-1ª ordem
Sánchez-Minero *et al.* (2008)	NiMo/γ-Al_2O_3	batelada	1000 (4,6-DMDBT)	100 (carbazol)	líquido: 40 mL	154	325	83	$r = \frac{kC_i}{(1+K_iC_i+K_jC_j+K_mC_m)^2}$ (i = 4,6-DMDBT, j = naftaleno, m = carbazol)
Sánchez-Minero *et al.* (2009)	NiMo/γ-Al_2O_3	batelada	500-1000 (4,6-DMDBT)	0	líquido: 40 mL	154	287-325	40	$r_i = \frac{k_iC_j}{(1+K_{\mathrm{DMDBT}}C_{\mathrm{DMDBT}}+K_{H_2S}C_{H_2S})^2}$ (i = 1, 2, 3; j = 4,6-DMDBT, MCHT)
Polck (2010)	NiMo/γ-Al_2O_3: 3,8% Ni 20% Mo	leito gotejante	1000 (DBT ou 4,6-DMDBT)	20-300 (quinolina)	400	4-8	230-260	30-70	$r_i = kC_iP_{H_2}^{\beta}$ $r_i = k_{DDS}C_i + k_{HID}C_iC_{H_2}$
Gao *et al.* (2011)	NiMo/γ-Al_2O_3: 31,8% Ni	leito fixo	2000 (DBT ou 4,6-DMDBT)	0	200-6000	300-3600 (LHSV)	270-310	30	$r_i = kC_i$
Rodríguez *et al.* (2012)	CoMo/γ-Al_2O_3: 14,7% Mo 3,5% Co	leito gotejante	21900 (VGO)	330 (VGO)	356	0,9-2,6	340-380	53	$r = kC_S^n$
Contreras-Valdez *et al.* (2013)	NiMo/γ-Al_2O_3: 3% Ni 14% Mo	leito fixo	300-800 (DBT)	0	117	41-46	300	30	$r = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_sC_s)}$ (s = solvente)

[a] Relação entre as vazões volumétricas (ou volumes) de H_2 e carga orgânica nas condições normais da IUPAC (1 bar e 0 ºC); [b] relação entre a vazão mássica de carga orgânica e a massa de catalisador; [c] relação entre as massas de carga orgânica e catalisador.

Tabela II.9: Condições operacionais e modelagem cinética de HDS (continuação).

Referência	Catalisador (% máss.)	Reator	S (mg/kg)	N (mg/kg)	H_2/O [a] (NL/L)	WHSV [b] (h^{-1}) ou O/C [c] (máss.)	T (ºC)	P (bar)	Modelo
Al-Rashidy *et al.* (2015)	$CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$: 4% Co 15% Mo	batelada	500 (DBT) e 500 (4-MDBT)	0	reator: 100 mL	100	300-350	61	$r_{ij} = \frac{k_i C_j}{(1+\sum_j K_j C_j)^2}$ (i = DDS, HID; j = DBT, 4-MDBT)
	$CoMoP/\gamma\text{-}Al_2O_3$: 1% P_2O_5								

[a] Relação entre as vazões volumétricas (ou volumes) de H_2 e carga orgânica nas condições normais da IUPAC (1 bar e 0 ºC); [b] relação entre a vazão mássica de carga orgânica e a massa de catalisador; [c] relação entre as massas de carga orgânica e catalisador.

Tabela II.10: Modelagem cinética de HDS via lei de potências.

Referência	Catalisador	Modelo	Ordem	$\ln(k_0)$ [a] (mol, g, h, L)	E [b] (kJ/mol)	k a T_R (ºC) (mol, g, h, L)
Edvinsson e Irandoust (1993)	$CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$r = kC_{DBT}^{\alpha}$	0,42	-182,5 ($mol^{1-\alpha} \times L^{\alpha}/(h \times g)$)	40,7	N/D
Farag *et al.* (2000)	$CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$ comercial	pseudo-1ª ordem	1	DBT: 30,5 4,6-DMDBT: 21,6 (1/(g×h))	DBT: 139,1 DBT_{DDS}: 146,4 DBT_{HID}: 100,4 4,6-DMDBT: 99,6 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 213,4 4,6-$DMDBT_{HID}$: 54,4	T_R = 340 DBT: 19,4 4,6-DMDBT: 6,8 (1/(g×h))
Steiner e Blekkan (2002)	$NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	pseudo-1ª ordem	1	DBT: 26,5 4-MDBT: 32,3 4,6-DMDBT: 46,3 (1/h)	DBT: 120 4-MDBT: 151 4,6-DMDBT: 222	T_R = 275 DBT: 1,73 4-MDBT: 0,40 4,6-DMDBT: 0,12 (1/h)
Egorova e Prins (2004)	$NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$r_i = kP_i$	1	N/D	N/D	T_R = 340 DBT_{DDS}: 123,0 DBT_{HID}: 16,8 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 4,8 4,6-$DMDBT_{HID}$: 7,2 (mol/(g×h))

[a] Fator pré-exponencial de Arrhenius; [b] energia de ativação. N/D = Informação não disponível.

Tabela II.10: Modelagem cinética de HDS via lei de potências (continuação).

Referência	Catalisador	Modelo	Ordem	$\ln(k_0)$ [a] (mol, g, h, L)	E [b] (kJ/mol)	k a T_R (ºC) (mol, g, h, L)
Egorova e Prins (2004)	$CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$r_i = kP_i$	1	N/D	N/D	T_R = 340 DBT_{DDS}: 78,6 DBT_{HID}: 6,6 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 3,6 4,6-$DMDBT_{HID}$: 6,0 (mol/(g×h))
Kim *et al.* (2005)	$NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	pseudo-1ª ordem	1	4,6-$DMDBT_{DDS+HID}$: 21,1 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 26,0 4,6-$DMDBT_{HID}$: 17,8	4,6-$DMDBT_{DDS+HID}$: 52,7 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 72,8 4,6-$DMDBT_{HID}$: 46,9	T_R = 300 $DBT_{DDS+HID}$: 7,64 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 0,72 4,6-$DMDBT_{HID}$: 2,27
	$CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$			4,6-$DMDBT_{DDS+HID}$: 33,5 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 39,0 4,6-$DMDBT_{HID}$: 26,1 (1/(g×h))	4,6-$DMDBT_{DDS+HID}$: 87,0 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 109,6 4,6-$DMDBT_{HID}$: 73,2	$DBT_{DDS+HID}$: 7,55 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 0,55 4,6-$DMDBT_{HID}$: 0,68 (1/(g×h))
Li *et al.* (2007)	$NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	pseudo-1ª ordem	1	N/D	N/D	T_R = 300 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 1,8 4,6-$DMDBT_{HID}$: 9,6 (mol/(g×h))
Chen *et al.* (2010)	$CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	pseudo-1ª ordem	1	DBT_{DDS}: 49,6 DBT_{HID}: 34,1 (1/h)	DBT_{DDS}: 129,7 DBT_{HID}: 92,0	T_R = 300 DBT_{DDS}: 15,1 DBT_{HID}: 2,3 (1/h)
Polck (2010)	$NiMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$r_i = kC_iP_{H_2}^{\beta}$	β_{DBT} = 0 β_{DMDBT} = 0,7	DBT: 32 4,6-DMDBT: 23 (L/(g×h×$bar^{-\beta}$))	DBT: 125 4,6-DMDBT: 107	N/D
		$r_i = k_{DDS}C_i + k_{HID}C_iC_{H_2}$	DBT: 1 4,6-DMDBT: 1 $H_{2,DDS}$: 0 $H_{2,HID}$: 1	DBT_{DDS}: 34 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 22 (L/(g×h)) DBT_{HID}: 28 4,6-$DMDBT_{HID}$: 27 (L^2/(mol×g×h))	DBT_{DDS}: 135 DBT_{HID}: 111 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 103 4,6-$DMDBT_{HID}$: 108	

[a] Fator pré-exponencial de Arrhenius; [b] energia de ativação. N/D = Informação não disponível.

Tabela II.10: Modelagem cinética de HDS via lei de potências (continuação).

Referência	Catalisador	Modelo	Ordem	ln(k_0) [a] (mol, g, h, L)	E [b] (kJ/mol)	k a T_R (ºC) (mol, g, h, L)
Gao *et al.* (2011)	NiMo/γ-Al_2O_3	$r_i = kC_i$	1	DBT: 28,2 4-MDBT: 31,1 4,6-DMDBT: 41,9 (1/h)	DBT: 107 4-MDBT: 127 4,6-DMDBT: 183	T_R = 310 DBT_{DDS}: 402 DBT_{HID}: 36 4-$MDBT_{DDS}$: 90 4-$MDBT_{HID}$: 41 4,6-$DMDBT_{DDS}$: 26 4,6-$DMDBT_{HID}$: 37 (1/h)
Rodríguez *et al.* (2012)	CoMo/γ-Al_2O_3	$r = kC_S^n$	2,07	39,8 ($L^{1,07}$/($mol^{1,07}$×h))	180,6	N/D

[a] Fator pré-exponencial de Arrhenius; [b] energia de ativação. N/D = Informação não disponível.

Tabela II.11: Modelagem cinética de HDS via Langmuir-Hinshelwood com até 2 tipos de sítios ativos para reagentes orgânicos.

Referência	Catalisador	Modelo	ln(k_0) [a] (mol, g, h, L)	E [b] (kJ/mol)	ln($K_{0\sigma}$) [c] (L/mol)	Q_σ [d] (kJ/mol)	ln($K_{0\tau}$) [e] (L/mol)	Q_τ [f] (kJ/mol)
Broderick e Gates (1981)	CoMo/γ-Al_2O_3	$r_\sigma = \frac{k_\sigma K_{DBT,\sigma} K_{H\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(\left(1+K_{DBT,\sigma}C_{DBT}+K_{H_2S,\sigma}C_{H_2S}\right)^2 \times\left(1+K_{H\sigma}C_{H_2}\right)\right)}$ $r_\tau = \frac{k_\tau K_{DBT,\tau} K_{H\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT,\tau}C_{DBT}\right)}$	DDS: 21,8 HID: N/D (mol/(g×h))	DDS: 126 HID: N/D	DBT: -1,7 H_2: 8,3 H_2S: -0,4	DBT: -19 H_2: 35 H_2S: -22	DBT: 0,7 H_2: N/D	DBT: -6 H_2: N/D
Edvinsson e Irandoust (1993)	CoMo/γ-Al_2O_3	$r_a = \frac{k_a K_{ij} K_{Hj} C_i C_{H_2}}{\left(1+\sum_i K_{ij}C_i+\sqrt{K_{Hj}C_{H_2}}+K_{H_2S,\sigma}C_{H_2S}\right)^3}$ (a =1, 2, 3; i = DBT, BF; j = σ, τ)	DDS: -5,5 HID: -7,6 BF+H_2: -6,1 (mol/(g×h))	DDS: 60,0 HID: 56,4 BF+H_2: 78,5	DBT: -6,9 BF: -7,1 H_2: -7,1	DBT: -47,5 BF: N/D H_2: -38,7	N/D	DBT: -52,0 BF: -44,6 H_2: -45,5
Ishihara *et al.* (1993)	CoMo/γ-Al_2O_3	$r = \frac{kK_{DBT}P_{DBT}}{\left(1+K_{DBT}P_{DBT}\right)}$	N/D	100	N/D	92	N/D	N/D

[a] Fator pré-exponencial de Arrhenius; [b] energia de ativação; [c] fator pré-exponencial de van't Hoff para sítios de DDS; [d] calor de adsorção em sítios de DDS; [e] fator pré-exponencial de van't Hoff para sítios de HID; [f] calor de adsorção em sítios de HID. N/D = Informação não disponível.

Tabela II.11: Modelagem cinética de HDS via Langmuir-Hinshelwood com até 2 sítios ativos para reagentes orgânicos (continuação).

Referência	Catalisador	Modelo	ln(k_0) [a] (mol, g, h, L)	E [b] (kJ/mol)	ln($K_{0\sigma}$) [c] (L/mol)	Q_σ [d] (kJ/mol)	ln($K_{0\tau}$) [e] (L/mol)	Q_τ [f] (kJ/mol)
Vanrysselberghe e Froment (1996)	CoMo/γ-Al_2O_3	$r_{ij} = \frac{k_{ij}K_{ij}K_{Hj}C_iC_{H_2}}{\left(1+\sum_i K_{ij}C_i+\sqrt{K_{Hj}C_{H_2}}+K_{H_2S,\sigma}C_{H_2S}\right)^3}$ (*i* = DBT, BF, CHB; *j* = σ, τ)	DDS: 23,9 HID: 37,9 BF-CHB: 54,2 CHB-DCH: - (mol/(g×h))	DDS: 122,8 HID: 186,2 BF-CHB: 255,7 CHB-DCH: -	DBT: 4,3 BF: -7,9 H_2: -24,1 H_2S: -18,0	DBT: - BF: -48,2 H_2: -113,2 H_2S: -105,7	DBT: -15,2 BF: -7,6 H_2: -34,2	DBT: -76,8 BF: -37,9 H_2: -142,7
Sánchez-Minero *et al.* (2008)	NiMo/γ-Al_2O_3	$r = \frac{kC_i}{(1+K_iC_i)^2}$	(325 ºC) 0,32	N/D	(325 ºC) 2,23	N/D	N/D	N/D
		$r = \frac{kC_i}{\left(1+K_iC_i+K_jC_j+K_mC_m\right)^2}$	-0,80 (1/h)		i: 2,25 j: 4,55 m: 1,25			
Sánchez-Minero *et al.* (2009)	NiMo/γ-Al_2O_3	$r_i = \frac{k_iC_j}{\left(1+K_{\mathrm{DMDBT}}C_{\mathrm{DMDBT}}+K_{H_2S}C_{H_2S}\right)^2}$ (i = 1, 2, 3; j = 4,6-DMDBT, MCHT)	DDS: 5,2 HID: 7,0 (1/h)	DDS: 42,0 HID: 42,4	4,6-DMDBT: -1,1 H_2S: -9,3	4,6-DMDBT: 12,1 H_2S: 48,1	N/D	N/D
Contreras-Valdez *et al.* (2013)	NiMo/γ-Al_2O_3	$r = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_sC_s)}$ (s = solvente)	(300 ºC) 26 (mol/(g×h))	N/D	(300 ºC) $\frac{K_{DBT}}{K_S}$ = 580	N/D	N/D	N/D
Al-Rashidy *et al.* (2015)	CoMo/γ-Al_2O_3	$r_{ij} = \frac{k_iC_j}{\left(1+\sum_j K_jC_j\right)^2}$ (i = DDS, HID; j = DBT, 4-MDBT)	DBT_{DDS} = 19,7 DBT_{HID} = 18,0 4-$MDBT_{DDS}$ = 26,0 4-$MDBT_{HID}$ = 21,4	DBT_{DDS} = 103 DBT_{HID} = 102 4-$MDBT_{DDS}$ = 114 4-$MDBT_{HID}$ = 107	DBT: 3,0 4-MDBT: N/D	DBT: $4,4\times10^{-5}$ 4-MDBT: -	N/D	N/D
	CoMoP/Al_2O_3		DBT_{DDS} = 26,3 DBT_{HID} = 18,5 4-$MDBT_{DDS}$ = 20,2 4-$MDBT_{HID}$ = 18,1 (1/h)	DBT_{DDS} = 112 DBT_{HID} = 99 4-$MDBT_{DDS}$ = 108 4-$MDBT_{HID}$ = 99	DBT: 39,4 4-MDBT: N/D	DBT: $6,3\times10^{-4}$ 4-MDBT: -	N/D	N/D

[a] Fator pré-exponencial de Arrhenius; [b] energia de ativação; [c] fator pré-exponencial de van't Hoff para sítios de DDS; [d] calor de adsorção em sítios de DDS; [e] fator pré-exponencial de van't Hoff para sítios de HID; [f] calor de adsorção em sítios de HID. N/D = Informação não disponível.

II.2.3 Modelos e taxas de reação para HDN de quinolina

SATTERFIELD e GULTEKIN (1981) estudaram o efeito da presença de H_2S na HDN de quinolina e evidenciaram que o composto sulfurado apresentou um leve efeito de inibição nas reações de hidrogenação, mas um forte efeito de aceleração na hidrogenólise dos intermediários. Dessa forma, foi evidenciado um aumento da taxa de reação global. Esse aumento atingiu um limite quando a pressão parcial do H_2S atingiu valor correspondente a uma razão molar de 1:1 com relação à alimentação de quinolina. Os autores empregaram catalisadores NiMo/γ-Al_2O_3 em temperaturas de 330-420 °C, pressão de 35-70 bar e pressão parcial de H_2S de 0,07 a 0,26 bar.

YANG e SATTERFIELD (1984) compararam a HDN de quinolina em reator multifásico com a reação em fase gasosa empregando catalisador NiMo/γ-Al_2O_3 a 350-390 °C e 69 bar. Os autores utilizaram a mesma modelagem de lei de potências de SATTERFIELD e GULTEKIN (1981) admitindo a reversibilidade para reações de hidrogenação e formação de PCHE e PCH a partir da PCHA, conforme o esquema reacional da Figura II.19.

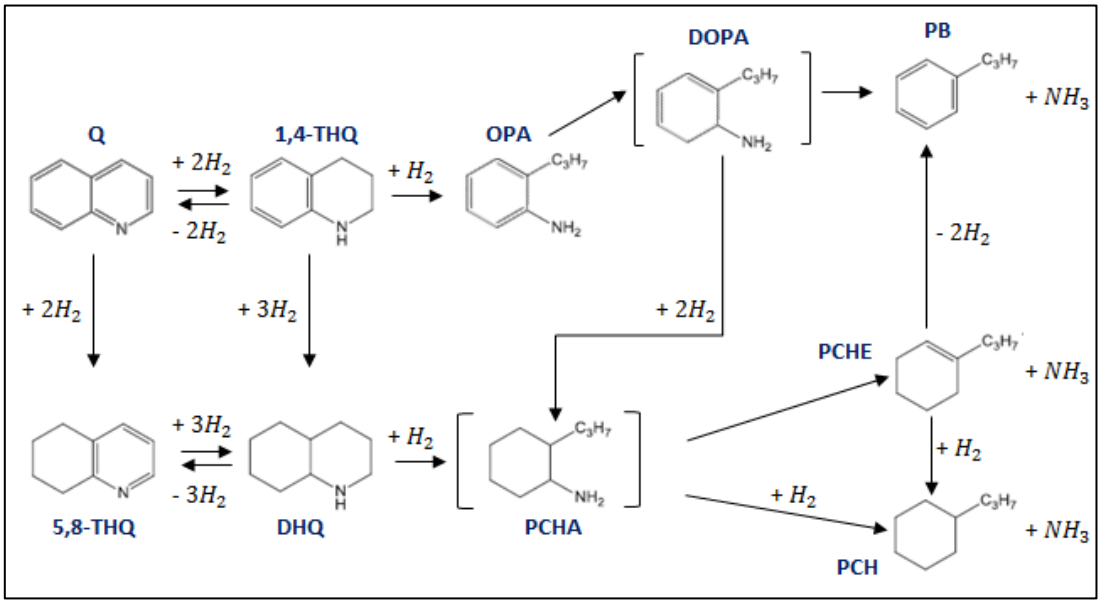


Figura II.19: Esquema reacional de HDN da quinolina utilizado por SATTERFIELD e GULTEKIN (1981).

GUTYÉRREZ *et al.* (2012) estudaram a hidrodesnitrogenação de quinolina e decahidroquinolina (DHQ) em catalisadores $MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$ e $Ni\text{-}MoS_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Os autores adotaram o esquema reacional simplificado representado na Figura II.20 e analisaram as reações de HDN a partir dos cálculos das constantes de reação de pseudoprimeira ordem. Os autores afirmam que a quinolina e 1,4-THQ assim como 5,8-THQ e DHQ atingem composições de equilíbrio, portanto foram agrupados para a modelagem. Devido às baixas concentrações de PCHA e PCHE identificadas nos experimentos, estes compostos também foram agrupados. Os pesquisadores destacam que a HDN da quinolina ocorre por duas rotas. Uma delas através da reação DHQ para PCHA, PCHE e PCH, onde a abertura do anel do DHQ para formação de PCHA é a etapa limitante da rota. A outra rota ocorre via quinolina, 1,4-THQ, OPA, PCHA e PB, com abertura do anel do 1,4-THQ. Para essa rota a etapa limitante foi a hidrogenação da OPA para formação de propilbenzeno.

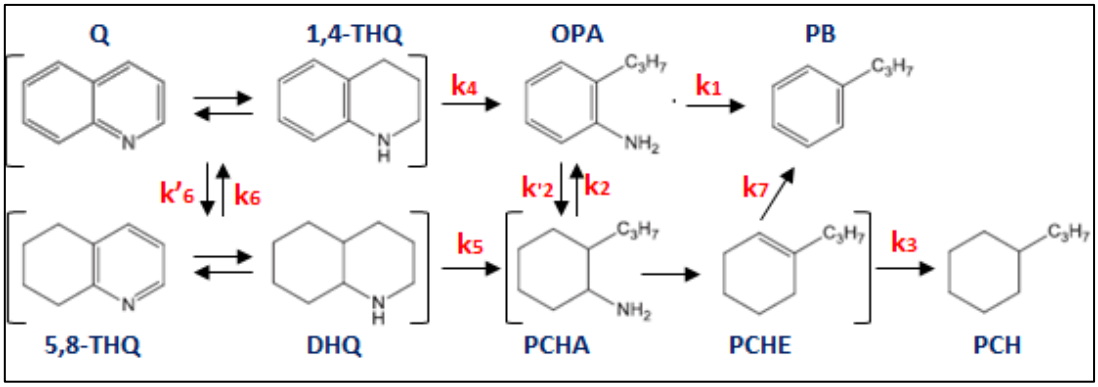


Figura II.20: Esquema reacional da HDN de quinolina. Adapatado de GUTYÉRREZ *et al.* (2012).

MARTÍNEZ (2013) investigou a cinética de reações de 4,6-DMDBT na presença e ausência de quinolina utilizando modelagem de L-H, variando a concentração de nitrogênio (25 mg/kg e 50 mg/kg de N). O autor observou que os produtos de hidrogenação da quinolina, DHQ e 1,4-THQ, exerceram maior efeito de inibição na HDS do 4,6-DMDBT do que a própria quinolina, devido à maior basicidade destes compostos. Também foi avaliada a HDN da quinolina na ausência de sulfurados e foi evidenciado que a quinolina reage rapidamente para a formação do 1,4-THQ e atingiu rapidamente o equilíbrio.

O esquema reacional considerado por MARTÍNEZ (2013) para a HDN de quinolina encontra-se ilustrado na Figura II.21.

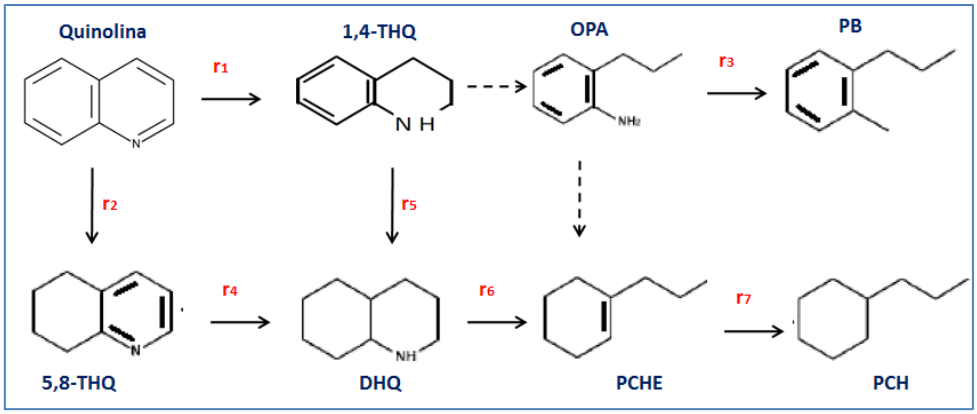


Figura II.21: Esquema reacional de HDN da quinolina utilizado por Martínez (2013).

A partir do esquema da Figura II.21, MARTÍNEZ (2013) considerou o sítio catalítico θ para a adsorção da amônia e do hidrogênio de forma dissociativa e o sítio σ para a adsorção competitiva da quinolina e seus produtos. As seguintes etapas foram consideradas para descrever o mecanismo de HDN de quinolina:

$$H_2+2\theta \leftrightharpoons 2H\theta \tag{II.76}$$

$$Q+\sigma \leftrightharpoons Q\sigma \tag{II.77}$$

$$Q\sigma+4H\theta \longrightarrow 1{,}4-THQ\sigma+4\theta \tag{II.78}$$

$$Q\sigma+4H\theta \longrightarrow 5{,}8-THQ\sigma+4\theta \tag{II.79}$$

$$1{,}4-THQ\sigma+4H\theta \longrightarrow PB\sigma+NH_3\theta+3\theta \quad \text{(lenta)} \tag{II.80}$$

$$5{,}8-THQ\sigma+6H\theta \longrightarrow DHQ\sigma+6\theta \tag{II.81}$$

$$1{,}4-THQ\sigma+6H\theta \longrightarrow DHQ\sigma+6\theta \tag{II.82}$$

$$DHQ\sigma+2H\theta \longrightarrow PCHE\sigma+NH_3\theta+\theta \quad \text{(lenta)} \tag{II.83}$$

$$PCHE\sigma+2H\theta \longrightarrow PCH\sigma+2\theta \tag{II.84}$$

$$1{,}4-THQ\sigma \leftrightharpoons 1{,}4-THQ+\sigma \tag{II.85}$$

$$5{,}8-THQ\sigma \leftrightharpoons 5{,}8-THQ+\sigma \tag{II.86}$$

$$PB\sigma \leftrightharpoons PB+\sigma \tag{II.87}$$

$$NH_3\theta \leftrightharpoons NH_3+\theta \quad \text{(II.88)}$$

$$DHQ\sigma \leftrightharpoons DHQ+\sigma \quad \text{(II.89)}$$

$$PCHE\sigma \leftrightharpoons PCHE+\sigma \quad \text{(II.90)}$$

$$PCH\sigma \leftrightharpoons PCH+\sigma \quad \text{(II.91)}$$

As reações globais são descritas a seguir:

$$Q+2H_2 \longrightarrow 1,4-THQ \quad \text{(II.92)}$$

$$Q+2H_2 \longrightarrow 5,8-THQ \quad \text{(II.93)}$$

$$1,4-THQ+2H_2 \longrightarrow PB+NH_3 \quad \text{(II.94)}$$

$$5,8-THQ+3H_2 \longrightarrow DHQ \quad \text{(II.95)}$$

$$1,4-THQ+3H_2 \longrightarrow DHQ \quad \text{(II.96)}$$

$$DHQ+H_2 \longrightarrow PCHE+NH_3 \quad \text{(II.97)}$$

$$PCHE+H_2 \longrightarrow PCH \quad \text{(II.98)}$$

A partir do mecanismo proposto, MARTÍNEZ (2013) adotou as seguintes equações de taxas para cada componente:

$$R_Q = -(k_1 C_Q + k_2 C_Q)\beta_\sigma \quad \text{(II.99)}$$

$$R_{1,4-THQ} = (k_1 C_Q - k_3 C_{1,4-THQ} - k_5 C_{1,4-THQ})\beta_\sigma \quad \text{(II.100)}$$

$$R_{PB} = k_3 C_{1,4-THQ}\beta_\sigma \quad \text{(II.101)}$$

$$R_{5,8-THQ} = (k_2 C_Q - k_4 C_{5,8-THQ})\beta_\sigma \quad \text{(II.102)}$$

$$R_{DHQ} = (k_4 C_{5,8-THQ} + k_5 C_{1,4-THQ} - k_6 C_{DHQ})\beta_\sigma \quad \text{(II.103)}$$

$$R_{PCHE} = (k_6 C_{DHQ} - k_7 C_{PCHE})\beta_\sigma \quad \text{(II.104)}$$

$$R_{PCH} = k_7 C_{PCHE}\beta_\sigma \quad \text{(II.105)}$$

onde β_σ é o termo que representa as espécies adsorvidas sobre a superfície do catalisador e é dado pela equação II.106.

$$\beta_\sigma = \frac{1}{(1 + K_{4,6-DMDBT}C_{4,6-DMDBT} + K_{4,6-DMphDBT}C_{4,6-DMphDBT} + K_{4,6-DMthDBT}C_{4,6-DMthDBT} + K_{3,3'-DMBF}C_{3,3'-DMBF} + K_{MCHT}C_{MCHT} + K_{3,3'-DMDCH}C_{3,3'-DMDCH} + K_{H_2S}C_{H_2S} + K_Q C_Q + K_{1,4-THQ}C_{1,4-THQ} + K_{5,8-THQ}C_{5,8-THQ} + K_{DHQ}C_{DHQ} + K_{PCHE}C_{PCHE} + K_{PCH}C_{PCH} + K_{PB}C_{PB})} \quad \text{(II.106)}$$

O autor afirma que foi utilizado hidrogênio em excesso em todos os experimentos, de forma que sua concentração foi constante e o valor incorporado às constantes cinéticas. Os parâmetros estimados por MARTÍNEZ (2013) estão listados na Tabela II.12.

Tabela II.12: Parâmetros estimados por Martínez (2013) para a HDN de quinolina (50 mg/kg de N) em presença de 4,6-DMDBT.

Parâmetro	Valor	Unidade
k_1	$5{,}22\times10^{-2}$	min^{-1}
k_2	$1{,}09\times10^{-2}$	min^{-1}
k_3	$2{,}71\times10^{-2}$	min^{-1}
k_4	$2{,}58\times10^{-3}$	min^{-1}
k_5	$5{,}77\times10^{-1}$	min^{-1}
k_6	$4{,}32\times10^{-3}$	min^{-1}
k_7	$7{,}94\times10^{-2}$	min^{-1}
K_Q	$7{,}54\times10^{-1}$	$\mathrm{L/mmol}$
K_{DHQ}	$1{,}70\times10^{0}$	$\mathrm{L/mmol}$
K_{PCH}	$4{,}24\times10^{-8}$	$\mathrm{L/mmol}$
K_{PB}	$3{,}24\times10^{-7}$	$\mathrm{L/mmol}$
K_{PCHE}	Estatisticamente não significativo	$-$
$K_{1,4-THQ}$	$1{,}15\times10^{-2}$	$\mathrm{L/mmol}$
$K_{5,8-THQ}$	$2{,}36\times10^{-6}$	$\mathrm{L/mmol}$
K_{NH_3}	$1{,}15\times10^{-9}$	$\mathrm{L/mmol}$

NGUYEN *et al*. (2015) adotaram uma modelagem de Langmuir-Hinshelwood para a HDN de quinolina considerando a adsorção competitiva dos reagentes, produtos e solventes em um único tipo de sítio catalítico, sem diferenciar os de hidrogenólise e hidrogenação. Segundo os autores, durante a

reação a criação de vacâncias de enxofre ou a liberação de hidrogênio pode transformar sítios de hidrogenação em sítios de hidrogenólise e vice-versa, dificultando sua diferenciação.

NGUYEN *et al.* (2017) conduziram experimentos de HDN de quinolina em catalisadores de Ni e MoS_2 suportados em γ-Al_2O_3 e sílica-alumina amorfa (ASA), com o objetivo de identificar o efeito da acidez do suporte nas reações. Os pesquisadores adotaram uma modelagem de Langmuir-Hinshelwood e concluíram que o NiMoP/ASA aumentou a taxa de hidrogenação do 1,4-THQ, que foi a etapa limitante da principal rota reacional. Os autores sugerem que esse efeito está relacionado à modificação das propriedades eletrônicas da fase NiMoS em virtude da acidez mais elevada da ASA.

II.2.4 Procedimento numérico

Os procedimentos numéricos utilizados visando a estimação de parâmetros são, necessariamente, métodos que minimizem as funções objetivo previamente estabelecidas. Soluções analíticas são raramente obtidas em problemas complexos, sendo necessária a utilização de métodos numéricos para a determinação do ponto ótimo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

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 da falta de boas estimativas iniciais, das possíveis correlações entre os parâmetros e da presença de parâmetros não significativos, o que dificulta o cálculo das derivadas empregadas na estimação (SCHWAAB, 2005).

Visando diminuir essas dificuldades, os métodos heurísticos, como o método de Monte Carlo, Algoritmo Genético e o Enxame de Partículas, 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, 2007).

Considerando os métodos heurísticos mencionados, SCHWAAB (2005) 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 do Enxame de Partículas é um algoritmo inspirado no comportamento gregário de animais, que 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. Ele necessita apenas da delimitação da região de busca e dispensa estimativas iniciais. 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.*, 2008; SCHWAAB e PINTO, 2007; SCHWAAB, 2005). A Figura II.22 apresenta um fluxograma do algoritmo do Enxame de Partículas.

Pode-se observar pela revisão bibliográfica que a modelagem cinética de reações de HDT desperta interesse científico há mais de 40 anos e permanece como objeto de estudo até os dias atuais. É notável também que diversos autores têm obtido resultados bastante distintos, mesmo quando se trata de sistemas e modelos semelhantes. O trabalho de BARBOSA (2006), por exemplo, apresenta parâmetros calculados que, a depender do método de estimação utilizado (GAMS, Rosenbrock ou Excel), divergem entre si em até vinte e cinco ordens de grandeza. Além disso, muitos autores não apresentam os intervalos de confiança de seus resultados.

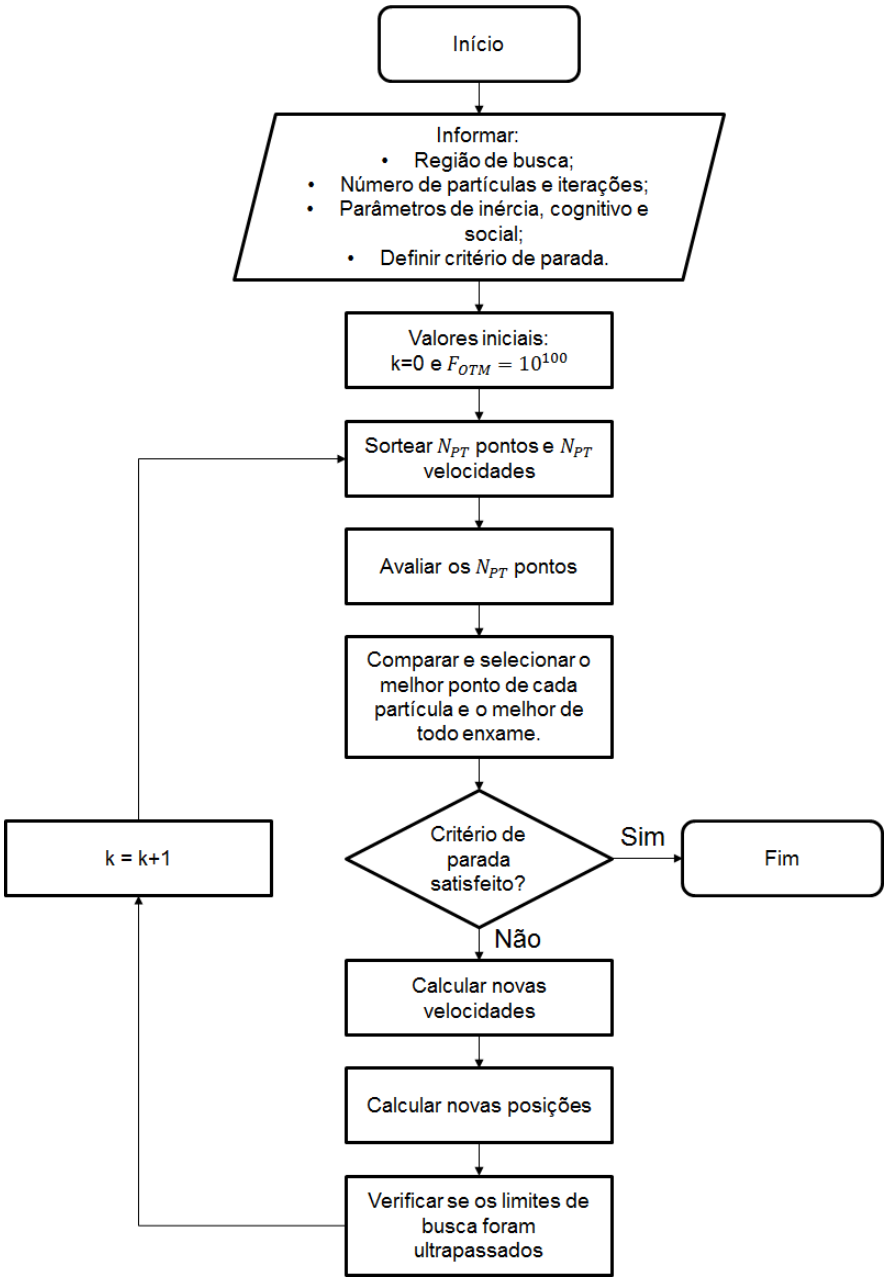


Figura II.22: Fluxograma do método do Enxame de Partículas (adaptado de SCHWAAB e PINTO, 2007).

CAPÍTULO III - METODOLOGIA

III.1 Dados experimentais empregados

Os dados experimentais utilizados para a estimação de parâmetros (Apêndice I) foram retirados de diversos trabalhos (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; POLCK, 2010; BARBOSA, 2006; CASTAÑEDA-LOPEZ, 2006 e MARTÍNEZ, 2013). O objetivo foi determinar parâmetros cinéticos de reações de hidrotratamento como energias de ativação e constantes de equilíbrio de adsorção das espécies envolvidas, e comparar valores obtidos a partir de diferentes modelos com os reportados na literatura.

VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e BARBOSA (2006) estudaram a HDS de dibenzotiofeno (DBT) em reator de mistura, enquanto CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) utilizou carga real (óleo leve de reciclo, LCO) fornecida pelo Instituto Mexicano de Petróleo (IMP) no mesmo tipo de reator. Os autores empregaram condições reacionais distintas, atingindo conversões máximas de DBT variando de 66,45% a 99,38%. As conversões obtidas e as faixas de temperatura, pressão e razão molar hidrogênio para hidrocarbonetos (H_2/HC) empregadas são apresentadas na Tabela III.1.

Tabela III.1: Condições experimentais usadas nos reatores de mistura.

Referência	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Razão molar H_2/HC	Máxima conversão de DBT atingida (%)
Vanrysselberghe e Froment (1996)	240-300	50-80	1,1-4,13	85,18
Barbosa (2006)	280-370	78,4	1,3-3,0	99,38
Castañeda-Lopez (2006)	290-330	65,5	2,8	66,45

O conjunto de dados de BARBOSA (2006) é constituído de 6 pontos experimentais que contemplam a formação de bifenil (BF), cicloexilbenzeno (CHB) e dicicloexil (DCH) a partir de uma solução de DBT em uma mistura parafínica contendo compostos de C_6 até C_{20}. Ao contrário de BARBOSA (2006), VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) não observaram a formação de DCH, e, portanto, seus resultados envolvem a reação de DBT formando apenas BF e CHB, totalizando 14 e 21 pontos experimentais, respectivamente.

A escolha dos dados experimentais para a HDS de DBT foi baseada na semelhança dos sistemas reacionais dos diferentes autores. Pode-se observar que o trabalho de VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996) foi utilizado como referência tanto por BARBOSA (2006) quanto por CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) e, por esta razão, esses autores foram escolhidos neste trabalho.

POLCK (2010) avaliou os efeitos da temperatura (200 – 260 °C), pressão de hidrogênio (30 – 70 bar) e velocidade espacial mássica (4 – 12 h^{-1}) na cinética de HDS de DBT e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) utilizando catalisador comercial de NiMo/γ-Al_2O_3 em reator de leito gotejante (tubular). Seu conjunto de dados experimentais é composto de 18 pontos, tanto para o DBT quanto para o 4,6-DMDBT, com 4 réplicas do ponto central, as quais forneceram a base para o cálculo dos erros. A espécie DCH também não foi identificada.

Por fim, MARTÍNEZ (2013) realizou um estudo sobre hidrodessulfurização de 4,6-DMDBT na presença e ausência de quinolina em reator batelada utilizando catalisador NiMoP/γ-Al_2O_3. O objetivo foi avaliar os efeitos de inibição de compostos nitrogenados básicos na HDS. Foram reportados 10 pontos experimentais na ausência de quinolina e 21 na presença de quinolina, com informação do erro para parte dos resultados, tanto de HDS do 4,6-DMDBT quanto de HDN de quinolina.

A descrição do procedimento experimental utilizado pelos autores é apresentada a seguir.

III.2 Descrição dos experimentos

III.2.1 Experimentos em reator de mistura

O reator multifásico Robinson-Mahoney com cesta de catalisador fixa empregado por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), BARBOSA (2006) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) pode ser considerado como um reator de mistura perfeita. Sua configuração permite a eliminação do vórtice produzido na interface gás-líquido no seu interior, assegurando um padrão de mistura perfeita (MITROVIC *et al*., 2005). Assim, pode-se admitir que a concentração no interior do reator é a mesma na saída.

VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) empregaram uma carga de 2% m/m de DBT dissolvido em uma mistura parafínica contendo n-decano (5,23% m/m), n-undecano (48,42% m/m), n-dodecano (33,64% m/m), n-tridecano (12,52% m/m) e n-tetradecano (0,19% m/m). A vazão molar da carga variou entre $1{,}74 \times 10^{-6}$ e $4{,}04 \times 10^{-6}$ kmol/h. Nos experimentos foram usados 2,53 g de catalisador comercial AKZO Ketjenfine 742 ($CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$). Os autores constataram a ausência de limitações difusionais.

BARBOSA (2006) estudou a HDS de DBT empregando catalisador comercial IMP-DSD-14 ($CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$). Os experimentos empregaram uma carga com 2-2,5% m/m de DBT diluídos em uma mistura parafínica (C_5-C_{32}) no mesmo tipo de reator (1 L) de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996). A velocidade agitação foi 1500 rpm.

CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) avaliou o hidrotratamento de diesel usando carga real com massa molar de 188,5 g/mol e 2,94% m/m de enxofre fornecida pelo IMP. O catalisador comercial HDS-1 ($CoMo/\gamma\text{-}Al_2O_3$) empregado também foi fornecido pelo IMP. Nas reações foram utilizados 7,7g de catalisador macerado (10 mL) diluído em 72,6 g de alfa alumina (71 mL), totalizando um volume de leito catalítico de 81 mL. A velocidade agitação foi 1200 rpm.

A Tabela III.2 apresenta um resumo das características dos catalisadores comerciais CoMo empregados nos experimentos em reator Robinson-Mahoney.

Tabela III.2: Catalisadores do tipo CoMo empregados na HDS em reator Robinson-Mahoney.

Componente	Akzo Ketjenfine 742[(a)]	IMP-DSD-14[(b)]	HDS-1[(c)]
MoO_3 (%m/m)	5-30	12-13	13,1-16,1
CoO (%m/m)	1-10	2,8-3,2	3,2-3,8
Na_2O (%m/m)	N/D	0,06 máx.	N/D
P_2O_5 (%m/m)	0-10	1,6 máx.	N/D
SiO_2 (%m/m)	0-6	N/D	N/D
Área específica (m^2/g)	264	195	215
Volume de poros (cm^3/g)	0,52	0,043	0,50
Tamanhos de partícula (μm)	710-800	800-1000	750-820

(a) Vanrysselberghe e Froment (1996).
(b) Barbosa (2006).
(c) Castañeda-Lopez (2006).
N/D = Informação não disponível.

III.2.2 Experimentos em reator tubular

As reações de HDT foram conduzidas em um reator tubular de leito gotejante. A carga utilizada era composta de 1000 mg/kg de enxofre do reagente sulfurado (DBT ou 4,6-DMDBT). O catalisador comercial empregado foi NiMo/γ-Al_2O_3 contendo 3,8% de NiO e 20% de MoO_3, e com área específica de 152 m^2/g. O catalisador foi macerado e peneirado, apresentando tamanhos de partícula de 149 a 177 μm, garantindo a ausência de limitações difusionais intrapartícula (POLCK, 2010).

III.2.3 Experimentos em reator batelada

MARTÍNEZ (2013) estudou a HDS de 4,6-DMDBT em reator batelada utilizando 0,2 g de catalisador comercial do tipo NiMoP/γ-Al_2O_3 fornecido pelo

IMP, constituído de 2,3% m/m de Ni, 9,5% m/m de Mo e 1-2% m/m de P. A densidade de partícula era 0,54-0,71 g/cm³, volume de poros de 0,45 cm³/g, área específica de 150 m²/g e distribuição granulométrica - 80 +100 *mesh*.

A pressão empregada foi de 55 bar sob temperatura de 320 ºC, com concentração de 480 mg/kg de S em 4,6-DMDBT em 100 cm³ de solvente (tetradecano). A velocidade de agitação (1100 rpm) e a faixa de tamanhos de partícula foi adequada para minimizar a resistência à transferência de massa intrapartícula.

III.3 Modelagem cinética

Inicialmente foi adotado o modelo de lei de potências de ordem global para uma avaliação preliminar do ajuste aos dados experimentais. Em seguida, modelos de lei de potências das reações individuais de primeira e segunda ordem em relação aos reagentes orgânicos foram adotadas para descrever o comportamento das reações. Modelos mais complexos do tipo Langmuir-Hinshelwood foram também avaliados. Em alguns casos, simplificações no modelo foram realizadas até que fosse possível estimar parâmetros com significância estatística. Todos os casos simplificados são descritos no Capítulo IV.

As concentrações molares de hidrogênio na fase líquida foram estimadas utilizando o *software* HYSYS, através de um cálculo de *flash* simples (equilíbrio líquido-vapor), a partir das composições das correntes de alimentação fornecidas pelos autores, relação molar hidrogênio para hidrocarboneto (H_2/HC) e em diversas condições de temperatura e pressão. A equação de estado empregada foi a de Peng-Robinson, tanto para a fase líquida quanto para a gasosa. Foi admitido que a concentração de hidrogênio se mantinha constante no valor de equilíbrio ao longo da hidrogenação, devido ao grande excesso de hidrogênio no meio reacional.

III.3.1 Balanços molares por tipo de reator

Para os dados de reator de mistura perfeita (CSTR ideal), foram consideradas as hipóteses de operação em estado estacionário, sistema isotérmico e mistura perfeita. A densidade da fase líquida foi considerada constante. Dessa forma, a equação do balanço molar para este tipo de reator é:

$$r_i = \frac{C_i - C_i^0}{\tau} \qquad \text{(III.1)}$$

onde, r_i é a taxa de reação da espécie i (mol/L h), C_i^0 e C_i é a concentração inicial e final da espécie i, respectivamente (mol/L), τ é o tempo espacial (h).

O tempo espacial, por sua vez, foi calculado a partir dos dados disponíveis, conforme:

$$\tau = \frac{(W/F_{0,DBT})\rho_{carga} x_{DBT}}{\rho_{leito} M_{DBT}} 10^{-3} \qquad \text{(III.2)}$$

onde W é a massa de catalisador (g), $F_{0,DBT}$ é a vazão molar inicial do DBT (mol/h), ρ_{carga} é a densidade da carga calculada pelo *software* HYSYS (kg/m³), ρ_{leito} é a densidade do leito catalítico confinado na cesta do reator (g/mL), x_{DBT} é a fração mássica de DBT na carga, M_{DBT} é a massa molar do DBT (g/mol).

VANRYSSELBERGHE e FROMENT, (1996), BARBOSA (2006) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) avaliaram a HDS de DBT em reator de mistura perfeita. O esquema reacional completo utilizado está ilustrado na Figura III.1. Simplificações neste esquema foram feitas neste trabalho e serão descritas em cada caso, a fim de se obterem parâmetros com significância estatística.

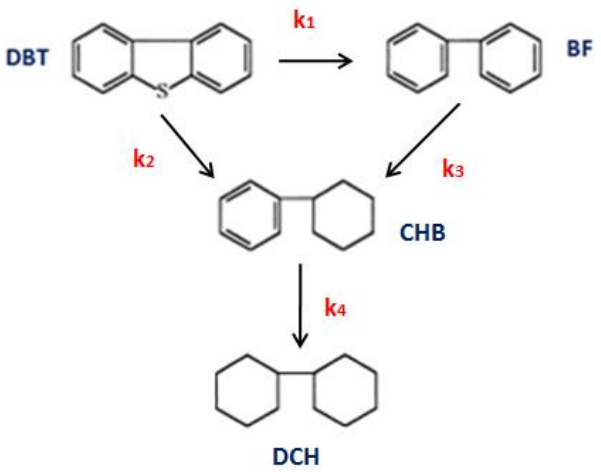


Figura III.1: Esquema reacional para a HDS de DBT (adaptado de BARBOSA, 2006).

A partir do esquema reacional obtêm-se as equações de taxa de reação apresentadas a seguir para cada composto:

$$(-r_{DBT}) = r_1 + r_2 \quad \text{(III.3)}$$

$$r_{BF} = r_1 - r_3 \quad \text{(III.4)}$$

$$r_{CHB} = r_2 + r_3 - r_4 \quad \text{(III.5)}$$

$$r_{DCH} = r_4 \quad \text{(III.6)}$$

onde r_1 é a taxa de hidrogenólise do DBT resultando em BF, r_2 é a taxa de hidrogenação do DBT formando CHB, r_3 é a taxa de hidrogenação do BF em CHB e r_4 é a taxa de hidrogenação do CHB em DCH.

Para a modelagem cinética dos dados obtidos em reator tubular ideal, as seguintes premissas foram adotadas: escoamento unidirecional, sistema isotérmico, operação em estado estacionário, pressão de hidrogênio equivalente à pressão total e constante ao longo do reator, e compostos orgânicos no estado líquido (POLCK, 2010).

O balanço molar da espécie *i* para reator em fluxo empistonado é:

$$r_i = \frac{dC_i}{d\tau} \tag{III.7}$$

onde r_i é a taxa de reação da espécie i (mol/L h), C_i é a concentração molar da espécie i (mol/L) e τ é o tempo espacial (h).

POLCK (2010) avaliou a cinética de HDS de DBT e de 4,6-DMDBT. Como a formação de DCH não foi identificada, o esquema reacional utilizado é apresentado na Figura III.2.

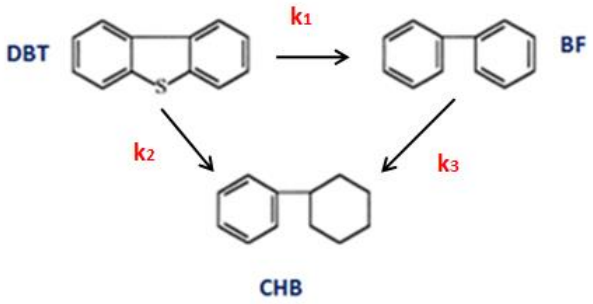


Figura III.2: Esquema reacional de HDS de DBT utilizado por POLCK (2010).

A partir do esquema reacional obtêm-se as equações de taxa de reação apresentadas a seguir para cada composto:

$$(-r_{DBT}) = r_1 + r_2 \tag{III.8}$$

$$r_{BF} = r_1 - r_3 \tag{III.9}$$

$$r_{CHB} = r_2 + r_3 \tag{III.10}$$

Para a HDS de 4,6-DMDBT, o esquema reacional utilizado por POLCK (2010) é apresentado na Figura III.3.

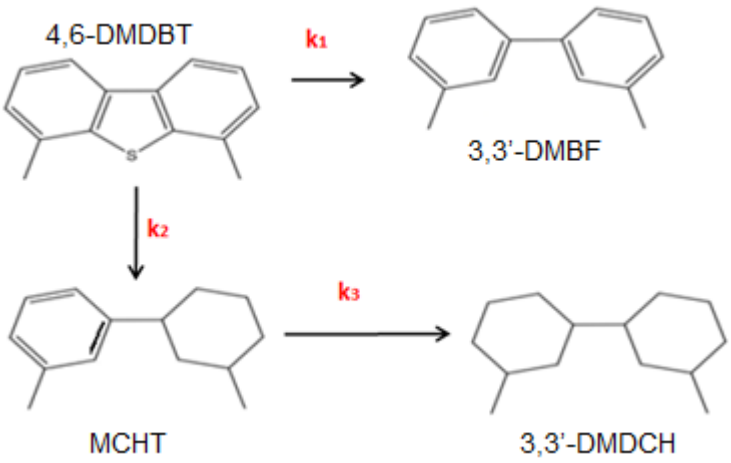


Figura III.3: Esquema reacional de HDS do 4,6-DMDBT utilizado por POLCK (2010).

A partir do esquema reacional (Figura III.3) obtêm-se as equações de taxa de reação apresentadas a seguir para cada composto:

$$(-r_{4,6-DMDBT}) = r_1 + r_2 \quad \text{(III.11)}$$

$$r_{3,3-DMBF} = r_1 \quad \text{(III.12)}$$

$$r_{MCHT} = r_2 - r_3 \quad \text{(III.13)}$$

$$r_{3,3\prime-DMDCH} = r_3 \quad \text{(III.14)}$$

Para a modelagem cinética dos dados obtidos em reator batelada, as seguintes premissas foram adotadas: reator batelada ideal, isto é, não há variações espaciais na velocidade de reação dentro do volume do reator e sistema isotérmico (MARTÍNEZ, 2013).

A equação de balanço molar para a espécie *i* no reator batelada ideal é:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad \text{(III.15)}$$

onde r_i é a taxa de reação da espécie *i* (mol/L h), C_i é a concentração da espécie *i* (mol/L) e t é o tempo de reação (h).

Para o reator batelada, utilizou-se o esquema reacional de HDS de 4,6-DMDBT ilustrado na Figura III.4.

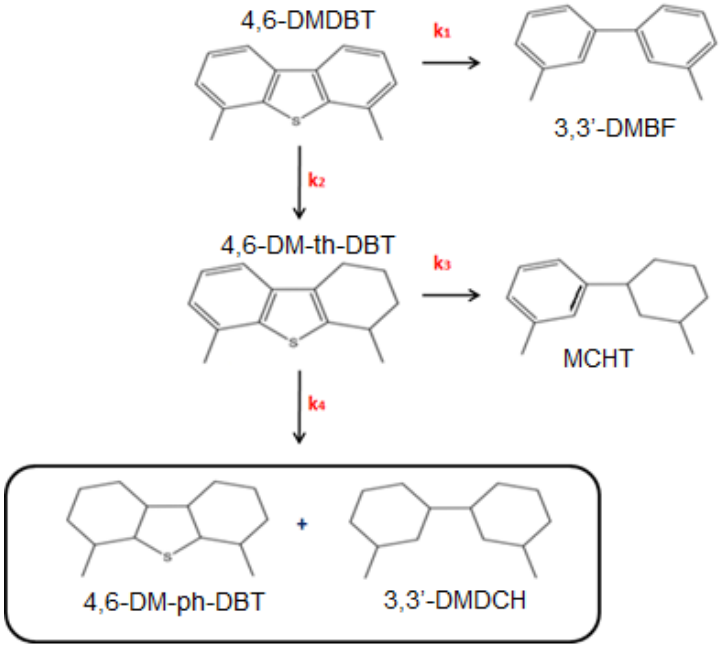


Figura III.4: Esquema reacional utilizado na HDS de 4,6-DMDBT (MARTÍNEZ, 2013).

Apesar de o autor observar a formação de 3,3'-DMDCH a partir do 4,6-DM-ph-DBT, a simplificação ilustrada na Figura III.4 foi utilizada pelo fato de que os dados disponíveis de MARTÍNEZ (2013) são apresentados na forma de concentração final de 4,6-DMDBT, 3,3'-DMBF, 4,6-DM-th-DBT e MCHT em função do tempo. Dessa forma, como não foram explicitadas as concentrações do 4,6-DM-ph-DBT e 3,3'-DMDCH, a soma das concentrações desses componentes foi obtida a partir do balanço de carbono na fase líquida, entre o início da reação e cada instante subsequente. A diferença foi considerada a concentração dos componentes em destaque na Figura III.4 e utilizada na estimação dos parâmetros. As equações de balanço por componente são descritas a seguir.

$$(-r_{4,6-DMDBT}) = r_1 + r_2 \quad \text{(III.16)}$$

$$r_{4,6-DM-th-DBT} = r_2 - r_3 - r_4 \quad \text{(III.17)}$$

$$r_{MCHT} = r_3 \quad \text{(III.18)}$$

$$r_{4,6-DM-ph-DBT+3,3-DMDCH} = r_4 \quad \text{(III.19)}$$

A Figura III.5 ilustra o esquema reacional da HDN de quinolina (Q) empregado para os dados de MARTÍNEZ (2013).

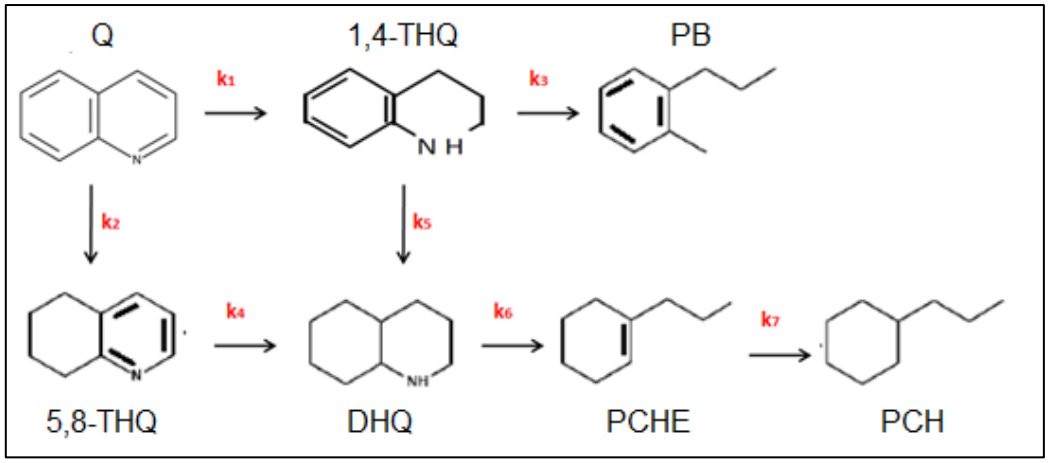


Figura III.5: Esquema reacional de HDN de quinolina utilizado por MARTÍNEZ (2013).

As equações de balanço por componente são descritas a seguir:

$$(-r_Q) = r_1 + r_2 \quad \text{(III.20)}$$

$$r_{1,4-THQ} = r_1 - r_3 - r_5 \quad \text{(III.21)}$$

$$r_{PB} = r_3 \quad \text{(III.22)}$$

$$r_{5,8-THQ} = r_2 - r_4 \quad \text{(III.23)}$$

$$r_{DHQ} = r_4 + r_5 - r_6 \quad \text{(III.24)}$$

$$r_{PCHE} = r_6 - r_7 \quad \text{(III.25)}$$

$$r_{PCH} = r_7 \quad \text{(III.26)}$$

III.3.2 Modelos cinéticos

Para a estimação dos parâmetros cinéticos deste trabalho foram adotados modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood. Para a modelagem de lei de potências foram considerados modelos de 1ª e 2ª ordem em relação ao reagente sulfurado/nitrogenado (DBT, 4,6-DMDBT ou quinolina). Os modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados admitiram que a etapa limitante era a reação superficial para todos os dados. Os modelos, premissas e equações são descritos nos itens a seguir.

I – Lei de potências global de 1ª ou 2ª ordem para o sulfurado/nitrogenado (LP Global)

Como uma avaliação preliminar da qualidade da representação dos dados experimentais, foi adotado um modelo de lei de potências global para a conversão do componente sulfurado ou nitrogenado, conforme reportado por vários autores (EDVINSSON e IRANDOUST, 1993; FARAG *et al.*, 2000; STEINER e BLEKKAN, 2002; KIM *et al.*, 2005; VARGA *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2007; POLCK, 2010; CHEN *et al.*, 2010; FARAG, 2010; BASTOS, 2011). Dessa forma, as taxas de reação para DBT, 4,6-DMDBT e quinolina podem ser expressas por:

$$r_{G,DBT} = k_{G,DBT} {C_{DBT}}^{\alpha} \quad \text{(III.27)}$$

$$r_{G,4,6-DMDBT} = k_{G,4,6-DMDBT} {C_{4,6-DMDBT}}^{\alpha} C_{H_2} \quad \text{(III.28)}$$

$$r_{G,Q} = k_{G,Q} (C_Q + C_{Prod.Básicos})^{\alpha} C_{H_2} \quad \text{(III.29)}$$

onde $\alpha = 1$ ou 2 para pseudoprimeira ordem ou 2ª ordem em relação ao reagente sulfurado ou nitrogenado, respectivamente.

A ordem de reação para o hidrogênio foi considerada igual a zero para a HDS de DBT, uma vez que a reação ocorre predominantemente via rota DDS, enquanto para o 4,6-DMDBT foi considerada ordem 1 em relação ao hidrogênio, pois a rota HID é mais significativa para esta molécula, conforme relatado na literatura (FARAG *et al.*, 2000; STEINER e BLEKKAN, 2002; POLCK, 2010; BASTOS, 2011;; BRAGGIO, 2015).

Para a quinolina, considerou-se ordem um em relação ao hidrogênio. A modelagem adotada considerou reação única da quinolina e seus produtos nitrogenados básicos (1,4-THQ, 5,8-THQ e DHQ), resultando em produtos não nitrogenados (PB, PCH e PCHE).

II – Lei de potências de 1ª ordem (LP1) para o DBT

O modelo de lei de potências de 1ª ordem para o DBT foi adotado para os dados de BARBOSA (2006), VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) e POLCK (2010). Partindo-se do esquema reacional ilustrado na Figura III.1 e das equações III.3 a III.6, foram admitidas as seguintes expressões de taxa de reação:

$$r_1 = k_1 C_{DBT} \tag{III.30}$$

$$r_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2} \tag{III.31}$$

$$r_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2} \tag{III.32}$$

$$r_4 = k_4 C_{CHB} C_{H_2} \tag{III.33}$$

Adotou-se como premissa que a formação de BF ocorre por dessulfurização direta (DDS), com a quebra da ligação carbono-enxofre sem influência significativa da concentração de hidrogênio. Todas as demais reações são de dessulfurização com hidrogenação prévia, onde há uma influência mais

significativa da presença de hidrogênio (SHAFI e HUTCHINGS, 2000; POLCK, 2010).

Como POLCK (2010) não identificou a espécie DCH, logo, o sistema de equações utilizado na modelagem não contempla a equação (III.33).

III – Lei de potências de 1ª ordem (LP1) para o 4,6-DMDBT

POLCK (2010) e MARTÍNEZ (2013) investigaram a HDS de 4,6-DMDBT. A modelagem é descrita a partir dos esquemas reacionais ilustrados nas Figuras III.3 e III.4, respectivamente. As taxas de reação empregadas para os dados de POLCK (2010), com base nas equações III.11 a III.14, são apresentadas a seguir:

$$r_1 = k_1 C_{4,6-DMDBT} \quad \text{(III.34)}$$

$$r_2 = k_2 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} \quad \text{(III.35)}$$

$$r_3 = k_3 C_{MCHT} C_{H_2} \quad \text{(III.36)}$$

Assim como POLCK (2010), considerou-se neste trabalho que a taxa de dessulfurização direta é de primeira ordem em relação ao hidrocarboneto e independente da concentração de hidrogênio. Por outro lado, as taxas de reação para as etapas de hidrogenação são de primeira ordem em relação a ambos os reagentes.

Analogamente, para os dados de MARTÍNEZ (2013) as seguintes expressões de taxas foram utilizadas com o sistema de equações III.16 a III.19.

$$r_1 = k_1 C_{4,6-DMDBT} \quad \text{(III.37)}$$

$$r_2 = k_2 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} \quad \text{(III.38)}$$

$$r_3 = k_3 C_{4,6-DM-th-DBT} C_{H_2} \quad \text{(III.39)}$$

$$r_4 = k_4 C_{4,6-DM-th-DBT} C_{H_2} \quad \text{(III.40)}$$

IV – Lei de potências de 1ª ordem (LP1) para a quinolina

MARTÍNEZ (2013) também avaliou a HDN de quinolina com base no esquema reacional ilustrado na Figura III.5. Na modelagem utilizada pelo autor, foi considerado que a concentração de hidrogênio na fase líquida era constante, uma vez que foi utilizada uma única condição de temperatura e pressão, com excesso de hidrogênio. Dessa forma, a concentração de hidrogênio foi agrupada com a constante cinética. Assim, para a modelagem LP1 adotou-se o seguinte conjunto de equações de taxas:

$$r_1 = k_1 C_Q \quad \text{(III.41)}$$

$$r_2 = k_2 C_Q \quad \text{(III.42)}$$

$$r_3 = k_3 C_{1,4-THQ} \quad \text{(III.43)}$$

$$r_4 = k_4 C_{5,8-THQ} \quad \text{(III.44)}$$

$$r_5 = k_5 C_{1,4-THQ} \quad \text{(III.45)}$$

$$r_6 = k_6 C_{DHQ} \quad \text{(III.46)}$$

$$r_7 = k_7 C_{PCHE} \quad \text{(III.47)}$$

V – Lei de potências de 2ª ordem (LP2) para DBT, 4,6-DMDBT e quinolina

Para as estimações utilizando este modelo foram utilizadas equações análogas às equações III.30 a III.47, com expoente 2 para a concentração do DBT, 4,6-DMDBT e quinolina.

VI – Modelagem de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de H_2 não dissociativa e não competitiva (LH1).

O modelo descrito por SINGHAL *et al*. (1981) foi adotado nas estimações. As seguintes hipóteses foram assumidas: a adsorção de DBT e produtos ocorre em um tipo de sítio enquanto a adsorção de hidrogênio (de forma não dissociativa) ocorre em outro tipo. Desta forma, a taxa de desaparecimento de DBT foi modelada via Langmuir-Hinshelwood como:

$$r_{DBT} = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{PROD}C_{PROD})(1 + K_{H_2}C_{H_2})} \quad \text{(III.48)}$$

Neste trabalho foi admitido que as constantes de equilíbrio de adsorção dos reagentes sulfurados/nitrogenados eram muito maiores que as dos demais compostos orgânicos e que $K_{H_2}C_{H_2}$ << 1 (GIRGIS e GATES, 1991; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996). A estimação foi realizada considerando-se inicialmente apenas a constante de equilíbrio de adsorção do reagente sulfurado/nitrogenado. Estimativas posteriores não resultaram em parâmetros com significância estatística para modelos incluindo constantes de equilíbrio de adsorção de outras substâncias. Dessa forma, as taxas de desaparecimento de DBT e formação de produtos são descritas a seguir.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{DBT} K_{H2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} = \frac{K_1' C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} \quad \text{(III.49)}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{DBT} K_{H2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} = \frac{K_2' C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} \quad \text{(III.50)}$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{BF} K_{H2} C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} = \frac{K_3' C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} \quad \text{(III.51)}$$

$$r_4 = \frac{k_4 K_{CHB} K_{H2} C_{CHB} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} = \frac{K_4' C_{CHB} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} \quad \text{(III.52)}$$

onde $K_i' = k_i K_j K_{H2}$, sendo que i identifica a reação (1-4) e j identifica o reagente orgânico na respectiva reação (DBT, BF ou CHB).

Para o 4,6-DMDBT, as equações dependem do esquema reacional adotado. Considerando o esquema de POLCK (2010), apresentado na Figura III.3, as expressões das taxas são:

$$r_1 = \frac{K_1' C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \quad \text{(III.53)}$$

$$r_2 = \frac{K_2' C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \quad \text{(III.54)}$$

$$r_3 = \frac{K_3' C_{MCHT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \quad \text{(III.55)}$$

onde $K_i' = k_i K_j K_{H2}$, sendo que i identifica a reação (1-3) e j identifica o reagente orgânico na respectiva reação (4,6-DMDBT ou MCHT).

MARTÍNEZ (2013) também apresenta esse modelo para a HDS do 4,6-DMDBT. Porém, conforme o esquema reacional da Figura III.4, as equações são:

$$r_1 = \frac{K_1' C_{4,6-DMDBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \quad \text{(III.56)}$$

$$r_2 = \frac{K_2' C_{4,6-DMDBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \quad \text{(III.57)}$$

$$r_3 = \frac{K_3' C_{4,6-DM-th-DBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \quad \text{(III.58)}$$

$$r_4 = \frac{K_4' C_{4,6-DM-th-DBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \quad \text{(III.59)}$$

onde $K_i' = k_i K_j K_{H2} C_{H_2}$, sendo que i identifica a reação (1-4) e j identifica o reagente orgânico na respectiva reação (4,6-DMDBT ou 4,6-DM-th-DBT).

Para a quinolina considerando o esquema reacional apresentado na Figura III.5 as equações correspondentes são:

$$r_1 = \frac{K_1' C_Q}{(1 + K_Q C_Q)} \quad \text{(III.60)}$$

$$r_2 = \frac{K_2' C_Q}{(1 + K_Q C_Q)} \quad \text{(III.61)}$$

$$r_3 = \frac{K_3' C_{1,4-THQ}}{(1 + K_Q C_Q)} \quad \text{(III.62)}$$

$$r_4 = \frac{K_4' C_{5,8-THQ}}{(1 + K_Q C_Q)} \quad \text{(III.63)}$$

$$r_5 = \frac{K_5' C_{1,4-THQ}}{(1 + K_Q C_Q)} \quad \text{(III.64)}$$

$$r_6 = \frac{K_6' C_{DHQ}}{(1 + K_Q C_Q)} \quad \text{(III.65)}$$

$$r_7 = \frac{K_7' C_{PCHE}}{(1 + K_Q C_Q)} \quad \text{(III.66)}$$

onde $K_i' = k_i K_j K_{H2} C_{H_2}$, sendo que i identifica a reação (1-7) e j identifica o reagente orgânico na respectiva reação (Q, 1,4-THQ, 5,8-THQ, DHQ ou PCHE).

No numerador das equações III.56 a III.66 a concentração de hidrogênio foi omitida, pois foi agrupada nos parâmetros cinéticos K_1'-K_7', uma vez que MARTÍNEZ (2013) empregou uma única condição de temperatura e pressão, e hidrogênio em excesso, de modo que a concentração de equilíbrio do hidrogênio era constante em seus experimentos.

VII – Modelagem de Langmuir-Hinshelwood com adsorção de H_2 dissociativa e competitiva (LH2* e LH2)

Neste modelo foi adotado como premissa a existência de dois tipos de sítios catalíticos para a adsorção de DBT e 4,6-DMDBT (EDVINSON e IRANDOUST, 1993; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; FROMENT, 2004; BARBOSA, 2006; BASTOS, 2011): sítios que realizam a hidrogenação dos anéis aromáticos e sítios que promovem a eliminação do átomo de enxofre através de hidrogenólise (sítios θ e σ, respectivamente). De acordo com esse modelo, a adsorção do H_2 é dissociativa e competitiva com a dos compostos orgânicos (em ambos os tipos de sítios ativos) e as reações superficiais das espécies adsorvidas são irreversíveis e as etapas limitantes do esquema reacional série-paralelo mostrado na Figura III.2.

Assim, as expressões de taxa para o DBT assumem a forma (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996) descrita a seguir.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})^3} \quad \text{(III.67)}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{H,\theta} K_{DBT,\theta} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\theta} C_{H_2}} + K_{BF,\theta} C_{BF})^3} \quad \text{(III.68)}$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{H,\theta} K_{BF,\theta} C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\theta} C_{H_2}} + K_{BF,\theta} C_{BF})^3} \quad \text{(III.69)}$$

$$r_4 = \frac{k_4 K_{H,\theta} K_{CHB,\theta} C_{CHB} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\theta} C_{H_2}} + K_{BF,\theta} C_{BF})^3} \quad \text{(III.70)}$$

onde $K_{i,s}$ é a constante de equilíbrio de adsorção do componente i no sítio s (σ ou θ).

Na modelagem realizada foi admitido que as constantes de equilíbrio de adsorção dos reagentes sulfurados são muito maiores que a do hidrogênio, e, portanto, a do H_2 pode ser desprezada. (GIRGIS e GATES, 1991; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996). Inicialmente considerou-se a modelagem com as constantes de adsorção do DBT e tentativas de inclusão de constantes de adsorção das demais espécies foram realizadas à medida que parâmetros com significância estatística foram estimados. Além disso, o efeito de inibição do H_2S formado foi desprezado (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; BARBOSA, 2006).

As equações de taxa resultantes dessas hipóteses são apresentadas a seguir para o DBT:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT})^3} = \frac{K_1' C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT})^3} \quad \text{(III.71)}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{DBT,\theta} K_{H,\theta} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT})^3} = \frac{K_2' C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT})^3} \quad \text{(III.72)}$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{BF,\theta} K_{H,\theta} C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT})^3} = \frac{K_3' C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT})^3} \quad \text{(III.73)}$$

$$r_4 = \frac{k_4 K_{CHB,\theta} K_{H,\theta} C_{CHB} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT})^3} = \frac{K_4' C_{CHB} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\theta} C_{DBT})^3} \quad \text{(III.74)}$$

onde $K_i' = k_i K_j K_{H2}$, sendo que i identifica a reação (1-4) e j identifica o reagente orgânico na respectiva reação (DBT, BF ou CHB).

Analogamente, para a modelagem da HDS de 4,6-DMDBT conforme o esquema reacional da Figura III.3, as equações de taxa podem ser expressas por:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT})^3} = \frac{K_1' C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT})^3} \quad \text{(III.75)}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{4,6-DMDBT,\theta} K_{H,\theta} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} = \frac{K_2' C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} \quad \text{(III.76)}$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{MCHT,\theta} K_{H,\theta} C_{MCHT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} = \frac{K_3' C_{MCHT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} \quad \text{(III.77)}$$

onde $K_i' = k_i K_j K_{H2}$, sendo que i identifica a reação (1-3) e j identifica o reagente orgânico na respectiva reação (4,6-DMDBT ou MCHT).

Por outro lado, conforme o esquema reacional da Figura III.4, as equações de taxa para o 4,6-DMDBT são:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{4,6-DMDBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT})^3} = \frac{K_1' C_{4,6-DMDBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT})^3} \quad \text{(III.78)}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{4,6-DMDBT,\theta} K_{H,\theta} C_{4,6-DMDBT}}{(1 + K_{4,6DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} = \frac{K_2' C_{4,6-DMDBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} \quad \text{(III.79)}$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{4,6-DM-th-DBT,\theta} K_{H,\theta} C_{4,6-DM-th-DBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} = \frac{K_3' C_{4,6-DM-th-DBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} \quad \text{(III.80)}$$

$$r_4 = \frac{k_4 K_{4,6-DM-th-DBT,\theta} K_{H,\theta} C_{4,6-DM-th-DBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} = \frac{K_4' C_{4,6-DM-th-DBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\theta} C_{4,6-DMDBT})^3} \quad \text{(III.81)}$$

onde $K_i' = k_i K_j K_{H2} C_{H_2}$, sendo que i identifica a reação (1-4) e j identifica o reagente orgânico na respectiva reação (4,6-DMDBT ou 4,6-DM-th-DBT).

O modelo descrito pelas equações III.67 a III.81 é denominado de LH2*, no qual há duas constantes de equilíbrio de adsorção para cada composto sulfurado (DBT ou 4,6-DMDBT), cada uma relacionada a um tipo de sítio catalítico (σ ou θ). Porém, uma versão simplificada deste modelo também foi avaliada, considerando que as constantes de equilíbrio de adsorção eram iguais nos dois tipos de sítio ($K_{DBT,\sigma} = K_{DBT,\theta}$ e $K_{4,6-DMDBT,\sigma} = K_{4,6-DMDBT,\theta}$), de modo a reduzir o número de parâmetros ajustáveis. Esta versão simplificada foi denominada de LH2.

III.3.3 Efeito da temperatura

Em todos os modelos estudados, o efeito da temperatura sobre as velocidades específicas das reações e as constantes de equilíbrio de adsorção foi representado pelas equações de Arrhenius e Van't Hoff, respectivamente, em formas parametrizadas de modo a permitir a estimação de parâmetros menos correlacionados entre si (SCHWAAB e PINTO, 2008):

$$k_i = \exp(a_i + b_i(1 - \frac{T_{ref}}{T})) \quad \text{(III.82)}$$

$$K_j = \exp(a_j + b_j(1 - \frac{T_{ref}}{T})) \quad \text{(III.83)}$$

onde T_{ref} é a temperatura de referência, considerada a média da faixa experimental e a_i, b_i, a_j e b_j são parâmetros ajustáveis relacionados aos fatores

pré-exponenciais k_i^0 e K_j^0, à energia de ativação aparente E_i e ao calor de adsorção Q_j, de acordo com as seguintes equações:

$$E_i = RT_{ref} b_i \tag{III.84}$$

$$k_i^0 = \exp(a_i + b_i) \tag{III.85}$$

$$Q_j = RT_{ref} b_j \tag{III.86}$$

$$K_j^0 = \exp\left(a_j + b_j\right) \tag{III.87}$$

III.4 Estimação de parâmetros

Este trabalho apresenta uma modelagem cinética baseada em um método numérico que não é amplamente explorado na literatura para esse fim e que leva em consideração o erro experimental na estimação dos parâmetros. O objetivo da modelagem é obter uma relação entre as variáveis dependentes e independentes, de forma que o modelo seja o mais próximo dos dados experimentais quanto for possível. A função objetivo utilizada foi a de mínimos quadrados ponderados, para a qual as seguintes hipóteses são assumidas (SCHWAAB, 2005):

1) O modelo é perfeito e os experimentos são bem feitos, de modo que os valores reais e desconhecidos das variáveis são iguais aos valores calculados pelo modelo;

2) O erro experimental segue a distribuição normal;

3) Os experimentos são realizados de forma independente;

4) Os desvios entre as variáveis dependentes não estão correlacionados e as variáveis independentes são conhecidas com grande exatidão.

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NC} \frac{(C_{ij}^{e} - C_{ij}^{m}(x,\alpha))^2}{\sigma_{ij}^2} \qquad \text{(III.88)}$$

onde NE é o número de experimentos, NC é o número de espécies cujas concentrações foram avaliadas, C^e e C^m são as concentrações experimentais e previstas com o modelo, respectivamente. x é o conjunto de variáveis independentes, neste caso temperatura, tempo ou tempo espacial (para reator batelada ou contínuo, respectivamente), concentração de hidrogênio e concentração de reagente na alimentação. α é o conjunto de parâmetros ajustáveis do modelo e σ_{ij}^2 é a variância dos dados experimentais.

Vale observar que o modelo matemático a ser testado é uma função do tipo $C_{ij}^m = f(x,\alpha)$ onde, para uma determinada condição experimental *i*, a concentração da espécie j possa ser determinada a partir das variáveis independentes x e dos parâmetros α. Assim, a minimização da função objetivo consiste em procurar os valores ótimos dos parâmetros α.

No presente trabalho, a estimação dos parâmetros dos modelos cinéticos foi realizada utilizando-se um procedimento numérico híbrido a partir dos dados experimentais descritos no item III.1. O procedimento tem como objetivo minimizar a função de mínimos quadrados ponderados através de um método heurístico de otimização (enxame de partículas) seguido por um método determinístico (Gauss-Newton). O procedimento de estimação foi repetido para diferentes faixas de busca dos parâmetros, de modo a aumentar a probabilidade de encontrar o mínimo global da função objetivo.

O método do enxame foi utilizado com 1000 iterações e 100 partículas. O fator de inércia, que tem o papel de balancear o caráter global e local da busca, foi adotado constante em 0,75. Os parâmetros cognitivo e social foram estipulados iguais a 1,5 (SCHWAAB, 2005). No método de Gauss-Newton, a tolerância da função objetivo foi de 10^{-8}. Em todas as estimações foi observado se houve constância da função objetivo nas 200 últimas iterações, no mínimo. Quando foi verificada a variação da função objetivo nas últimas iterações procedeu-se ao aumento do número de iterações.

Para os dados de POLCK (2010) e MARTÍNEZ (2013), o algoritmo utilizado para a integração numérica das equações diferenciais de balanço (equações III.7 e III.15) foi o Dassl (PETZOLD, 1989), adotando tolerâncias absoluta e relativa iguais a 10^{-6}. O intervalo de confiança dos parâmetros estimados foi obtido para um nível de confiança de 95%. Para os dados de BARBOSA (2006), VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006), o algoritmo utilizado para a resolução do sistema de equações não lineares (equação III.1) foi baseado no método de Newton (PRESS *et al*., 1992).

De forma a possibilitar a análise estatística dos resultados da estimação de parâmetros, foram calculados os valores do erro inerente ao procedimento experimental. Para os dados de POLCK (2010), os erros experimentais foram calculados com base em 4 réplicas de ponto central e extrapolados para todas as condições experimentais através da variância relativa, calculada utilizando os valores de média e variância das concentrações de cada componente na condição de réplica. Ou seja, a variância das réplicas dividida pela média dos valores forneceu a variância relativa. Dessa forma, a variância absoluta para cada ponto foi calculada pelo produto entre a variância relativa e o valor da concentração no ponto em questão, partindo-se do princípio de que o erro é proporcional à medida da concentração de cada espécie. Um exemplo do procedimento adotado está descrito no Apêndice II.

Para os dados de BARBOSA (2006), VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) os erros experimentais foram estimados através da variância relativa de dados obtidos por BASTOS (2011), que foi extrapolada para os dados das referências, conforme o procedimento descrito anteriormente.

Para os dados de MARTÍNEZ (2013) foram adotadas diferentes estratégias em cada conjunto de dados para a estimação:

1 – Para os dados de HDS na ausência de nitrogenados e para os dados de HDN com 50 mg/kg de N (quinolina) foi fornecido pelo autor o erro experimental na forma de barras no gráfico de concentrações *versus* tempo. Assumindo dados com 95% de confiança, a variância foi calculada pela fórmula a seguir:

$$Variância = \left(\frac{BE}{2 * 1{,}96}\right)^2 \quad \text{(III.89)}$$

onde BE é o comprimento da barra de erro.

2 – Para os dados de HDN a 25 mg/kg de N (quinolina), que não continham barras de erro, foram utilizadas extrapolações do erro relativo calculado para os dados a 50 mg/kg.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a modelagem cinética das reações de hidrodessulfurização de DBT, 4,6-DMDBT e hidrodesnitrogenação de quinolina.

Dentre os modelos de LH avaliados, o modelo LH2* (com duas constantes de adsorção para cada reagente sulfurado) se mostrou apropriado em apenas um caso (item IV.I.5). Dessa forma, a versão simplificada dessa modelagem, considerando apenas uma constante de adsorção para cada reagente sulfurado (LH2), também foi avaliada, mostrando-se apropriada mais frequentemente.

No total, foram avaliados 55 modelos utilizando dados de BARBOSA (2006), VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996), CASTAÑEDA-LOPEZ (2006), POLCK (2010) E MARTÍNEZ (2013). O Apêndice III apresenta um resumo de informações acerca de cada um dos modelos, cujos resultados serão discutidos neste capítulo.

IV.I Reator de mistura

Para os dados de reator de mistura foram adotadas duas estratégias em relação à estimação de parâmetros cinéticos. Na primeira, como uma aproximação inicial, determinou-se a taxa global da reação de HDS utilizando o modelo de lei de potências de pseudoprimeira ordem (LP1) e 2ª ordem (LP2) em relação ao DBT, conforme reportado por vários autores (EDVINSSON e IRANDOUST, 1993; FARAG *et al.*, 2000; STEINER e BLEKKAN, 2002; KIM *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2007; VARGA *et al.*, 2007; POLCK, 2010; CHEN *et al.*, 2010; FARAG, 2010; BASTOS, 2011).

A segunda estratégia foi realizar a estimação de parâmetros cinéticos para as rotas DDS e HID individualmente, de forma que fosse possível avaliar a distribuição de produtos através do cálculo das velocidades específicas e energias de ativação. Essa avaliação torna-se necessária, visto que as velocidades específicas globais apenas consideram a conversão de DBT. Nesta

abordagem, para cada rota reacional, foram utilizadas as modelagens do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood.

Em ambas as estratégias, foram utilizados os dados de BARBOSA (2006), VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) individualmente e, por fim, um conjunto com todos os dados foi utilizado para obtenção e avaliação dos parâmetros cinéticos.

IV.I.1 HDS Global

Os valores dos parâmetros obtidos, bem como a energia de ativação e velocidade global da reação, são descritos na Tabela IV.1.

Tabela IV.1: Parâmetros estimados para o modelo LP Global a partir de dados de reator de mistura.

Referência	Modelo	a	b	$\ln(k_{G0})$	k_G a 285 °C	E_G (kJ/mol)	F_{OBJ}
Barbosa (2006)	LP1	$3{,}9 \pm 0{,}1$	17 ± 1	20,9	15,31	84 ± 7	109
	LP2	$9{,}5 \pm 0{,}2$	40 ± 3	49,6	731,76	199 ± 14	115
Vanrysselberghe e Froment (1996)	LP1	$2{,}84 \pm 0{,}03$	37 ± 1	40,0	17,77	168 ± 6	648
	LP2	$6{,}54 \pm 0{,}05$	65 ± 2	72,0	4016,09	295 ± 11	779
Castañeda-Lopez (2006)	LP1	$-1{,}70 \pm 0{,}01$	$12{,}4 \pm 0{,}3$	10,7	0,10	60 ± 1	1749
	LP2	$-0{,}95 \pm 0{,}01$	$16{,}5 \pm 0{,}3$	15,6	0,19	80 ± 2	2473
Conjunto completo	LP1	$-0{,}38 \pm 0{,}01$	$45{,}0 \pm 0{,}2$	44,6	0,09	224 ± 1	261929
	LP2	$1{,}38 \pm 0{,}01$	$86{,}7 \pm 0{,}3$	88,0	0,08	431 ± 1	325411

LP1 Global: $[k_G] = h^{-1}$; LP2 Global: $[k_G]$ = L/(mol h).

Pode-se observar que, para os dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), a energia de ativação obtida para o modelo LP1 global é próxima à reportada por FARAG *et al.* (2000). Estes autores obtiveram uma energia de ativação aparente de 139 kJ/mol a partir de experimentos conduzidos utilizando catalisador comercial CoMo/γ-Al_2O_3. Os dados de BARBOSA (2006) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) resultaram em valores próximos entre si e similares a energia de ativação aparente de 80 kJ/mol reportada por VARGA *et al.* (2007). Vale ressaltar que estes autores empregaram carga sulfurada real e catalisador do tipo NiMo/γ-Al_2O_3.

A energia de ativação aparente estimada a partir dos dados de BARBOSA (2006) para o modelo LP2 foi próxima do valor de 181 kJ/mol obtido por RODRÍGUEZ *et al.* (2012). Os autores determinaram uma ordem de 2,07 em relação aos sulfurados empregando condições operacionais semelhantes com catalisador CoMo/γ-Al_2O_3.

Em relação à constante de velocidade, para um mesmo tipo de modelo observa-se uma variação significativa entre os resultados, o que explicita a grande sensibilidade dos parâmetros cinéticos em relação aos dados experimentais empregados. Isso pode ser atribuído a diferenças na composição e dispersão dos catalisadores e nas condições operacionais empregadas. Por exemplo, a carga real utilizada por CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) continha um teor de enxofre uma ordem de grandeza maior que utilizados por BARBOSA (2006) e VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) em suas cargas sintéticas (contendo apenas DBT como molécula modelo).

As Figuras IV.1 e IV.2 apresentam a qualidade dos ajustes para os modelos de lei de potências de pseudoprimeira ordem global e 2ª ordem global, respectivamente.

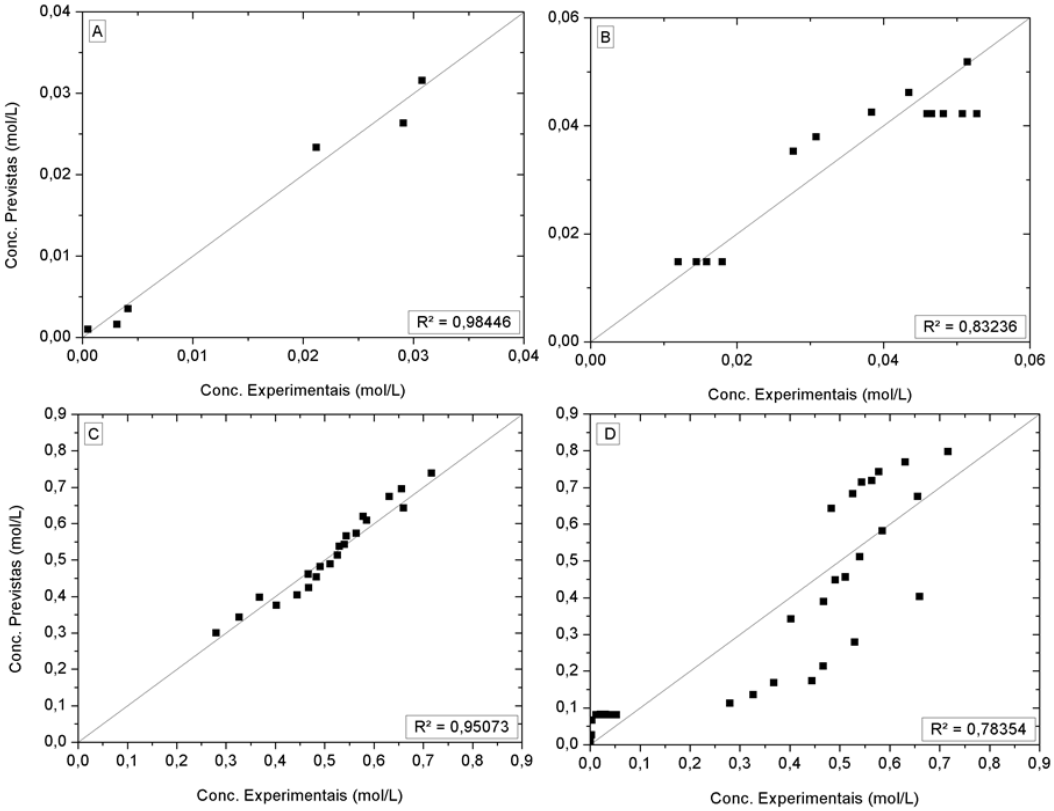


Figura IV.1: Ajuste do modelo LP1 global aos dados de (A) BARBOSA (2006), (B) VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), (C) CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) e (D) conjunto completo.

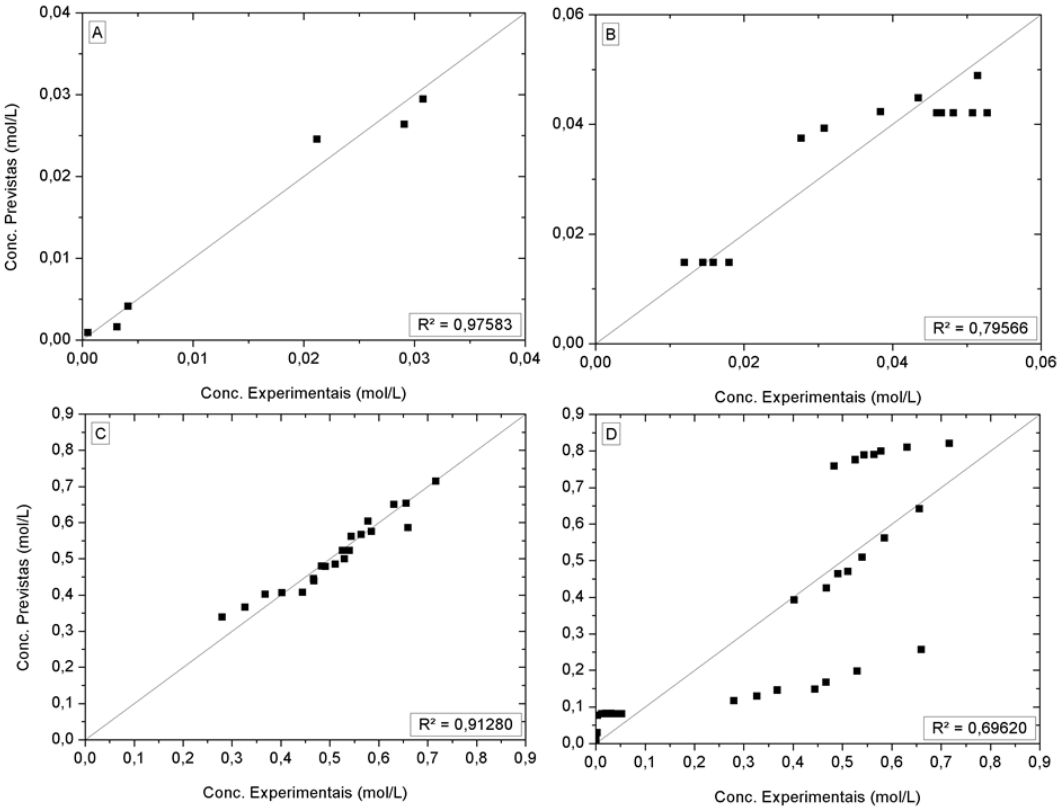


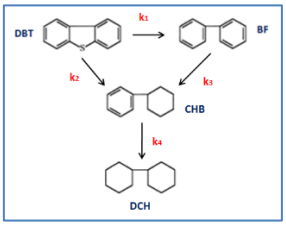
Figura IV.2: Ajuste do modelo LP2 global aos dados de (A) BARBOSA (2006), (B) VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), (C) CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) e (D) conjunto completo.

Observa-se que, para todos os casos abordados, o modelo de pseudoprimeira ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais do que o modelo LP2. Para o conjunto completo de dados, os ajustes são ruins, o que pode ser atribuído à grande diferença de concentração de enxofre entre o trabalho de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) e as demais referências de dados para reator de mistura. Além disso há diferenças na composição dos catalisadores, BARBOSA (2006) e VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) utilizaram catalisadores com teores de P_2O_5 em sua composição, ao contrário do utilizado por CASTAÑEDA-LOPEZ (2006), conforme pode ser observado na Tabela III.2.

IV.I.2 Reações individuais - BARBOSA (2006)

Dentre as referências abordadas, BARBOSA (2006) foi o único pesquisador que identificou a presença de dicicloexil (DCH) na HDS de DBT, uma vez que empregou temperaturas mais elevadas do que os demais trabalhos com reator de mistura. Os resultados da estimação encontram-se resumidos na Tabela IV.2.

Tabela IV.2: Modelos avaliados para HDS de DBT para os dados de BARBOSA (2006).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
1		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 4 reações.	Superparametrizado
2		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 4 reações.	Superparametrizado
3		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
4		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Superparametrizado

Dentre os 4 modelos avaliados que admitem a hidrogenação do BF a CHB, nenhum deles apresentou parâmetros com significância estatística. O parâmetro b_3 (relacionado à hidrogenação do BF) dos modelos 1 e 2 foi estimado com faixas de confiança que incluíam o zero. Isso se reflete em um erro do parâmetro maior do que o próprio valor estimado. Os modelos 3 e 4, de Langmuir-Hinshelwood, também se mostraram superparametrizados, isto é, apresentaram parâmetros em número superior ao necessário para descrever os dados experimentais dentro de seu erro. Mesmo com a variação das faixas de busca dos parâmetros não foi possível a localização do ótimo global da função objetivo e a convergência do método de estimação devido à elevada correlação entre os parâmetros.

Como não foi possível obter valores com significância estatística para os modelos anteriores, foi feita a modelagem com base no esquema reacional em paralelo, mais simples (Figura IV.3). Neste esquema, assume-se que todo o CHB formado é proveniente do DBT através da rota HID (BATAILLE *et al.*, 2000).

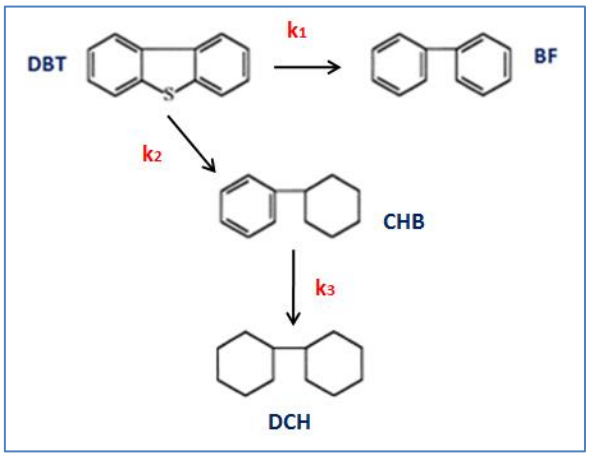
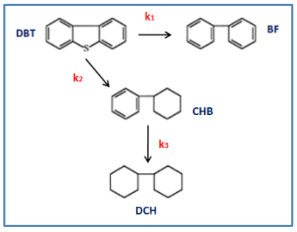


Figura IV.3: Esquema reacional em paralelo para HDS de DBT (adaptado de BATAILLE *et al.*, 2000).

As equações de taxa de reação para cada um dos compostos são apresentadas no Apêndice IV. As equações dos modelos são as mesmas descritas no item III.3.2 e os resultados obtidos são resumidos na Tabela IV.3. A variação dos parâmetros dos modelos com a simplificação adotada é apresentada nos gráficos do Apêndice V.

Tabela IV.3: Modelos avaliados para HDS de DBT com 3 reações para os dados de BARBOSA (2006).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
5		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Apropriado
6		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Apropriado
7		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
8		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Apropriado

Considerando o esquema da Figura IV.3, os modelos 5, 6 e 8 predisseram satisfatoriamente os dados experimentais enquanto o modelo 7 apresentou superparametrização, embora contenha o mesmo número de parâmetros do modelo 8. Isto sugere que as hipóteses do modelo LH2 são mais apropriadas para a HDS de DBT do que as hipóteses do modelo LH1. Porém, o pequeno conjunto de seis pontos experimentais extraídos do trabalho de BARBOSA (2006) pode ter dificultado a estimação de parâmetros estatisticamente significativos para o modelo 7.

Os modelos 5 (LP1) e 6 (LP2) não apresentaram diferenças significativas em termos de adequação aos dados experimentais, conforme pode ser observado pela Figura IV.4.

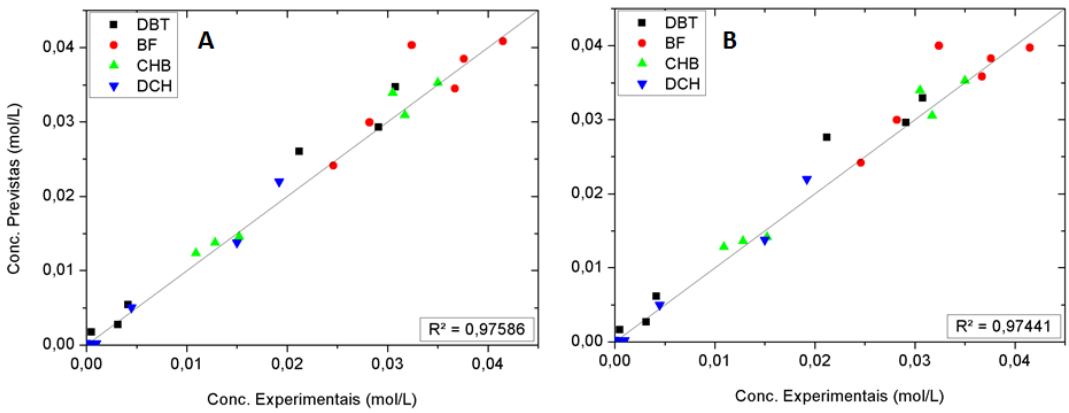


Figura IV.4: Ajustes dos modelos 5 (LP1): A e 6 (LP2): B aos dados de BARBOSA (2006).

Os valores dos parâmetros estimados para os modelos de lei de potências 5 (LP1) e 6 (LP2) são apresentados na Tabela IV.4.

Tabela IV.4: Parâmetros estimados para modelos LP para dados de BARBOSA (2006).

Parâmetro	Modelo 5 (LP1)	Modelo 6 (LP2)
a_1	$2{,}77 \pm 0{,}05$	$7{,}89 \pm 0{,}09$
b_1	$8{,}2 \pm 0{,}6$	28 ± 1
$\ln k_{0,1}$	$11{,}0$	$36{,}0$
E_1 (kJ/mol)	41 ± 3	140 ± 6
k_1 a 285 °C	$8{,}87$	$358{,}82$
a_2	$3{,}50 \pm 0{,}05$	$8{,}62 \pm 0{,}09$
b_2	$19{,}1 \pm 0{,}6$	39 ± 1
$\ln k_{0,2}$	$22{,}6$	$47{,}6$
E_2 (kJ/mol)	95 ± 3	194 ± 6
k_2 a 285 °C	$8{,}42$	$338{,}42$
a_3	$-0{,}23 \pm 0{,}03$	$-0{,}22 \pm 0{,}03$
b_3	$16{,}3 \pm 0{,}5$	$16{,}2 \pm 0{,}5$
$\ln k_{0,3}$	$16{,}0$	$16{,}0$
E_3 (kJ/mol)	81 ± 2	80 ± 2
k_3 a 285 °C	$0{,}25$	$0{,}25$
F_{obj}	3226	3296

LP1: $[k_1] = h^{-1}$ e $[k_2] = [k_3] = L/(mol\ h)$; LP2: $[k_1] = [k_3] = L/(mol\ h)$ e $[k_2] = (L/mol)^2 h^{-1}$.

Para as reações do DBT, os valores de energia de ativação estimados para o modelo de lei de potências de 2ª ordem em relação ao DBT se mostraram superiores aos do modelo de 1ª ordem. Em relação a taxa de formação de DCH, as energias de ativação aparentes são similares, pois nos dois modelos (5 e 6) foi adotada uma cinética de 1ª ordem em relação ao CHB.

Nota-se pela Tabela IV.4 que ambos os modelos apresentam energias de ativação da rota DDS inferiores às calculadas para a rota HID. Esse resultado é esperado, pois de acordo com a literatura a rota DDS contribui com aproximadamente 80% da HDS global do DBT (BATAILLE *et al.*, 2000), sendo a rota reacional mais favorecida (KNUDSEN *et al.*, 1999; KIM *et al.*, 2005; RICHARD *et al*., 2007; LI *et al.*, 2007).

O modelo LP1 apresentou o mesmo valor de energia de ativação da rota DDS (E_1) reportado por EDVINSSON e IRANDOUST (1993). Contudo, estes autores realizaram uma modelagem de lei de potências global e obtiveram o valor de aproximadamente 0,4 para a ordem em relação ao DBT. Os experimentos foram conduzidos em condições operacionais similares com catalisador comercial CoMo/γ-Al_2O_3. O modelo LP2 gerou valor de E_1 similar aos 146 kJ/mol calculados por FARAG *et al.* (2000) com modelagem de pseudoprimeira ordem utilizando catalisador comercial CoMo/γ-Al_2O_3, também em condições similares às de BARBOSA (2006).

A velocidade específica da reação 3 (k_3) é bem menor do que as demais para ambos os modelos. Isto pode estar associado ao fato de que a hidrogenação de CHB para DCH em catalisadores do tipo CoMo/γ-Al_2O_3 é mais difícil de ocorrer, dada a dificuldade de hidrogenação do segundo anel aromático, conforme relatado por EGOROVA e PRINS (2004).

Com relação à modelagem de Langmuir-Hinshelwood, os valores dos parâmetros estimados para o modelo 8 são apresentados na Tabela IV.5.

Tabela IV.5: Parâmetros estimados para o modelo 8 (LH2) para dados de BARBOSA (2006).

Parâmetro	Modelo 8 (LH2)
a_1	$3{,}29 \pm 0{,}02$
b_1	$3{,}2 \pm 0{,}3$
$\ln K'_{0,1}$	$6{,}5$
E'_1 (kJ/mol)	16 ± 2
K'_1 a 285 °C	$21{,}34$
a_2	3 ± 5.10^{-8}
b_2	$19{,}0 \pm 0{,}2$
$\ln K'_{0,2}$	$22{,}5$
E'_2 (kJ/mol)	94 ± 1
K'_2 a 285 °C	$8{,}48$
a_3	$-0{,}15 \pm 0{,}05$
b_3	11 ± 2
$\ln K'_{0,3}$	$10{,}6$
E'_3 (kJ/mol)	53 ± 8
K'_3 a 285 °C	$0{,}39$
a_{DBT}	$2{,}98 \pm 0{,}05$
b_{DBT}	$58{,}1 \pm 0{,}8$
$\ln K_{0,DBT}$	$61{,}1$
Q_{DBT} (kJ/mol)	289 ± 4
K_{DBT} a 285 °C (L/mol)	$0{,}31$
F_{obj}	1500

LH2: $[K'_1] = [K'_2] = [K'_3]$ = L/(mol h).

As constantes cinéticas calculadas para este modelo refletem o comportamento observado na estimação por lei de potências. Isto é, a rota DDS foi a mais rápida ($K'_1/K'_2>1$), seguida pela hidrogenação do DBT para formação do CHB e, por fim, a rota de formação do DCH foi a mais lenta.

O calor de adsorção obtido para o DBT foi similar, em módulo, ao valor de - 270 kJ/mol reportado por BARBOSA (2006) para a adsorção no sítio σ e - 261 kJ/mol para o sítio θ, utilizando o método de Rosenbrock. Vale ressaltar que BARBOSA (2006) empregou o mesmo tipo de modelagem, considerando

dois tipos sítios catalíticos para a adsorção do DBT. O valor simétrico do calor de adsorção foi obtido no presente trabalho, em contraste com valores tipicamente negativos reportados na literatura, que indicam que a adsorção do DBT é exotérmica (BARBOSA, 2006; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996). Tentativas de estimação foram realizadas com o parâmetro b_{DBT} limitado a um intervalo negativo, contudo, o método estimou parâmetros sem significância estatística.

A constante de equilíbrio de adsorção para o DBT foi de 0,17 L/mol a 280 °C. Valores na faixa de 0,01 L/mol a 11,2 L/mol foram calculados por BARBOSA (2006) e BRODERICK e GATES (1981), entretanto o modelo LH2 se distingue dos abordados pelas referências em virtude da consideração de que a constante de adsorção é idêntica nos dois tipos de sítio.

O modelo 8 (LH2) apresentou melhor adequação aos dados experimentais (Figura IV.5) do que os modelos LP. Este comportamento é esperado, uma vez que o modelo apresenta dois parâmetros a mais do que os de lei de potências (modelos 5 e 6).

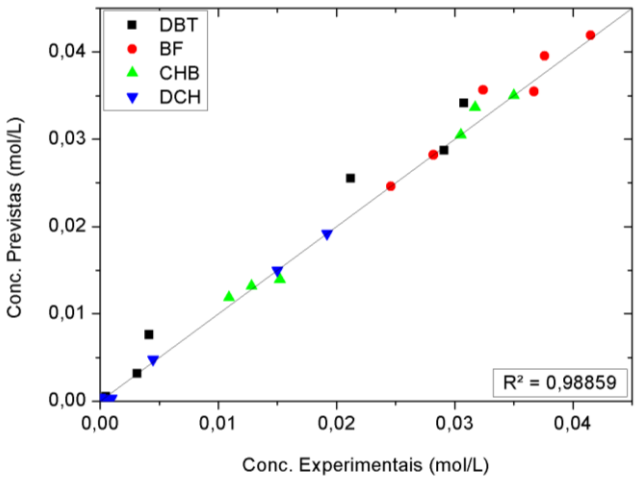


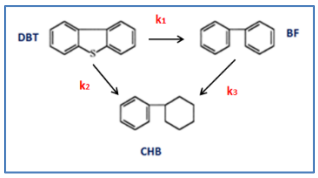
Figura IV.5: Ajuste do modelo 8 (LH2) aos dados de BARBOSA (2006).

Tentativas de estimação do modelo LH2* foram realizadas, mas não foi possível obter parâmetros estatisticamente significativos para este conjunto de dados, possivelmente devido à sua quantidade reduzida.

IV.I.3 Reações individuais - VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996)

VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) só identificaram a formação de BF e CHB. Assim, o esquema reacional série-paralelo compreendeu as rotas DDS e HID, conforme ilustrado no esquema da Figura III.2 descrito pelas equações III.8 a III.10. Os modelos avaliados para HDS de DBT encontram-se descritos na Tabela IV.6.

Tabela IV.6: Modelos avaliados para HDS de DBT a partir de dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
9		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Superparametrizado
10		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Superparametrizado
11		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
12		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Superparametrizado

Todos os modelos avaliados apresentaram-se superparametrizados. Uma possível explicação é que VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) utilizaram em suas estimações um conjunto de 98 pontos experimentais, superior aos 14 dados experimentais disponíveis em sua publicação. Dessa forma, com o objetivo de reduzir o número de parâmetros e obter valores estatisticamente significativos, o esquema reacional foi simplificado contemplando somente reações paralelas, conforme apresentado na Figura IV.6.

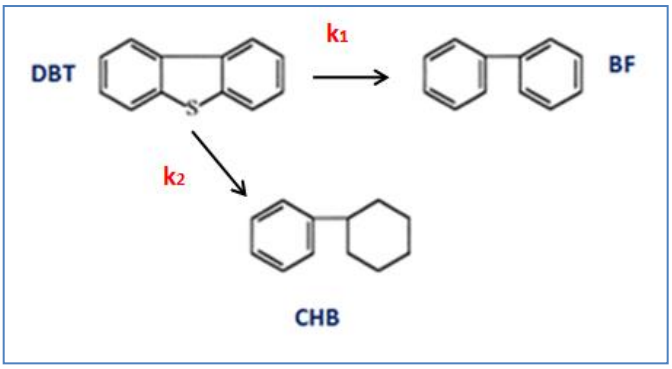
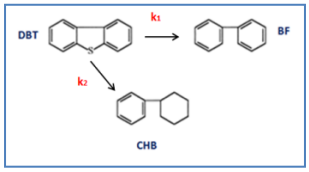


Figura IV.6: Esquema reacional em paralelo para HDS de DBT.

As equações de taxa de reação para cada um dos compostos são apresentadas no Apêndice IV. Os resultados obtidos com a simplificação encontram-se descritos na Tabela IV.7. A variação dos parâmetros dos modelos com a simplificação adotada é apresentada nos gráficos do Apêndice V.

Tabela IV.7: Modelos avaliados para HDS de DBT a partir de dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
13		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 2 reações.	Apropriado
14		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 2 reações.	Apropriado
15		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
16		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Superparametrizado

O modelo 13 (LP1) apresentou melhor adequação aos dados experimentais, corroborada pelo menor valor da função objetivo e o maior coeficiente de determinação, conforme é evidenciado na Figura IV.7. Pode-se observar pelos coeficientes de determinação que esses modelos se ajustaram de forma satisfatória aos dados experimentais.

Na Figura IV.7, para o DBT e BF, há um conjunto de dados que apresentou valores muito próximos de concentração prevista pelo modelo, destoando das concentrações experimentais determinadas por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1999). Ou seja, embora os resultados experimentais apresentassem distinção nos valores, a concentração prevista permaneceu constante. Isso pode ser explicado pelo fato de que nesses pontos, correspondentes aos experimentos 6 a 10 de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) (Apêndice I), a diferença entre os experimentos foi somente a razão H_2/HC, que afeta pouco a concentração de equilíbrio de H_2 na solução, calculada neste trabalho através de simulação no HYSYS. Porém, experimentalmente houve uma diferença de concentrações, pois essa condição de equilíbrio é mais facilmente alcançada, na prática, em meios reacionais com maiores teores de H_2, uma vez que a cinética de solubilização é favorecida.

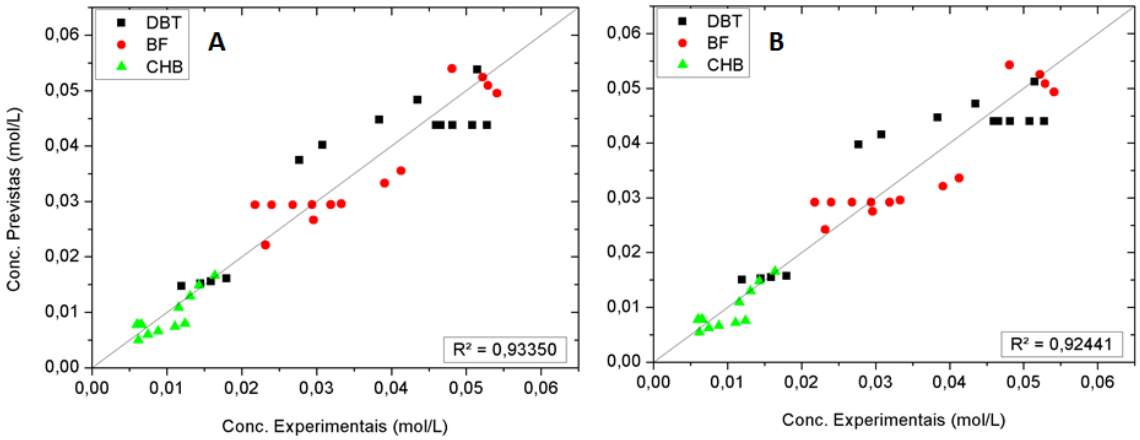


Figura IV.7: Ajustes dos modelos 13 (LP1): A e 14 (LP2): B aos dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996).

Os valores dos parâmetros estimados para os modelos 13 e 14 são apresentados na Tabela IV.8.

Tabela IV.8: Parâmetros estimados de modelos LP para dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996).

Parâmetro	Modelo 13 (LP1)	Modelo 14 (LP2)
a_1	$2{,}54 \pm 0{,}01$	$6{,}19 \pm 0{,}02$
b_1	$37{,}9 \pm 0{,}7$	67 ± 1
$\ln k_{0,1}$	$40{,}4$	$73{,}1$
E_1 (kJ/mol)	171 ± 3	302 ± 5
k_1 a 285°C	$35{,}12$	$2954{,}47$
a_2	$1{,}95 \pm 0{,}01$	$5{,}60 \pm 0{,}02$
b_2	$38{,}9 \pm 0{,}7$	68 ± 1
$\ln k_{0,2}$	$40{,}9$	$73{,}4$
E_2 (kJ/mol)	176 ± 3	306 ± 5
k_2 a 285°C	$20{,}05$	$1682{,}37$
F_{obj}	9409	10001

LP1: $[k_1] = h^{-1}$ e $[k_2] = L/(mol\ h)$; LP2: $[k_1] = L/(mol\ h)$ e $[k_2] = (L/mol)^2 h^{-1}$.

As velocidades específicas determinadas para o modelo 13 (LP1) a partir dos dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) são superiores às estimadas a partir dos dados de BARBOSA (2006), o que pode estar relacionado a diversos fatores, como diferenças entre os catalisadores empregados pelos pesquisadores. Além disso, BARBOSA (2006) empregou temperaturas mais elevadas do que VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996).

A energia de ativação aparente da rota DDS do modelo LP1 é próxima às reportadas por FARAG *et al.* (2000) e CHEN *et al.* (2010), que encontraram valores no intervalo de 129 a 139 kJ/mol. CHEN *et al*. (2010) assumiram cinética de primeira ordem em relação ao DBT e calcularam uma energia de 92 kJ/mol para a rota HID na HDS do DBT, utilizando catalisador do tipo CoMo, valor da mesma ordem de grandeza do obtido neste trabalho.

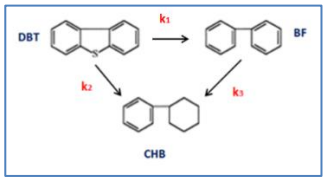
Em relação às velocidades específicas, constata-se que a razão k_1/k_2 é de aproximadamente 1,7 para ambos os modelos, o que evidencia o predomínio da rota DDS para a HDS do DBT. Esta razão é superior ao valor de 1,5 reportado por KAGAMI *et al.* (2005) e BASTOS (2011), que conduziram reações com

catalisador NiMoP/γ-Al_2O_3, uma vez que este tipo de catalisador apresenta maior poder hidrogenante, favorecendo a formação de CHB (rota HID).

IV.I.4 Reações individuais - CASTAÑEDA-LOPEZ (2006)

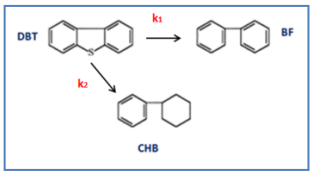
Os esquemas reacionais avaliados foram os mesmos usados para os dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996). O resumo dos resultados obtidos para HDS de DBT com três reações encontra-se descrito na Tabela IV.9.

Tabela IV.9: Modelos avaliados para HDS de DBT a partir de dados de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
17		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Superparametrizado
18		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Superparametrizado
19		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
20		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Superparametrizado

Para o esquema reacional série-paralelo, todos os modelos foram superparametrizados, provavelmente dada a diferença entre os dados experimentais disponíveis no trabalho de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) e os efetivamente utilizados por esse autor. Dessa forma, optou-se por realizar a simplificação do esquema reacional baseado somente em reações paralelas, conforme ilustrado na Figura IV.6, com as expressões de taxas descritas nas equações IV.5 a IV.7. O resumo dos resultados obtidos para HDS de DBT com duas reações encontra-se na Tabela IV.9. A variação dos parâmetros dos modelos com a simplificação adotada é apresentada nos gráficos do Apêndice V.

Tabela IV.10: Modelos avaliados para HDS de DBT a partir de dados de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
21		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 2 reações.	Apropriado
22		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 2 reações.	Apropriado
23		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
24		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Superparametrizado

Também neste caso, os modelos de Langmuir-Hinshelwood foram superparametrizados. Os parâmetros estimados para os modelos 21 (LP1) e 22 (LP2) são apresentados na Tabela IV.11.

Tabela IV.11: Parâmetros estimados dos modelos 21 e 22 para dados de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006).

Parâmetro	Modelo 21 (LP1)	Modelo 22 (LP2)
a_1	$-2{,}059 \pm 0{,}002$	$-1{,}431 \pm 0{,}002$
b_1	$12{,}6 \pm 0{,}1$	$15{,}8 \pm 0{,}1$
$\ln k_{0,1}$	$10{,}5$	$14{,}4$
E_1 (kJ/mol)	$61{,}0 \pm 0{,}3$	$76{,}5 \pm 0{,}4$
k_1 a 285°C	$0{,}07$	$0{,}12$
a_2	$-2{,}496 \pm 0{,}002$	$-1{,}839 \pm 0{,}003$
b_2	$18{,}0 \pm 0{,}1$	$21{,}6 \pm 0{,}1$
$\ln k_{0,2}$	$15{,}5$	$19{,}7$
E_2 (kJ/mol)	$87{,}4 \pm 0{,}4$	$104{,}5 \pm 0{,}4$
k_2 a 285°C	$0{,}04$	$0{,}06$
F_{obj}	116496	128067

LP1: $[k_1] = h^{-1}$ e $[k_2] = L/(mol\ h)$; LP2: $[k_1] = L/(mol\ h)$ e $[k_2] = (L/mol)^2 h^{-1}$.

A Figura IV.8 exibe a qualidade dos ajustes dos modelos 21 (LP1) e 22 (LP2) aos dados experimentais. Pode-se observar um bom ajuste em ambos os modelos, com pequena vantagem da lei de potências de 1ª ordem.

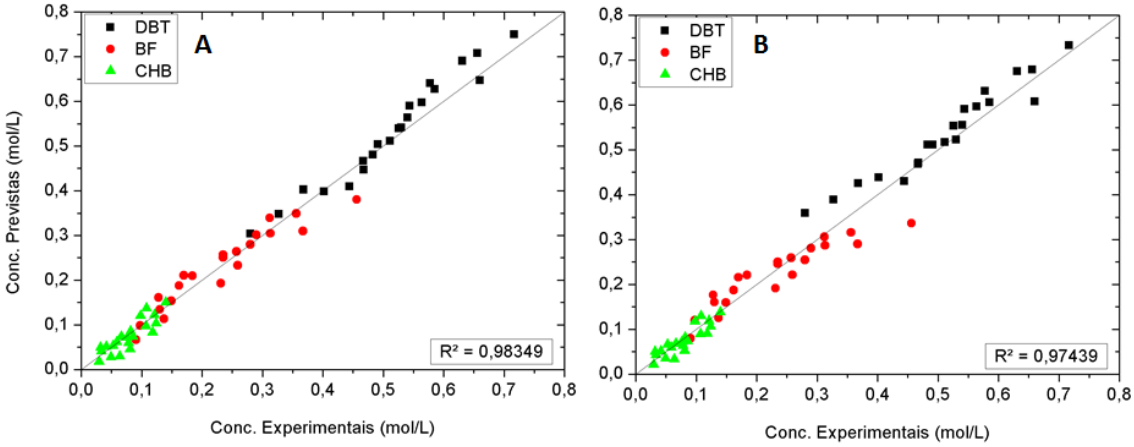


Figura IV.8: Ajustes dos modelos 21 (LP1): A e 22 (LP2): B aos dados de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006).

Conforme apresentado na Tabela IV.11 as energias de ativação aparente da rota DDS foram inferiores às estimadas para a rota HID, assim como observado nos resultados para os dados de BARBOSA (2006), explicitando o favorecimento da rota DDS para a HDS de DBT. Este comportamento é corroborado pelos valores de velocidade específica, onde observa-se que o valor de k_1 é superior ao de k_2, relacionado à rota de hidrogenação. Vale ressaltar que a razão k_1/k_2 para os dois modelos é de aproximadamente 1,9, indicando um efeito maior da rota DDS nas reações conduzidas por CASTAÑEDA-LOPEZ (2006), que empregou uma carga sulfurada real, diferentemente de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e BARBOSA (2006).

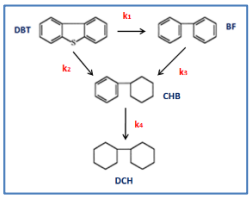
As energias de ativação estimadas para o modelo LP1 são semelhantes às avaliadas para os dados de BARBOSA (2006), mas inferiores às obtidas para os dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996). Vale ressaltar que os referidos autores empregaram cargas e concentrações de enxofre distintas (uma ordem de grandeza). CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) utilizou carga real (óleo leve de reciclo) com concentração superior à de BARBOSA (2006), que utilizou uma solução de DBT em mistura parafínica. O emprego de cargas reais introduz uma

série de variáveis que afetam a atividade do catalisador, como a competição entre diferentes espécies pelos sítios catalíticos.

IV.I.5 Reações individuais – Conjunto de reator de mistura

Para esta etapa do estudo foram utilizados os dados de BARBOSA (2006), VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) como um único conjunto de dados experimentais consolidado. Foi avaliado inicialmente o esquema reacional adotado para os dados de BARBOSA (2006), uma vez que se dispunha de dados de formação do DCH provenientes deste autor. Os resultados da estimação considerando quatro reações podem ser observados na Tabela IV.12. Todos os modelos mostraram-se superparametrizados, mesmo considerando o conjunto completo de dados experimentais, com 41 pontos. Porém, é preciso salientar que, desses pontos experimentais, apenas 6 envolviam a formação de DCH (reação 4), o que pode ter dificultado a estimação de parâmetros significativos para os modelos.

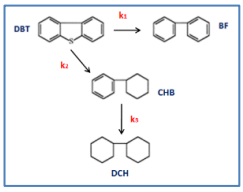
Tabela IV.12: Modelos avaliados na HDS de DBT com quatro reações a partir do conjunto completo dos dados experimentais.

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
25		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 4 reações.	Superparametrizado
26		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 4 reações.	Superparametrizado
27		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
28		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Superparametrizado

Como todos os modelos testados envolvendo 4 reações foram superparametrizados, decidiu-se proceder com o esquema simplificado de três

reações na tentativa de estimar valores estatisticamente significativos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela IV.13. A variação dos parâmetros dos modelos com a simplificação adotada é apresentada nos gráficos do Apêndice V.

Tabela IV.13: Modelos avaliados na HDS de DBT com três reações a partir do conjunto completo dos dados experimentais.

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
29		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Apropriado
30		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Apropriado
31		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
32		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Apropriado

A Figura IV.9 apresenta a qualidade do ajuste dos modelos 29 (LP1) e 30 (LP2) aos dados experimentais. O modelo LP1 apresentou melhor ajuste e pode-se observar em ambos os modelos uma grande quantidade de pontos próximos à concentrações muito baixas, devido à grande diferença entre as concentrações empregadas nas referências utilizadas. CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) utilizou uma concentração de sulfurado uma ordem de grandeza mais elevada do que as de BARBOSA (2006) e VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996). É notória a melhoria na modelagem do conjunto completo de dados quando as rotas da HDS são consideradas, em relação à conversão global de DBT (Figuras IV.1(D) e IV.2(D)). Isso era esperado em função do maior número de parâmetros ajustáveis para esquemas reacionais detalhados.

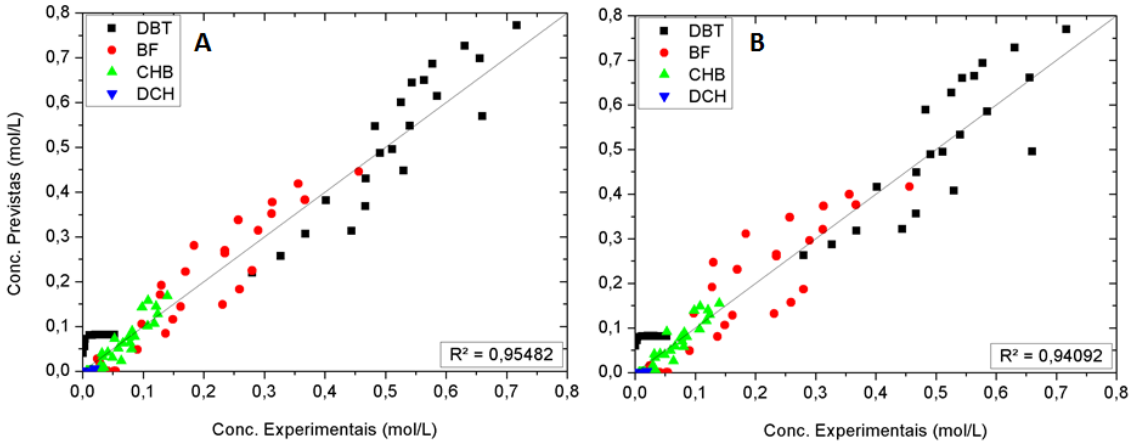


Figura IV.9: Ajustes dos modelos 29 (LP1): A e 30 (LP2): B ao conjunto completo dos dados experimentais.

Os parâmetros estimados para os modelos 29 (LP1) e 30 (LP2) são apresentados na Tabela IV.14.

Tabela IV.14: Parâmetros dos modelos 29 (LP1) e 30 (LP2) estimados com o conjunto completo dos dados.

Parâmetro	Modelo 29 (LP1)	Modelo 30 (LP2)
a_1	$-1{,}768 \pm 0{,}002$	$-0{,}9684 \pm 0{,}0002$
b_1	$24{,}5 \pm 0{,}1$	$36{,}4 \pm 0{,}1$
$\ln k_{0,1}$	$22{,}7$	$35{,}4$
E_1 (kJ/mol)	$119{,}7 \pm 0{,}3$	$177{,}7 \pm 0{,}4$
k_1 a 285 °C	$0{,}06$	$0{,}07$
a_2	$-2{,}166 \pm 0{,}002$	$-1{,}332 \pm 0{,}002$
b_2	$28{,}5 \pm 0{,}1$	$38{,}3 \pm 0{,}1$
$\ln k_{0,2}$	$26{,}4$	$37{,}0$
E_2 (kJ/mol)	$139{,}4 \pm 0{,}4$	$187{,}3 \pm 0{,}4$
k_2 a 285 °C	$0{,}03$	$0{,}05$
a_3	$-11{,}5 \pm 0{,}2$	$-11{,}7 \pm 0{,}3$
b_3	145 ± 3	147 ± 4
$\ln k_{0,3}$	$133{,}7$	$135{,}7$
E_3 (kJ/mol)	710 ± 14	720 ± 20
k_3 a 285 °C	$1{,}53.10^{-8}$	$1{,}14.10^{-8}$
F_{obj}	1214150	1614360

LP1: $[k_1] = h^{-1}$ e $[k_2] = [k_3] = L/(mol\ h)$; LP2: $[k_1] = [k_3] = L/(mol\ h)$ e $[k_2] = (L/mol)^2 h^{-1}$.

As energias de ativação estimadas para as rotas DDS e HID são intermediárias em relação às obtidas para cada referência individualmente: superiores às calculadas para os dados de BARBOSA (2006) e CASTAÑEDA-LOPEZ (2006), e inferiores às determinadas a partir dos dados de VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996). A energia da reação 3 é muito superior à energia de ativação das demais etapas, refletindo a maior dificuldade da reação de formação do DCH a partir de CHB. A formação de DCH só foi verificada em um pequeno número de dados experimentais do conjunto completo e geralmente está associada a maiores temperaturas (STANISLAUS *et al*., 2010; EGOROVA e PRINS, 2004; GATES e TOPSOE, 1997).

Os valores de velocidade específica na temperatura de referência (285 °C) corroboram o fato de que a rota DDS foi prioritária na HDS de DBT. Contudo, obtiveram-se parâmetros muito próximos aos observados para os dados de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) individualmente. Uma possível justificativa para essa similaridade é que o conjunto de dados de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) é o mais numeroso e o pesquisador realizou experimentos com uma maior concentração de sulfurados na carga, de forma que os parâmetros obtidos sofrem tal influência de maneira mais significativa.

O modelo 32 (LH2) apresentou melhor adequação aos dados experimentais do que os modelos LP, dado coeficiente de determinação mais elevado conforme a Figura IV.10. Essa melhoria de ajuste está relacionada ao maior número de parâmetros dos modelos de Langmuir-Hinshelwood.

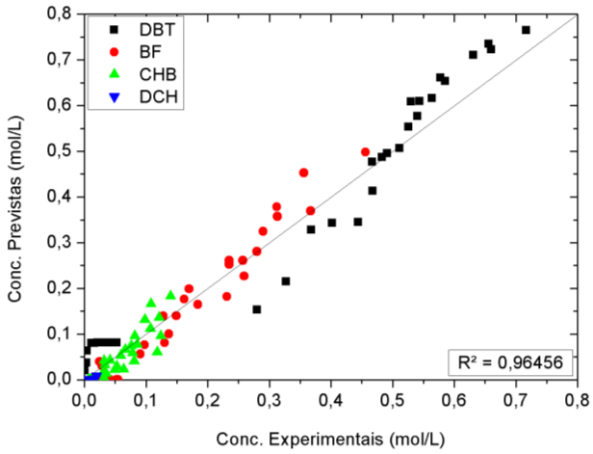


Figura IV.10: Ajuste do modelo 32 (LH2) ao conjunto completo dos dados experimentais.

Os parâmetros estimados para o modelo 32 (LH2) são apresentados na Tabela IV.15.

Tabela IV.15: Parâmetros do modelo 32 (LH2) estimados com o conjunto completo dos dados.

Parâmetro	Modelo 32 (LH2)
a_1	$-0{,}141 \pm 0{,}005$
b_1	$30{,}0 \pm 0{,}1$
$\ln K'_{0,1}$	$29{,}8$
E'_1 (kJ/mol)	147 ± 1
K'_1 a 285 °C	$0{,}17$
a_2	$-1{,}302 \pm 0{,}005$
b_2	$36{,}5 \pm 0{,}1$
$\ln K'_{0,2}$	$35{,}2$
E'_2 (kJ/mol)	178 ± 1
K'_2 a 285 °C	$0{,}04$
a_3	$-10{,}6 \pm 0{,}2$
b_3	139 ± 3
$\ln K'_{0,3}$	$128{,}1$
E'_3 (kJ/mol)	677 ± 13
K'_3 a 285 °C	$1{,}42.10^{-8}$
a_{DBT}	$-0{,}25 \pm 0{,}01$
b_{DBT}	$25{,}8 \pm 0{,}2$
$\ln K_{0,DBT}$	$25{,}6$
Q_{DBT} (kJ/mol)	126 ± 1
K_{DBT} a 285 °C (L/mol)	$0{,}19$
F_{obj}	944114

LH2: $[K'_1] = [K'_2] = [K'_3]$ = L/(mol h).

A constante de equilíbrio de adsorção estimada para o DBT a partir do conjunto completo de dados está similar ao obtido para o modelo 8, também considerando 3 reações, mas usando apenas os dados de BARBOSA (2006).

De acordo com a Tabela IV.15, o K_{DBT} calculado na temperatura de 280 °C foi 0,17 L/mol. Valores na faixa de 0,01 L/mol a 11,2 L/mol foram calculados por BARBOSA (2006) e BRODERICK e GATES (1981) na mesma temperatura, entretanto o modelo LH2 se distingue dos abordados por esses autores em virtude da simplificação de constantes de equilíbrio de adsorção iguais em ambos os tipos de sítios.

Além disso, o calor de adsorção também foi da mesma ordem de grandeza do obtido com base nos dados de BARBOSA (2006), com a ressalva feita na discussão do modelo 8, de que o parâmetro b_{DBT} se mostrou positivo, gerando um calor de adsorção positivo. O calor de adsorção do DBT também é influenciado pelo solvente, pois quando o solvente adsorve fortemente no catalisador o valor de Q_{DBT} é menor do que sem esse solvente (ISHIHARA *et al.*, 1992; SHAFI e HUTCHINGS, 2000). Para obtenção dos parâmetros estimados na Tabela IV.15 os dados utilizados são provenientes de experimentos com misturas de parafinas e carga real, o que afeta a comparação com a literatura.

Como foram obtidos parâmetros significativos para o modelo LH2, procedeu-se a inclusão de mais 2 parâmetros, relativos à diferenciação das constantes de equilíbrio de adsorção do DBT (modelo LH2*), conforme descrito no Capítulo III.

Em relação ao ajuste do modelo 32* ($LH2^*$) aos dados empregados, nota-se que houve uma pequena melhoria ao incluir mais uma constante de equilíbrio de adsorção para o DBT (2 parâmetros) no modelo LH2*. O ajuste do modelo aos dados experimentais foi satisfatório e pode ser observado na Figura IV.11.

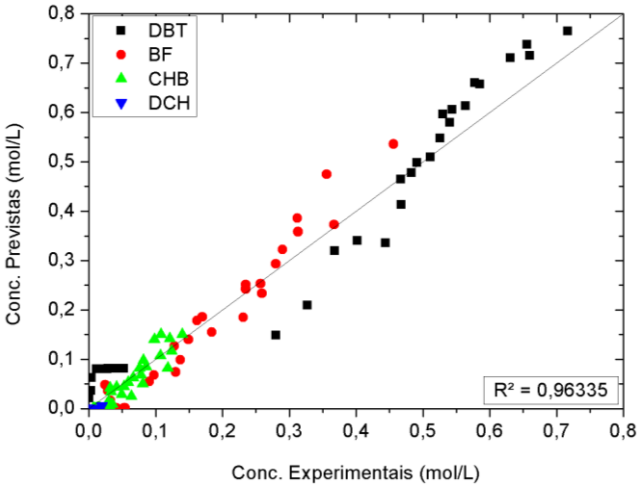


Figura IV.11: Ajuste do modelo 32* (LH2*) ao conjunto completo dos dados experimentais.

Os resultados obtidos no modelo 32* são apresentados na Tabela IV.16.

Tabela IV.16: Parâmetros estimados do modelo 32* (LH2*) com o conjunto completo dos dados.

Parâmetro	Modelo 32* (LH2*)
a_1	$0{,}065 \pm 0{,}006$
b_1	$29{,}3 \pm 0{,}1$
$\ln K'_{0,1}$	$29{,}3$
E'_1 (kJ/mol)	143 ± 1
K'_1 a 285 °C	$0{,}22$
a_2	$-1{,}687 \pm 0{,}006$
b_2	$33{,}6 \pm 0{,}1$
$\ln K'_{0,2}$	$31{,}9$
E'_2 (kJ/mol)	164 ± 1
K'_2 a 285 °C	$0{,}03$
a_3	$-11{,}4 \pm 0{,}3$
b_3	147 ± 4
$\ln K'_{0,3}$	$136{,}1$
E'_3 (kJ/mol)	721 ± 19
K'_3 a 285 °C	$4{,}14.10^{-9}$
$a_{DBT,\sigma}$	$0{,}03 \pm 0{,}01$
$b_{DBT,\sigma}$	$21{,}7 \pm 0{,}2$
$\ln K_{0,DBT,\sigma}$	$21{,}7$
$Q_{DBT,\sigma}$ (kJ/mol)	106 ± 1
$K_{DBT,\sigma}$ a 285 °C (L/mol)	$0{,}32$
$a_{DBT,\tau}$	$-1{,}06 \pm 0{,}02$
$b_{DBT,\tau}$	$32{,}6 \pm 0{,}6$
$\ln K_{0,DBT,\tau}$	$31{,}5$
$Q_{DBT,\tau}$ (kJ/mol)	159 ± 3
$K_{DBT,\tau}$ a 285 °C (L/mol)	$0{,}06$
F_{obj}	926495

LH2*: $[K'_1] = [K'_2] = [K'_3]$ = L/(mol h).

Observa-se da Tabela IV.16 que a rota DDS foi prioritária e que a reação de formação de DCH foi muito lenta, com K'_3 similar à do modelo LH2 mencionado anteriormente (Tabela IV.15).

Pode-se notar que a adsorção do DBT é mais forte nos sítios σ do que nos sítios τ, tendo sido calculados valores de K_{DBT} com uma diferença de uma ordem de grandeza, conforme observado por FROMENT (2004). Este comportamento também é relatado por outros pesquisadores (BARBOSA, 2006; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; CASTAÑEDA-LOPEZ, 2006). É interessante observar que a modelagem utilizando uma única constante de adsorção (modelo 8) forneceu um valor de K_{DBT} próximo ao obtido para $K_{DBT,\sigma}$ deste modelo (32*). Isso corrobora a observação de que a diferenciação das constantes $K_{DBT,\sigma}$ e $K_{DBT,\theta}$ promove apenas um ganho marginal na qualidade de ajuste do modelo.

Para todos os dados de reator de mistura (independentemente das referências adotadas), observou-se que não é necessário incluir a reação de hidrogenação de BF em CHB para representar adequadamente o comportamento cinético da HDS de DBT, considerando-se o erro experimental.

IV.2 Reator tubular

Os dados usados para estimação de parâmetros para HDS de DBT e de 4,6-DMDBT em reator tubular foram extraídos de POLCK (2010). Novamente, foram adotadas duas estratégias em relação à estimação de parâmetros cinéticos. Na primeira, determinou-se a taxa global da reação de HDS utilizando o modelo de lei de potências de pseudoprimeira ordem (LP1) e 2ª ordem (LP2) com relação ao DBT e 4,6-DMDBT. Na segunda, foi realizada a estimação de parâmetros cinéticos para as rotas individuais. Para essa abordagem são apresentados inicialmente os resultados da HDS de DBT e em seguida os da reação com 4,6-DMDBT.

IV.2.1 HDS Global

Os valores dos parâmetros obtidos, bem como a energia de ativação aparente e velocidade global da reação, são descritos na Tabela IV.17.

Tabela IV.17: Parâmetros estimados para o modelo LP global a partir de dados de reator tubular.

Molécula	Modelo	a	b	ln(k_G)	k_G a 285 °C	E_G (kJ/mol)	F_{OBJ}
DBT	LP1	$2{,}0 \pm 0{,}1$	27 ± 3	29,1	105,77	114 ± 11	7
	LP2	$6{,}6 \pm 0{,}2$	56 ± 7	62,3	101550,90	233 ± 28	30
4,6-DMDBT	LP1	$1{,}7 \pm 0{,}1$	25 ± 3	26,4	64,34	105 ± 12	24
	LP2	$5{,}6 \pm 0{,}2$	39 ± 4	44,7	12633,23	166 ± 18	63

Para o DBT - LP1 Global: [k_G] = h^{-1}; LP2 Global: [k_G] = L/(mol h)
Para o 4,6-DMDBT - LP1 Global: [k_G] = L/(mol h); LP2 Global: [k_G] = $(L/mol)^2 h^{-1}$.

As Figuras IV.12 e IV.13 apresentam a qualidade dos ajustes para os modelos de lei de potências de pseudoprimeira ordem e 2ª ordem global para o DBT e 4,6-DMDBT, respectivamente.

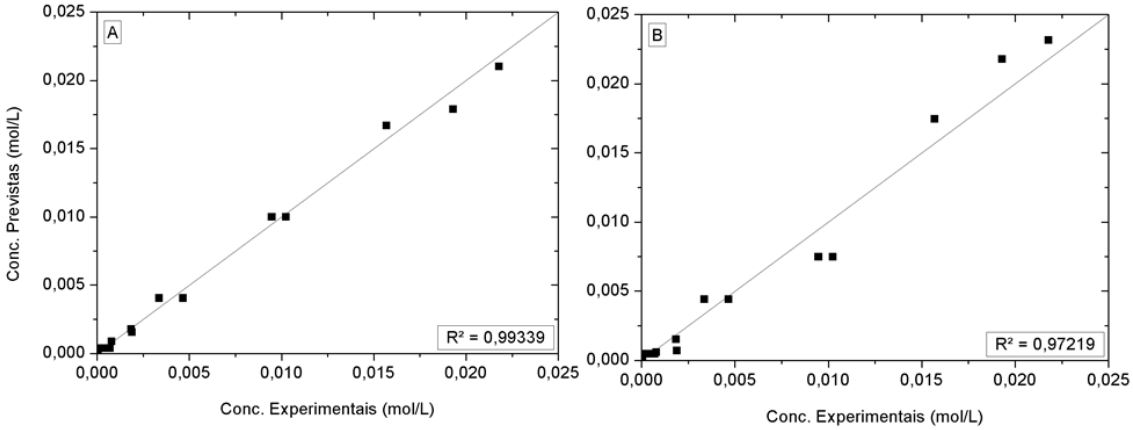


Figura IV.12: Ajustes dos modelos LP1 global (A) e LP2 global (B) a partir de dados de POLCK (2010) para HDS de DBT.

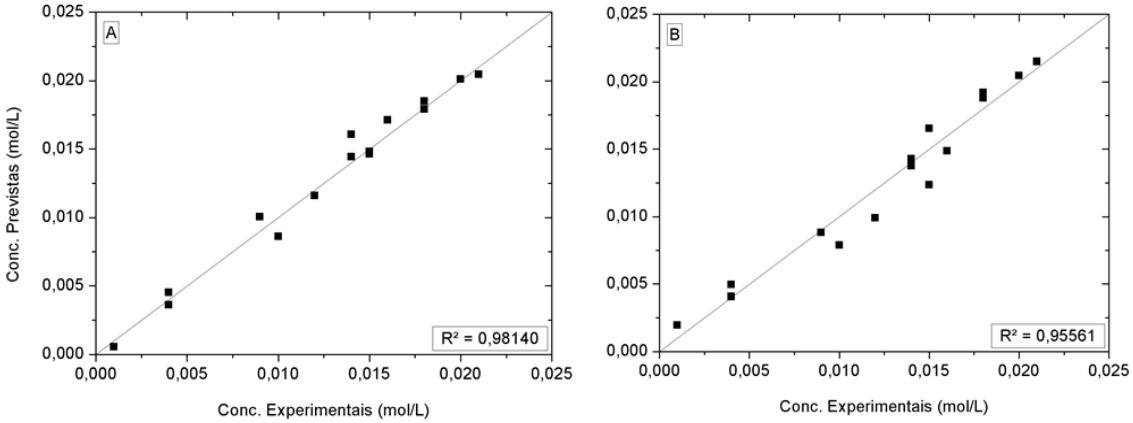


Figura IV.13: Ajustes dos modelos LP1 global (A) e LP2 global (B) a partir de dados de POLCK (2010) para HDS de 4,6-DMDBT.

Observa-se que tanto para os dados de HDS do DBT quanto para os do 4,6-DMDBT o modelo de pseudoprimeira ordem apresentou melhor adequação aos valores experimentais.

Para o modelo global de pseudoprimeira ordem foram obtidos neste trabalho os mesmos valores de energia de ativação calculados por POLCK (2010), que obteve 125 ± 5 kJ/mol para o DBT e 107 ± 4 kJ/mol para o 4,6-DMDBT. Estes resultados são similares aos reportados na literatura, cujos valores variam desde 80 até 139 kJ/mol para a energia de ativação do DBT e de 53 a 222 kJ/mol para o 4,6-DMDBT, em catalisadores NiMo/γ-Al_2O_3 (STEINER e BLEKKAN, 2002; GAO *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2005; SONG *et al.*, 2006; VARGA *et al.*, 2007; MELLO, 2014). Para o modelo LP1 do DBT, a velocidade específica calculada a 330 °C é de 650 h^{-1}, próxima ao valor de 566 h^{-1} reportado por BASTOS (2010).

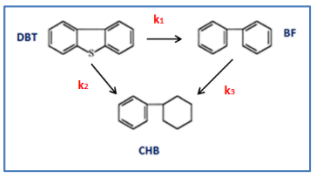
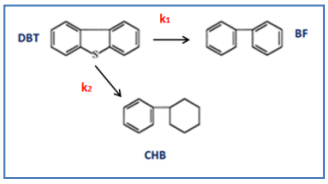
A energia de ativação aparente obtida para o modelo LP2 da HDS do DBT foi semelhante à estimada a partir dos dados de BARBOSA (2006) e VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996). Vale ressaltar que, embora o tipo de reator não exerça influência nos parâmetros cinéticos, a diferença entre os catalisadores empregados (CoMo ou NiMo) é um fator relevante para o resultado da estimação dos parâmetros.

IV.2.2 Reações individuais – Dados de POLCK (2010) para HDS de DBT

Os produtos obtidos para a HDS de DBT foram somente BF e CHB. O esquema reacional série-paralelo avaliado está apresentado na Figura III.2, cujos resultados estão resumidos na Tabela IV.18. Os modelos de lei de potências apresentaram parâmetros estatisticamente significativos, enquanto os modelos de Langmuir-Hinshelwood se mostraram superparametrizados.

Assim, decidiu-se avaliar também o esquema reacional contemplando apenas reações em paralelo para HDS de DBT (Figura IV.6), que também gerou parâmetros não significativos para os modelos LH (37 e 38). Estes modelos continham o mesmo número de parâmetros dos modelos LP baseados no esquema de três reações (33 e 34), indicando que a modelagem de lei de potências é mais adequada para os dados de POLCK (2010).

Tabela IV.18: Modelos avaliados para HDS de DBT para dados de POLCK (2010).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
33		LP1: 1ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Apropriado
34		LP2: 2ª ordem para DBT considerando 3 reações.	Apropriado
35		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
36		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Superparametrizado
37		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com DBT.	Superparametrizado
38		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com DBT.	Superparametrizado

Os parâmetros estimados para os modelos LP obtidos são apresentados na Tabela IV.19.

Tabela IV.19: Parâmetros dos modelos LP 33 e 34 para HDS de DBT a partir de dados de POLCK (2010).

Parâmetro	Modelo 33 (LP1)	Modelo 34 (LP2)
a_1	$1{,}38 \pm 0{,}04$	$5{,}87 \pm 0{,}06$
b_1	$33{,}2 \pm 0{,}9$	49 ± 1
$\ln k_{0,1}$	$34{,}6$	$55{,}3$
E_1 (kJ/mol)	139 ± 4	206 ± 6
k_1 a 285 °C	$67{,}10$	$22951{,}69$
a_2	$1{,}8 \pm 0{,}1$	$6{,}35 \pm 0{,}09$
b_2	26 ± 2	40 ± 2
$\ln k_{0,2}$	$27{,}5$	$46{,}0$
E_2 (kJ/mol)	107 ± 9	166 ± 9
k_2 a 285 °C	$53{,}93$	$17240{,}52$
a_3	$1{,}4 \pm 0{,}3$	$1{,}2 \pm 0{,}1$
b_3	23 ± 4	25 ± 3
$\ln k_{0,3}$	$24{,}5$	$26{,}1$
E_3 (kJ/mol)	97 ± 18	104 ± 12
k_3 a 285 °C	$28{,}73$	$27{,}89$
F_{obj}	366	351

LP1: $[k_1] = h^{-1}$ e $[k_2] = [k_3] = L/(mol\ h)$; LP2: $[k_1] = [k_3] = L/(mol\ h)$ e $[k_2] = (L/mol)^2 h^{-1}$.

Ambos os modelos apresentaram ajustes satisfatórios aos dados experimentais, conforme pode ser observado pela Figura IV.14.

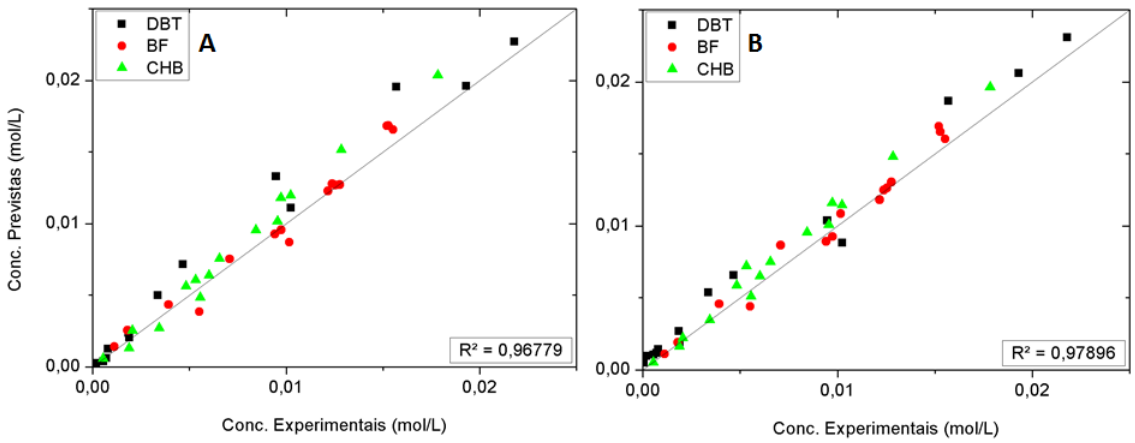


Figura IV.14: Ajustes dos modelos 33 (LP1): A e 34 (LP2): B aos dados de POLCK (2010).

Para o modelo LP1, POLCK (2010) reportou valores de 135±7 kJ/mol para E_1, 111±16 kJ/mol para E_2 e 51±15 kJ/mol para E_3, semelhantes aos estimados neste trabalho. CHEN *et al.* (2004) também utilizaram modelagem de pseudoprimeira ordem e encontraram valores entre 99 e 144 kJ/mol para E_1 e 83 a 120 kJ/mol para E_2, para diversos compostos alquil-substituídos de dibenzotiofeno em reação de HDS com catalisador NiMo/γ-Al_2O_3.

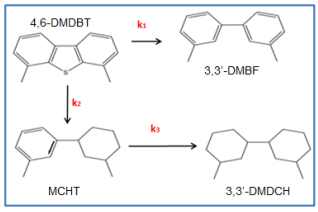
Os valores das constantes cinéticas a 285°C mostram a predominância da rota DDS em comparação com as demais, conforme resultados obtidos para os dados de reator de mistura. Nota-se, entretanto, que a razão k_1/k_2 encontrada é de 1,2 para LP1 e 1,3 para LP2, valores inferiores aos obtidos para os dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), porém próximos ao reportado por KAGAMI *et al.* (2005) e BASTOS (2011). Esse resultado é esperado, já que o catalisador NiMo/γ-Al_2O_3 apresenta maior poder hidrogenante do que o catalisador CoMo/γ-Al_2O_3 utilizado por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), o que favorece a rota HID (reação 2). Observa-se também que a formação do CHB a partir predominantemente via rota HID em detrimento da hidrogenação do BF, conforme reportado na literatura (GIRGIS e GATES, 1991; FARAG, 2010; CHANG-LONG *et al.* 2013)

IV.2.3 Reações individuais - Dados de POLCK (2010) para HDS de 4,6-DMDBT

Os produtos identificados na HDS de 4,6-DMDBT foram 3,3'-DMBF, MCHT e 3,3'-DMDCH (POLCK, 2010). O esquema reacional adotado está ilustrado na Figura III.3 e os resultados obtidos são apresentados na Tabela IV.20 para todos os modelos analisados.

Os modelos LP1 e LP2 (39 e 40) apresentaram o parâmetro b_3 não significativo, com faixas que incluíam o zero. Este parâmetro está relacionado com a influência da temperatura na velocidade da reação de formação do 3,3'-DMDCH a partir do MCHT.

Tabela IV.20: Modelos avaliados para HDS de 4,6-DMDBT a partir de dados de POLCK (2010).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
39		LP1: 1ª ordem para 4,6-DMDBT considerando 3 reações.	Superparametrizado
40		LP2: 2ª ordem para 4,6-DMDBT considerando 3 reações.	Superparametrizado
41		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com 4,6-DMDBT.	Superparametrizado
42		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com 4,6-DMDBT.	Superparametrizado

Como todos os modelos avaliados apresentaram-se superparametrizados, decidiu-se agrupar os produtos MCHT e 3,3'-DMDCH por analogia com as rotas DDS e HID do DBT, conforme apresentado na Figura IV.15, com o objetivo de reduzir o número de parâmetros e obter valores estatisticamente significativos.

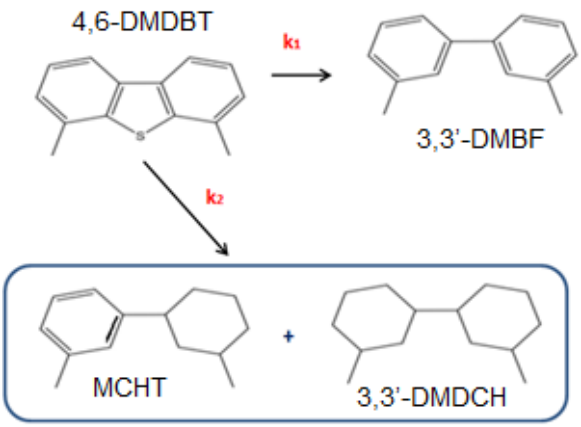
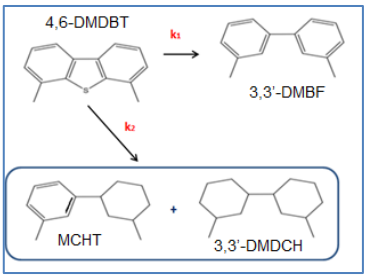


Figura IV.15: Esquema reacional de HDS de 4,6-DMDBT simplificado para dados de POLCK (2010).

Os resultados obtidos a partir dessa simplificação são descritos na Tabela IV.21. A variação dos parâmetros dos modelos com a simplificação adotada é apresentada nos gráficos do Apêndice V. Mesmo com a eliminação de dois parâmetros, os modelos de Langmuir-Hinshelwood mostraram-se superparametrizados, mas os modelos de lei de potências foram significativos (estes já continham dois parâmetros a menos em relação aos modelos LH, mesmo antes da simplificação do esquema reacional).

Tabela IV.21: Modelos avaliados para HDS de 4,6-DMDBT a partir de dados de POLCK (2010).

Modelo	Esquema reacional	Descrição	Resultado
43		LP1: 1ª ordem para 4,6-DMDBT considerando 2 reações.	Apropriado
44		LP2: 2ª ordem para 4,6-DMDBT considerando 2 reações.	Apropriado
45		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com 4,6-DMDBT.	Superparametrizado
46		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com 4,6-DMDBT.	Superparametrizado

A Figura IV.16 apresenta a qualidade do ajuste dos modelos 43 (LP1) e 44 (LP2) aos dados experimentais. O modelo LP1 apresentou melhor adequação aos dados experimentais, frente aos valores de função objetivo, mas ambos os modelos apresentaram uma boa correlação.

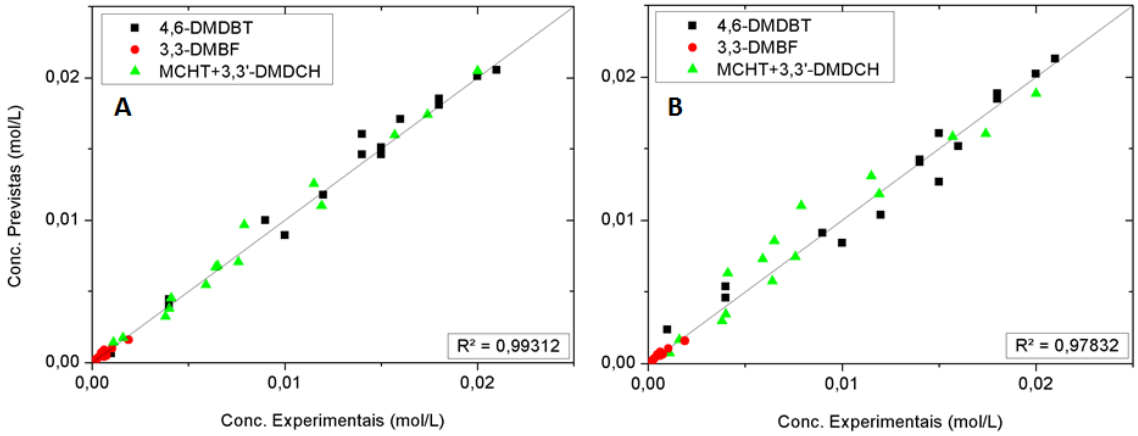


Figura IV.16: Ajustes dos modelos 43 (LP1): A e 44 (LP2): B aos dados de POLCK (2010).

Os parâmetros estimados para os modelos 43 (LP1) e 44 (LP2) são apresentados na Tabela IV.22.

Tabela IV.22: Parâmetros dos modelos 43 (LP1) e 44 (LP2) para HDS de 4,6-DMDBT a partir de dados de POLCK (2010).

Parâmetro	Modelo 43 (LP1)	Modelo 44 (LP2)
a_1	$-2{,}6 \pm 0{,}4$	$1{,}3 \pm 0{,}4$
b_1	31 ± 7	42 ± 8
$\ln k_{0,1}$	28,0	43,3
E_1 (kJ/mol)	130 ± 31	178 ± 36
k_1 a 285 °C	1,04	131,01
a_2	$1{,}66 \pm 0{,}08$	$5{,}62 \pm 0{,}11$
b_2	25 ± 2	35 ± 2
$\ln k_{0,2}$	26,3	40,8
E_2 (kJ/mol)	104 ± 7	149 ± 10
k_2 a 285 °C	41,60	5320,86
F_{obj}	38	128

LP1: $[k_1] = h^{-1}$ e $[k_2]$ = L/(mol h); LP2: $[k_1]$ = L/(mol h) e $[k_2] = (L/mol)^2 h^{-1}$.

Comparando-se os valores de energia de ativação aparente obtidos observa-se que as etapas de conversão do 4,6-DMDBT (rotas 1 e 2) apresentam valores estatisticamente iguais, ao contrário do observado para alguns resultados do DBT, onde a rota DDS apresentava menor energia de ativação, demonstrando que esta era a rota preferencial para a molécula.

Além disso, nota-se que a velocidade específica da rota DDS para o 4,6-DMDBT (k_1) é significativamente inferior à da rota HID (k_2) conforme relatado na literatura (KIM *et al.*, 2005; PRINS *et al.*, 2006). Esses resultados estão associados à dificuldade de dessulfurização direta desta molécula devido ao impedimento estérico causado pelos grupamentos metila próximos ao átomo de enxofre.

A comparação do comportamento cinético do DBT e do 4,6-DMDBT mostra também que, em ambas as rotas reacionais, a atividade do catalisador NiMo/γ-Al_2O_3 é inferior para a HDS do 4,6-DMDBT, sendo esta diferença muito mais pronunciada para a rota DDS. Esse fato pode ser observado pela razão entre as velocidades específicas das rotas DDS e HID (k_1/k_2), que resulta em 0,02 para ambos os modelos (LP1 e LP2) do 4,6-DMDBT. Para o DBT, as razões calculadas para os dados de reator de mistura e as apresentadas na Tabela IV.19 eram maiores do que 1, evidenciando o predomínio da rota DDS.

IV.3 Reator batelada

Os dados de MARTÍNEZ (2013), usados para a estimação de parâmetros cinéticos de HDS de 4,6-DMDBT e HDN de quinolina em reator batelada, foram obtidos a uma única temperatura (320 °C).

IV.3.1 HDS e HDN Global

Os valores dos parâmetros obtidos, bem como a energia de ativação e velocidade global da reação, são descritos na Tabela IV.23.

Tabela IV.23: Parâmetros estimados para modelos LP Global a partir de dados de reator batelada.

Parâmetro	4,6-DMDBT		Quinolina	
	LP1	LP2	LP1	LP2
k_G a 320 °C	$0{,}27 \pm 0{,}01$	$0{,}037 \pm 0{,}004$	$0{,}71 \pm 0{,}05$	$0{,}9 \pm 0{,}1$
F_{obj}	20	58	550	1003

LP1 Global: $[k_G]$ = L/(mol h); LP2 Global: $[k_G]$ = $(L/mol)^2 h^{-1}$.

As Figuras IV.17 e IV.18 apresentam a qualidade dos ajustes para os modelos de lei de potências de pseudoprimeira ordem e 2ª ordem global para o 4,6-DMDBT e a quinolina. Os modelos globais abordados para a quinolina apresentaram uma baixa qualidade de ajuste aos dados experimentais, mostrando que são muito simples e insuficientes para descrever as diferentes rotas reacionais envolvidas no processo. De fato, de acordo com PRINS (2001), o mecanismo cinético da hidrodesnitrogenação da quinolina não é simples, pois tanto as rotas de hidrogenação e hidrogenólise são lentas e a cinética não pode ser descrita por um modelo considerando uma única etapa limitante.

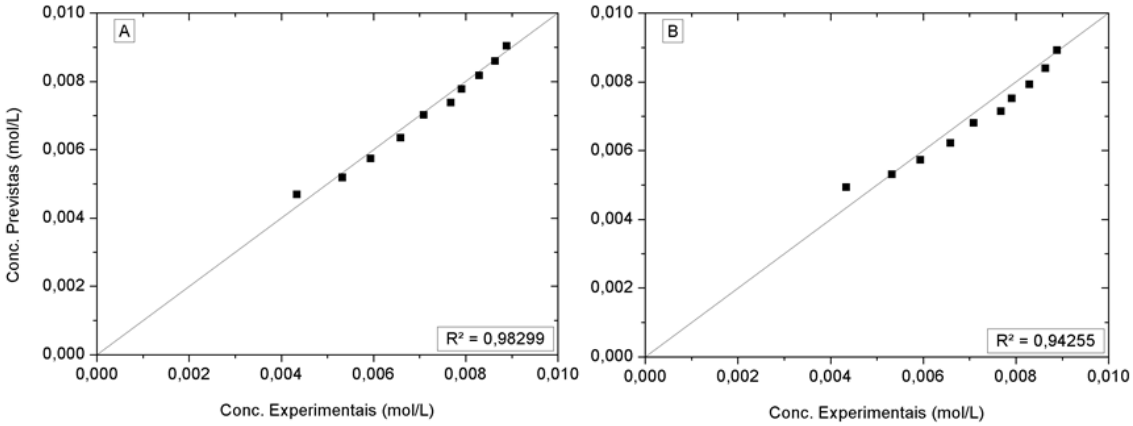


Figura IV.17: Ajustes dos modelos LP1 global (A) e LP2 global (B) a partir dos dados de MARTÍNEZ (2013) para HDS de 4,6-DMDBT.

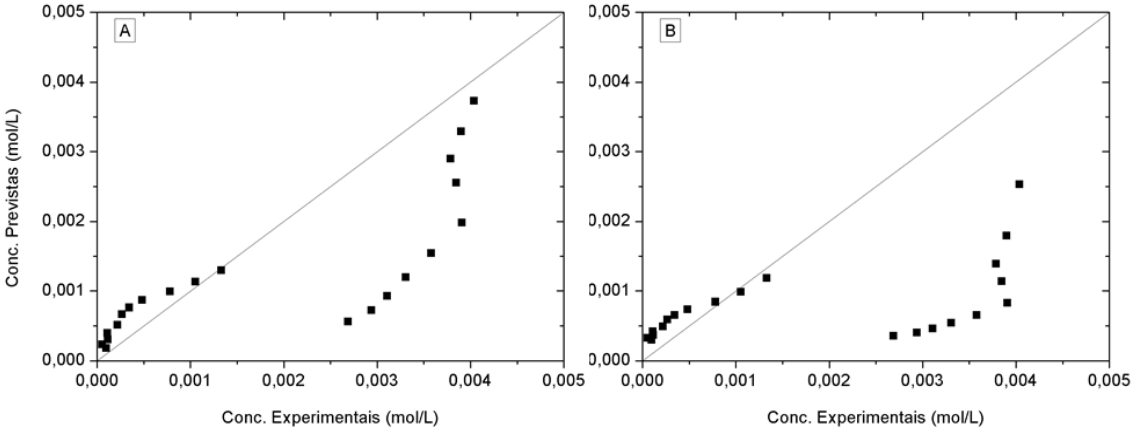


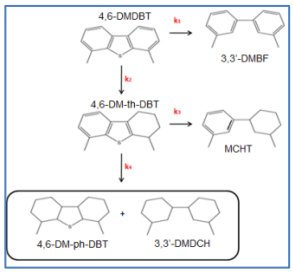
Figura IV.18: Ajustes dos modelos LP1 global (A) e LP2 global (B) a partir dos dados de MARTÍNEZ (2013) para HDN de quinolina.

As velocidades específicas globais obtidas a partir dos dados de POLCK (2010) são muito distintas das estimadas para os dados de MARTÍNEZ (2013). Os valores de k_G obtidos dos dados de POLCK (2010), calculados na temperatura de 320 °C, foram de 177 L/(mol h) para o modelo LP1 e 61439 $(L/mol)^2h^{-1}$ para o LP2, valores muito superiores aos calculados para os dados de MARTÍNEZ (2013).

IV.3.2 Reações individuais – Dados de MARTÍNEZ (2013) para HDS de 4,6-DMDBT

Com base na distribuição de produtos obtida para HDS de 4,6-DMDBT adotou-se o esquema reacional apresentado na Figura III.4. A Tabela IV.24 resume os resultados obtidos para todos os modelos avaliados. Pode-se observar que o modelo de lei de potências de ordem 1 apresentou parâmetros estatisticamente significativos, assim como os modelos LH admitindo somente a constante de equilíbrio de adsorção do 4,6-DMDBT. Tentativas de inclusão da constante de equilíbrio de adsorção do MCHT, produto principal, resultaram em modelos superparametrizados. A lei de potências de ordem 2 também se apresentou superparametrizada, embora contenha menos parâmetros que os modelos LH 49 e 50. Isso indica que a ordem 2 não é apropriada para o 4,6-DMDBT quando se considera um esquema reacional tão detalhado como o da Figura III.4.

Tabela IV.24: Modelos avaliados para a HDS de 4,6-DMDBT a partir dos dados de MARTÍNEZ (2013).

Modelo	Esquema adotado	Descrição	Resultado
47		LP1: 1ª ordem para 4,6-DMDBT considerando 4 reações.	Apropriado
48		LP2: 2ª ordem para 4,6-DMDBT considerando 4 reações.	Superparametrizado
49		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com 4,6-DMDBT.	Apropriado
50		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com 4,6-DMDBT.	Apropriado
51		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com 4,6-DMDBT e MCHT.	Superparametrizado
52		LH2: Adsorção dissociativa de H_2 e competitiva com 4,6-DMDBT e MCHT.	Superparametrizado

Os parâmetros estimados a 320 °C para os modelos são apresentados nas Tabela IV.25.

Tabela IV.25: Parâmetros estimados para modelo 47 (LP1) para HDS de 4,6-DMDBT a partir de dados de MARTÍNEZ (2013).

Parâmetro	Modelo 47
$k_{G,1}$ (L/(mol h))	$0{,}091 \pm 0{,}003$
$k_{G,2}$ (L/(mol h))	$0{,}162 \pm 0{,}004$
$k_{G,3}$ (L/(mol h))	$4{,}8 \pm 0{,}3$
$k_{G,4}$ (L/(mol h))	$0{,}61 \pm 0{,}05$
F_{obj}	415

A Figura IV.19 apresenta a qualidade do ajuste do modelo 47 (LP1) aos dados experimentais.

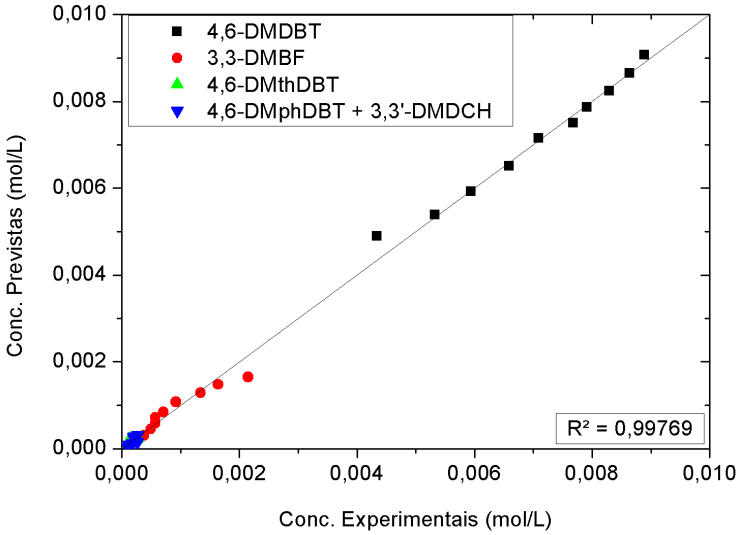


Figura IV.19: Ajuste do modelo 47 (LP1) aos dados de MARTÍNEZ (2013).

KIM *et al.* (2005) realizaram estudos da HDS de 4,6-DMDBT em diversos catalisadores em temperaturas de 275 a 325 °C e para o catalisador do tipo NiMo reportaram valores de k_1/k_2 variando de 0,20 a 0,38. SAKANISHI *et al.* (2000) também investigaram a HDS de 4,6-DMDBT usando catalisador NiMo suportado

em carvão. Os autores reportaram 0,33 para a razão k_1/k_2 a 340 °C, inferior ao valor de 0,56 calculado neste trabalho para 320 °C.

Os valores obtidos neste trabalho apresentaram a seguinte ordem decrescente: $k_{G,3} > k_{G,4} > k_{G,2} > k_{G,1}$. Este comportamento confirma que, devido ao impedimento estérico causado pelos grupamentos metila, o 4,6-DMDBT reage preferencialmente pela rota HID (GIRGIS e GATES, 1991; BATAILLE *et al.*, 2000). Vale ressaltar que a mesma tendência foi observada com os parâmetros calculados a partir de experimentos de POLCK (2010).

Tabela IV.26: Parâmetros estimados para modelos LH (49 e 50) para HDS de 4,6-DMDBT a partir dos dados de MARTÍNEZ (2013).

Parâmetro	Modelo 49 (LH1)	Modelo 50 (LH2)
K'_1 (h^{-1})	$0{,}06 \pm 0{,}02$	$0{,}054 \pm 0{,}012$
K'_2 (h^{-1})	$0{,}11 \pm 0{,}04$	$0{,}10 \pm 0{,}01$
K'_3 (h^{-1})	3 ± 1	$3{,}0 \pm 0{,}6$
K'_4 (h^{-1})	$0{,}36 \pm 0{,}12$	$0{,}36 \pm 0{,}06$
$K_{4,6\text{-DMDBT}}$ (L/mol)	90 ± 70	20 ± 10
F_{obj}	402	402

MARTÍNEZ (2013) realizou estimação de parâmetros cinéticos utilizando a modelagem de Langmuir-Hinshelwood que considera a adsorção de H_2 não dissociativa e não competitiva com a adsorção de 4,6-DMDBT (LH1) e os valores reportados pelo autor são estatisticamente os mesmos obtidos para o modelo correspondente deste trabalho (modelo 49). Esse resultado é relevante, pois o modelo de MARTÍNEZ (2013) era significativamente mais complexo que o deste trabalho: esse autor não agrupou os produtos 4,6-DM-ph-DBT e o 3,3'-DMDCH como um único pseudocomponente (conforme a Figura III.4). Além disso, MARTINEZ (2013) considerou as constantes de equilíbrio de adsorção para todos os componentes da mistura reacional, inclusive o H_2S, resultando num modelo com sete parâmetros a mais em relação ao modelo 49. Isso sugere que esses parâmetros adicionais do modelo de MARTÍNEZ (2013) não eram

estatisticamente significativos, ou seja, o autor pode não ter considerado o erro experimental de forma adequada.

Pelo resultado para modelos LH, pode-se observar que as velocidades específicas apresentaram a mesma ordem decrescente das estimadas para o modelo de lei de potências: $k_{G,3} > k_{G,4} > k_{G,2} > k_{G,1}$. Ou seja, a reação mais rápida na HDS do 4,6-DMDBT foi a de hidrogenação (formação do 4,6-DM-th-DBT) e a mais lenta foi a reação correspondente à rota DDS (formação de 3,3'-DMBF). Este resultado também está de acordo com o observado a partir dos dados de POLCK (2010), onde a velocidade da rota DDS foi uma ordem de grandeza inferior à calculada para a rota HID.

A constante de equilíbrio de adsorção do 4,6-DMDBT obtida também foi estatisticamente igual ao valor de 28 L/mol relatado por MARTÍNEZ (2013). Tentativas posteriores de inclusão da constante de equilíbrio de adsorção do 3,3'-DMBF (produto principal) foram realizadas, mas foram obtidos parâmetros não significativos, com alta correlação, sugerindo que o modelo apresentava mais parâmetros que o necessário para descrever os dados considerando seu erro.

A Figura IV.20 apresenta a qualidade do ajuste dos modelos 49 e 50 aos dados experimentais. Pode-se observar que ambos os modelos de Langmuir-Hinshelwood apresentaram ajustes ligeiramente superiores ao de lei de potências, apesar de este modelo conter um par de parâmetros a menos, indicando que o modelo mais simples, lei de potências, é muito adequado neste caso.

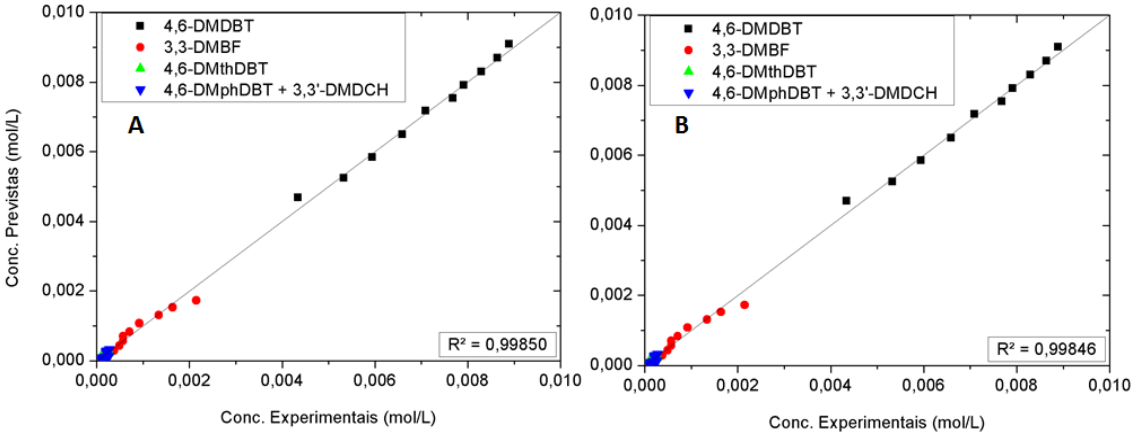


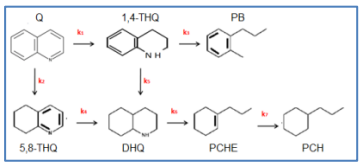
Figura IV.20: Ajustes dos modelos 49 (LP1): A e 50 (LP2): B aos dados de MARTÍNEZ (2013).

Enfim, para os dados de MARTÍNEZ (2013) foi possível estimar parâmetros para os modelos de Langmuir Hinshelwood com resultados muito próximos aos relatados por esse autor. Vale ressaltar que esse conjunto de dados foi o único que apresentou a medida do erro experimental para grande parte dos dados disponibilizados nos gráficos. Assim, foi possível estimar parâmetros sem a necessidade de um procedimento de extrapolação do erro experimental, como foi realizado para os dados de reatores de mistura e tubular. É possível que o referido autor tenha utilizado um conjunto de dados maior do que o reportado em seu trabalho, de forma a permitir a inclusão de outras constantes de equilíbrio de adsorção além daquela do reagente principal.

IV.3.3 Reações individuais – Dados de MARTÍNEZ (2013) para HDN de quinolina

Os dados de MARTÍNEZ (2013) obtidos em reator batelada foram usados para estimação de parâmetros de HDN de quinolina. A Figura III.5 mostra o esquema reacional utilizado e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela IV.27.

Tabela IV.27: Modelos avaliados para a HDN de quinolina a partir dos dados de MARTÍNEZ (2013).

Modelo	Esquema adotado	Descrição	Resultado
53		LP1: 1ª ordem para quinolina.	Apropriado
54		LP2: 2ª ordem para quinolina.	Apropriado
55		LH1: Adsorção não dissociativa de H_2 e não competitiva com quinolina.	Superparametrizado

A Figura IV.21 apresenta a qualidade de ajuste dos modelos 52 e 53 aos dados experimentais. Ambos os ajustes apresentaram baixo coeficiente de determinação, evidenciando que o modelo de lei de potências não representa fielmente o comportamento de todas as reações envolvidas na HDN da quinolina. Uma modelagem de Langmuir-Hinshelwood provavelmente seria mais adequada, por considerar a adsorção competitiva das espécies nos sítios catalíticos (principalmente para as espécies nitrogenadas, que interagem fortemente com os sítios). Entretanto, para realizar tal modelagem com significância estatística, seriam necessários mais dados experimentais além dos disponíveis no trabalho de MARTÍNEZ (2013).

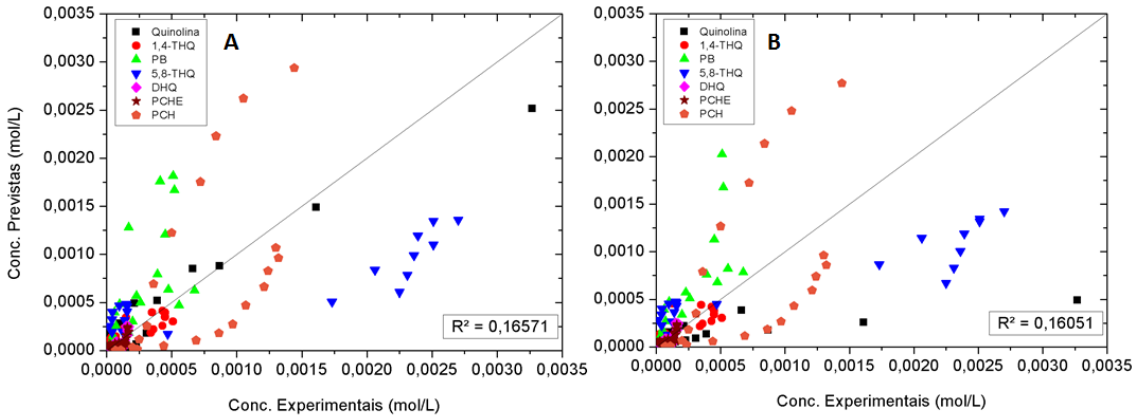


Figura IV.21: Ajustes dos modelos 53 (LP1): A e 54 (LP2): B aos dados de MARTÍNEZ (2013).

O modelo de Langmuir-Hinshelwood foi qualificado como superparametrizado. Os parâmetros estimados para os modelos de lei de potências são apresentados na Tabela IV.28.

Tabela IV.28: Parâmetros estimados para modelos LP 53 e 54 para HDN de quinolina a partir dos dados de MARTÍNEZ (2013).

Parâmetro	Modelo 53 (LP1)	Modelo 54 (LP2)
k_1	$0{,}95 \pm 0{,}03$	3379 ± 236
k_2	$0{,}15 \pm 0{,}01$	493 ± 52
k_3	$0{,}039 \pm 0{,}002$	$0{,}032 \pm 0{,}001$
k_4	$0{,}17 \pm 0{,}03$	$0{,}12 \pm 0{,}02$
k_5	$0{,}51 \pm 0{,}02$	$0{,}41 \pm 0{,}01$
k_6	$0{,}42 \pm 0{,}01$	$0{,}363 \pm 0{,}008$
k_7	$2{,}32 \pm 0{,}08$	$2{,}12 \pm 0{,}07$
F_{obj}	14147	15758

LP1: $[k_{1\text{-}7}] = h^{-1}$; LP2: $[k_1] = [k_2] = L/(mol\ h)$; $[k_{3\text{-}7}] = h^{-1}$.

As velocidades das reações podem ser apresentadas em ordem decrescente para o modelo LP1 conforme: $k_7>k_1>k_5>k_3=k_6>k_2=k_4$. Para o modelo LP2 a reação de hidrogenação para formação do 1,4-THQ (k_1) também foi mais rápida do que a do 5,8-THQ (k_2). MARTÍNEZ (2013) empregou uma modelagem de Langmuir-Hinshelwood e encontrou a relação $k_5>k_7>k_1>k_3>k_2>k_6>k_4$. Nota-se que, nesses três casos, as reações mais rápidas incluem a hidrogenação do PCHE para PCH (k_7), a formação de 1,4-THQ a partir da quinolina (k_1) e a formação de DHQ a partir do 1,4-THQ (k_5). Para os dois modelos de lei de potências, foram estimadas as velocidades específicas,k_1, k_4, k_6 e k_7 na mesma ordem de grandeza das reportadas por MARTÍNEZ (2013), enquanto os demais parâmetros apresentaram diferenças mais significativas, provavelmente devido à presença do termo de adsorção no modelo LH usado pelo autor.

PRINS (2001) descreve a etapa de hidrogenação da quinolina para formação do 1,4-THQ como uma reação muito rápida, conforme observado neste trabalho (k_1). Em virtude da forte adsorção da quinolina, DHQ e 1,4-THQ,

a formação da o-propilanilina (OPA) para posterior produção de PB é inibida, de forma que essa reação não seja necessariamente a rota principal da HDN. A outra possibilidade é a hidrogenação completa da quinolina para DHQ, promovida por altas pressões de H_2 e baixa relação H_2S/H_2. O DHQ, por sua vez, sofre a abertura do anel formando PCHE, composto observado em baixas concentrações e altamente reativo para formação de PCH, conforme os resultados deste trabalho (k_7). O autor ainda ressalta que a hidrogenação não é a etapa limitante, pois a cinética é complexa e ambas as rotas, hidrogenólise e hidrogenação, são lentas.

NGUYEN *et al*. (2015) conduziram experimentos de HDN de quinolina empregando catalisadores NiMoP/γ-Al_2O_3 e avaliaram modelos de Langmuir-Hinshelwood. Elesobservaram que a HDN da quinolina ocorre pela hidrogenação dos anéis aromáticos seguida da quebra das ligações C-N. Dentre as reações de hidrogenação (k_1, k_2, k_4 e k_5, neste trabalho), foi observado pelos autores que a hidrogenação da quinolina para formação de 1,4-THQ é a reação mais rápida, de acordo com o observado neste trabalho (k_1), e a hidrogenação seguinte do 1,4-THQ para DHQ foi a mais lenta. Neste trabalho, essa reação apresentou velocidade específica intermediária (k_5), enquanto para MARTÍNEZ (2013), ela foi a mais rápida, o que mostra a sensibilidade dos parâmetros cinéticos estimados em relação ao conjunto de dados experimentais empregados.

Em relação as reações de hidrogenação da quinolina, 1,4-THQ e 5,8-THQ, foi observada a mesma tendência reportada por NGUYEN *et al.* (2017) empregando catalisador NiMoP suportado em sílica-alumina.

Com relação à rápida hidrogenação da quinolina para formação de 1,4-THQ, observa-se neste trabalho coerência com a literatura, evidenciada pelo alto valor de k_1 (NGUYEN *et al.,* 2015; GUTYÉRREZ *et al.,* 2012; COCCHETTO e SATTERFIELD, 1981; YANG e SATTERFIELD, 1984). Contudo, algumas tendências da literatura não são observadas nos parâmetros estimados, em virtude da diferença de modelos, pois a modelagem de lei de potências não é capaz de representar a complexidade do sistema reacional da HDN da quinolina, pois não considera a competição entre várias substâncias formadas.

Enfim, a comparação dos valores individuais de velocidade específica é dificultada, pois muitos autores que realizaram modelagem da HDN de quinolina adotaram modelo de pseudoprimeira ordem utilizando esquemas reacionais distintos, com reações reversíveis e componentes intermediários não abordados por MARTÍNEZ (2013) (SATTERFIELD e GULTEKIN, 1981; YANG e SATTERFIELD, 1984; JIAN e PRINS, 1998[b]; GUTYÉRREZ *et al.*, 2012; NGUYEN *et al.*, 2017).

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi estudada a cinética de hidrotratamento de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno e quinolina empregando catalisadores do tipo CoMo e NiMo suportados em alumina em condições operacionais distintas. A partir de dados experimentais extraídos de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996), BARBOSA (2006), CASTAÑEDA-LOPEZ (2006) POLCK (2010) e MARTÍNEZ (2013) foi possível estimar parâmetros cinéticos utilizando diferentes modelos e comparar os resultados com a literatura.

Os modelos de lei de potências representaram bem as reações envolvidas na maior parte dos casos. Parâmetros estatisticamente significativos e próximos à literatura foram obtidos. A exceção deve-se ao conjunto de dados da HDN de quinolina, onde foi possível observar que o modelo não foi capaz de prever de forma satisfatória o comportamento da reação. Esse resultado é compreensível, pois a reação de HDN da quinolina possui o efeito significativo da adsorção dos componentes nitrogenados e forte competição pelos sítios catalíticos, que o modelo de lei de potências não é capaz de descrever.

Para melhor adequação a este tipo de comportamento foram realizadas estimações adotando a modelagem de Langmuir-Hinshelwood, que foi classificada como superparametrizada para a maior parte dos casos. É importante notar que a superparametrização deve-se principalmente à inserção de um a dois parâmetros a mais neste tipo de modelo em relação ao de lei de potências, bem como ao conjunto limitado de dados experimentais disponíveis.

Vários modelos apresentaram resultados na mesma ordem de grandeza dos relatados na literatura, embora alguns parâmetros tenham apresentado maior sensibilidade em relação ao conjunto de dados experimentais empregados para estimá-los. As divergências podem se dever ao fato de que nem todas as referências utilizadas deixam claro o uso do erro experimental na estimação dos seus parâmetros, o que diminui a confiabilidade dos mesmos. Além disso, utilizou-se neste trabalho um subconjunto dos resultados experimentais usados por estes autores.

Os modelos classificados como adequados refletiram comportamentos cinéticos observados na literatura, como o maior poder hidrogenante do catalisador NiMo em relação ao CoMo, a predominância da rota DDS para o DBT, a preferência da reação via rota HID para o 4,6-DMDBT e a maior velocidade da rota de hidrogenação da quinolina para 1,4-THQ. Também foi possível observar que o DBT se adsorve de maneira mais forte nos sítios de hidrogenólise em comparação aos sítios de hidrogenação, evidenciando a diferença entre os mesmos.

Diante do exposto, conclui-se que o bom desempenho da modelagem cinética para as reações de hidrotratamento dos compostos estudados dependeu de alguns fatores, como o número de pontos experimentais e a estimativa do erro experimental. Apesar disso, a modelagem forneceu resultados coerentes com a literatura.

Como sugestões para trabalhos futuros no tema pode-se explorar o modelo de lei de potências com ordem variável em relação aos compostos sulfurados, nitrogenados e ao hidrogênio, utilizando uma reparametrização que minimize a correlação entre os parâmetros. Outra possibilidade seria avaliar a modelagem de reações simultâneas de HDS e HDN para descrever o efeito de inibição entre os diferentes compostos nitrogenados e sulfurados na mesma carga. Essa ideia pode ser estendida para o estudo sobre os efeitos de solventes na adsorção das moléculas modelo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, F.; BERTONCINI, F.; BRODUSCH, N.; DURAND, E.; THIÉBAUT, D.; ESPINAT, D.; HENNION, M. **New benchmark for basic and neutral nitrogen compounds speciation in middle distillates using comprehensive two-dimensional gas chromatography**. *Journal of Chromatography A,* v. 1148, p. 55-64, 2007.

ADAM, F.; BERTONCINI, F.; DARTIGUELONGUE, C.; MARCHAND, K.; THIÉBAUT, D.; HENNION, M. **Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates**. *Fuel,* v. 88, p. 938-946, 2009.

AL-RASHIDY, A. H.; ALI, S. A.; AHMED, S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. **Phenomenological kinetics modeling of simultaneous HDS of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophene over CoMoP/Al_2O_3 catalysts**. *Chemical Engineering Research and Design,* v. 104, p. 819-827, 2015.

ALI, S. A.; AHMED, S.; AHMED, K. W.; AL-SALEH, M. A. **Simultaneous hydrodesulfurization of dibenzotiophene and substituted dibenzothiophenes over phosphorus modified CoMo/Al_2O_3 catalysts**. *Fuel processing technology,* v. 98, p. 39-44, 2012.

ALVAREZ, A.; ESCOBAR, J.; TOLEDO, J.A.; PÉREZ, V.; CORTÉS, M.A.; PÉREZ, M.; RIVERA, E. **HDS of straight-run gas oil at various nitrogen contents. Comparison between different reaction systems.** *Fuel,* v. 86, p. 1240-1246, 2007.

ANFAVEA, 2009. Disponível em <http://www.anfavea.com.br/documentos/ SeminarioDiesel2009.pdf>. Acesso em 02/01/2017.

BEN. BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2016 a. Disponível em <https://ben.epe.gov.br/downloads/Síntese%20do%20Relatório%20Final_2016_Web.pdf >. Acesso em 02/01/2017.

BEN. BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2016 b. Disponível em <https://ben.epe.gov.br/downloads/MatrizEnergeticaBase2015.xlsx>. Acesso em 02/01/2017.

BARBOSA, E. A. **Estudio experimental y modelamiento cinético de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en fase líquida**. 111p. Tese (Mestrado em Ciências) – Instituto Politécnico Nacional, México, 2006.

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

BATAILLE, F.; LEMBERTON, J.; MICHAUD, P.; PÉROT, G.; VRINAT, M.; LEMAIRE, M.; SCHULZ, E.; BREYSSE, M.; KASZTELAN, S. **Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-Promoter effect, reactivity, and reaction mechanism.** *Journal of Catalysis*, v. 191, p. 409-422, 2000.

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

BEJ, S. K.; MAITY, S. K.; TURAGA, U. T. **Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: a review of recente studies.** *Energy & fuels*, v. 18, p. 1227-1237, 2004.

BRAGGIO, F. A. **Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al_2O_3 para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno.** 2015. 173 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. **Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co–Mo/Al_2O_3: the reaction kinetics**. *AIChE Journal*, v. 27, p. 663-673, 1981.

BUREAU OF TRANSPORTATION STATISTICS, 2016. Disponível em <https://www.rita.dot.gov/bts/sites/rita.dot.gov.bts/files/publications/national_

transportation_statistics/html/table_04_05.html>. Acesso em 02/01/2017.

CASTAÑEDA-LOPEZ, L. C. **Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil/diesel**. 126p. Dissertação de doutorado – Texas A&M University. 2006.

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) - División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autonoma Metropolitana, Iztapalapa, Mexico DF, 2002.

CASTILLO-VILLALÓN, P.; RAMÍREZ, J.; CUEVAS, R.; VÁZQUEZ, P.; CASTAÑEDA, R. **Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo and NiMo catalysts supported on Al_2O_3 and TiO_2 during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene**. *Catalysis Today,* v. 259, p. 140-149, 2015.

CERVANTES-GAXIOLA, M. E.; ARROYO-ALBITER, M.; PÉREZ-LARIOS, A.; BALBUENA, P. B.; ESPINO-VALENCIA, J. **Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene**. *Fuel,* v. 113, p. 733-743, 2013.

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.

CHEN, W.; NIE, H.; LI, D.; LONG, X.; GESTEL, J.V.; MAUGÉ, F. **Effect of Mg addition on the structure and performance of sulfide Mo/Al_2O_3 in HDS and HDS reaction.** *Journal of Catalysis*, v. 344, p. 420-433, 2016.

COCCHETTO, J. F.; SATTERFIELD, C. N. **Chemical equilibria among quinoline and its reaction products in hydrodenitrogenation.** *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, p. 49-53, 1981.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 403, de 11 de novembro de 2008. **Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7) e dá outras providências**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=591>. Acesso em 29/12/2016.

CONTRERAS-VALDEZ, Z.; MOGICA-BENTANCOURT, J. C.; ALVAREZ-HERNÁNDEZ, A.; GUEVARA-LARA, A. **Solvent effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization: Differences between reactions in liquid or gas phase.** *Fuel*, v. 106, p. 519-527, 2013.

DA COSTA, P.; POTVIN, C.; MANOLI, J. M.; LEMBERTON, J. L.; PÉROT G.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 184, p. 323–333, 2002.

DORBON, M.; BERNASCONI, C. **Nitrogen compounds in light cycle oils: identification and consequences of ageing**. *Fuel*, v. 68, p. 1067–1074, 1989.

EDVINSSON, R. K.; IRANDOUST, S. **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene in a monolithic catalyst reactor**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, p. 391–395, 1993.

EGOROVA, M. **Study of aspects of deep hydrodesulfurization by means of model reactions**. 2003. 180 f. Dissertation (Doctor of Technical Sciences) – Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, 2003.

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_3 catalysts**. *Journal of Catalysis*, vol. 225, p. 417-427, 2004.

EGOROVA, M.; PRINS, R. **The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzotiophene and HDN of amines over Mo/γ-Al_2O_3 catalysts.** *Journal of Catalysis,* v. 241, p. 162-172, 2006.

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, p. 147–157, 2000.

FARAG, H. **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: kinetic modeling approach for estimating selectivity**. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 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*, vol. 469, p. 173-182, 2014.

FROMENT, G. F. **Modeling in the development of hydrotreatment processes**. *Catalysis Today*, vol. 98, p. 43-54, 2004.

FROMENT, G. F.; DEPAUW, G. A.; VANRYSSELBERGHE, V. **Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, p. 2975-2988, 1994.

FUELS EUROPE, 2015. Disponível em <https://www.fuelseurope.eu/uploads/Modules/Resources/fuelseurope-statistical-report-2015.pdf>. Acesso em 02/01/2017.

GAO, Q.; OFOSU, T. N. K.; MA, S.; KOMKOVIS, V. G. **Catalyst 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-**

methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron*, v. 16, p. 3213-3217, 1997.

GAO, Q.; OFOSU, T. N. K.; MA, S.; KOMVOKIS, V. G.; WILLIAMS, C. T.; SEGAWA, K. **Catalyst 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.

GAUDIN, P.; DORGE, S.; NOUALI, H.; DAMARIS, K.; MICHELIN, L.; JOSIEN, L.; FIOUX, P.; VIDAL, L.; SOULARD, M.; VIERLING, M.; MOLIÈRE, M.; BRILHAC, J.; PATARIN, J.; **Synthesis of Cu-Ce/KIT-6 materials for SO_x removal**. *Applied Catalysis A,* v. 504, p. 110-118, 2015.

GENESTE, P.; BONNET, M.; FROUIN, C.; LEVACHÉ, D. **An efficient and selective deoxygenation of sulfoxides over $CoO-MoO_3/Al_2O_3$ hydrodesulfurization catalyst**. *Journal of Catalysis,* v. 61, p. 277-278, 1980.

GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. **Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.30, p. 2021-2058, 1991.

GUTYÉRREZ, O. Y.; HRABAR, A.; HEIN, J.; YU, Y.; HAN, J.; LERCHER, J. A. **Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ and $Ni-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$**. *Journal of Catalysis*, v. 295, p.155-168, 2012.

HO, T. C.; MCCONNACHIE, J. M.; **Ultra-deep hydrodesulfurization on MoS_2 and $Co_{o,1}MoS_2$: Intrinsic vs. environmental factors**. *Journal of Catalysis*, v. 277, p.117-122, 2011.

HO, T. C. **Deep HDS of diesel fuels: chemistry and catalysis**. *Catalysis Today*, v. 98, p.3-18, 2004.

HOUALLA, M.; NAG, N. K.; SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. **Hydrodesulfurization of dibenzotiophene catalyzed by sulfide $CoO-MoO_3\gamma-Al_2O_3$: The reaction network**. *AIChe journal*, v. 24, p.1015-1021, 1978.

HUIRACHE-ACUÑA, R.; PAWELEC, B.; RIVERA-MUÑOZ, E. M.; GUIL-LÓPEZ, R.; FIERRO, J. L. G.; **Characterization and HDS activity of sulfided Co-Mo-W/SBA-16 catalysts: Effects of P addition and Mo/(Mo+W) ratio**. *Fuel*, v. 198, p.145-158, 2017.

ISHIHARA, A.; ITOH, T.; HINO, T.; NOMURA, M.; QI, P.; KABE, T. **Effects of solvents on deep hydrodesulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene**. *Journal of Catalysis*, v.140, p. 184-189, 1993.

ISODA, T.; NAGAO, S.; MA, X.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. **Hydrodesulfurization of refractory sulfur species. 1. Selective hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene in the major presence of naphthalene over CoMo/Al_2O_3 and Ru/Al_2O_3 blend catalysts.** *Energy fuels*, v. 10, p. 482-486, 1996.

JARULLAH, A.; MUTJABA, 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_3 catalysts.** *Journal of Catalysis*, vol. 179, p. 18-27, 1998[a].

JIAN, M.; PRINS, R. **Kinetics of the hydrodenitrogenation of decahydroquinoline over NiMo(P)/ Al_2O_3 catalysts**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, p. 834-840, 1998[b].

JIMÉNEZ, F.; KAFAROV, V.; NUÑEZ, M. **Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 134, p. 200-208, 2007.

KABE, T., ISHIHARA, A.; ZHANG, Q. **Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfkrization of dibenzothiophene, 4- methyldibenzothiophene and 4,6- dimethyldibenzothiophene**. *Applied Catalysis A: General*, vol.97, p. L1-L9, 1993.

KABE, T., AOYAMA, Y.; WANG, D.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; HOSOYA M.; ZHANG, Q. **Effect of H_2S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, vol.209, p. 237-247, 2001.

KAGAMI, N.; VOGELAAR, B. M.; LANGEVELD, A. D. V.; MOULIJN, J. A. **Reaction pathways on NiMo/Al_2O_3 catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel**. *Applied Catalysis A: General*, vol. 293, p. 11-23, 2005.

KALLINIKOS, L. E.; JESS, A.; PAPAYANNAKOS, N. G. **Kinetic study and H2S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil**. *Journal of Catalysis*, vol. 269, p. 169-178, 2010.

KIM, J. H.; MA, X.; SONG, C.; LEE, Y.; OYAMA, S. T. **Kinetics of two pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and nickel phosphide catalysts**. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 353–364, 2005.

KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSØE, H. **Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel**. *Applied Catalysis A: General*, vol. 189, p. 205-215, 1999.

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

KWAK, C.; KIM, M. Y.; CHOI, K.; MOON, S. H. **Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al_2O_3 catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene**. *Applied Catalysis A: General*, vol. 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*, vol. 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.; LUIS CANO, D. J.; CASTILLO, M. 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.

LAURITSEN, J. V.; BESENBACHER, F. **Atom-resolved scanning tunneling microscopy investigations of molecular adsorption on MoS_2 and CoMoS hydrodesulfurization catalysts**. *Journal of Catalysis*, v.328, p. 49-58, 2015.

LAVOPA, V.; SATTERFIELD, C. N. **Response of dibenzothiophene hydrodesulfurization to presence of nitrogen compounds**. *Chemical Engineering Communications*, v. 70, p. 171-176, 1988.

LI, X.; WANG, A.; EGOROVA, M.; PRINS, R. **Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al_2O_3.** *Journal of Catalysis*, v.250, p.283-293, 2007.

LI-HUA, L.; SHU-QUN, L.; HAI-LIANG, Y.; YUN-QI, L; CHEN-GUANG, L. **Hydrogen spillover effect between Ni_2P and MoS_2 catalysts in hydrodesulfurization of dibenzothiophene**. *Journal of Fuel Chemistry and Technology,* v. 43, p. 708-713, 2015.

MAPIOUR, M. **Kinetics and effects of H_2 partial pressure on hydrotreating of heavy gas oil**. 173p. Tese (Mestrado em ciências) – University of Saskatchewan, Canada, 2009.

MARTÍNEZ, J. C. G. **Estudio cinético y análisis de un micro-reactor de lecho escurrido para hidrodesulfuración**. 136 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México, 2013.

MEILLE, V.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; VRINAT, M. **Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al2O3 catalyst: kinetics and mechanism**. *Journal of Catalysis*, v. 170, p. 29-36, 1997.

MELLO, M. D. **Hidrodessulfurização de 4,6-dimetildibenzotiofeno: efeitos do teor de fósforo a catalisadores NiMo/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.

MITROVIC, M.; PITAULT, I.; FORISSIER, M.; SIMOENS, S.; RONZE, D. **Liquid-solid mass transfer in a three-phase stationary catalytic basket reactor**. *AIChE Journal*, v. 51, No. 6, 2005.

MOCHIDA, I.; CHOI, K. **An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitration**. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 47, p.145-163, 2004.

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.

NAG, N. K.; SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H.; GATES B. C. **Hydrodesulfuration of polycyclic aromatics catalyzed by sulfide CoO-MoO_3/γ-Al_2O_3: The relative reactivities**. *Journal of Catalysis*, v. 57, p. 509–512, 1979.

NGUYEN, M.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M.; PIRNGRUBER G. D.; CHAINET, F.; GEANTET, C. **Kinetic modeling of quinoline hydrodenitrogenation over a NiMo(P)/Al_2O_3 catalyst in a batch reactor**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 54, p. 9278–9288, 2015.

NGUYEN, M.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M.; CHAINET, F.; PIRNGRUBER G. D.; GEANTET, C. **Use of kinetic modeling for investigation support acidity effects of NiMo sulfide catalysts on quinoline hydrodenitrogenation**. *Applied catalysis A: General*, v. 530, p. 132–144, 2017.

OLIVEIRA, C. C.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. **Modelagem composicional de frações de petróleo aplicada às tecnologias de hidroprocessamento. Volume II: Hidrotratamento de destilados**. Rio de Janeiro: PUBLIT, 2011.

PETZOLD, L. **DASSL code**, version 1989, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, Po Box 808, Livermore, CA 94559.

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.

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in FORTRAN: the art of scientific computing**. Cambridge: University Press, 1992.

PRINS, R. **Catalytic hydrodenitrogenation**. *Catalysis*, v. 46, p. 399-464, 2001.

PRINS, R.; EGOROVA, M.; ROTHLISBERGER, A.; ZHAO, Y.; SIVASANKAR, N.; KUKULA, P. **Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation**. *Catalysis Today*, vol. 111, p. 84, 2006.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BRUNET, S.; BERHAULT, G.; PEROT, G. e DIEHL, F. **Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfide NiMoP/Al_2O_3**. *Applied Catalysis A: General***,** vol. 267, p. 17-25, 2004.

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***,** vol. 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*, vol. 129, p. 50-60, 2009.

RICHARD, F.; BOITA, T.; PÉROT, G. **Reaction mechanism of 4.6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al_2O_3-zeolite catalysts**. *Applied Catalysis A*, vol. 320, p.69-79, 2007.

RODRÍGUEZ, M. A.; ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. **Comparison of kinetic and reactor models to simulate a trickle-bed bench-scale reactor for hydrodesulfurization of VGO**. *Fuel*, v. 100, p. 91–99, 2012.

ROLLMAN, L. D. **Catalytic hydrogenation of model nitrogen, sulfur, and oxygen compounds**. *Journal of Catalysis*, vol. 46, p. 243-252, 1977.

SAKANISHI, K.; NAGAMATSU, T.; MOCHIDA, I.; WHITEHURST, D. D. **Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon.** *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, v. 155, p. 101-109, 2000.

SÁNCHEZ, G. C. L. **Efecto de los compuestos nitrogenados característicos del diesel en la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno**. 2001. 163 f. Tese (Doutorado) – División de Ciencias Básicas e Ingenieria, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Ciudad de México, 2001.

SÁNCHEZ-MINERO, F.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; FERNANDEZ-VARGAS, G.; 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, p. 267-276, 2008.

SÁNCHEZ-MINERO, F.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; FERNANDEZ-VARGAS, C.; TORRES-MANCERA, P.; CUEVAS-GARCIA, R. **Kinetic study of the HDS of 4,6-DMDBT over NiMo/Al_2O_3-SiO_2(x) catalysts**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 1178-1185, 2009.

SATTERFIELD, C.; GULTEKIN, S. **Effect of hydrogen sulfide on the catalytic hydrodenitration of quinoline.** *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, p. 62-68, 1981.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros**. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do 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, 2007. 462 p. (Escola Piloto em Engenharia Química, v.1).

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, 2008.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. **Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview**. *Catalysis Today*, v. 59, p. 423-442, 2000.

SINGHAL, G. H.; ESPINO, R. L.; SOBEL, J. E.; HUFF, J. G. A. **Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds**. *Journal of Catalysis*, v. 67, p. 457-468, 1981.

SONG, C. **An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel.** *Catalysis Today*, v. 86, p. 211-263, 2003.

SONG, T.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; RING, Z.; YANG, H.; ZHENG, Y. **Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethildibenzpthiophene over NiMo/Al_2O_3 catalyst.** *Energy & Fuels*, vol. 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.

TOPSOE, H.; CLAUSEN, B. S.; TOPSOE, N. Y.; ZEUTHEN, P. In: D.L. TRIMM (Eds.), **Catalysis—Science and Technology**, editado por J.R. Anderson e M. Boudart, Springer- Verlag, v. 11, Berlin–Heidelberg, p.162-167, 1996.

TOPSOE, H.; HINNEMANN, B.; NORSKOV, J. K.; LAURITSEN, J. V.; BESENBACHER, F.; HANSEN, P. L.; HYTOFT, G.; EGEBERG, R. G.; KNUNDSEN, K. G. **The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts**. *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 12–22, 2005.

TURAGA, U. T.; MA, X.; SONG, C. **Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts.** *Catalysis Today*, v. 86, p. 265-275, 2003.

VANRYSSELBERGHE, V.; FROMENT, G. F. **Hydrodesulfurization of Dibenzotiophene on a CoMo/Al_2O_3 Catalyst: reaction network and kinetics**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 3311-3318, 1996.

VANRYSSELBERGHE, V.; FROMENT, G. F. **Kinetic modeling of hydrodesulfurization of oil fractions: Light cycle oil.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 4231-4240, 1998.

VARGA, Z.; HANCSÓK, J.; NAGY, G.; PÖLCZMANN, G.; KALLÓ, D. **Upgrading of gás oil: the HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil**. *Topics in Catalysis*, vol. 45, p. 203-206, 2007.

VILLETH, J. A. **Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/Al_2O_3**. Dissertação de Mestrado, EQ-UFRJ, Rio de Janeiro, p. 132, 2014.

WANG, H.; PRINS, R. **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS_2/γ-Al_2O_3**, *Journal of Catalysis*, v. 264, p. 31-43, 2009.

XIANGCHEN, F.; RONG, G.; CHENGMIN, Y. **The development and application of catalysts for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel.**, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, p. 130-139, 2013.

YANG, S. H.; SATTERFIELD, C. **Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Comparison with vapor phase reaction.** *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 23, p. 11-19, 1984.

ZEPEDA, T. A.; PAWELEC, B.; OBESO-ESTRELLA, R.; DÍAZ, J. N.; FUENTES, L. S.; ALONSO-NÚÑEZ, G.; FIERRO, J. L. G. **Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 569-579, 2016.

ZEUTHEN, P.; KNUDSEN, K. G.; WHITEHURST, D. D. **Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment**. *Catalysis Today*, v. 65, p. 307-314, 2001.

APÊNDICE I – DADOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS

I.1 – Dados de BARBOSA (2006)

- P = 78,4 bar
- $C_{DBT,0}$ = 8,17E-02 mol/L

Exp.	T (K)	τ (h)	H_2/HC (mol/mol)	*C_{H2} (mol/L)	C_{DBT} (mol/L)	σ^2_{DBT} (mol^2/L^2)	C_{BF} (mol/L)	σ^2_{BF} (mol^2/L^2)	C_{CHB} (mol/L)	σ^2_{CHB} (mol^2/L^2)	C_{DCH} (mol/L)	σ^2_{DCH} (mol^2/L^2)
1	553	0,192	1,3	4,20E-01	2,12E-02	3,49E-07	4,15E-02	8,32E-08	1,52E-02	1,89E-08	2,45E-05	6,00E-10
2	553	0,161	1,3	4,20E-01	2,91E-02	4,80E-07	3,76E-02	7,54E-08	1,28E-02	1,59E-08	9,65E-04	1,20E-09
3	553	0,122	1,3	4,20E-01	3,08E-02	5,08E-07	3,67E-02	7,35E-08	1,09E-02	1,35E-08	4,82E-04	6,00E-10
4	593	0,500	3,0	4,69E-01	4,15E-03	6,85E-08	3,24E-02	6,49E-08	3,17E-02	3,94E-08	4,49E-03	5,58E-09
5	623	0,500	3,0	5,10E-01	3,14E-03	5,17E-08	2,82E-02	5,65E-08	3,50E-02	4,35E-08	1,50E-02	1,86E-08
6	643	0,500	3,0	5,22E-01	4,99E-04	8,22E-09	2,46E-02	4,94E-08	3,05E-02	3,79E-08	1,92E-02	2,39E-08

*Concentração de H_2 na fase líquida, calculada a partir de simulação no HYSYS, conforme descrito no item III.3.

I.2 – Dados de VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996)

- $C_{DBT,0}$ = 8,09E-02 mol/L

Exp.	T (K)	τ (h)	P (bar)	H_2/HC (mol/mol)	*C_{H2} (mol/L)	C_{DBT} (mol/L)	σ^2_{DBT} (mol^2/L^2)	C_{BF} (mol/L)	σ^2_{BF} (mol^2/L^2)	C_{CHB} (mol/L)	σ^2_{CHB} (mol^2/L^2)	C_{DCH} (mol/L)	σ^2_{DCH} (mol^2/L^2)
1	533	0,066	60	1,10	4,13E-01	5,15E-02	8,49E-07	2,32E-02	4,64E-08	6,19E-03	7,69E-09	0,00E+00	6,00E-10
2	533	0,089	60	1,10	4,13E-01	4,35E-02	7,17E-07	2,96E-02	5,94E-08	7,45E-03	9,26E-09	0,00E+00	6,00E-10
3	533	0,106	60	1,10	4,13E-01	3,84E-02	6,33E-07	3,33E-02	6,68E-08	8,84E-03	1,10E-08	0,00E+00	6,00E-10
4	533	0,133	60	1,10	4,13E-01	3,08E-02	5,08E-07	3,91E-02	7,83E-08	1,11E-02	1,38E-08	0,00E+00	6,00E-10
5	533	0,153	60	1,10	4,13E-01	2,77E-02	4,57E-07	4,13E-02	8,29E-08	1,24E-02	1,54E-08	0,00E+00	6,00E-10
6	533	0,108	70	1,32	4,87E-01	5,28E-02	8,70E-07	2,18E-02	4,37E-08	6,05E-03	7,52E-09	0,00E+00	6,00E-10
7	533	0,108	70	1,98	4,86E-01	5,08E-02	8,38E-07	2,40E-02	4,80E-08	5,95E-03	7,39E-09	0,00E+00	6,00E-10
8	533	0,108	70	2,64	4,86E-01	4,82E-02	7,95E-07	2,68E-02	5,36E-08	6,11E-03	7,59E-09	0,00E+00	6,00E-10
9	533	0,108	70	3,30	4,85E-01	4,66E-02	7,68E-07	2,94E-02	5,89E-08	6,46E-03	8,03E-09	0,00E+00	6,00E-10
10	533	0,108	70	3,95	4,85E-01	4,60E-02	7,58E-07	3,19E-02	6,39E-08	6,62E-03	8,23E-09	0,00E+00	6,00E-10
11	553	0,134	50	4,13	3,57E-01	1,80E-02	2,97E-07	4,81E-02	9,64E-08	1,16E-02	1,44E-08	0,00E+00	6,00E-10
12	553	0,134	60	4,13	4,37E-01	1,59E-02	2,63E-07	5,22E-02	1,05E-07	1,31E-02	1,62E-08	0,00E+00	6,00E-10
13	553	0,134	70	4,13	5,17E-01	1,45E-02	2,39E-07	5,29E-02	1,06E-07	1,43E-02	1,78E-08	0,00E+00	6,00E-10
14	553	0,134	80	4,13	5,96E-01	1,20E-02	1,98E-07	5,41E-02	1,09E-07	1,64E-02	2,04E-08	0,00E+00	6,00E-10

*Concentração de H_2 na fase líquida, calculada a partir de simulação no HYSYS, conforme descrito no item III.3.

I.3 – Dados de CASTAÑEDA-LOPEZ (2006)

- P = 65,5 bar
- H_2/HC = 2,8 mol/mol
- $C_{DBT,0}$ = 8,34E-01 mol/L

Exp.	T (K)	τ (h)	*C_{H2} (mol/L)	C_{DBT} (mol/L)	σ^2_{DBT} (mol^2/L^2)	C_{BF} (mol/L)	σ^2_{BF} (mol^2/L^2)	C_{CHB} (mol/L)	σ^2_{CHB} (mol^2/L^2)	C_{DCH} (mol/L)	σ^2_{DCH} (mol^2/L^2)
1	603	1,074	5,09E-01	6,60E-01	1,09E-05	1,30E-01	2,61E-07	5,28E-02	6,56E-08	0,00E+00	6,00E-10
2	603	2,000	5,09E-01	5,30E-01	8,73E-06	1,84E-01	3,70E-07	1,18E-01	1,47E-07	0,00E+00	6,00E-10
3	603	2,924	5,09E-01	4,67E-01	7,70E-06	2,57E-01	5,16E-07	1,24E-01	1,54E-07	0,00E+00	6,00E-10
4	603	3,841	5,09E-01	4,44E-01	7,32E-06	3,13E-01	6,27E-07	9,80E-02	1,22E-07	0,00E+00	6,00E-10
5	603	3,975	5,09E-01	3,68E-01	6,07E-06	3,67E-01	7,36E-07	1,21E-01	1,50E-07	0,00E+00	6,00E-10
6	603	5,187	5,09E-01	3,27E-01	5,39E-06	3,56E-01	7,13E-07	1,08E-01	1,34E-07	0,00E+00	6,00E-10
7	603	6,460	5,09E-01	2,80E-01	4,62E-06	4,56E-01	9,13E-07	1,40E-01	1,75E-07	0,00E+00	6,00E-10
8	583	1,090	4,41E-01	6,56E-01	1,08E-05	9,75E-02	1,96E-07	4,94E-02	6,14E-08	0,00E+00	6,00E-10
9	583	2,011	4,41E-01	5,85E-01	9,65E-06	1,28E-01	2,56E-07	8,07E-02	1,00E-07	0,00E+00	6,00E-10
10	583	2,931	4,41E-01	5,40E-01	8,91E-06	1,70E-01	3,40E-07	7,82E-02	9,72E-08	0,00E+00	6,00E-10
11	583	3,845	4,41E-01	5,11E-01	8,44E-06	2,35E-01	4,71E-07	7,58E-02	9,42E-08	0,00E+00	6,00E-10
12	583	3,999	4,41E-01	4,91E-01	8,10E-06	2,35E-01	4,71E-07	8,55E-02	1,06E-07	0,00E+00	6,00E-10
13	583	5,288	4,41E-01	4,68E-01	7,72E-06	2,90E-01	5,82E-07	8,18E-02	1,02E-07	0,00E+00	6,00E-10
14	583	6,673	4,41E-01	4,02E-01	6,63E-06	3,12E-01	6,25E-07	1,07E-01	1,33E-07	0,00E+00	6,00E-10
15	563	1,090	4,96E-01	7,17E-01	1,18E-05	9,06E-02	1,82E-07	2,94E-02	3,65E-08	0,00E+00	6,00E-10
16	563	2,015	4,96E-01	6,31E-01	1,04E-05	1,37E-01	2,75E-07	6,36E-02	7,91E-08	0,00E+00	6,00E-10
17	563	2,933	4,96E-01	5,78E-01	9,54E-06	1,49E-01	2,99E-07	3,30E-02	4,11E-08	0,00E+00	6,00E-10
18	563	3,850	4,96E-01	5,64E-01	9,29E-06	1,62E-01	3,24E-07	3,19E-02	3,96E-08	0,00E+00	6,00E-10

*Concentração de H_2 na fase líquida, calculada a partir de simulação no HYSYS, conforme descrito no item III.3.

Exp.	T (K)	τ (h)	*C_{H2} (mol/L)	C_{DBT} (mol/L)	σ^2_{DBT} (mol^2/L^2)	C_{BF} (mol/L)	σ^2_{BF} (mol^2/L^2)	C_{CHB} (mol/L)	σ^2_{CHB} (mol^2/L^2)	C_{DCH} (mol/L)	σ^2_{DCH} (mol^2/L^2)
19	563	4,007	4,96E-01	5,44E-01	8,97E-06	2,31E-01	4,64E-07	4,16E-02	5,17E-08	0,00E+00	6,00E-10
20	563	5,293	4,96E-01	5,26E-01	8,67E-06	2,59E-01	5,20E-07	5,87E-02	7,30E-08	0,00E+00	6,00E-10
21	563	7,128	4,96E-01	4,83E-01	7,96E-06	2,80E-01	5,62E-07	6,61E-02	8,21E-08	0,00E+00	6,00E-10

*Concentração de H_2 na fase líquida, calculada a partir de simulação no HYSYS, conforme descrito no item III.3.

I.4 – Dados de POLCK (2010) para o DBT

- H_2/HC = 400 NL/L

Exp.	T (K)	P (bar)	τ (h)	$C_{DBT,0}$ (mol/L)	*C_{H2} (mol/L)	C_{DBT} (mol/L)	σ^2_{DBT} (mol^2/L^2)	C_{BF} (mol/L)	σ^2_{BF} (mol^2/L^2)	C_{CHB} (mol/L)	σ^2_{CHB} (mol^2/L^2)
1	533	71	0,250	2,47E-02	4,27E-01	6,35E-05	9,10E-09	3,92E-03	2,75E-08	1,78E-02	4,60E-07
2	503	71	0,250	2,47E-02	3,97E-01	3,38E-03	4,84E-07	9,74E-03	6,83E-08	9,54E-03	2,46E-07
3	503	31	0,125	2,47E-02	1,63E-01	9,48E-03	1,36E-06	1,02E-02	7,12E-08	3,43E-03	8,86E-08
4	488	31	0,125	2,47E-02	1,60E-01	1,57E-02	2,25E-06	5,51E-03	3,86E-08	1,89E-03	4,87E-08
5	533	71	0,125	2,47E-02	4,27E-01	1,87E-04	2,67E-08	9,42E-03	6,61E-08	1,28E-02	3,32E-07
6	503	31	0,250	2,47E-02	1,63E-01	4,67E-03	6,69E-07	1,28E-02	8,95E-08	5,56E-03	1,43E-07
7	533	31	0,250	2,47E-02	1,62E-01	7,20E-05	1,03E-08	1,25E-02	8,79E-08	1,02E-02	2,64E-07
8	503	71	0,125	2,47E-02	3,97E-01	1,02E-02	1,47E-06	7,08E-03	4,96E-08	5,32E-03	1,37E-07
9	518	51	0,167	2,47E-02	2,88E-01	1,86E-03	2,66E-07	1,24E-02	8,68E-08	8,43E-03	2,18E-07
10	473	31	0,125	2,47E-02	1,55E-01	2,18E-02	3,12E-06	1,13E-03	7,89E-09	5,47E-04	1,41E-08
11	473	71	0,250	2,47E-02	3,62E-01	1,93E-02	2,77E-06	1,80E-03	1,26E-08	2,06E-03	5,31E-08
12	533	31	0,125	2,47E-02	1,62E-01	7,04E-04	1,01E-07	1,55E-02	1,09E-07	6,55E-03	1,69E-07
13	533	31	0,100	2,45E-02	1,62E-01	8,02E-04	1,15E-07	1,53E-02	1,07E-07	6,01E-03	1,55E-07
14	533	31	0,083	2,45E-02	1,62E-01	1,90E-03	2,72E-07	1,52E-02	1,07E-07	4,83E-03	1,25E-07
15	533	51	0,125	2,45E-02	2,94E-01	5,58E-04	7,99E-08	1,22E-02	8,52E-08	9,72E-03	2,51E-07

*Concentração de H_2 na fase líquida, calculada a partir de simulação no HYSYS, conforme descrito no item III.3.

I.5 – Dados de POLCK (2010) para o 4,6-DMDBT

- H_2/HC = 400 NL/L
- $C_{DMDBT,0}$ = 2,20E-02 mol/L

Exp.	T (K)	P (bar)	τ (h)	*C_{H2} (mol/L)	C_{DMDBT} (mol/L)	σ^2_{DMDBT} (mol²/L²)	C_{DMBF} (mol/L)	σ^2_{DMBF} (mol²/L²)	C_{MCHT} (mol/L)	σ^2_{MCHT} (mol²/L²)	C_{DMDCH} (mol/L)	σ^2_{DMDCH} (mol²/L²)
1	473	71	0,25	3,58E-01	2,10E-02	9,33E-07	0,00E+00	5,69E-09	6,00E-04	3,42E-08	5,00E-04	1,70E-08
2	503	71	0,25	4,00E-01	1,50E-02	6,67E-07	2,10E-04	1,20E-08	3,90E-03	2,22E-07	2,50E-03	8,49E-08
3	503	31	0,13	1,76E-01	2,00E-02	8,89E-07	2,10E-04	1,20E-08	1,60E-03	9,11E-08	0,00E+00	1,70E-08
4	503	31	0,25	1,76E-01	1,80E-02	8,00E-07	2,00E-04	1,14E-08	2,30E-03	1,31E-07	1,50E-03	5,10E-08
5	503	71	0,13	4,00E-01	1,80E-02	8,00E-07	1,00E-04	5,69E-09	2,40E-03	1,37E-07	1,60E-03	5,43E-08
6	518	51	0,17	3,05E-01	1,40E-02	6,22E-07	3,10E-04	1,77E-08	4,60E-03	2,62E-07	3,00E-03	1,02E-07
7	533	71	0,25	4,47E-01	4,00E-03	1,78E-07	4,70E-04	2,68E-08	1,05E-02	5,98E-07	6,90E-03	2,34E-07
8	533	71	0,13	4,47E-01	1,00E-02	4,44E-07	4,30E-04	2,45E-08	7,00E-03	3,99E-07	4,50E-03	1,53E-07
9	533	31	0,25	1,94E-01	9,00E-03	4,00E-07	1,04E-03	5,92E-08	7,20E-03	4,10E-07	4,70E-03	1,60E-07
10	533	31	0,13	1,94E-01	1,50E-02	6,67E-07	6,10E-04	3,47E-08	4,00E-03	2,28E-07	2,50E-03	8,49E-08
11	533	31	0,10	1,94E-01	1,40E-02	6,22E-07	7,40E-04	4,21E-08	4,50E-03	2,56E-07	1,40E-03	4,76E-08
12	533	31	0,08	1,94E-01	1,60E-02	7,11E-07	6,30E-04	3,59E-08	3,40E-03	1,94E-07	7,00E-04	2,38E-08
13	533	51	0,13	3,05E-01	1,20E-02	5,33E-07	5,50E-04	3,13E-08	5,70E-03	3,25E-07	2,20E-03	7,47E-08
14	548	71	0,25	4,76E-01	1,00E-03	4,44E-08	6,20E-04	3,53E-08	1,21E-02	6,89E-07	7,90E-03	2,68E-07
15	548	31	0,25	2,05E-01	4,00E-03	1,78E-07	1,89E-03	1,08E-07	9,50E-03	5,41E-07	6,20E-03	2,11E-07

*Concentração de H_2 na fase líquida, calculada a partir de simulação no HYSYS, conforme descrito no item III.3.

I.6 – Dados de MARTÍNEZ (2013) para o 4,6-DMDBT

- T = 593 K
- P = 55 bar
- $C_{DMDBT,0}$ = 9,5 mmol/L
- *C_{H2} = 374,7 mmol/L
- Reator de 450 mL com 0,2 g de catalisador e 100 mL de mistura reacional.

Exp.	t (min)	C_{DMDBT} (mmol/L)	σ^2_{DMDBT} (mmol²/L²)	C_{DMBF} (mmol/L)	σ^2_{DMBF} (mmol²/L²)	$C_{DM\text{-}th\text{-}DBT}$ (mmol/L)	$\sigma^2_{DM\text{-}th\text{-}DBT}$ (mmol²/L²)	C_{MCHT} (mmol/L)	σ^2_{MCHT} (mmol²/L²)	$C_{(DM\text{-}ph\text{-}DBT+DMDCH)}$ (mmol/L)	$\sigma^2_{DM\text{-}ph\text{-}DBT+DMDCH}$ (mmol²/L²)
1	30	8,89E+00	5,28E-02	2,10E-01	2,80E-04	1,90E-01	2,80E-04	1,42E-01	2,80E-04	1,14E-01	2,80E-04
2	60	8,64E+00	4,91E-02	3,80E-01	2,80E-04	1,40E-01	2,80E-04	2,84E-01	2,80E-04	1,04E-01	2,80E-04
3	90	8,29E+00	4,22E-02	4,90E-01	9,40E-04	2,40E-01	2,80E-04	3,95E-01	3,69E-04	1,31E-01	2,80E-04
4	120	7,91E+00	3,90E-02	5,70E-01	1,42E-03	2,80E-01	2,80E-04	6,64E-01	1,98E-03	1,22E-01	2,80E-04
5	150	7,68E+00	3,74E-02	5,70E-01	6,51E-04	2,50E-01	5,27E-04	8,69E-01	1,97E-03	1,83E-01	2,80E-04
6	180	7,09E+00	3,44E-02	7,10E-01	1,28E-03	2,50E-01	4,16E-04	1,23E+00	4,16E-03	2,65E-01	2,80E-04
7	240	6,59E+00	2,86E-02	9,20E-01	2,87E-03	2,40E-01	2,80E-04	1,58E+00	6,50E-03	2,23E-01	2,80E-04
8	300	5,94E+00	2,22E-02	1,34E+00	4,74E-03	1,70E-01	2,80E-04	1,90E+00	8,59E-03	2,04E-01	2,80E-04
9	360	5,32E+00	1,77E-02	1,64E+00	6,66E-03	1,40E-01	2,80E-04	2,24E+00	1,27E-02	2,03E-01	2,80E-04
10	419	4,34E+00	1,10E-02	2,15E+00	1,09E-02	1,30E-01	2,80E-04	2,65E+00	1,66E-02	2,72E-01	2,80E-04

*Concentração de H_2 na fase líquida, calculada a partir de simulação no HYSYS, conforme descrito no item III.3.2.

I.7 – Dados de MARTÍNEZ (2013) para a quinolina

- T = 593 K
- P = 55 bar
- *C_{H2} = 374,7 mmol/L
- Reator de 450 mL com 0,2 g de catalisador e 100 mL de mistura reacional.

Exp.	t (min)	$C_{Q,0}$ (mmol/L)	C_Q (mmol/L)	σ^2_Q (mmol²/L²)	$C_{5,8\text{-}THQ}$ (mmol/L)	$\sigma^2_{5,8\text{-}THQ}$ (mmol²/L²)	$C_{1,4\text{-}THQ}$ (mmol/L)	$\sigma^2_{1,4\text{-}THQ}$ (mmol²/L²)	C_{DHQ} (mmol/L)	σ^2_{DHQ} (mmol²/L²)	C_{PB} (mmol/L)	σ^2_{PB} (mmol²/L²)	C_{PCHE} (mmol/L)	σ^2_{PCHE} (mmol²/L²)	C_{PCH} (mmol/L)	σ^2_{PCH} (mmol²/L²)
1	28	4,22E+00	3,27E+00	2,50E-02	1,30E-01	1,04E-02	1,70E-01	1,04E-02	4,70E-01	1,04E-02	1,00E-01	1,04E-04	5,00E-02	1,04E-04	1,10E-01	1,04E-04
2	57	4,22E+00	1,61E+00	5,86E-03	1,50E-01	1,04E-02	4,10E-01	1,04E-02	1,73E+00	1,04E-02	1,20E-01	1,04E-04	9,00E-02	1,04E-04	2,00E-01	1,04E-04
3	85	4,22E+00	8,70E-01	1,04E-02	3,50E-01	1,04E-02	5,10E-01	1,04E-02	2,06E+00	1,04E-02	1,30E-01	1,04E-04	1,40E-01	1,04E-04	2,50E-01	2,34E-04
4	113	4,22E+00	3,90E-01	1,04E-02	4,30E-01	1,04E-02	5,20E-01	1,04E-02	2,51E+00	1,63E-02	1,40E-01	1,04E-04	1,50E-01	1,04E-04	3,10E-01	3,19E-04
5	171	4,22E+00	3,10E-01	1,04E-02	4,50E-01	1,04E-02	4,50E-01	1,04E-02	2,70E+00	1,90E-02	1,60E-01	1,04E-04	1,60E-01	1,04E-04	3,60E-01	4,16E-04
6	228	4,22E+00	2,30E-01	1,04E-02	4,50E-01	1,04E-02	3,90E-01	1,04E-02	2,51E+00	1,63E-02	1,60E-01	1,04E-04	1,60E-01	1,04E-04	5,00E-01	7,87E-04
7	285	4,22E+00	1,50E-01	1,04E-02	5,10E-01	1,04E-02	2,60E-01	1,04E-02	2,39E+00	1,32E-02	1,60E-01	1,04E-04	1,60E-01	1,04E-04	7,20E-01	1,28E-03
8	342	4,22E+00	1,20E-01	1,04E-02	4,30E-01	1,04E-02	2,00E-01	1,04E-02	2,36E+00	1,32E-02	1,60E-01	1,04E-04	1,70E-01	1,04E-04	8,40E-01	1,88E-03
9	399	4,22E+00	1,00E-01	1,04E-02	3,60E-01	1,04E-02	1,70E-01	1,04E-02	2,31E+00	1,32E-02	1,70E-01	1,04E-04	1,50E-01	1,04E-04	1,05E+00	2,87E-03
10	457	4,22E+00	5,00E-02	1,04E-02	3,40E-01	1,04E-02	5,00E-02	1,04E-02	2,25E+00	1,26E-02	1,50E-01	1,04E-04	1,50E-01	1,04E-04	1,44E+00	5,47E-03
11	30	1,48E+00	6,62E-01	2,41E-03	2,70E-02	9,82E-05	5,56E-01	2,02E-03	8,90E-02	3,24E-04	3,50E-02	1,27E-04	3,50E-02	1,27E-04	6,90E-02	2,51E-04
12	60	1,48E+00	2,15E-01	7,82E-04	4,40E-02	1,60E-04	6,75E-01	2,46E-03	1,23E-01	4,47E-04	8,30E-02	3,02E-04	9,40E-02	3,42E-04	2,35E-01	8,55E-04
13	90	1,48E+00	1,02E-01	3,72E-04	6,50E-02	2,36E-04	4,74E-01	1,72E-03	1,40E-01	5,09E-04	1,14E-01	4,15E-04	1,35E-01	4,91E-04	4,39E-01	1,60E-03
14	120	1,48E+00	2,73E-02	9,93E-05	7,20E-02	2,62E-04	2,29E-01	8,33E-04	1,57E-01	5,71E-04	1,35E-01	4,91E-04	1,56E-01	5,68E-04	6,87E-01	2,50E-03
15	150	1,48E+00	3,41E-02	1,24E-04	5,50E-02	2,00E-04	9,90E-02	3,60E-04	1,57E-01	5,71E-04	1,18E-01	4,29E-04	1,46E-01	5,31E-04	8,63E-01	3,14E-03
16	180	1,48E+00	1,71E-02	6,22E-05	3,80E-02	1,38E-04	6,10E-02	2,22E-04	1,50E-01	5,46E-04	1,08E-01	3,93E-04	1,29E-01	4,69E-04	9,70E-01	3,53E-03

*Concentração de H_2 na fase líquida, calculada a partir de simulação no HYSYS, conforme descrito no item III.3.2.

Exp.	t (min)	$C_{Q,0}$ (mmol/L)	C_Q (mmol/L)	σ^2_Q (mmol²/L²)	$C_{5,8\text{-}THQ}$ (mmol/L)	$\sigma^2_{5,8\text{-}THQ}$ (mmol²/L²)	$C_{1,4\text{-}THQ}$ (mmol/L)	$\sigma^2_{1,4\text{-}THQ}$ (mmol²/L²)	C_{DHQ} (mmol/L)	σ^2_{DHQ} (mmol²/L²)	C_{PB} (mmol/L)	σ^2_{PB} (mmol²/L²)	C_{PCHE} (mmol/L)	σ^2_{PCHE} (mmol²/L²)	C_{PCH} (mmol/L)	σ^2_{PCH} (mmol²/L²)
17	240	1,48E+00	1,71E-02	6,22E-05	3,40E-02	1,24E-04	7,20E-02	2,62E-04	9,60E-02	3,49E-04	1,02E-01	3,71E-04	9,50E-02	3,46E-04	1,07E+00	3,91E-03
18	300	1,48E+00	1,36E-02	4,95E-05	7,00E-03	2,55E-05	4,80E-02	1,75E-04	4,40E-02	1,60E-04	8,50E-02	3,09E-04	6,40E-02	2,33E-04	1,21E+00	4,39E-03
19	360	1,48E+00	1,36E-02	4,95E-05	1,40E-02	5,09E-05	4,80E-02	1,75E-04	4,10E-02	1,49E-04	7,80E-02	2,84E-04	2,70E-02	9,82E-05	1,24E+00	4,53E-03
20	419	1,48E+00	3,40E-03	1,24E-05	1,70E-02	6,18E-05	2,00E-02	7,28E-05	1,70E-02	6,18E-05	7,90E-02	2,87E-04	1,30E-02	4,73E-05	1,32E+00	4,79E-03
21	480	1,48E+00	3,40E-03	1,24E-05	1,40E-02	5,09E-05	4,10E-02	1,49E-04	4,10E-02	1,49E-04	6,90E-02	2,51E-04	3,00E-03	1,09E-05	1,30E+00	4,71E-03

APÊNDICE II – CÁLCULO DA VARIÂNCIA DOS DADOS UTILIZADOS

O cálculo da variância absoluta a partir da variância relativa foi utilizado quando não se dispunha do erro experimental dos estudos utilizados como referências para este trabalho.

Sejam 4 réplicas apresentadas a seguir:

Experimento	Concentração de 4,6-DMDBT (mol/L)
1	0,014
2	0,015
3	0,015
4	0,016

Média = $0{,}015\ mol/L$

Variância = $6{,}67.10^{-7}\ (mol/L)^2$

Variância relativa = $\frac{Variância}{Média} = 4{,}44.10^{-5}$

Se no mesmo conjunto de dados experimentais os valores de concentração abaixo estiverem disponíveis, a variância de cada experimento é obtida multiplicando-se o valor da concentração pela variância relativa:

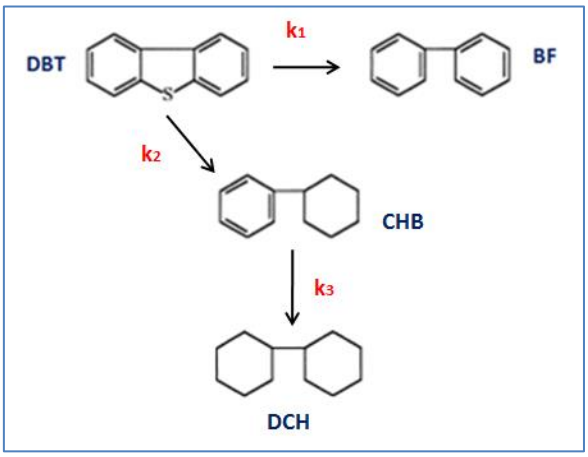
Experimento	Concentração de 4,6-DMDBT (mol/L)	Variância $(mol/L)^2$
5	0,014	$6{,}22.10^{-7}$
6	0,020	$8{,}88.10^{-7}$
7	0,012	$5{,}33.10^{-7}$
8	0,009	$4{,}00.10^{-7}$

APÊNDICE III – RESUMO DE MODELOS UTILIZADOS

Tipo de reator	Número do modelo	Tipo de modelo	Número de reações	Fonte de dados	Molécula modelo
Reator de mistura	1 a 4	LP1, LP2, LH1, LH2	4 reações	BARBOSA (2006)	DBT
	5 a 8	LP1, LP2, LH1, LH2	3 reações		
	9 a 12	LP1, LP2, LH1, LH2	3 reações	VANRYSSELBERGHE E FROMENT (1996)	
	13 a 16	LP1, LP2, LH1, LH2	2 reações		
	17 a 20	LP1, LP2, LH1, LH2	3 reações	CASTAÑEDA-LOPEZ (2006)	
	21 a 24	LP1, LP2, LH1, LH2	2 reações		
	25 a 28	LP1, LP2, LH1, LH2	4 reações	Conjunto completo	
	29 a 32	LP1, LP2, LH1, LH2, LH2*	3 reações		
Reator tubular	33 a 36	LP1, LP2, LH1, LH2	3 reações	POLCK (2010)	DBT
	37 a 38	LH1, LH2	2 reações	POLCK (2010)	DBT
	39 a 42	LP1, LP2, LH1, LH2	3 reações	POLCK (2010)	4,6-DMDBT
	43 a 46	LP1, LP2, LH1, LH2	2 reações	POLCK (2010)	4,6-DMDBT
Reator batelada	47 a 52	LP1, LP2, LH1, LH2	4 reações	MARTÍNEZ (2013)	4,6-DMDBT
	53 a 55	LP1, LP2, LH1, LH2	7 reações	MARTÍNEZ (2013)	Quinolina

APÊNDICE IV – EQUAÇÕES DE TAXA PARA MODELOS SIMPLIFICADOS

Para a simplificação da HDS de DBT para 3 reações, considera-se o esquema reacional da figura a seguir:



As equações de taxa de reação para cada um dos compostos são apresentadas a seguir:

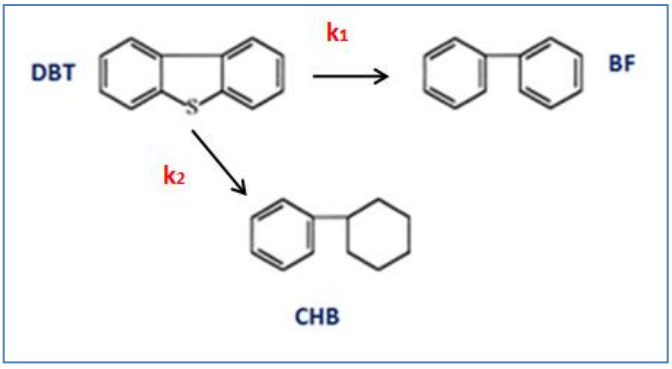
$$(-r_{DBT}) = r_1 + r_2$$

$$r_{BF} = r_1$$

$$r_{CHB} = r_2 - r_3$$

$$r_{DCH} = r_3$$

Para a simplificação da HDS de DBT para 2 reações, considera-se o seguinte esquema reacional:



As equações de taxa de reação para cada um dos compostos são apresentadas a seguir:

$$(-r_{DBT}) = r_1 + r_2$$

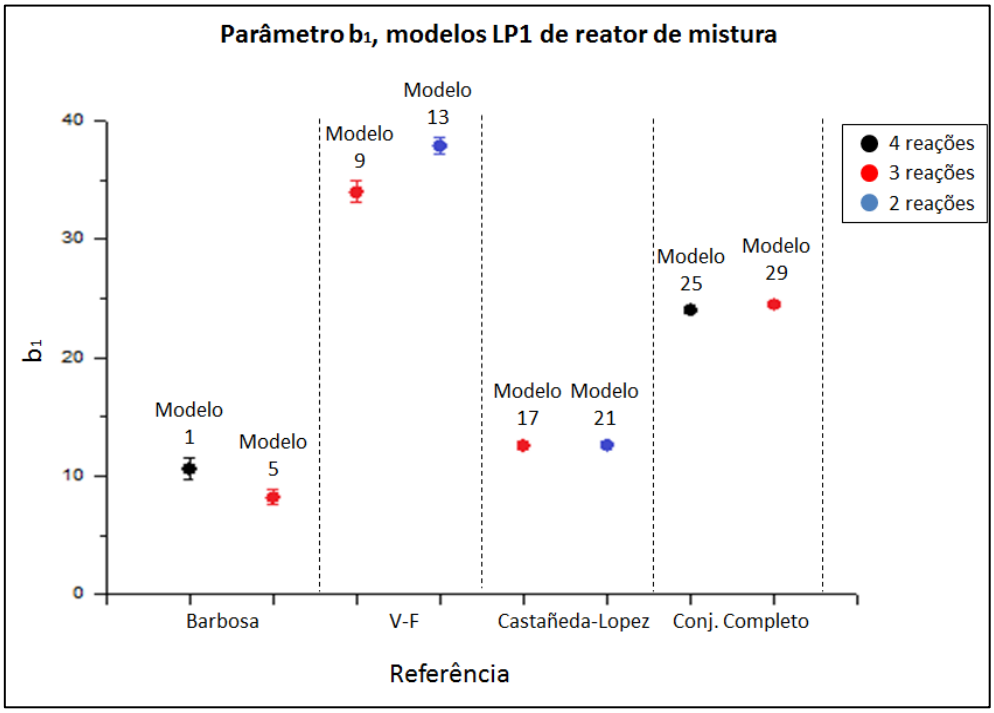
$$r_{BF} = r_1$$

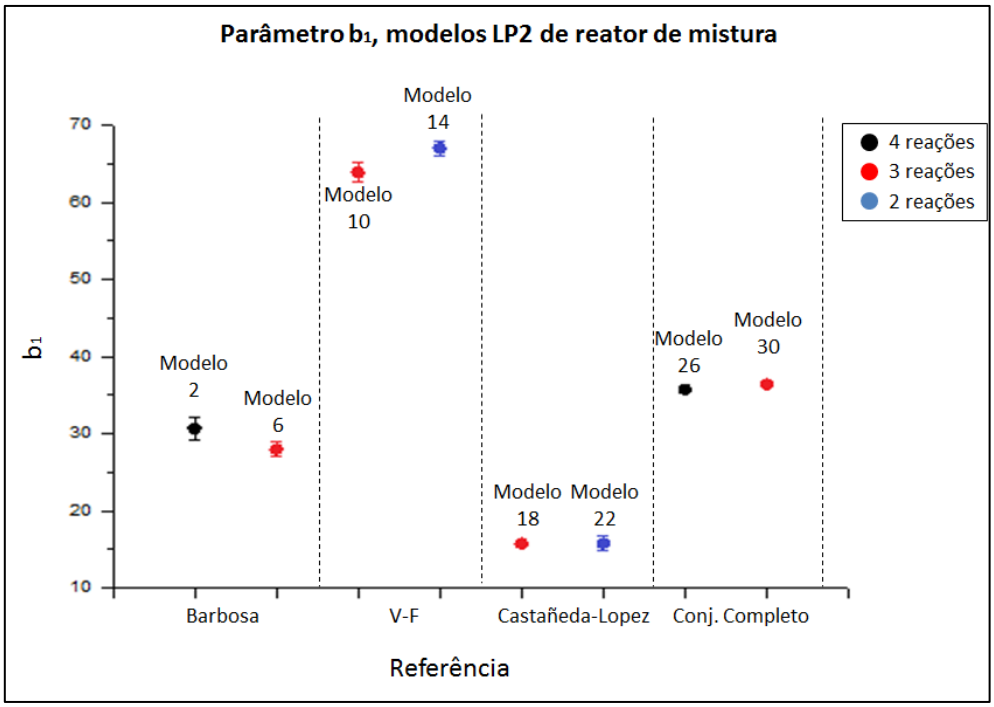
$$r_{CHB} = r_2$$

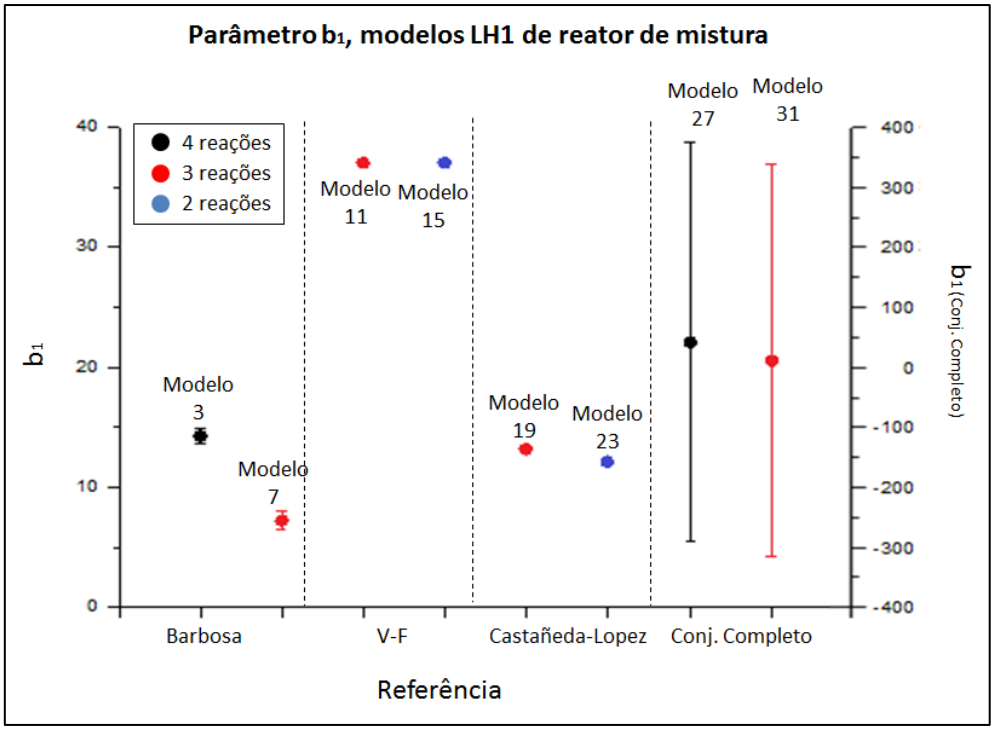
APÊNDICE V – GRÁFICOS DE PARÂMETROS DOS MODELOS

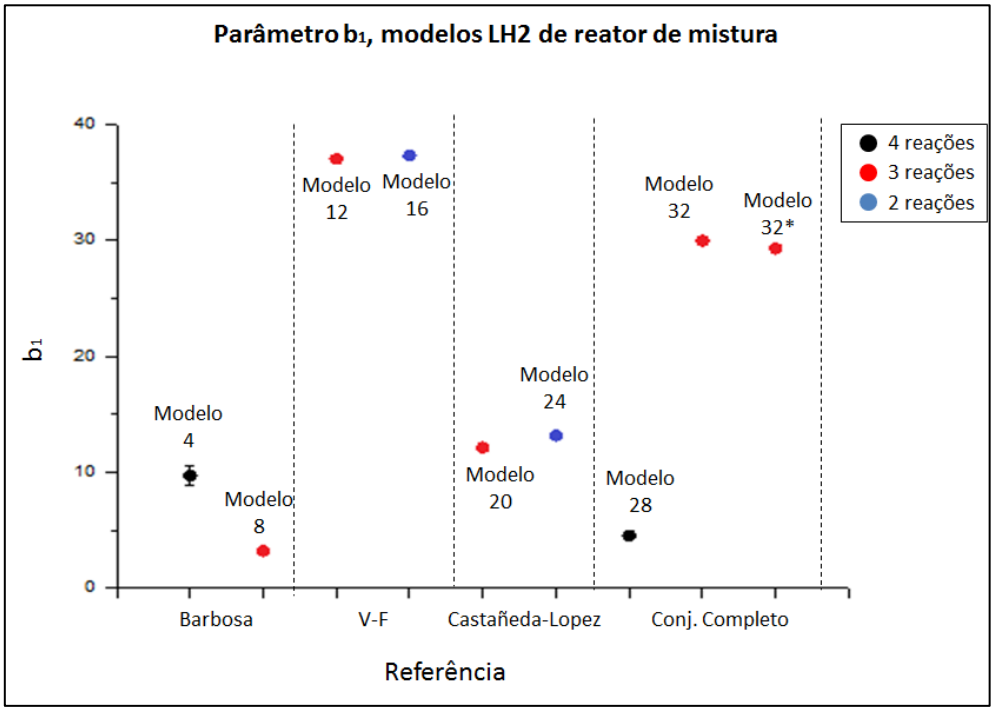
Os gráficos a seguir exibem a variação do parâmetro b com as simplificações realizadas nos modelos e apresentadas no Capítulo IV.

I – Gráficos de b_1 para os modelos que empregaram dados de reator de mistura.

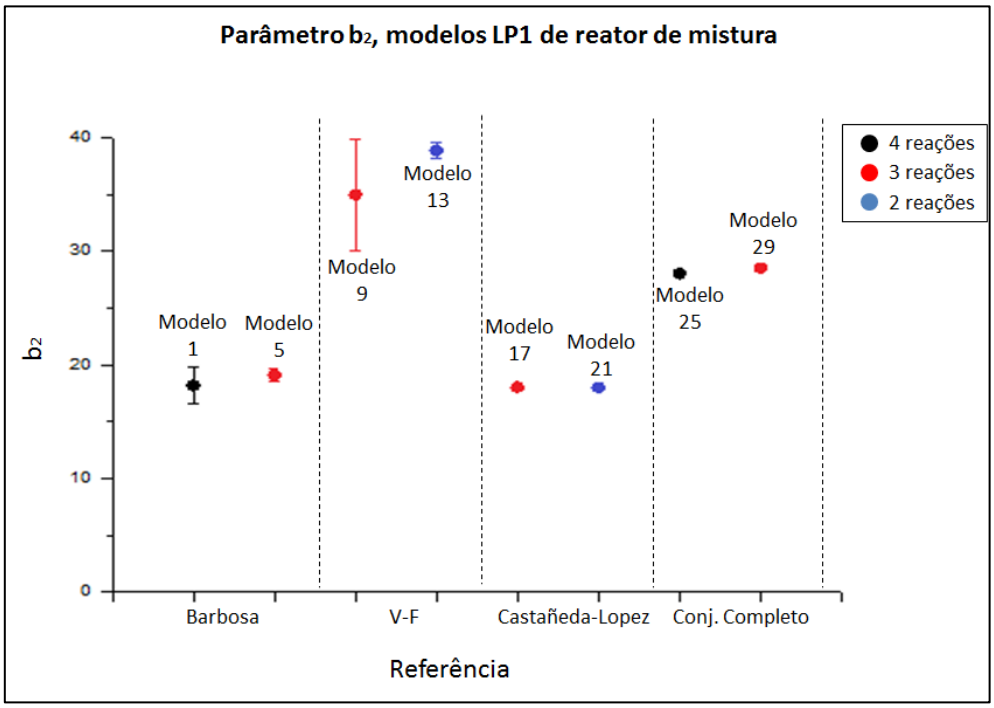


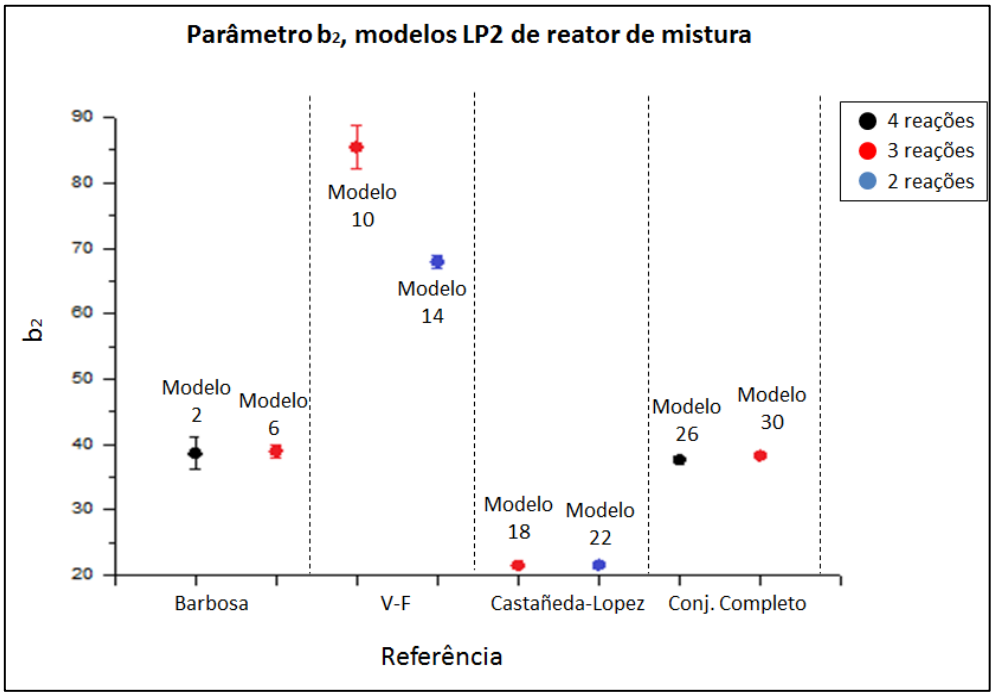


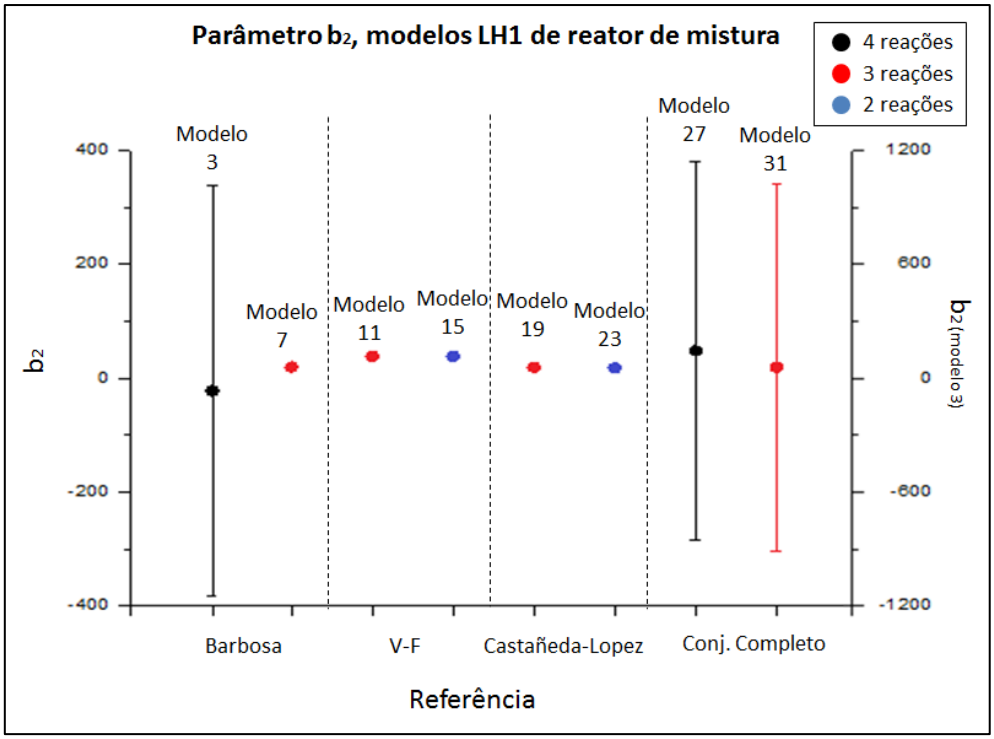

Parâmetro b1, modelos LH1 de reator de mistura
4 reações
3 reações
2 reações
Modelo 3
Modelo 7
Modelo 11
Modelo 15
Modelo 19
Modelo 23
Modelo 27
Modelo 31
b1
b1 (Conj. Completo)
Barbosa
V-F
Castañeda-Lopez
Conj. Completo
Referência

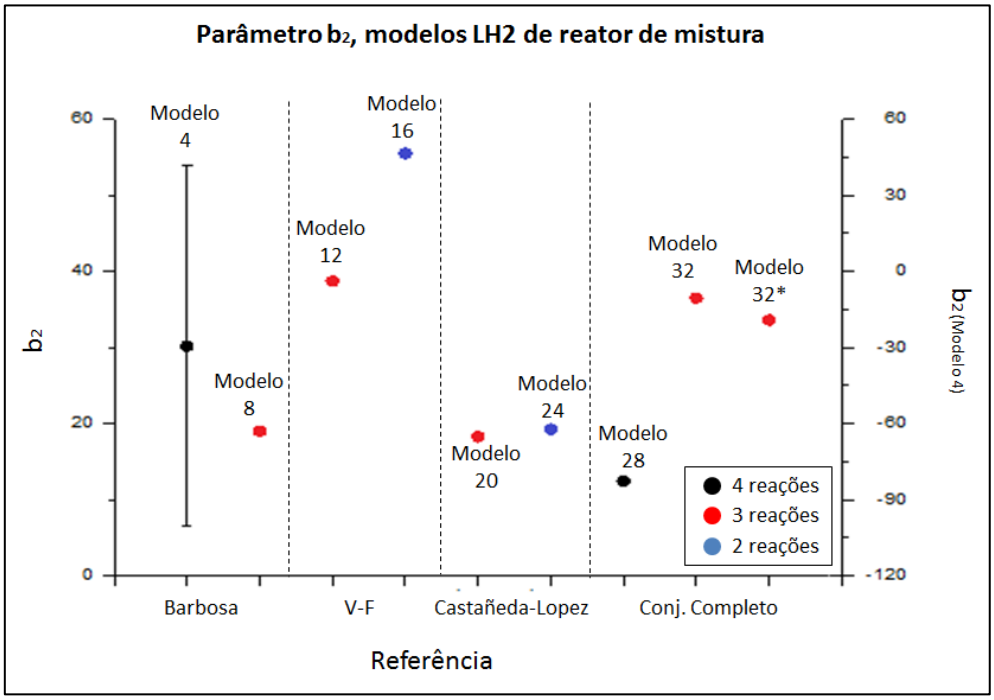

Parâmetro b1, modelos LH2 de reator de mistura
4 reações
3 reações
2 reações
Modelo 4
Modelo 8
Modelo 12
Modelo 16
Modelo 20
Modelo 24
Modelo 28
Modelo 32
Modelo 32*
b1
Barbosa
V-F
Castañeda-Lopez
Conj. Completo
Referência

II – Gráficos de b_2 para os modelos que empregaram dados de reator de mistura.

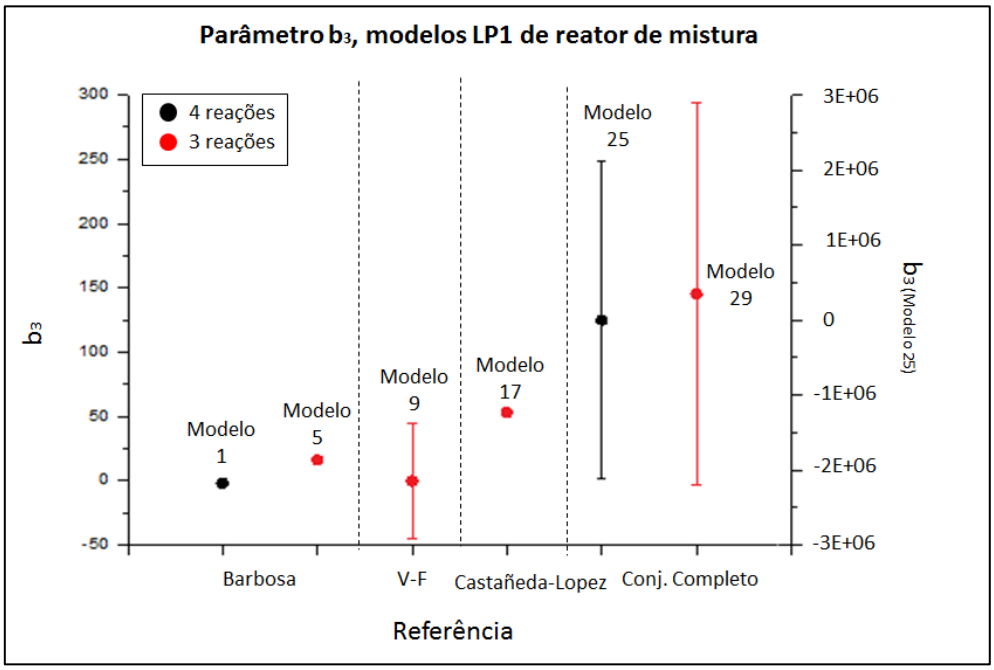


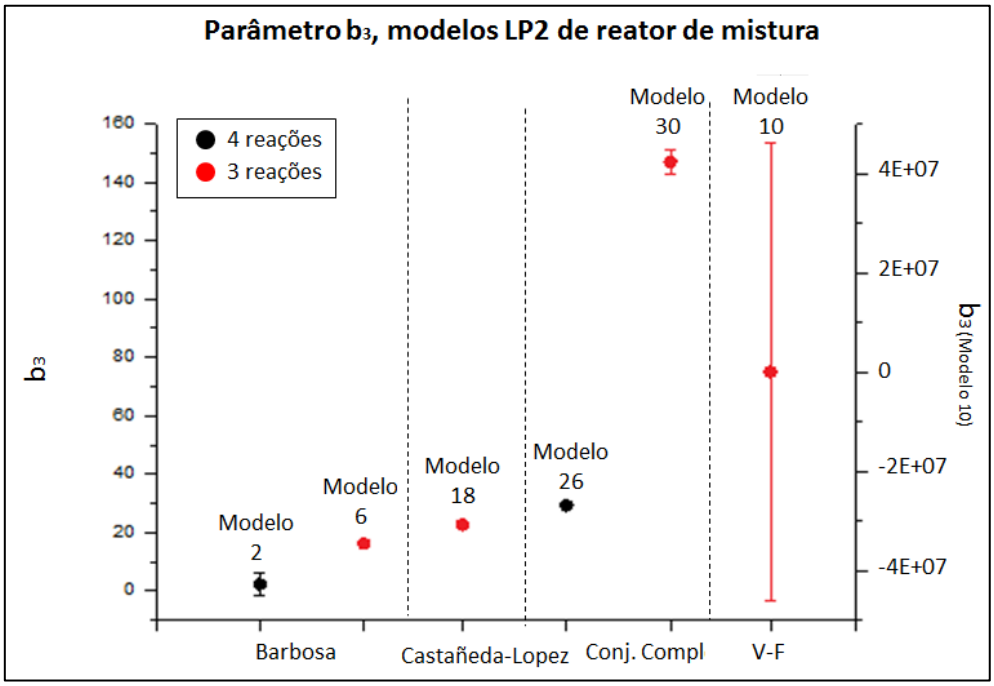


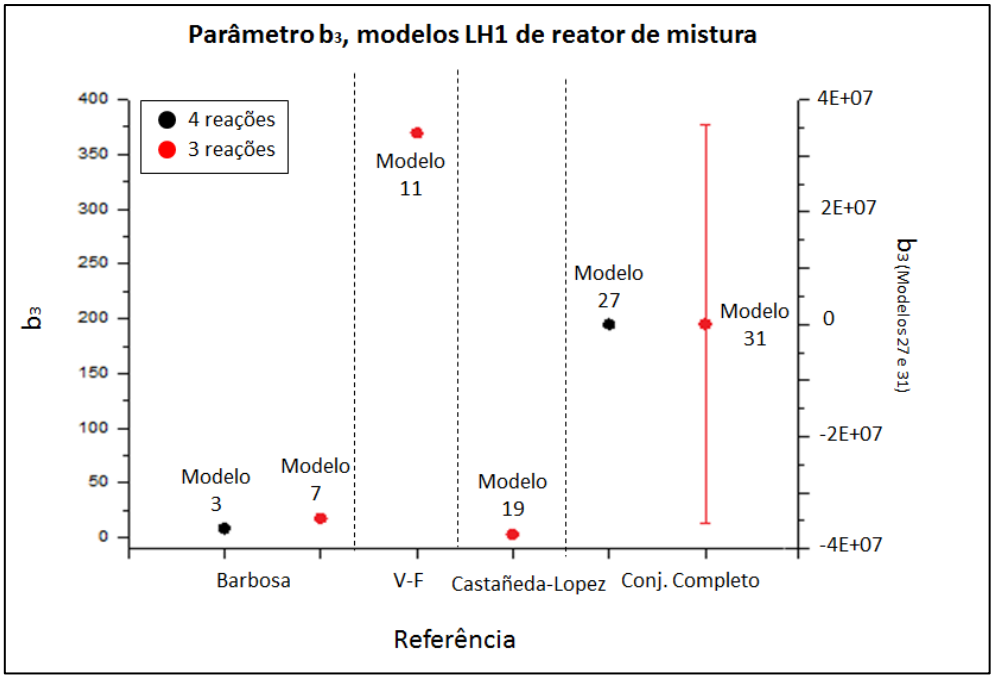

Parâmetro b2, modelos LH1 de reator de mistura
4 reações
3 reações
2 reações
Modelo 3
Modelo 7
Modelo 11
Modelo 15
Modelo 19
Modelo 23
Modelo 27
Modelo 31
400
200
0
-200
-400
1200
600
0
-600
-1200
b2
b2 (modelo 3)
Barbosa
V-F
Castañeda-Lopez
Conj. Completo
Referência

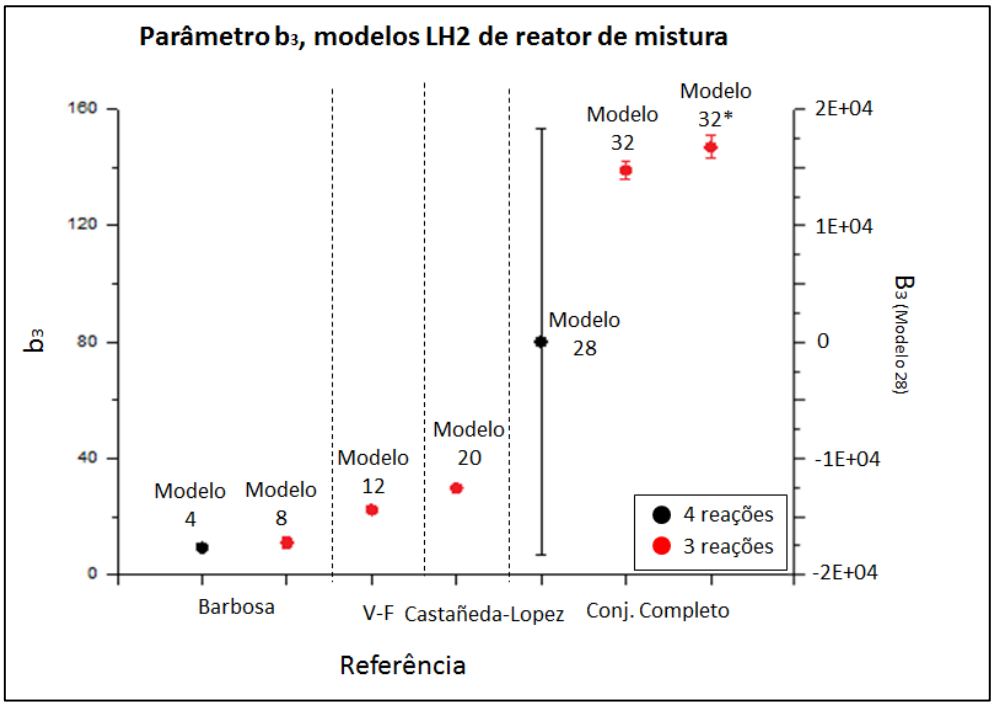

Parâmetro b2, modelos LH2 de reator de mistura
Modelo 4
Modelo 8
Modelo 12
Modelo 16
Modelo 20
Modelo 24
Modelo 28
Modelo 32
Modelo 32*
4 reações
3 reações
2 reações
60
40
20
0
60
30
0
-30
-60
-90
-120
b2
b2 (Modelo 4)
Barbosa
V-F
Castañeda-Lopez
Conj. Completo
Referência

III – Gráficos de b_3 para os modelos que empregaram dados de reator de mistura.

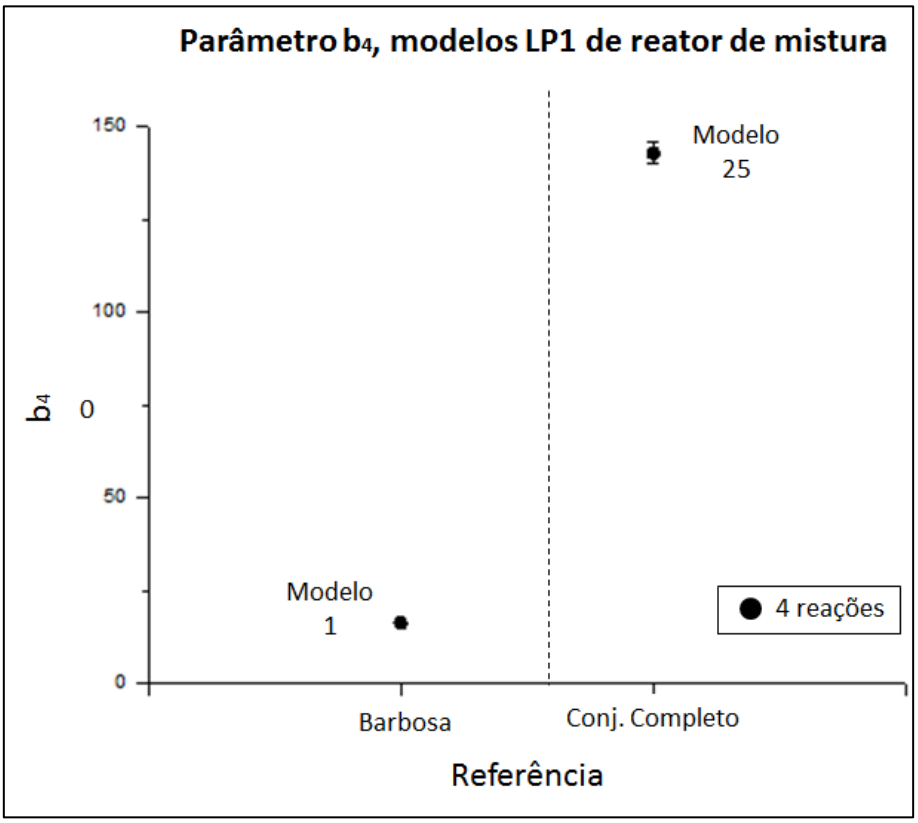


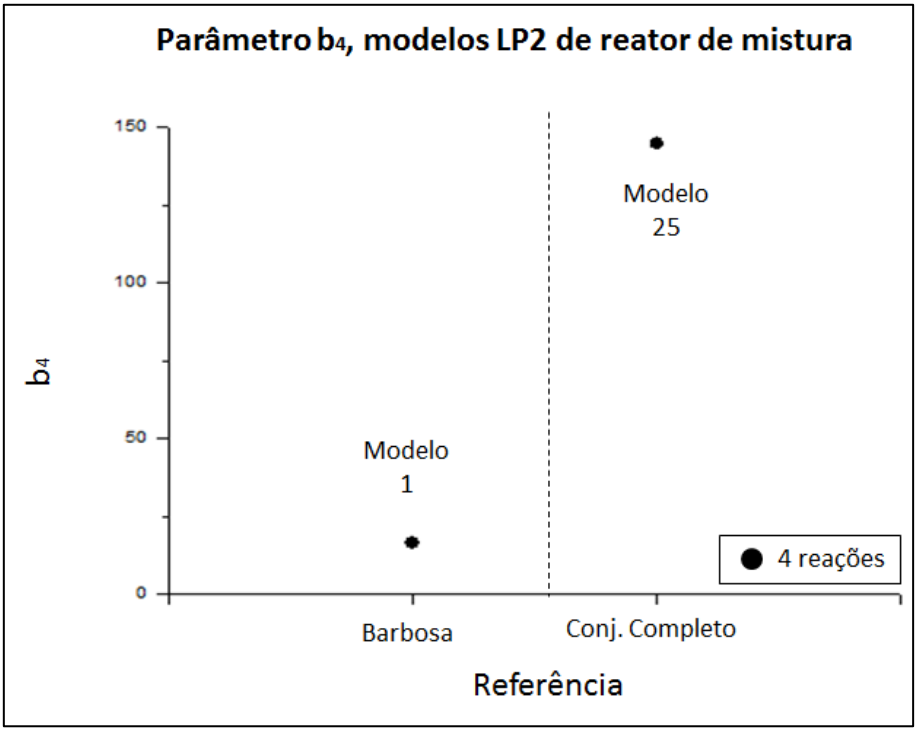


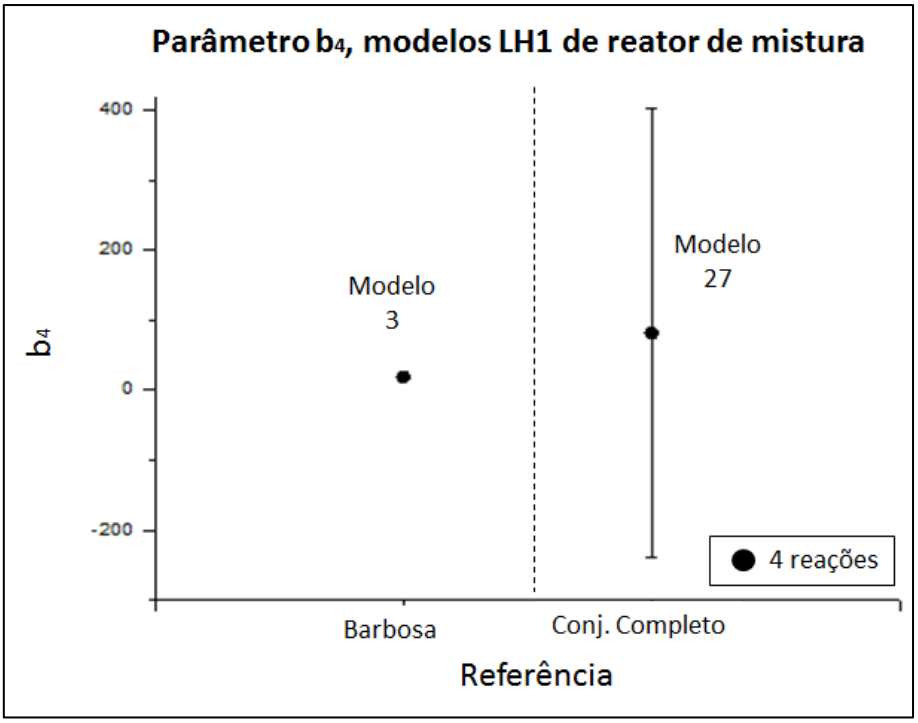

Parâmetro b3, modelos LH1 de reator de mistura
4 reações
3 reações
b3
400
350
300
250
200
150
100
50
0
4E+07
2E+07
0
-2E+07
-4E+07
b3 (Modelos 27 e 31)
Modelo 3
Modelo 7
Modelo 11
Modelo 19
Modelo 27
Modelo 31
Barbosa
V-F
Castañeda-Lopez
Conj. Completo
Referência

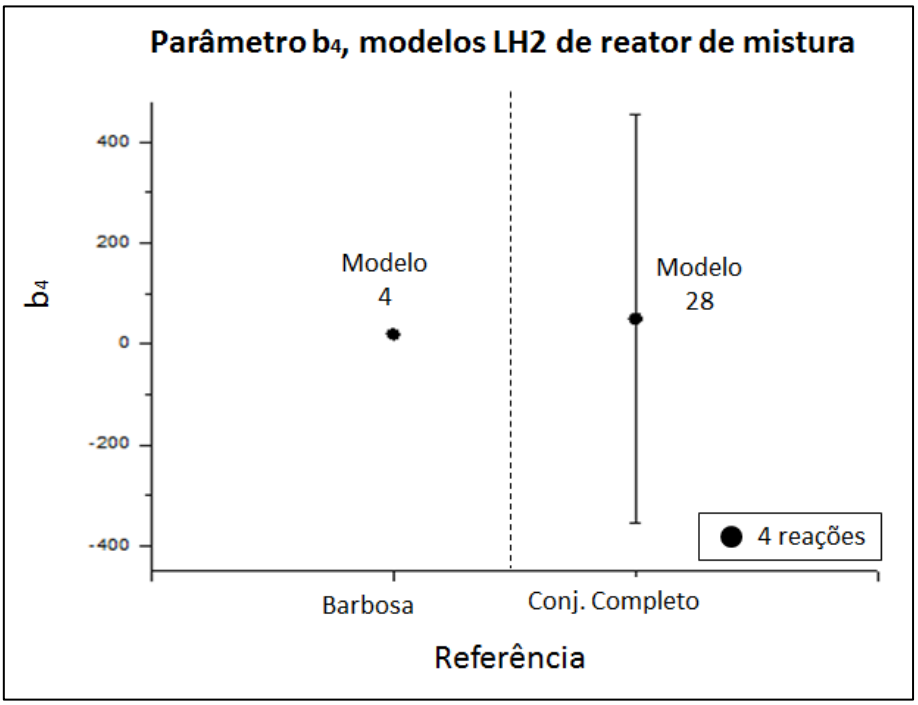

Parâmetro b3, modelos LH2 de reator de mistura
b3
160
120
80
40
0
2E+04
1E+04
0
-1E+04
-2E+04
B3 (Modelo 28)
Modelo 4
Modelo 8
Modelo 12
Modelo 20
Modelo 28
Modelo 32
Modelo 32*
4 reações
3 reações
Barbosa
V-F
Castañeda-Lopez
Conj. Completo
Referência

IV – Gráficos de b_4 para os modelos que empregaram dados de reator de mistura.

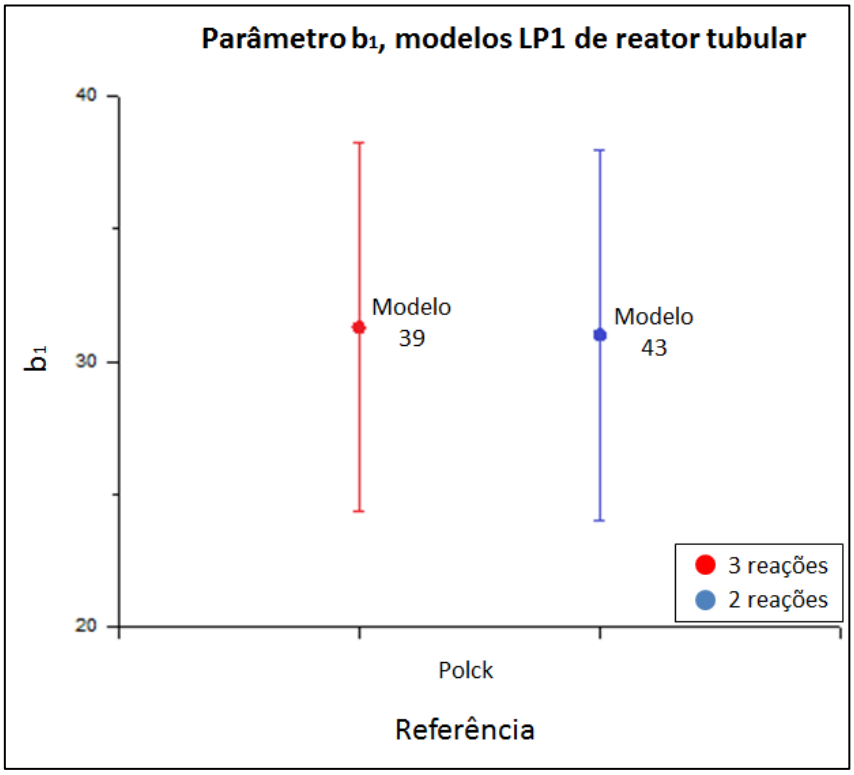


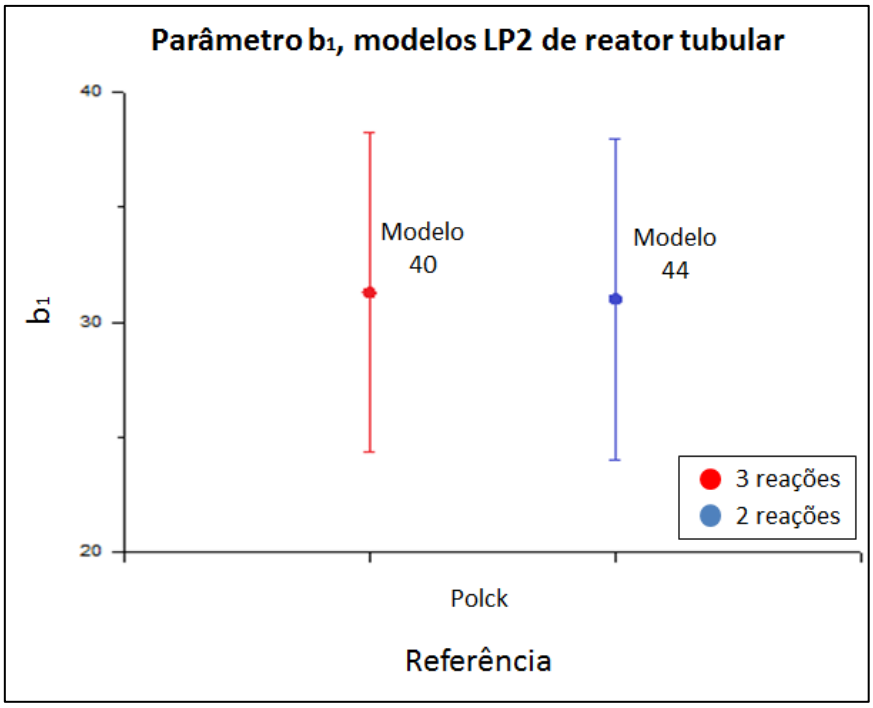


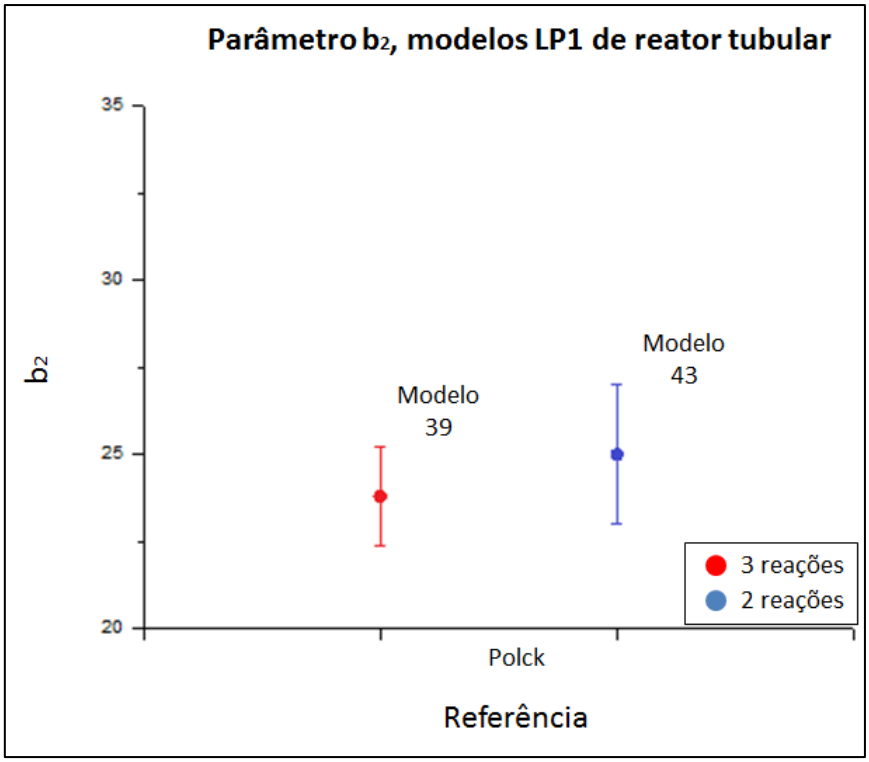

Parâmetro b4, modelos LH1 de reator de mistura
400
200
0
-200
b4
Modelo
3
Modelo
27
4 reações
Barbosa
Conj. Completo
Referência

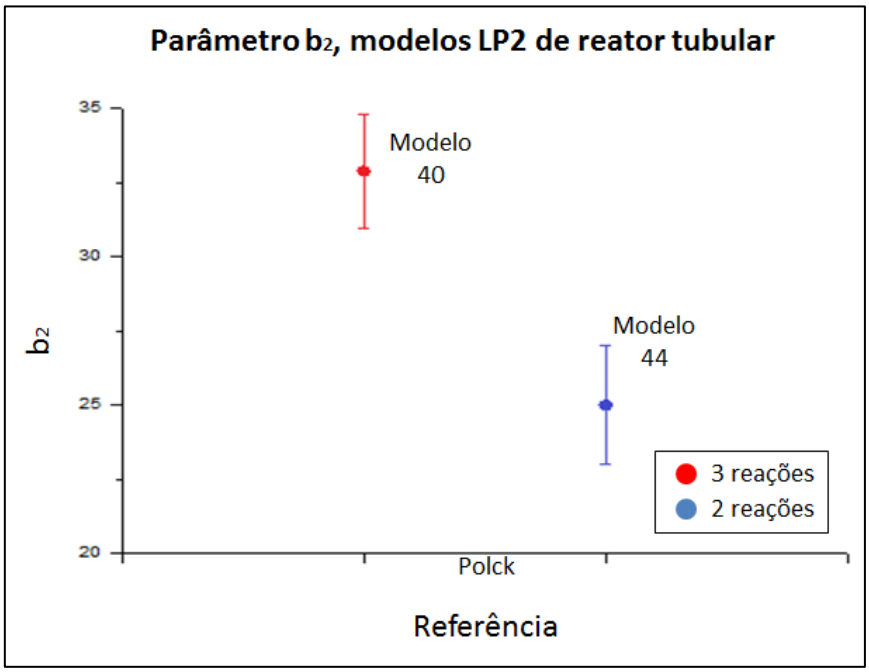

Parâmetro b4, modelos LH2 de reator de mistura
400
200
0
-200
-400
b4
Modelo
4
Modelo
28
4 reações
Barbosa
Conj. Completo
Referência

V – Gráficos de b_1 e b_2 para os modelos que empregaram dados de reator tubular.






Parâmetro b2, modelos LP1 de reator tubular
35
30
25
20
b2
Modelo
39
Modelo
43
3 reações
2 reações
Polck
Referência


Parâmetro b2, modelos LP2 de reator tubular
35
30
25
20
b2
Modelo
40
Modelo
44
3 reações
2 reações
Polck
Referência