UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Modelagem cinética e efeitos inibitórios de compostos nitrogenados na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando NiMoP/Al_2O_3

William de Rezende Locatel

Dissertação de Mestrado

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2018

William de Rezende Locatel

MODELAGEM CINÉTICA E EFEITOS INIBITÓRIOS DE COMPOSTOS NITROGENADOS NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO UTILIZANDO NiMoP/Al_2O_3

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

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

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2018

CIP - Catalogação na Publicação

L811m

Locatel, William de Rezende
Modelagem cinética e efeitos inibitórios de compostos nitrogenados na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando NiMoP/Al2O3 / William de Rezende Locatel. -- Rio de Janeiro, 2018.
175 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Coorientador: José Luiz Zotin.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Hidrodessulfurização. 2. Dibenzotiofeno. 3. Modelagem. 4. Quinolina. I. da Silva, Mônica Antunes Pereira, orient. II. Zotin, José Luiz, coorient. III. Título.

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

Modelagem cinética e efeitos inibitórios de compostos nitrogenados na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando $NiMoP/Al_2O_3$

William de Rezende Locatel

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

Aprovada por:

Amaro Gomes Barreto Júnior, D. Sc.

Kese Pontes Freitas Alberton, D. Sc.

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
(Orientadora)

José Luiz Zotin, D. Sc.
(Orientador)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Junho de 2018

Dedico este trabalho aos meus pais Jair e Maria Lúcia,

à minha família e

à Tatiana, minha companheira.

Don’t be afraid of pressure;
remember that pressure is what turns a
lump of coal into diamond

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter colocado as pessoas certas no meu caminho, que me ajudaram a chegar onde estou e a ser quem eu sou.

Agradeço aos meus pais Jair e Maria Lúcia, por todo o apoio e incentivo que me foi dado, sem vocês nada disso seria possível. Suas histórias de vida muito me inspiraram e motivaram, me ensinando que com simplicidade e dedicação longe se vai.

Agradeço também à minha família, por compreender minha ausência em todos os momentos em que precisei me dedicar aos estudos.

À Tatiana, minha namorada, companheira, amiga e confidente, não poderia deixar de agradecer. Esteve comigo desde o início da faculdade, sempre me apoiando, me dando força e me fazendo rir nos momentos difíceis.

Aos amigos que embarcaram nesse projeto comigo, Bruno Magalhães e Idia Nascimento, por estarem sempre presentes, seja para dar boas risadas ou para solucionar problemas. Sem vocês não chegaria até aqui.

Agradeço aos amigos do laboratório, Anna Danielli, Flávia Braggio, Matheus Mello, Raquel Massad, Roberta Costa, sempre dispostos a ajudar, conversar, rir, não poderia estar em equipe melhor. Agradeço especialmente à Flávia e Matheus, que mesmo de longe, sempre tiveram paciência para responder as mensagens e tirar minhas dúvidas.

Agradeço à minha orientadora, Mônica Antunes que sempre acreditou no meu potencial, até mesmo quando eu não acreditava. Sempre presente, dedicada, atenciosa, fez o possível para ajudar no desenvolvimento do projeto. Agradeço também à Jose Luiz Zotin, pelas pontuais e valiosas contribuições.

Ao CENPES - PETROBRAS pelo fornecimento de gama alumina extrudada, de carga reacional de n-parafinas e pelas análises de fluorescência de raios X, redução à temperatura programada, adsorção física de N_2 e difração de raios X. À Rosana, do LabTer/EQ/UFRJ, pela realização das análises térmicas e à Professora Verônica Calado, que permitiu a realização das mesmas.

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

Modelagem cinética e efeitos inibitórios de compostos nitrogenados na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando NiMoP/Al_2O_3

William de Rezende Locatel
Junho, 2018

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

Devido à preocupação com os impactos ambientais causados pela emissão de poluentes, as especificações dos combustíveis têm se tornado progressivamente mais rigorosas, principalmente em relação ao teor de enxofre no óleo diesel. Assim, o processo de hidrodessulfurização (HDS) profunda passou a ter um papel cada vez mais importante na obtenção de combustíveis limpos. Portanto, para atingir as especificações empregando condições menos severas, faz-se necessário conhecer os efeitos das variáveis de processo e da presença de contaminantes nitrogenados na hidrodessulfurização. Além disso, o conhecimento dos parâmetros cinéticos é importante para a melhor compreensão das reações e possibilita a simulação do processo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos das variáveis de processo (temperatura, pressão de H_2 e velocidade espacial), obter os parâmetros cinéticos para as reações de HDS e avaliar o efeito de competição da quinolina no processo de hidrodessulfurização empregando como catalisador NiMoP/γ-Al_2O_3 e dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo. O catalisador foi sintetizado através da técnica de impregnação ao ponto úmido de modo a obter Mo (13% m/m), Ni (3,5% m/m) e P (1,7% m/m). Para a caracterização foram empregadas técnicas de espectroscopia por emissão ótica de plasma, redução à temperatura programada, adsorção de N_2, difração de raios X e análise termogravimétrica. Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo e a carga líquida utilizada possuía DBT com teor de 3500 mg/kg de S em uma mistura de hidrocarbonetos de C14 a C16. Para avaliar o efeito de compostos nitrogenados, adicionou-se quinolina com teor de 50, 100, 200 e 300 mg/kg de N. Utilizando os critérios de Mears e Weisz-Prater verificou-se a ausência de limitações difusionais. A pressão de H_2 exerce baixa influência na conversão do DBT e na distribuição de produtos, porém o aumento da pressão favoreceu levemente a rota de hidrogenação prévia (HID). A redução da velocidade espacial favorece a formação de cicloexilbenzeno (CHB). Apesar de a temperatura exercer grande influência na conversão e rendimento de produtos, a distribuição de produtos não se modifica. Para elevadas conversões o bifenil (BF) é convertido em CHB mais facilmente, o que sugere um efeito de competição entre o DBT e o BF pela adsorção nos sítios catalíticos. Foram testados modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood. O modelo de lei de potências que melhor descreve os dados considerou apenas a formação de BF e CHB e cinética de primeira ordem em relação ao DBT nas duas rotas. Para a rota HID a ordem em relação ao hidrogênio foi um, enquanto para a rota DDS foi zero. A energia de ativação aparente foi estimada em 90 kJ/mol. A presença da quinolina inibe não só as reações de HDS como também as reações de hidrodesnitrogenação. Para as reações na presença de quinolina obteve-se um bom ajuste utilizando um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood com o expoente referente ao termo de inibição igual a 0,25. A constante de adsorção aparente da quinolina (K_N) estimada foi 1,8 L/mol. A competição da quinolina ocorre preferencialmente pelos sítios responsáveis pela rota HID.

Palavras-chave: hidrodessulfurização; dibenzotiofeno; modelagem; quinolina

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

Kinetic modeling and inhibition effect of nitrogen-containing compounds on hydrodesulfurization of dibenzothiophene using NiMoP/Al_2O_3

William de Rezende Locatel
June, 2018

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

Due the concern about environmental impacts caused by pollutant emission, fuels specifications have become progressively more stringent, specially about the sulfur limits present on diesel. Thus, deep desulfurization (HDS) has an increasingly significant role in obtaining clean fuels. In the case of Brazilian petroleum, which has a high concentration of nitrogenated compounds, is harder to reach the required sulfur's level due the significant inhibition effect of these compounds. Therefore, to achieve fuels' specification employing less severe conditions it is necessary the comprehension of process variables influence and the effects of the presence of nitrogen-containing compounds on hydrodesulfurization. In addition, the knowledge of the kinetic parameters is important for the better understanding of the reactions and enables the simulation of the process. Thus, the aim of this work was to evaluate the effects of process variables (temperature, H_2 pressure and space velocity) as well as the competition effect of quinoline on HDS of dibenzothiophene (DBT) employing NiMoP/γ-Al_2O_3. The catalyst was obtained using incipient wetness impregnation method aiming Mo, Ni and P concentrations of 13 wt%, 3.5 wt% and 1.7 wt%, respectively. For characterization was used ICP-AES, temperature programmed reduction, N_2 adsorption, X-ray diffraction and thermalgravimetric analysis. The catalytic tests were carried in a trickle-bed reactor. The liquid reactant feed had DBT with a S concentration equal to 3500 mg S/kg, using C14 to C16 hydrocarbons as solvent. To evaluate the effect of nitrogenated compounds, quinoline was added with a N concentration about 50, 100, 200 and 300 mg N/kg. Using Mears's and Weisz-Prater criterions was possible to exclude the possibility of diffusional limitations. Hydrogen pressure exhibited low influence on DBT conversion and products distribution, however, the pre-hydrogenation (HYD) route was slightly favored with H_2 pressure's increase. A decrease on space velocity favored the formation of cyclohexylbenzene (CHB). Despite the great influence that temperature exhibits on DBT's conversion and products yields, products distribution was not affected. At high conversion, biphenyl (BF) is easier converted on CHB, suggesting a competition effect between DBT and BF for adsorption on catalytic sites. Different models of power law and Langmuir-Hinshelwood were tested. The power law model which better describe the experimental data considered only BF and CHB formation and first-order kinetics related to DBT for both routes. Regarding to H_2, was observed a first-order kinetic behavior for HYD route, whereas for DDS route was verified a zero-order kinetic. The activation energy was estimated with values of approximately 90 kJ/mol. Quinoline's presence inhibited not only HDS reactions, but also, HDN reactions itself. For the reaction with nitrogen-containing molecules a good adjustment was obtained using a Langmuir-Hinshelwood kinetic model with an exponent related to the inhibition term equal to 0.25. The apparent adsorption constant of quinoline (K_N) estimated was 1.8 L/mol. The competition effect of quinoline occurs preferably to the sites related with HYD route.

Key-word: hydrodesulfurization; dibenzothiophene; competition; quinoline

Sumário

I. Introdução 14
II. Objetivos 16
II.1. Objetivos gerais 16
II.2. Objetivos específicos 16
III. Revisão bibliográfica 17
III.1. Setor energético brasileiro 17
III.2. Reações de hidrodessulfurização 20
III.3. Catalisadores para hidrotratamento 23
III.3.1. Estrutura de sítios ativos 23
III.3.2. Efeito da adição de fósforo 28
III.4. Modelagem cinética 28
III.4.1. Modelos de lei de potências 30
III.4.2. Modelos de Langmuir-Hinshelwood 38
III.5. Estimação Bayesiana 45
III.6. Reações de hidrodesnitrogenação 52
III.7. Efeito de inibição por compostos nitrogenados 53
IV. Materiais e métodos 57
IV.1. Preparo dos catalisadores 57
IV.2. Caracterização do catalisador 58
IV.2.1. Espectrometria de emissão ótica por plasma 58
IV.2.2. Redução à temperatura programada 58
IV.2.3. Adsorção física de N_2 58
IV.2.4. Difração de raios X 59
IV.2.5. Análise termogravimétrica 59
IV.3. Testes catalíticos 59
IV.3.1. Unidade operacional 59
IV.3.2. Montagem do reator 61
IV.3.3. Teste de pressão 62
IV.3.4. Secagem 62
IV.3.5. Sulfetação 62
IV.3.6. Avaliação catalítica 63
IV.4. Cinética de hidrodessulfurização 67
IV.4.1. Estimação de parâmetros 67
IV.4.2. Discriminação de modelos 68
V. Resultados e discussão 70
V.1. Caracterização do catalisador 70
V.1.1. Espectrometria de emissão ótica por plasma 70
V.1.2. Redução à temperatura programada 70
V.1.3. Adsorção física de N_2 72
V.1.4. Difração de raios X 73
V.1.5. Análise termogravimétrica 74
V.2. Avaliação de limitação difusional 75
V.3. Testes catalíticos 76
V.3.1. Efeito das variáveis 78
V.3.2. Cinética de HDS 82
V.3.3. Modelagem cinética 84
V.3.4. HDN 104
V.3.5. Efeito de inibição da HDS do DBT por nitrogenados 105
VI. Conclusões 109

VII. Sugestões para trabalhos futuros 111
VIII. Referências bibliográficas 112
Apêndice A – Avaliação de limitação difusional 122
A.1 - Critério de Mears para avaliação extrapartícula: 122
A.2 - Critério de Weisz-Prater para avaliação intrapartícula: 127
Apêndice B – Cálculo do Erro Experimental 129
Apêndice C – Propagação de erros 131
Apêndice D – Balanço de massa para reator 132
D.1. - Considerando reação de 1ª ordem ($ra = kC_a$) 132
D.2. - Considerando reação de 2ª ordem ($ra = kC_a{}^2$) 133
Apêndice E – Dados complementares sobre estimação de parâmetros 134
E.1 - Lei de potências global, todas as ordens (Modelo I) 134
E.2 - Lei de potências global, ordem DBT fixa em 1 (Modelo II) 135
E.3 - Lei de potências global, ordem DBT fixa e sem C_{H2} (modelo III) 136
E.4 - Lei de potências individual, todas as ordens, reação BF – CHB (modelo IV) 137
E.5 - Lei de potências individual, todas as ordens fixas em 1, com reação BF-CHB (modelo V) 138
E.6 - Lei de potências individual, todas as ordens, sem reação BF-CHB (modelo VI) 139
E.7 - Lei de potências individual, ordem DBT fixa em 1 e sem reação BF-CHB (modelo VII) 140
E.8 - Lei de potências individual, todas as ordens fixas em 1, sem reação BF-CHB (modelo VIII) 141
E. 9 - Lei de potências individual, ordem do DBT fixa em 1 e sem C_{H2} para DDS (modelo VII.a) 142
E.10 - Langmuir-Hinshelwood Broderick e Gates (1981) 143
E.11 - Langmuir-Hinshelwood Broderick e Gates (1981) - Retirando parâmetros.. 144
E.12 - Langmuir-Hinshelwood Vrinat (1983) 145
E.13 - Langmuir-Hinshelwood Vrinat (1983) - Removendo parâmetros 146
E. 14 - Langmuir-Hinshelwood Edvinson e Irandoust (1993) 147
E.15 - Langmuir-Hinshelwood Froment (1994) 148
E.16 - Langmuir-Hinshelwood Froment (1994) - Removendo parâmetros 149
E.17 - Langmuir-Hinshelwood Kabe (2001) 150
Apêndice F – Gráficos com dados obtidos utilizando o modelo VII.a 151
Apêndice G – Artigo para submissão em revista 156

Índice de Figuras

Figura III.1 - Distribuição do consumo de derivados do petróleo por setor da economia. 18
Figura III.2 - Esquema reacional para o DBT 21
Figura III.3 - Estrutura da fase MoS_2 24
Figura III.4 - Possíveis localizações para o átomo de Co 25
Figura III.5 - Estruturas para a fase MoS_2 e para a fase Co-Mo-S 25
Figura III.6 - Estruturas do (a) Tipo A e (b) Tipo B para Ni-Mo-S 26
Figura III.7 - Sítios brim e vacância em cristais de Co-Mo-S 27
Figura III.8 - Esquema de reação global 30
Figura III.9 - Esquema reacional para lei de potências individual 32
Figura III.10 - Esquema reacional para a HDN da quinolina 53
Figura IV.1 - Fluxograma da unidade da PID Eng&Tech. 59
Figura IV.2 - Cromatógrafo, unidade, bomba e sistema supervisório 60
Figura IV.3 - Preenchimento do reator 61
Figura IV.4 - Rampa de temperatura para sulfetação 62
Figura V.1 - Perfil de redução do catalisador 70
Figura V.2 - Isoterma de adsorção do catalisador NiMoP calcinado 72
Figura V.3 - Difratogramas do catalisador e suporte calcinado 73
Figura V.4 – Análise termogravimétrica para o catalisador antes (a) e após a calcinação (b) 74
Figura V.5 - Efeito da temperatura na conversão de DBT e no rendimento de produtos 79
Figura V.6 - Efeito da WHSV na conversão de DBT e no rendimento de produtos 80
Figura V.7 - Efeito da pressão de H_2 na conversão de DBT e no rendimento de produtos 81
Figura V.8 - Seletividade de produtos em função da conversão de DBT 82
Figura V.9 – Ajustes dos modelos cinéticos da reação global da HDS de DBT: 1ª ordem (a) e 2ª ordem (b) 83
Figura V.10 - Linearização da equação de Arrhenius 83
Figura V.11 - Valores preditos versus observados de concentração de DBT 95
Figura V.12 - Valores preditos versus observados de concentração de BF 96
Figura V.13 - Valores preditos versus observados para o CHB 96
Figura V.14 - Distribuição de produtos de HDN 104
Figura V.15 - Rendimento de grupamentos de produtos 105
Figura V.16 - Determinação do fator expoente para termo de inibição (δ) 106
Figura V.17 - Fator de inibição (φ) em função do teor de nitrogênio 107
Figura V.18 – Conversão de DBT e rendimento em função do teor de N na carga 108

Índice de Tabelas

Tabela III.1 - Distribuição de consumo de energia de acordo com a fonte..... 17
Tabela III.2 - Distribuição de consumo de combustíveis..... 18
Tabela III.3 - Variação do teor máximo de enxofre permitido no óleo diesel 20
Tabela III.4 - Parâmetros obtido na literatura empregando modelo de lei de potências 36
Tabela III.5 - Parâmetros obtido na literatura empregando modelo de Langmuir-Hinshelwood..... 42
Tabela IV.1 - Composição da carga..... 67
Tabela IV.2 - Funções objetivos utilizadas pelo Athena..... 68
Tabela V.1 - Composição mássica..... 70
Tabela V.2 - Quantidade de H_2 teórica 71
Tabela V.3 - Quantidade de H_2 consumida e grau de redução 71
Tabela V.4 - Propriedades texturais..... 72
Tabela V.5 - Perdas de massa para os catalisadores 74
Tabela V.6 - Parâmetros para o cálculo do critério de Mears 75
Tabela V.7 - Parâmetros para o cálculo do critério de Weisz-Prater..... 75
Tabela V.8 - Testes catalíticos de HDS 77
Tabela V.9 - Testes catalíticos de HDS de dibenzotiofeno na presença de quinolina.... 78
Tabela V.10 - Distribuição de produtos de HDN 78
Tabela V.11 - Valores de energia de ativação aparente encontrados na literatura 84
Tabela V.12 - Parâmetros obtidos com a equação III.5 85
Tabela V.13 - Parâmetros obtidos com a equação III.8 85
Tabela V.14 - Parâmetros obtidos com a equação III.10 86
Tabela V.15 - Parâmetros obtidos pelas equações III.11 a III.13..... 87
Tabela V.16 - Parâmetros obtidos pelas equações V.1 a V.3..... 88
Tabela V.17 - Parâmetros obtidos pelas equações V.4 a V.6..... 89
Tabela V.18 - Parâmetros obtidos pelas equações V.7 a V.9..... 90
Tabela V.19 - Parâmetros obtidos pelas equações V.10 a V.12..... 91
Tabela V.20 - Identificação dos modelos utilizados na comparação na primeira rodada 91
Tabela V.21 - Dados para a discriminação de modelos na primeira rodada..... 92
Tabela V.22 - Identificação dos modelos utilizados na comparação na segunda rodada93
Tabela V.23 - Dados para a discriminação de modelos na segunda rodada 94
Tabela V.24 - Parâmetros obtidos pelo modelo VII.a 95
Tabela V.25 - Parâmetros obtidos pela equação V.13 97
Tabela V.26 - Parâmetros obtidos pela equação V.14 98
Tabela V.27 - Parâmetros obtidos pela equação V.15 98
Tabela V.28 - Parâmetros obtidos pelas equações V.16 a V.18..... 99
Tabela V.29 - Parâmetros obtidos pelas equações V.19 a V.21..... 100
Tabela V.30 - Parâmetros obtidos pelas equações V.22 a V.24..... 101
Tabela V.31 - Parâmetros obtidos pelas equações V.25 a V.27..... 102
Tabela V.32 - Parâmetros obtidos pelas equações V.28 a V.30..... 103
Tabela V.33 - Comparação entre n° total de parâmetros e n° de parâmetros estimados 104

I. Introdução

Devido à preocupação com o meio ambiente, as regulações sobre o setor automotivo (principal consumidor de derivados de petróleo) têm se tornado cada vez mais exigentes, com o objetivo de reduzir o impacto ambiental resultante. Uma das medidas adotadas é a redução dos limites máximos de contaminantes (como por exemplo, 10 mg/kg de enxofre) nos combustíveis, reduzindo assim, a emissão de gases poluentes. Portanto, o processo de hidrodessulfurização (HDS) profunda passa a ter um papel cada vez mais importante, pois permite que, através do uso de catalisadores, o teor de enxofre nos combustíveis atinja valores cada vez mais baixos.

Para o processo de HDS é, geralmente, aceito que há duas rotas principais para a remoção do enxofre. O primeiro deles é a rota de dessulfurização direta (DDS) onde ocorre a interação do tipo σ entre átomo de enxofre e o sítio catalítico do tipo vacâncias (ou ainda, *Coordinatively Unsaturated Sites – CUS)*. A outra rota é a de hidrogenação prévia (HID) que ocorre devido à interação do tipo π entre os elétrons do anel aromático dos compostos sulfurados, como o dibenzotiofeno (DBT), com os sítios do tipo *brim*.

O processo de hidrodessulfurização geralmente utiliza catalisadores sulfetados, sintetizados tendo como precursores óxidos metálicos, como o Mo e W, suportados em alumina. As reações são irreversíveis e exotérmicas e empregam condições de elevadas temperatura (340 – 425 °C) e pressão de H_2 (55 – 170 atm) (Girgis e Gates, 1991). Além disso, para a remoção do enxofre, utiliza-se grande quantidade de H_2. Portanto, para atingir os teores exigidos por lei, é necessário usar condições operacionais severas, resultando em elevados custos operacionais.

Para evitar que novas plantas sejam construídas com o objetivo de se obter processos capazes de atingir os níveis de enxofre cada vez mais baixos, têm-se proposto modificações nos catalisadores, visando melhorar seu desempenho. Uma das modificações empregadas é a adição de promotores, comumente óxidos de níquel ou cobalto em associação com fósforo, boro ou flúor (Pawelec *et al*., 2008).

Outro fator que influencia no processo de HDS é a presença de compostos nitrogenados na carga, que podem atuar como inibidores da reação de HDS (Laredo *et al*., 2013; Nguyen *et al*., 2015). Dessa maneira, a presença destes compostos torna ainda mais difícil a remoção de enxofre até os teores estipulados por lei de 10 mg/kg de S.

Portanto, além de avaliar a influência das variáveis de processo e conhecer os parâmetros cinéticos envolvidos na reação, é extremamente importante compreender o efeito da presença de contaminantes nitrogenados na HDS.

A contribuição desta dissertação foi investigar a cinética de HDS do dibenzotiofeno avaliando os efeitos das variáveis de processo e a presença de quinolina empregando catalisador NiMoP/γ-Al_2O_3 em reator de leito fixo. Em geral, na literatura estes aspectos são analisados separadamente. Além disso, este trabalho avaliou uma grande variedade de modelos cinéticos, englobando modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood propostos na literatura.

II. Objetivos

II.1. Objetivos gerais

Avaliar a cinética e os efeitos das variáveis de processo (temperatura, pressão de hidrogênio e velocidade espacial) na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno (DBT) empregando como catalisador NiMoP/γ-Al_2O_3 em reator de leito fixo. Além disso, investigar os efeitos de inibição da quinolina na hidrodessulfurização de DBT.

II.2. Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar catalisador contendo molibdênio, níquel e fósforo suportado em γ-Al_2O_3;
- Avaliar os efeitos de parâmetros como temperatura, pressão de H_2 e velocidade espacial (WHSV) na atividade catalítica da HDS de DBT utilizando uma carga composta por hidrocarbonetos de C14 a C16 contendo 3500 mg/kg de enxofre;
- Investigar a cinética da hidrodessulfurização de DBT utilizando modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood;
- Realizar a estimação de parâmetros e comparar os modelos propostos utilizando o *software* Athena Visual Studio;
- Investigar os efeitos de inibição da presença de quinolina na HDS de DBT;
- Determinar o comportamento do fator de inibição (φ) em função do teor de composto nitrogenado.

III. Revisão bibliográfica

III.1. Setor energético brasileiro

Apesar de o Brasil ser um país com grande potencial para o desenvolvimento de energias renováveis, devido às boas condições de solo, clima e geografia, a maior parcela da energia primária no país é oriunda de fontes não renováveis, em especial o petróleo.

De acordo com o Balanço Energético Nacional (2017) (Empresa de Pesquisa Energética, 2017), no ano de 2016, cerca de 57% da energia brasileira eram oriundas de fontes não renováveis, sendo que o petróleo e seus derivados são responsáveis por aproximadamente 37%. A distribuição de consumo por fonte está representada na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Distribuição de consumo de energia de acordo com a fonte. Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2017

Fontes	**Consumo (%)**						
	2010	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**
Energia não renovável	***55,3***	***56,5***	***58,2***	***59,6***	***60,6***	***58,7***	***56,5***
Petróleo e derivados	37,8	38,6	39,3	39,3	39,4	37,3	36,5
Gás natural	10,2	10,2	11,5	12,8	13,5	13,7	12,3
Carvão mineral e coque	5,4	5,7	5,4	5,6	5,7	5,9	5,5
Urânio	1,4	1,5	1,5	1,4	1,3	1,3	1,5
Outras não renováveis	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7
Energia renovável	***44,7***	***43,5***	***41,8***	***40,4***	***39,4***	***41,3***	***43,5***
Hidráulica	14,0	14,7	13,8	12,5	11,5	11,3	12,6
Lenha e carvão vegetal	9,7	9,6	9,1	8,3	8,2	8,3	8,0
Derivados de cana de açúcar	17,5	15,7	15,4	16,1	15,8	16,9	17,5
Outras renováveis	3,5	3,5	3,5	3,6	4,0	4,7	5,4

Detalhando o consumo do setor de petróleo e seus derivados, pode-se perceber que a principal destinação é o setor de transportes. A distribuição é apresentada na Figura III.1.

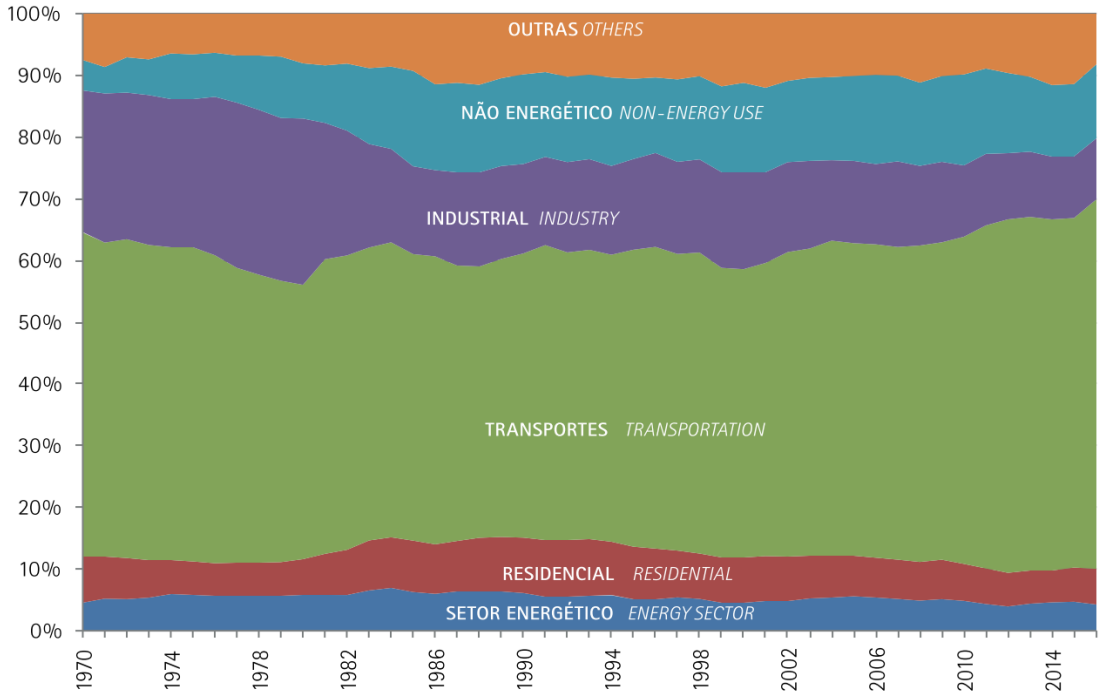


Figura III.1 - Distribuição do consumo de derivados do petróleo por setor da economia. Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2017

Esta distribuição se justifica pelo fato de que grande parte dos transportes de cargas e passageiros é realizada preferencialmente por rodovias. Tal justificativa é confirmada ao se observar a distribuição de combustíveis dentro do setor de transportes. O principal derivado consumido é o diesel, que é utilizado por ônibus e caminhões, como pode ser observado na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Distribuição de consumo de combustíveis. Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2017

Fonte	**Consumo (%)**									
	2007	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**
Óleo diesel	49,6	48,3	47,1	46,6	46,2	45,7	46,2	45,2	43,4	43,9
Biodiesel	0,6	1,2	1,7	2,3	2,4	2,4	2,4	2,4	3,2	3,3
Óleo combustível	1,6	1,7	1,6	1,4	1,3	1,2	1,2	1,3	0,9	0,6
Gasolina automotiva	24,6	23,1	23,3	25,1	28,2	30,9	29,3	29,8	27,7	29,3
Querosene	4,5	4,5	4,5	4,6	4,8	4,8	4,3	4,2	4,3	4
Álcool etílico	14,8	17,5	18,7	17,3	14,5	12,5	14,3	15,1	18,4	16,8
Outras	4,2	3,7	3,2	2,8	2,6	2,4	2,2	2,1	2,1	2,2

Apesar de todos os esforços para se reduzir a dependência de combustíveis fósseis, a partir dos dados apresentados é possível afirmar que, pelo menos no curto e médio prazo, o diesel será o combustível principal da matriz energética brasileira no setor de

transportes. Portanto, comprova-se a necessidade de ainda se investir em estudos relacionados a combustíveis fósseis, em especial, o diesel.

Outro fator que serve de motivação para o desenvolvimento de pesquisa nesta área é que, preocupados com o impacto ambiental causado por este tipo de combustível, diversos países ao redor do mundo têm aplicado limites para contaminantes cada vez mais severos.

No caso do Brasil, visando reduzir os impactos ambientais criou-se o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos (PROCONVE). O programa foi criado em 1986 a partir da resolução CONAMA nº18 com o objetivo de limitar as emissões de compostos poluentes por parte dos veículos terrestres e contribuir para o atendimento aos padrões de qualidade de ar definidos pelo Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR).

O PROCONVE tem atuado em diferentes frentes para atingir os objetivos, como por exemplo, definindo limites de emissão de poluentes, impondo certificações a projetos de carros novos, recolhimento de motores que não estejam dentro das especificações, proibição de comercialização de modelos de veículos que não tenham sido homologados.

O controle do programa ocorre a partir da implementação de fases, com especificações cada vez mais restritivas em relação aos poluentes. Os automóveis são divididos entre duas categorias, leves “L” e pesados “P”. Cada categoria tem suas próprias especificações e fases. Conforme foi regulamentado pela resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 50 (23/12/2013), os veículos produzidos na fase mais recente deveriam utilizar combustíveis com o teor máximo de enxofre de 10 mg/kg.

Tal tendência de exigências cada vez mais severas quanto à quantidade de combustíveis também pode ser observada em outros países ao redor no mundo. A Tabela III.3 apresenta o teor máximo de enxofre permitido em diferentes países ao longo dos anos.

Tabela III.3 - Variação do teor máximo de enxofre permitido no óleo diesel. Adaptada de Stanislaus *et al*. (2010)

Ano / País	Teor de enxofre (mg/kg)					
	2005	**2006**	**2009**	**2010**	**2012**	**2013**
Brasil	500	500	500	50	50	10
Chile	350	350	350	50	50	50
México	500	500	15	15	15	15
China	2000	500	500	500	50	50
Índia	350	350	350	50	50	50
Estados Unidos	500	15	15	15	15	15
União Europeia	350	50	10	10	10	10

De acordo com o Balanço Nacional Energético (Empresa de Pesquisa Energética, 2017), no ano de 2016, o consumo total de óleo diesel foi maior do que o produzido no período. Como consequência, é necessário buscar alternativas para suprir a demanda, como por exemplo, a utilização de frações mais pesadas do petróleo para obter óleo diesel. Com isso, maior teor de contaminantes está presente na carga a ser tratada, tornando ainda mais difícil alcançar os teores de enxofre determinados por lei (10 mg de S/kg). Portanto, o processo de hidrodessulfurização profunda torna-se essencial para a obtenção do óleo diesel que se adeque às regulações do setor de transporte.

III.2. Reações de hidrodessulfurização

As reações de hidrodessulfurização, em geral, são exotérmicas e irreversíveis. São realizadas em condições industriais com elevadas temperaturas (340 – 425 °C) e pressão de H_2 (55 – 170 atm) (Girgis e Gates, 1991). Para o estudo da hidrodessulfurização profunda pode-se utilizar cargas reais ou moléculas-modelo, dentre as quais pode-se citar, benzotiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (Morales-Ortuño *et al.* 2016).

Devido à sua grande importância para a indústria estas reações têm sido amplamente estudadas. É bem estabelecido na literatura (Houalla *et al.*, 1978; Froment, 2004; Pawelec *et al.*, 2008; Vogelaar *et al.* 2009; Stanislaus *et al.*, 2010) que a hidrodessulfurização de DBT ocorre por duas rotas em paralelo. A primeira rota é referente à dessulfurização direta do enxofre (chamada de DDS), gerando como produto principal o bifenil (BF). A segunda rota ocorre com a hidrogenação prévia do anel aromático (denominada de HID), em que há a hidrogenação de um dos anéis aromáticos,

gerando o tetraidrodibenzotiofeno, que logo em seguida é convertido em cicloexilbenzeno (CHB), conforme relatado por Stanislaus *et al*. (2010). Entretanto, os autores não mencionam a possibilidade de ocorrer a hidrogenação de BF a CHB e sua posterior hidrogenação a dicicloexil (DCH).

Houalla *et al*. (1978) relataram a possibilidade da hidrogenação do segundo anel aromático do CHB, gerando DCH. De acordo com os autores, ao utilizar o catalisador de $CoMo/Al_2O_3$ a rota DDS foi priorizada em detrimento da HID. Além disso, observou-se que a reação de formação de DCH é muito lenta comparada com as demais, o que explica a presença apenas de traços de DCH.

Apesar de Houalla e colaboradores terem proposto um modelo reacional bem completo, eles não avaliaram os efeitos de variáveis de processo como temperatura e pressão de H_2. Singhal *et al*. (1981) além de proporem diferentes rotas reacionais, avaliaram como se comporta a distribuição de produtos em função da temperatura. Os autores observaram que o aumento da temperatura favorecia a formação de CHB.

Tal resultado evidencia que além da formação direta a partir do DBT, há outra rota para a formação do CHB, que seria a hidrogenação do anel aromático do BF. Este resultado está de acordo com o relatado por Rollmann (1977), que observou uma pequena formação de CHB através da hidrogenação do bifenil, sendo esta reação favorecida em elevadas temperaturas. O esquema mais completo está representado na Figura III.2.

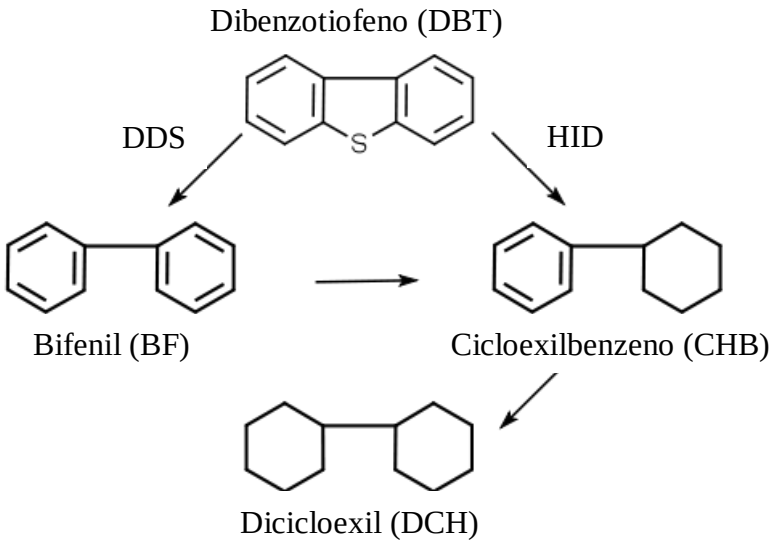


Figura III.2 - Esquema reacional para o DBT. Adaptado de Houalla *et al*. (1978)

Em relação ao efeito da temperatura da HDS de DBT, Nagai *et al*. (1986), utilizando um catalisador do tipo $NiMo/Al_2O_3$, observaram que os principais produtos

eram o BF e o CHB. Além disso, os autores relataram que estes produtos estavam presentes em quantidade praticamente equimolares, porém a concentração de BF foi levemente superior. Ao se empregar temperaturas mais elevadas, os rendimentos aumentaram, porém, a proporção entre os produtos foi mantida

Ao empregar catalisador de NiMo suportado em MCM-41, Wang *et al*. (2002) observaram que, conforme esperado, o aumento da temperatura favorece a conversão de DBT. Os autores obtiveram conversões próximas a 100 % a 300 °C. Foi relatado que para conversões de cerca de 95 %, houve uma redução da seletividade a CHB e um aumento da seletividade de benzeno e cicloexano. Os autores atribuíram este comportamento à ocorrência de reações de hidrocraqueamento do CHB em temperaturas acima de 300 °C.

Liu *et al*. (2016) também constataram maior atividade do catalisador para temperaturas elevadas, tendo alcançado a 240°C conversões de DBT próximas a 20 % empregando catalisador $NiMo/Al_2O_3$. Os autores relataram que a principal rota foi a DDS, e o principal produto foi o BF. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, os autores observaram um favorecimento da rota HID para o catalisador com a composição de 5,0 % (m/m) de NiO e 20,0% (m/m) de MoO_3, que é similar à utilizada neste trabalho.

Egorova e Prins (2004a) estudaram catalisadores de $NiMo/Al_2O_3$ e constataram que o aumento da WHSV resulta em menor conversão de DBT, como esperado. Além disso, os autores também observaram que a hidrogenação de BF em CHB é favorecida para WHSV menores.

Ao estudar o efeito da velocidade espacial na HDS de dibenzotiofeno utilizando catalisadores de $NiMo/Al_2O_3$ Wang e Prins (2009) relataram que a rota DDS sofre pouca influência da WHSV. Por outro lado, a utilização de elevada WHSV promove a redução da seletividade a CHB. Tal comportamento se justifica pois, segundo os autores, o tempo de contato não é suficiente para que a reação de remoção de enxofre dos compostos intermediários da rota HID.

Broderick e Gates (1981) avaliaram o efeito da pressão de hidrogênio na HDS de dibenzotiofeno. Foi relatado que o aumento da pressão favorece a conversão de DBT. Em relação à distribuição de produtos, observou-se que para pressões mais elevadas houve um favorecimento da rota HID, entretanto, esse efeito é pequeno. Conforme reportado por Stanislaus *et al*. (2010), a rota HID é mais suscetível à variações na pressão parcial

de H_2. Além disso, esses autores relataram que o aumento na pressão de hidrogênio reduz a formação e depósito de coque, aumentando, assim, o tempo de campanha do catalisador.

III.3. Catalisadores para hidrotratamento

Nos processos de hidrotratamento, geralmente empregam-se catalisadores suportados de molibdênio ou tungstênio (10% a 30% m/m). O suporte mais comumente empregado é a γ-alumina. Outros materiais usados são a sílica-alumina e a alumina-zeólita, que são empregadas quando é interessante que o suporte apresente função ácida visando promover reações de craqueamento e isomerização (Brasil *et al*., 2011).

Com o objetivo de aumentar a atividade catalítica, ainda são adicionados óxidos de metais promotores, os mais comuns são níquel e cobalto (3% a 8% m/m). Estes óxidos são convertidos na fase ativa do catalisador durante a etapa de sulfetação, que ocorre usualmente no interior do reator de hidrotratamento (Brasil *et al*., 2011).

A escolha dos metais a serem utilizados depende da função que se deseja para o processo. Catalisadores que possuem Ni e Mo, ou Ni e W são mais indicados para reações de hidrodesnitrogenação (HDN). Já catalisadores com Co e Mo em sua composição são mais indicados para favorecer a hidrodessulfurização (Brasil *et al*., 2011).

Há ainda a possibilidade da adição de um segundo promotor, como por exemplo fósforo, flúor ou bromo. Estes elementos proporcionam uma modificação na acidez do catalisador, redução da formação de coque, aumento da sulfetabilidade, entre outros efeitos (Mangnus *et al*., 1990; Eijsbouts *et al*., 1991; Infantes-Molina *et al*., 2012).

III.3.1. Estrutura de sítios ativos

Devido à importância destas reações de remoção de enxofre para o processo de hidrotratamento (HDT), diversos estudos (Topsøe, 1980; Mangnus *et al*., 1990; Raybaud *et al*. 2000; Wang e Prins, 2009; Van Haandel et al., 2016) vem sendo realizados a fim de elucidar a estrutura dos sítios ativos destes catalisadores. Vários modelos foram propostos, dentre os quais podemos citar: (i) modelo de monocamada, proposto por Lipsch e Schuit (1969); (ii) modelo de átomos de promotor intercalados com os átomos do tungstênio, proposto por Voorhoeve e Stuiver (1971); (iii) modelo sinergia de contato, proposto por Gajardo *et al*. (1977); (iv) modelo de fase Co(Ni)-Mo-S, proposto por Topsøe *et al*. (1981).

Dentre os modelos propostos, atualmente, o mais aceito é o de fase Co(Ni)-Mo-S. Conforme descrito por Topsøe *et al*. (1989), a estrutura do tipo Co(Ni)-Mo-S é formada por estruturas laminares de MoS_2 com átomos de Co (ou Ni) nas bordas, de tal maneira que os átomos de Co (Ni) estejam aproximadamente no mesmo plano que o Mo. Segundo Helveg *et al*. (2000), o MoS_2 é formado pelo empilhamento de camadas de S-Mo-S, mantidas unidas por interação do tipo Van der Waals. Cada camada é formada por dois planos hexagonais de átomos de enxofre, intermediado por um plano hexagonal de átomos de molibdênio, de forma que o Mo esteja coordenado com os átomos de S na geometria de um prisma trigonal.

Na Figura III.3 está representado um modelo para esta estrutura utilizando esferas maiores e mais claras para identificar os átomos de S e as esferas menores e mais escuras para representar os átomos de Mo.

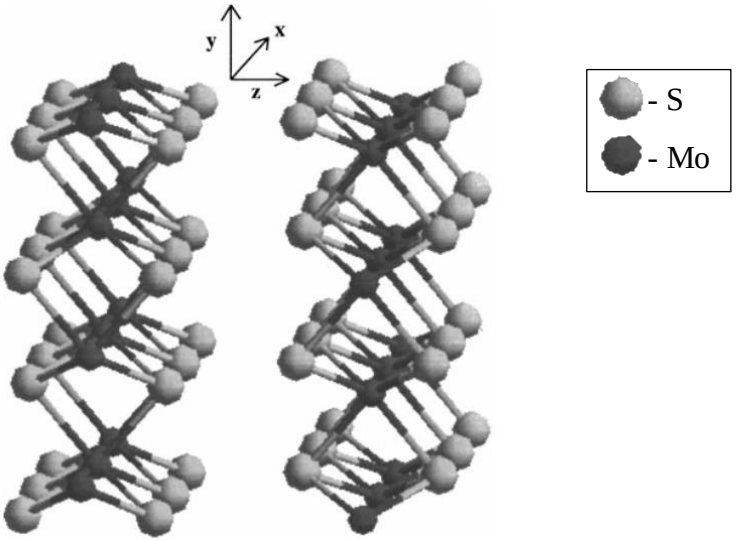


Figura III.3 - Estrutura da fase MoS_2. Fonte: Raybaud *et al*. (2000)

Em relação ao promotor, Topsøe *et al*. (1989) relatam que o Co pode estar presente em três situações distintas, conforme pode ser visto na Figura III.4. Uma possibilidade é estar presente na forma de sulfeto, representado pelos cubos verdes. Outra possibilidade é o deslocamento do Co para o interior da rede da alumina, representado pelas esferas vermelhas no interior do suporte. Por fim, há a possibilidade de se localizar nas bordas das estruturas de MoS_2. Esta última possibilidade é a que de fato é cataliticamente ativa, as outras duas seriam inertes à reação.

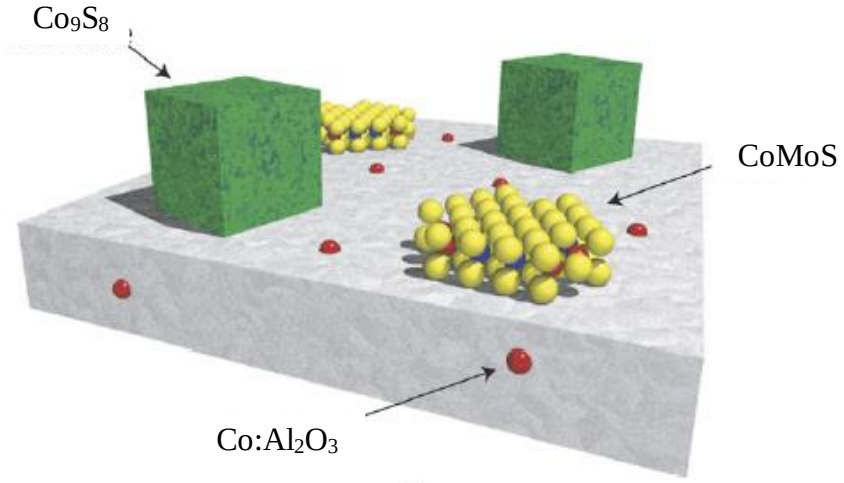


Figura III.4 - Possíveis localizações para o átomo de Co. Fonte: Lauritsen et al. (2007)

A presença do Co na estrutura da fase MoS_2 resulta em uma alteração da forma geométrica, passando de triangular para hexagonal (Lauritsen *et al.*, 2001). Um esquema para representar estas estruturas está ilustrado na Figura III.5.

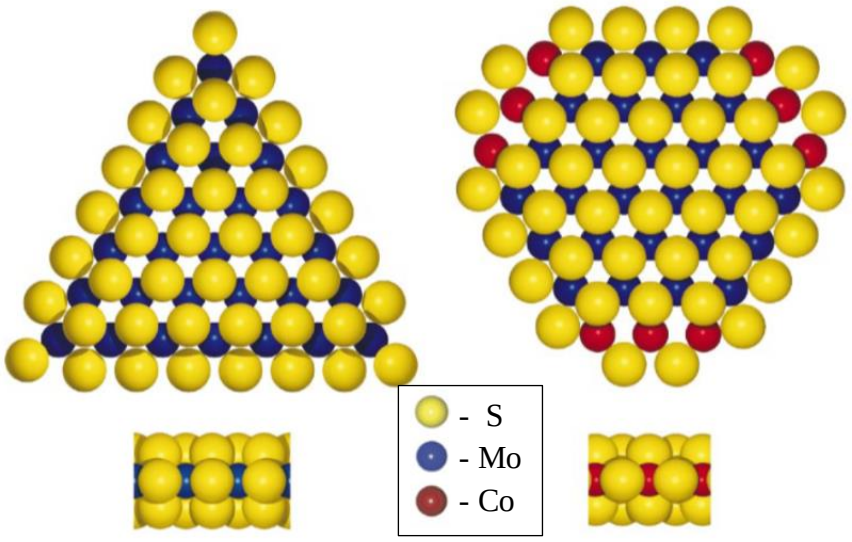


Figura III.5 - Estruturas para a fase MoS_2 e para a fase Co-Mo-S. Fonte: Lauritsen *et al.* (2007)

Wivel *et al*. (1984) relataram que o cobalto pode estar presente nos catalisadores sob diferentes coordenações, octaédrica e tetraédrica. A configuração predominante é a tetraédrica que possui forte interação com alumina e, consequentemente, não contribui significativamente para a atividade catalítica. O cobalto na sua forma octaédrica, por outro lado, está presente na estrutura MoS_2, majoritariamente próximo à superfície. Desta maneira, as espécies de cobalto com coordenação octaédrica estão mais acessíveis para sulfetação e, assim, contribuem diretamente para a formação de sítios ativos na fase Co-Mo-S.

Em relação à estrutura dos sítios, Topsøe *et al*. (1989) relataram a presença de dois tipos, denominados de Tipo I e Tipo II. A formação de determinado tipo é associada à temperatura durante a etapa de sulfetação ou à utilização do catalisador por longos períodos. Os sítios Tipo I apresentam uma estrutura bidimensional e uma maior interação com o suporte. Estes sítios seriam formados ao se empregar temperaturas mais baixas durante a sulfetação.

A fase Co-Mo-S se liga ao suporte por meio de ligações Mo-O-Al localizadas nas bordas. Os sítios do Tipo II são obtidos a partir da quebra destas ligações e, portanto, apresentariam uma estrutura tridimensional com uma menor interação da fase Co-Mo-S com o suporte.

Segundo Van Haandel *et al*. (2017), as estruturas do Tipo I são menos ativas pois, devido à forte interação com o suporte, não são completamente sulfetadas. Já os sítios do Tipo II, apresentam maior grau de sulfetação devido à menor interação com o suporte e, consequentemente, apresentam maior atividade catalítica. Ainda de acordo com estes autores, além da temperatura de sulfetação, o tipo de sítio preferencialmente formado pode ser alterado com o auxílio de aditivos como agentes quelantes orgânicos, por exemplo.

Em relação aos catalisadores de Ni, é relatado que as estruturas formadas se assemelham às do modelo proposto para o Co-Mo-S. Lauritsen *et al*. (2007) observaram que a morfologia do sítio é função do tamanho do cristalito. Os sítios Ni-Mo-S podem apresentar uma estrutura maior, no formato triangular semelhante à observada para o Co-Mo-S (Tipo A) e uma estrutura truncada, no formato dodecaédrico (Tipo B). Estes dois tipos de sítios podem apresentar propriedades químicas e catalíticas distintas. Na Figura III.6 estão representadas as estruturas de sítios dos Tipos A e B para a fase Ni-Mo-S.

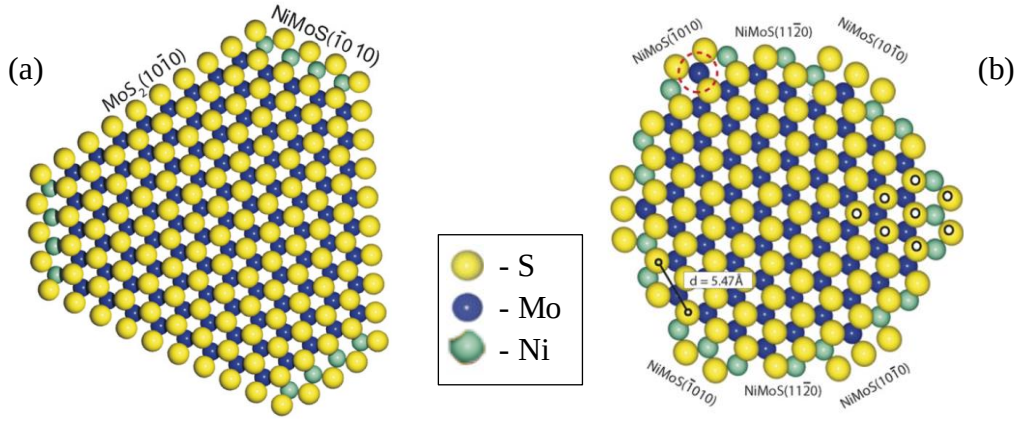


Figura III.6 - Estruturas do (a) Tipo A e (b) Tipo B para Ni-Mo-S. Fonte: Lauritsen *et al*. (2007)

Conforme relatado por Topsøe *et al.* (1981), a substituição dos átomos de molibdênio pelos de cobalto nas bordas favorece a remoção do enxofre da estrutura, facilitando a criação de vacâncias, que são responsáveis pela atividade catalítica. Estes sítios formados a partir de vacâncias são chamados de CUS (*Coordinatively Unsaturated Sites*). Vogelaar *et al.* (2009) observaram que o aumento do número de vacâncias resultava em um incremento na formação de bifenil e, portanto, este tipo de sítio está associado diretamente à rota DDS. Tuxen *et al.* (2012) relataram ainda que as vacâncias se formam preferencialmente na fase Co-Mo-S devido à menor força da ligação entre Co-S quando comparada à ligação Mo-S. Tal diferença de afinidade permitiria a remoção mais fácil dos átomos de enxofre.

Lauritsen *et al.* (2003) empregaram a técnica de microscopia de varredura por tunelamento (STM, sigla em inglês para *Scanning Tunnelling Microscopy*) e identificaram um outro tipo de sítio importante para a reação de hidrodessulfurização. Os autores observaram que nas bordas dos cristais de MoS_2 havia uma elevada concentração de elétrons devido à presença dos metais. Estas regiões foram nomeadas de sítios de *brim*.

Em outro trabalho (Lauritsen *et al.*, 2004) é relatado que estes sítios são capazes de doar ou aceitar elétrons. Com isso, permite-se a adsorção dos compostos sulfurados, resultando na formação de intermediários (tiolatos) que são mais reativos. Os compostos adsorvidos então reagem com os grupos S-H na vizinhança, permitindo assim, que ocorra a hidrogenação da molécula, seguida da remoção do enxofre. Portanto, os sítios *brim* seriam responsáveis pelas reações de hidrogenação de aromáticos, etapa limitante da rota HID.

A Figura III.7 apresenta os dois tipos de sítios mencionados anteriormente. A vacância está indicada pela seta branca e os sítios *brim* pelas barras nas bordas do cristal. Esta imagem foi obtida a partir de um sítio do tipo Co-Mo-S.

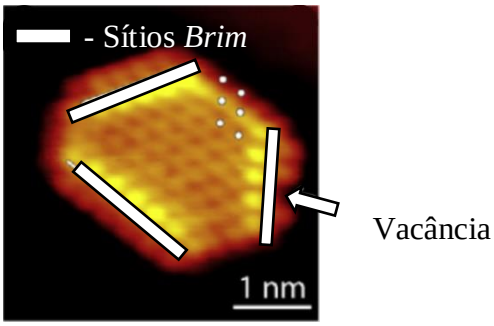


Figura III.7 - Sítios brim e vacância em cristais de Co-Mo-S. Fonte: Tuxen *et al.* (2012)

III.3.2. Efeito da adição de fósforo

A adição de determinados teores de fósforo em catalisadores para HDS melhora a atividade do catalisador, porém o papel deste elemento é ainda alvo de discussão (Mangnus *et al*. 1990b). Alguns autores relatam que a adição de fósforo resulta em uma modificação da dispersão dos átomos metálicos na superfície do catalisador (Atanasova *et al*., 1988; Mangnus *et al*., 1990b; Kobayashi e Nagai, 2017).

Vários autores relacionam à presença de fósforo com o aumento da redutibilidade/sulfetabilidade dos metais (López Cordero *et al*., 1989; Eijsbouts *et al*. 1991; Ramirez *et al*., 1992; Kim e Woo, 1992; Atanasova e Agudo, 1995). Há ainda estudos sobre a redução da formação de coque (Fitz e Rase, 1983). Além disso, foi relatado que o fósforo proporciona um aumento da estabilidade térmica (Hopkins e Meyers, 1983) e também modifica a acidez do catalisador (Xiang *et al*., 2011; Infantes-Molina *et al*., 2012).

Cabe ressaltar que há um teor ótimo de fósforo para que se obtenha resultados positivos com a adição deste promotor. Segundo Spojakina *et al*. (1989), o fósforo influencia na composição superficial e na estrutura e dispersão homogênea dos polimolibdatos na superfície. Portanto, o teor de fósforo está diretamente associado à concentração dos elementos que compõem o sítio catalítico (por exemplo, Mo e Ni). Em geral, melhores resultados são obtidos quando se emprega em torno de 1% m/m de fósforo, de tal maneira que as relações atômicas P/Mo e Ni/Mo+Ni são mantidas próximas a 0,3 (Chadwick *et al*., 1983; Jones *et al*., 1995; Zhou *et al*., 2009; Zepeda *et al*., 2016). A adição de fósforo melhora a HDS, porém, quando se emprega teores mais elevados de P observa-se uma redução na atividade do catalisador. Esta redução está associada à formação de $AlPO_4$ e ao bloqueio dos poros pelas espécies de fósforo formadas (Eijsbouts *et al.*, 1991).

Observou-se também que o fósforo influencia mais significativamente os sítios responsáveis pelas reações de hidrogenação e, portanto, afeta principalmente a rota HID (Iwamoto e Grimblot, 1999).

III.4. Modelagem cinética

Para a descrição do comportamento de um sistema, pode-se utilizar um modelo, que nada mais é do que um conjunto de equações que descrevem matematicamente o que

é observado. Em geral, nos modelos cinéticos são usadas equações diferenciais de balanço molar que relacionam a concentração de um determinado componente em função do tempo (ou tempo espacial, no caso de sistemas contínuos).

Os modelos cinéticos podem ser de diferentes tipos, dependendo do nível de detalhamento e abrangência que se deseja obter. Modelos simplificados, como lei de potências, tendem a ser efetivos para um domínio restrito de condições operacionais ao passo que modelos mais complexos, considerando as diferentes etapas reacionais e a adsorção dos reagentes, intermediários e produtos, introduzem maior complexidade matemática no tratamento do problema.

Além disso, outras equações podem ser inseridas no modelo à fim de promover uma reparametrização de alguns termos. Esta abordagem é necessária quando há parâmetros que apresentam elevada correlação (Schwaab *et al.*, 2008). Uma reparametrização que é frequentemente utilizada se aplica a equação de Arrhenius, conforme mostrado a seguir:

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{III.1}$$

em que:

k_o= Fator de frequência ou fator pré-exponencial

E_a= Energia de ativação da reação

Após aplicar a reparametrização obtém-se a seguinte equação:

$$k = \exp\left(A + EG\left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right) \tag{III.2}$$

tal que:

T_{ref} = Temperatura de referência (definida como temperatura média) (K)

A e EG = Parâmetros a serem estimados

Os parâmetros k_o e E_a podem ser obtidos através das seguintes relações:

$$k_o = \exp(A + EG) \tag{III.3}$$

$$E_a = RT_{ref}EG \tag{III.4}$$

III.4.1. Modelos de lei de potências

Os modelos de lei de potências são mais simples e descrevem a taxa da reação em função da concentração dos reagentes, sem considerar possíveis efeitos de inibição e/ou competição das espécies pelos sítios catalíticos. As equações apresentam a seguinte estrutura geral:

$$r_i = k_i C_A^{\alpha} C_B^{\beta} \quad \text{(III.5)}$$

sendo:

C_i = Concentração do componente i (mol/L)

α e β = ordem em relação aos componentes A e B, respectivamente.

A modelagem de uma reação global considera apenas o consumo do reagente, no caso da HDS, o composto sulfurado. Para este tipo de abordagem adota-se o seguinte esquema reacional apresentado na Figura III.8.

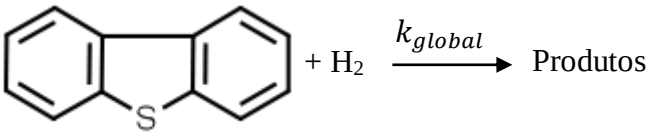


Figura III.8 - Esquema de reação global

Portanto, o modelo cinético pode ser representado por:

$$r_{global} = k_{global} C_{DBT}^{n1} C_{H2}^{n2} \quad \text{(III.6)}$$

Para expressar o k_{global} pode-se utilizar a reparametrização da Eq. (III.2).

Na literatura é possível encontrar trabalhos que estudaram a reação de HDS utilizando o modelo de lei de potências. Houalla *et al*. (1978) utilizaram este modelo para estudar as várias reações da HDS de diversos compostos. Estes autores adotaram um modelo de pseudoprimeira em relação aos reagentes orgânicos. A taxa de reação utilizada está apresentada a seguir:

$$r_i = k_i C_i \quad \text{(III.7)}$$

em que:

C_i = Concentração do componente orgânico (mol/L)

Entretanto, o estudo das reações individuais adicionando os produtos intermediários pode ser distorcida, pois, na situação real de HDS há interações entre os

compostos, como por exemplo o efeito de competição entre DBT e BF relatado por Hensen *et al*. (2001), que não deve ser negligenciado.

Em relação à concentração de hidrogênio, os autores consideraram que havia um grande excesso e, portanto, pôde ser considerada constante. Os pesquisadores realizaram a reação com diferentes produtos da conversão do DBT (como o o-feniltiofenol, bifenil, 1,2,3,4 – tetraidrodibenzotiofeno e 1,2,3,4,10,11 – hexaidrodibenzotiofeno) com o objetivo de obter dados relativos às reações individuais.

Em seu trabalho, Edvinsson e Irandoust (1993) consideraram a seguinte equação:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\,k_{global}C_{DBT}^{n1} \qquad \text{(III.8)}$$

Os pesquisadores não incluíram a concentração de H_2 na expressão da taxa de reação, porém não deixaram claro o critério adotado para suprimir a concentração deste composto na taxa de reação.

De forma semelhante, Song *et al.* (2006) também utilizaram um modelo de pseudoprimeira ordem. Estes pesquisadores além de avaliarem o desaparecimento de DBT, estudaram a cinética do consumo de 4,6-DMDBT e compararam os resultados para as duas reações. Apesar de na literatura ser frequentemente relatado que a reação de HDS é de primeira ordem em relação ao composto sulfurado, no artigo os autores afirmam que foi escolhido esse modelo pois o coeficiente de determinação do ajuste dos dados foi superior a 0,95. Entretanto, não foram reportados os coeficientes de determinação para outros valores de ordem.

Egorova e Prins (2004b) propuseram inicialmente um modelo de Langmuir-Hinshelwood com a seguinte equação para o consumo de DBT:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global}K_{DBT}C_{DBT}}{(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_{H_2S}C_{H_2S})} \qquad \text{(III.9)}$$

Porém, a partir de dados experimentais os autores observaram que a concentração de H_2S era significativamente maior do que a de DBT. Além disso, a constante de equilíbrio de adsorção do H_2S era maior do que a do reagente sulfurado. Portanto, a equação resulta em um modelo de lei de potências em que o termo $k_{global}K_{DBT}\big/(1 + K_{H_2S}C_{H_2S})$ foi agrupado em um termo k'. Logo, a equação avaliada foi a seguinte:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k'C_{DBT} \quad \text{(III.10)}$$

Outra possibilidade é avaliar as reações individualmente. Para esta abordagem as duas rotas de consumo do DBT são discriminadas. Duas equações referentes à formação dos outros produtos majoritários - bifenil (BF) e cicloexilbenzeno (CHB) - são adicionadas ao modelo. Conforme mencionado anteriormente, o produto da reação de hidrogenação do CHB, o dicicloexil (DCH) é frequentemente obtido em baixas concentrações, apenas traços. Portanto, geralmente os modelos não consideram esta etapa da reação. O esquema reacional pode ser então simplificado, resultando na configuração presentada na Figura III.9.

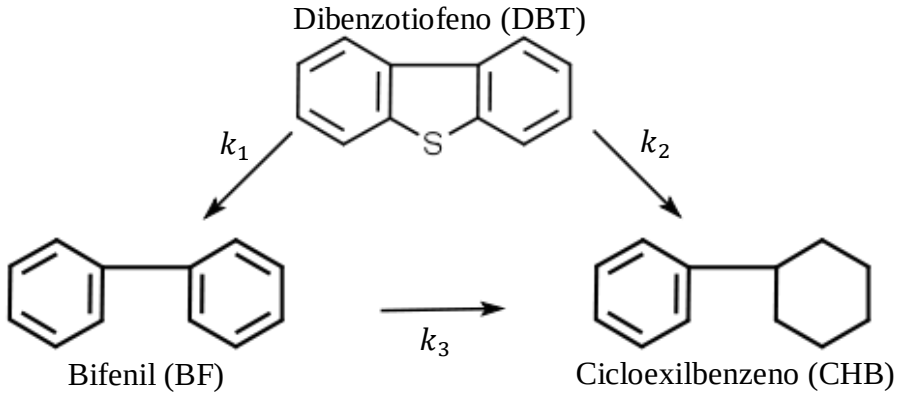


Figura III.9 - Esquema reacional para lei de potências individual

As equações que descrevem a variação da concentração de cada componente para esta abordagem são apresentadas a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} + k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4}) \quad \text{(III.11)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} - k_3 {C_{BF}}^{n5} {C_{H2}}^{n6} \quad \text{(III.12)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4} + k_3 {C_{BF}}^{n5} {C_{H2}}^{n6} \quad \text{(III.13)}$$

Wang e Prins (2009) também adotaram um modelo mais complexo, fizeram considerações para simplificá-lo e resultar em um modelo de lei de potências. A equação inicial está apresentada a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k'_{DBT} K'_{DBT} C_{DBT} {C_{H2}}^{n}}{(1+\sum K'_i P_i)} + \frac{k''_{DBT} K''_{DBT} C_{DBT} {C_{H2}}^{m}}{(1+\sum K''_i P_i)}\right) \quad \text{(III.14)}$$

em que $\sum K'_i P_i$ representa o agrupamento de todas as moléculas sulfuradas presentes. A concentração de H_2 foi considerada constante e os termos referentes à adsorção foram agrupados da seguinte maneira:

$$k_{DDS} = \frac{k'_{DBT} K'_{DBT} C_{H2}{}^{n}}{(1+\sum K'_i P_i)} \quad \text{(III.15)}$$

$$k_{HID} = \frac{k''_{DBT} K''_{DBT} C_{H2}{}^{m}}{(1+\sum K''_i P_i)} \quad \text{(III.16)}$$

Logo, a equação resultante é:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_{DDS} C_{DBT} + k_{HID} C_{DBT}) \quad \text{(III.17)}$$

Entretanto, apesar de os autores proporem um modelo, não se aprofundaram na estimação de parâmetros, se limitando apenas a obter as constantes de taxa para as etapas. Além disso, os experimentos foram realizados em apenas uma condição (300 °C e 30 bar), variando apenas a vazão da carga de alimentação, o que impede a estimação de parâmetros cinéticos como a energia de ativação aparente, por exemplo.

No grupo de pesquisa onde esta dissertação foi realizada, outros trabalhos já foram efetuados visando a modelagem cinética de hidrodessulfurização de DBT e 4,6-DMDBT. Polck (2010) avaliou dois modelos, um em que se considerou apenas o consumo de DBT e assumiu-se primeira ordem em relação ao composto sulfurado e outro considerando as reações individuais. A equação utilizada para o primeiro modelo está apresentada a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT} C_{H2}^{\beta} \quad \text{(III.18)}$$

No segundo modelo, além da ordem para o composto sulfurado, a ordem em relação ao H_2 também foi fixada em 1. As equações estão apresentadas a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} C_{H2} + k_2 C_{DBT} C_{H2}) \quad \text{(III.19)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H2} - k_3 C_{DBT} C_{H2} \quad \text{(III.20)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H2} + k_3 C_{DBT} C_{H2} \quad \text{(III.21)}$$

Posteriormente, Bastos (2011) utilizou modelo com reação global e reações individuais, empregando os mesmos modelos de lei de potências de Polck (2010) porém ampliando a faixa de concentrações do reagente sulfurado. Além disso, avaliou equações do tipo Langmuir-Hinshelwood, que serão discutidas na próxima seção.

Villeth (2014) estudou a reação de HDS utilizando catalisadores com diferentes teores de fósforo e testando modelos de lei de potências e modelos de Langmuir-Hinshelwood. Duas variantes do modelo de lei de potências foram testadas. A primeira,

considerou apenas o consumo de DBT e estimou a ordem apenas em relação ao hidrogênio, mantendo a ordem em relação ao composto sulfurado fixa em 1. A equação do referido modelo é apresentada a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT} C_{H2}^{n} \quad \text{(III.22)}$$

Os resultados da estimação de parâmetros não foram significativos para a ordem em relação ao hidrogênio, sugerindo que a concentração de H_2 não apresentava influência significativa. Portanto a estimação foi refeita fixando n em zero.

A segunda variante considerou reações individuais, reação de hidrogenação de BF em CHB e com todas as ordens fixas em 1 e sem considerar o termo referente à concentração de H_2 para a rota DDS.

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} C_{H2}) \quad \text{(III.23)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} - k_3 C_{BF} C_{H2} \quad \text{(III.24)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H2} + k_3 C_{BF} C_{H2} \quad \text{(III.25)}$$

Todos os parâmetros foram estimados, sendo que os parâmetros relacionados à rota 3 resultaram em uma velocidade específica significativamente menor para tal rota. Tal comportamento foi atribuído à dificuldade da ocorrência da reação de hidrogenação do anel aromático do BF.

Mais recentemente, Braggio (2015) investigou uma maior variedade de modelos de lei de potências, considerando reação global, reações individuais e estimando as ordens em relação ao hidrogênio. Os modelos avaliados estão apresentados a seguir:

- Modelo I

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT} C_{H2}^{\beta} \quad \text{(III.18)}$$

- Modelo II

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT} \quad \text{(III.26)}$$

- Modelo III

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}) \quad \text{(III.27)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} - k_3 C_{DBT} {C_{H2}}^{n6} \quad \text{(III.28)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4} + k_3 C_{DBT} {C_{H2}}^{n6} \quad \text{(III.29)}$$

- Modelo IV

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}) \quad \text{(III.30)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} - k_3 C_{BF} \quad \text{(III.31)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4} + k_3 C_{BF} \quad \text{(III.32)}$$

- Modelo V

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}) \quad \text{(III.33)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} \quad \text{(III.34)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4} \quad \text{(III.35)}$$

- Modelo VI

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}) \quad \text{(III.36)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} \quad \text{(III.37)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4} \quad \text{(III.38)}$$

Estes modelos foram obtidos sequencialmente com base na avaliação dos parâmetros obtidos no modelo anterior, retirando-se aqueles que não fossem significativos. A dificuldade de se obter os parâmetros da rota de hidrogenação do BF foi associada ao fato de que o DBT reage preferencialmente em relação ao BF. Porém, apesar de todos os parâmetros para o modelo VI terem sido significativos, o valor da função objetivo ficou fora da faixa de adequação, que foram calculadas pela função qui-quadrado (χ^2).

Na Tabela III.4 são apresentadas as equações e os parâmetros obtidos por alguns autores que utilizaram modelos de lei de potências.

Tabela III.4 - Parâmetros obtido na literatura empregando modelo de lei de potências

Fonte	Tipo de reator	Catalisador	Modelo	Parâmetros*
Houalla *et al.* (1978)	Leito fixo	$CoMo/Al_2O_3$	$r_i = k_i C_i$	$k_1 = 2{,}8 \times 10^{-8}$ m³/g$_{cat}$ s[a**] $k_2 = 4{,}2 \times 10^{-11}$ m³/g$_{cat}$ s[a] $k_3 = 4{,}7 \times 10^{-9}$ m³/g$_{cat}$ s[a]
Edvinsson e Irandoust (1993)	Reator de catalisador monolítico	$CoMo/Al_2O_3$	$r_{global} = k_{global} C_{DBT}^{n1}$	$\ln(k_o) = -11.3$ $E_a = 40{,}71$ kJ/mol $n1$=0,42
Egorova e Prins (2004b)	Leito fixo	$NiMo/Al_2O_3$	$r_{global} = k_{global} C_{DBT}$	$k_{global} = 0{,}039$ mol/g$_{cat}$ s[b]
Song *et al.* (2006)	Leito fixo	$NiMo/Al_2O_3$	$r_i = k_i C_i$	$\ln(k_{1o}) = 29{,}3$ $E_{a1} = 115$ kJ/mol
Wang e Prins (2009)	Leito fixo	$NiMo/Al_2O_3$	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_{DDS} C_{DBT} + k_{HID} C_{DBT})$	$k_{DDS} = 1{,}9 \times 10^{-2}$ kPa mol/g$_{cat}$ s[a] $k_{HID} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ kPa mol/g$_{cat}$ s[a]
Polck (2010)	Leito fixo	$NiMo/Al_2O_3$	$r_{global} = k_{global} C_{DBT} C_{H2}^{\beta}$	$\ln(k_o) = 32$ $E_a = 125$ kJ/mol β=0
			$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} C_{H2} + k_2 C_{DBT} C_{H2})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = (k_1 C_{DBT} C_{H2}) - (k_3 C_{DBT} C_{H2})$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = (k_2 C_{DBT} C_{H2}) + (k_3 C_{DBT} C_{H2})$	$\ln(k_{1o}) = 34$ $\ln(k_{2o}) = 28$ $\ln(k_{3o}) = 14$ $E_{a1} = 135$ kJ/mol $E_{a2} = 111$ kJ/mol $E_{a3} = 51$ kJ/mol

*Os parâmetros que não constarem na tabela não foram informados pelos autores
**1-Dessulfurização direta (DDS); 2-Hidrogenação prévia (HID); 3- Hidrogenação de BF em CHB
[a]- Dados obtidos a 573 K
[b]-Dados obtidos a 613 K

Tabela III.4 - Parâmetros obtido na literatura empregando modelo de lei de potências (cont.)

Fonte	Tipo de reator	Catalisador	Modelo	Parâmetros
Bastos (2011)	Leito fixo	NiMoP/Al_2O_3	$r_{global} = k_{global} C_{DBT} C_{H2}^{\beta}$	$\ln(k_o) = 34{,}1$ $E_a = 139$ kJ/mol β=0
			$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} C_{H2} + k_2 C_{DBT} C_{H2})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H2} - k_3 C_{DBT} C_{H2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H2} + k_3 C_{DBT} C_{H2}$	$\ln(k_{1o}) = 29{,}1$ $\ln(k_{2o}) = 26{,}7$ $\ln(k_{3o}) = 4{,}7$ $E_{a1} = 120$ kJ/mol $E_{a2} = 110$ kJ/mol $E_{a3} = 12$ kJ/mol
Villeth (2014)	Leito Fixo	NiMoP/Al_2O_3	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT}$	$\ln(k_o) = 26{,}4$ $E_a = 105$ kJ/mol
			$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} C_{H2})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} - k_3 C_{DBT} C_{H2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H2} + k_3 C_{DBT} C_{H2}$	$\ln(k_{1o}) = 26{,}2$ $\ln(k_{2o}) = 25{,}2$ $\ln(k_{3o}) = 6{,}4$ $E_{a1} = 104$ kJ/mol $E_{a2} = 100$ kJ/mol $E_{a3} = 19$ kJ/mol
Braggio (2015)	Leito fixo	NiMo/Al_2O_3	$r_{global} = k_{global} C_{DBT}$	$\ln(k_o) = 26{,}6$ $E_a = 105$ kJ/mol
			$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = (k_1 C_{DBT})$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \left(k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}\right)$	$\ln(k_{1o}) = 24{,}1$ $\ln(k_{2o}) = 25{,}1$ $E_{a1} = 96$ kJ/mol $E_{a2} = 101$ kJ/mol n4=0,58

III.4.2. Modelos de Langmuir-Hinshelwood

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood apresentam maior grau de complexidade pois levam em consideração as etapas de adsorção e dessorção de reagentes e produtos, possibilidade de múltiplos sítios, efeitos de competição/inibição entre as moléculas presentes no meio reacional e trazem informação sobre o mecanismo da reação.

Diversos modelos podem ser encontrados na literatura, cada um com suas próprias hipóteses e considerações. Broderick e Gates (1981) foram um dos pioneiros no estudo de reações envolvendo modelos de Langmuir-Hinshelwood. Os autores avaliaram diversos modelos e chegaram nas seguintes equações para descrever o consumo dos compostos:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 K_{DBT1} K_{H1} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT}+1+K_{H_2S}C_{H2S})^2(1+K_{H_21}C_{H2})} + \frac{k_2 K_{DBT2} K_{H_22} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})}\right) \quad \text{(III.39)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{DBT1} K_{H1} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT}+1+K_{H_2S}C_{H2S})^2(1+K_{H_21}C_{H2})} \quad \text{(III.40)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 K_{DBT2} K_{H_22} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})} \quad \text{(III.41)}$$

sendo:

k_i = Velocidade específica da reação da etapa i

K_i = Constante de equilíbrio de adsorção do componente i

C_i = Concentração do componente i

Este modelo selecionado considera que para a rota DDS o H_2 se adsorve em um sítio diferente dos produtos sulfurados e que apenas o H_2S se adsorve de forma competitiva com o DBT. Já para os sítios responsáveis pela rota HID, apenas o DBT se adsorve.

Outro trabalho de grande relevância foi Singhal *et al.* (1981) que obteve a equação de Langmuir-Hinshelwood para o consumo de DBT considerando a existência de dois tipos de sítios. O modelo proposto é apresentado a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global} K_{DBT} K_{H2} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_{prod}C_{prod})(1+K_{H2}C_{H2})} \quad \text{(III.42)}$$

Os termos seguem a mesma nomenclatura do modelo anterior.

Ao avaliar diferentes modelos, Vrinat (1983) também observou que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o proposto por Singhal *et al.* (1981). Os dois trabalhos foram realizados utilizando como catalisador $CoMo/Al_2O_3$ e com variações de temperatura e pressão. No trabalho Vrinat (1983), foram utilizados os dados referentes a um trabalho anterior do próprio autor (Vrinat e Mourgues, 1983) em que foram empregadas temperaturas na faixa de 473 – 520 K e pressões entre 5 -50 atm. Já no trabalho de Singhal *et al.* (1981) as reações foram realizadas com temperaturas na faixa 558 – 623 K e pressões entre 7 – 26 atm. Como os modelos propostos pelos autores consideram apenas o consumo de DBT, a diferença nas condições operacionais não é significativa. Tal diferença poderia influenciar caso o modelo levasse em consideração à reação de hidrogenação do BF, que ocorre preferencialmente em maiores conversões (ou seja, com elevadas temperaturas).

Edvinsson e Irandoust (1993) propuseram um modelo admitindo a hidrogenação de BF em CHB. Diferentemente de Singhal *et al.* (1981) e Vrinat (1983), estes pesquisadores desconsideraram o efeito de inibição pelo H_2S. Além disso, os autores consideraram dois tipos de sítios, um responsável pelas reações de hidrogenólise (sítios σ) e outro pelas reações de hidrogenação (sítios τ). Outra consideração feita por Edvinsson e Irandoust (1993) foi a adsorção dissociativa do hidrogênio em ambos os sítios. Portanto, o modelo proposto é apresentado a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 K_{DBT\sigma} K_{H_2\sigma} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\sigma}C_{H2}})^3} + \frac{k_2 K_{DBT\tau} K_{H_2\tau} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\tau}C_{H2}}+K_{BF\tau}C_{BF})^3}\right) \quad \text{(III.43)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{DBT\sigma} K_{H_2\sigma} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\sigma}C_{H2}})^3} - \frac{k_3 K_{H_2\tau} K_{BF\tau} C_{BF} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\tau}C_{H2}}+K_{BF\tau}C_{BF})^3} \quad \text{(III.44)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 K_{DBT\tau} K_{H_2\tau} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\tau}C_{H2}}+K_{BF\tau}C_{BF})^3} + \frac{k_3 K_{H_2\tau} K_{BF\tau} C_{BF} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\tau}C_{H2}}+K_{BF\tau}C_{BF})^3} \quad \text{(III.45)}$$

Além deste modelo, os autores avaliaram a possibilidade de que o H_2 se adsorvesse em um terceiro tipo de sítio, porém o ajuste dos dados foi pior do que o modelo inicial. Apesar deste trabalho ser bastante completo, mostrando que foram feitos testes para avaliar se havia limitação difusional ou não, apresentando os erros dos parâmetros, entre outros aspectos, os autores não apresentam os dados de correlação paramétrica. Tais informações permitiriam identificar se a reparametrização foi eficaz.

Outro trabalho de grande prestígio foi desenvolvido por Froment *et al.* (1994). Estes autores realizaram algumas modificações na equação proposta por Broderick e

Gates (1981) e adicionaram o termo referente à inibição do H_2S. As equações propostas foram:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 K_{DBT\sigma} K_{H2\sigma} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H2\sigma} C_{H2}} + K_{H2S\sigma} \frac{C_{H2S}}{C_{H2}})^3} + \frac{k_2 K_{DBT\tau} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau} C_{DBT})^3}\right) \quad \text{(III.46)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{DBT\sigma} K_{H2\sigma} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H2\sigma} C_{H2}} + K_{H2S\sigma} \frac{C_{H2S}}{C_{H2}})^3} \quad \text{(III.47)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 K_{DBT\tau} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau} C_{DBT})^3} \quad \text{(III.48)}$$

Kabe *et al.* (2001) propuseram um modelo semelhante ao apresentado por Singhal *et al.* (1981), porém admitindo apenas a adsorção do reagente e do H_2S no catalisador. Além disso, estes autores consideraram que a ordem em relação ao hidrogênio é zero com base em estudos preliminares.

Outra modificação em relação ao trabalho de Singhal *et al.* (1981) é que as constantes de equilíbrio de adsorção foram agrupadas no numerador. Por fim, a equação utilizada está apresentada a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global} C_{DBT}}{(1+K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S})} \quad \text{(III.49)}$$

Como mencionado na seção anterior, Bastos (2011) também avaliou modelos de Langmuir-Hinshelwood. Um dos modelos testados avaliou apenas o desaparecimento do DBT. Foi admitido que o H_2 se adsorve de forma dissociativa no mesmo sítio de adsorção do DBT. A equação utilizada foi a seguinte:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}\right)^3} \quad \text{(III.50)}$$

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood testados por Villeth (2014) não apresentaram resultados significativos. Em alguns casos não houve convergência dos cálculos e em outros obteve-se resultados sem significância estatística.

O outro modelo admitiu as reações individuais, neste caso, não se considerou a adsorção do H_2 para o sítio responsável pela rota HID. Além disso, neste modelo foi adicionado um termo referente à etapa de hidrogenação de BF em CHB. As equações obtidas estão apresentadas a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1+K_{DBT\sigma} C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\sigma} C_{H_2}}\right)^3} + \frac{k_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT\theta} C_{DBT})^3}\right) \quad \text{(III.51)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma} C_{DBT}+\sqrt{K_{H2\sigma} C_{H_2}})^3} - \frac{k_3 C_{BF} C_{H_2}}{(1+K_{DBT\theta} C_{DBT})^3} \quad \text{(III.52)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\theta} C_{DBT})^3} + \frac{k_3 C_{BF} C_{H2}}{(1+K_{DBT\theta} C_{DBT})^3} \quad \text{(III.53)}$$

Mais recentemente, Al-Rashidy *et al.* (2015) propuseram um modelo que considera adsorção não dissociativa do H_2; as reações ocorrem em apenas um tipo de sítio; a concentração de H_2 está em grande excesso e é constante durante a reação; a adsorção de H_2 e produtos em fase líquida é desprezível. As equações adotadas são apresentadas a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 C_{DBT}}{(1+K_{DBT} C_{DBT})^2} + \frac{k_2 C_{DBT}}{(1+K_{DBT} C_{DBT})^2}\right) \quad \text{(III.54)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 C_{DBT}}{(1+K_{DBT} C_{DBT})^2} \quad \text{(III.55)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 C_{DBT}}{(1+K_{DBT} C_{DBT})^2} \quad \text{(III.56)}$$

Na Tabela III.5 são apresentadas as equações e os parâmetros obtidos por alguns autores que adotaram modelos de Langmuir-Hinshelwood para fins de comparação.

Tabela III.5 - Parâmetros obtido na literatura empregando modelo de Langmuir-Hinshelwood

Fonte	Tipo de reator	Catalisador	Modelo	Parâmetros*
Broderick e Gates (1981)	Leito fixo	$CoMo/Al_2O_3$	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 K_{DBT1} K_{H1} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT}+1+K_{H_2S}C_{H2S})^2(1+K_{H_21}C_{H2})} + \frac{k_2 K_{DBT2} K_{H_22} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})}\right)$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{DBT1} K_{H1} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT}+1+K_{H_2S}C_{H2S})^2(1+K_{H_21}C_{H2})}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 K_{DBT2} K_{H_22} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})}$	$k_{1o} = 7{,}87 \times 10^5$ mol/g_{cat} s $E_{a1} = 126$ kJ/mol $K_{DBT1o} = 1{,}8 \times 10^{-4}$ m³/mol $\Delta H_{DBT1} = -19$ kJ/mol $K_{H_21o} = 4{,}0$ m³/mol $\Delta H_{H_21o} = 35$ kJ/mol $K_{H2So} = 7{,}0 \times 10^{-4}$ m³/mol $\Delta H_{H2So} = -22$ kJ/mol $k_{2o}K_{H_22o} = 4{,}22 \times 10^4$ mol/g_{cat} s $E_{a2} + \Delta H_{H_22} = 116$ kJ/mol $K_{DBT2o} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ m³/mol $\Delta H_{DBT2} = -6{,}0$ kJ/mol
Singhal *et al.* (1981)	Leito fixo	$CoMo/Al_2O_3$	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global} K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{prod}C_{prod})(1 + K_{H_2}C_{H_2})}$	$E_{a1} = 163{,}3$ kJ/mol $\Delta H_{H1o} = 105{,}5$ kJ/mol
Vrinat e Mourgues (1983)	Leito fixo	$CoMo/Al_2O_3$	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global} K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT1}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})(1 + K_{H_2}C_{H_2})}$	$E_{a1} = 96{,}3$ kJ/mol $K_{H_2} = 0{,}38 \times 10^{-5}$ Pa^{-1}

*-Os parâmetros que não constarem na tabela não foram informados pelos autores

Tabela III.5 - Parâmetros obtido na literatura empregando modelo de Langmuir-Hinshelwood (cont.)

Fonte	Tipo de reator	Catalisador	Modelo	Parâmetros*
Edvinsson e Irandoust (1993)	Reator de catalisador monolítico	$CoMo/Al_2O_3$	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 K_{DBT\sigma} K_{H_2\sigma} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\sigma}C_{H2}})^3} + \frac{k_2 K_{DBT\tau} K_{H_2\tau} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\tau}C_{H2}}+K_{BF\tau}C_{BF})^3}\right.$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{DBT\sigma} K_{H_2\sigma} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H1}C_{H2}})^3} - \frac{k_3 K_{H_2\tau} K_{BF\tau} C_{BF} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\tau}C_{H2}}+K_{BF\tau}C_{BF})^3}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 K_{DBT\tau} K_{H_2\tau} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\tau}C_{H2}}+K_{BF\tau}C_{BF})^3} + \frac{k_3 K_{H_2\tau} K_{BF\tau} C_{BF} C_{H2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\tau}C_{H2}}+K_{BF\tau}C_{BF})^3}$	$k_{1o} = 11{,}55 \times 10^{-7}$ mol/g_{cat} s $E_{a1} = 60{,}03$ kJ/mol $k_{2o} = 1{,}42 \times 10^{-7}$ mol/g_{cat} s $E_{a2} = 56{,}39$ kJ/mol $k_{3o} = 6{,}32 \times 10^{-7}$ mol/g_{cat} s $E_{a3} = 78{,}49$ kJ/mol $K_{DBTo} = 10{,}03$ m³/mol $\Delta H_{DBT\sigma} = -47{,}5$ kJ/mol $\Delta H_{DBT\tau} = -51{,}99$ kJ/mol $K_{BFo} = 8{,}14$ m³/mol $\Delta H_{BF\tau} = -44{,}56$ kJ/mol $K_{H_2o} = 8{,}04$ m³/mol $\Delta H_{H_2\sigma} = -38{,}7$ kJ/mol $\Delta H_{H_2\tau} = -45{,}49$ kJ/mol
Froment *et al.* (1994)	Leito fixo	$CoMo/Al_2O_3$	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 K_{DBT\sigma} K_{H_2\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\sigma}C_{H_2}}+K_{H_2S\sigma}\frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}})^3} + \frac{k_2 K_{DBT\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT})^3}\right)$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{DBT\sigma} K_{H2\sigma} C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H2\sigma}C_{H2}}+K_{H_2S\sigma}\frac{C_{H_2S}}{C_{H_2}})^3}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 K_{DBTt} C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT\tau}C_{DBT})^3}$	$k_{1o} = 7{,}84 \times 10^8$ mol/g_{cat} s $E_{a1} = 158$ kJ/mol $K_{DBT\sigma} = 5{,}31$ m³/mol $K_{H_2\sigma} = 4{,}02$ m³/mol $K_{H_2S\sigma} = 1{,}72$ m³/mol $k_{2o} = 4{,}17 \times 10^3$ mol/g_{cat} s $E_{a2} = 99{,}1$ kJ/mol $K_{DBT\tau} = 39{,}7$ m³/mol $\Delta H_{DBT\tau}$= -14,1 kJ/mol
Kabe *et al.* (2001)	Leito fixo	$NiMo/Al_2O_3$	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global} C_{DBT}}{(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_{H_2S}C_{H_2S})}$	$E_{a1} = 108$ kJ/mol $\Delta H_{DBT} = 46$ kJ/mol ΔH_{H_2S}= 67 kJ/mol

*-Os parâmetros que não constarem na tabela não foram informados pelos autores

Tabela III.5 - Parâmetros obtido na literatura empregando modelo de Langmuir-Hinshelwood (cont.)

Fonte	Tipo de reator	Catalisador	Modelo	Parâmetros*
Bastos (2011)	Leito fixo	NiMoP/Al_2O_3	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global}C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2}C_{H_2}})^3}$	$k_{1o} = 9{,}13$ mol/g_{cat} s $E_{a1} = 42{,}5$ kJ/mol $K_{DBT\sigma o} = 1{,}43 \times 10^{13}$ m³/mol $\Delta H_{DBT\sigma} = 135$ kJ/mol $K_{H2\sigma o} = 1{,}87 \times 10^{26}$ m³/mol $\Delta H_{H_2\sigma} = 259{,}0$ kJ/mol
Bastos (2011)	Leito fixo	NiMoP/Al_2O_3	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(\frac{k_1C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2\sigma}C_{H_2}})^3} + \frac{k_2C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT\theta}C_{DBT})^3}$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1C_{DBT}C_{H2}}{(1+K_{DBT\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H2\sigma}C_{H2}})^3} - \frac{k_3C_{BF}C_{H2}}{(1+K_{DBT\theta}C_{DBT})^3}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2C_{DBT}C_{H2}}{(1+K_{DBT\theta}C_{DBT})^3} + \frac{k_3C_{BF}C_{H2}}{(1+K_{DBT\theta}C_{DBT})^3}$	$\ln(k_{1o}) = 18{,}0$ $\ln(k_{2o}) = 18{,}3$ $\ln(k_{3o}) = 2{,}0$ $E_{a1} = 76{,}3$ kJ/mol $E_{a2} = 77{,}9$ kJ/mol $E_{a3} = -2{,}6$ kJ/mol $\ln(K_{DBT\sigma o}) = -1{,}3$ $\Delta H_{DBT\sigma} = -25{,}5$ kJ/mol $\ln(K_{DBT\theta o}) = 29{,}5$ $\Delta H_{DBT\theta} = -38{,}7$ kJ/mol $\ln(K_{H2\sigma o}) = 403{,}4$
Al-Rashidy *et al.* (2015)	Batelada	CoMoP/Al_2O_3	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(\frac{k_1C_{DBT}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT})^2} + \frac{k_2C_{DBT}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})^2})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1C_{DBT}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT})^2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2C_{DBT}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})^2}$	$k_{1o} = 9{,}4 \times 10^4$ s^{-1} $k_{2o} = 9 \times 10^4$ s^{-1} $K_{DBT1} = 48{,}5 \times 10^{-6}$ m³/mol $K_{DBT2} = 4{,}9 \times 10^{-6}$ m³/mol $E_{a1} = 112{,}4$ kJ/mol $E_{a2} = 99{,}1$ kJ/mol

*-Os parâmetros que não constarem na tabela não foram informados pelos autores

III.5. Estimação Bayesiana

Esta seção foi baseada no livro "*Computer-Aided Modeling of Reactive Systems*" (Stewart e Caracotsios, 2007) e nos manuais disponíveis no *software* Athena Visual Studio v. 14.2. Quando for mencionada alguma informação de outra fonte, a mesma será devidamente identificada.

A estimação de parâmetros pode ser realizada através de diferentes abordagens. Neste trabalho será apresentada a estimação de parâmetros via teorema de Bayes pois é a abordagem utilizada pelo *software* Athena Visual Studio.

O teorema de Bayes foi publicado há mais de 2 séculos (Swinton, 1764) e com ele é possível inferir a distribuição de probabilidade para os parâmetros para um determinado modelo proposto. O teorema pode ser expresso pela seguinte equação:

$$p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) = \frac{p(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{\theta})p(\boldsymbol{\theta})}{p(\boldsymbol{y})} \tag{III.57}$$

tal que:

$p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})$ = Probabilidade de que o conjunto de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ sejam válidos dado que o conjunto de dados $\boldsymbol{y}$ foi observado. Também chamado de probabilidade posterior, ou em inglês, "*posterior probability*".

$p(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{\theta})$ = Probabilidade de que o conjunto de dados $\boldsymbol{y}$ seja observado dado que o modelo é descrito pelo conjunto de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$.

$p(\boldsymbol{y})$ = Probabilidade de que o conjunto de dados $\boldsymbol{y}$ ocorra.

$p(\boldsymbol{\theta})$ = Probabilidade de que o conjunto de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ ocorra. Também chamado de probabilidade anterior, em inglês "*prior probability*".

Como para a estimação de parâmetros, os dados experimentais são conhecidos ($\mathbf{y}$) e deseja-se obter os parâmetros ($\boldsymbol{\theta}$), torna-se inviável obter os valores de $p(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{\theta})$. Fisher, em 1922, contornou esta dificuldade ao introduzir o conceito de função de verossimilhança $\boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})$ tal que:

$$\boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) \equiv p(\boldsymbol{y}|\boldsymbol{\theta}) \tag{III.58}$$

Substituindo-se essa função no teorema de Bayes (Eq III.57) obtêm-se a seguinte relação:

$$p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) = \frac{\boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})p(\boldsymbol{\theta})}{p(\boldsymbol{y})} \qquad \text{(III.59)}$$

Como os dados são conhecidos e não dependem dos parâmetros, a grandeza $p(\boldsymbol{y})$ é constante. Logo, a probabilidade que $\boldsymbol{\theta}$ seja verdade, dado que $\boldsymbol{y}$ foi observada é proporcional ao produto da função da verossimilhança com a probabilidade que $\boldsymbol{\theta}$ ocorra. Tal relação pode ser expressa por:

$$p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) \propto \boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})p(\boldsymbol{\theta}) \qquad \text{(III.60)}$$
$$(Posterior) \propto (Verossimilhança) \times (anterior)$$

Portanto, a maximização de $p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})$ permite a obtenção do conjunto de parâmetros mais provável ($\widehat{\boldsymbol{\theta}}$) para descrever aquele conjunto de dados.

A determinação da função de verossimilhança vai depender se o modelo a ser estimado gera uma resposta ou múltiplas respostas. Um exemplo de modelos com única resposta são os modelos globais de reação, onde a única variável avaliada é a concentração do reagente ao longo da reação. Já os modelos que consideram reações individuais geram múltiplas respostas, pois são avaliadas mais de uma concentração, por exemplo, a do reagente e dos produtos formados. A seguir serão apresentados os desenvolvimentos para modelos com única resposta e respostas múltiplas.

Para modelos com única resposta, a variável medida pode ser genericamente representada por:

$$y_u = f_u(\boldsymbol{\xi_u}, \boldsymbol{\theta}) + \varepsilon_u \qquad u = 1 \dots n \qquad \text{(III.61)}$$

em que:

y_u = Variável de resposta em uma determinada condição experimental “u”

$\boldsymbol{\xi_u}$ = Conjunto de variáveis independentes que caracterizam a condição experimental “u”

$\boldsymbol{\theta}$ = Conjunto de parâmetros que descrevem o sistema

ε_u = Erro aleatório associado à variável de resposta

n = Número de experimentos, observações

Assumindo algumas hipóteses tais como a de que o erro apresenta uma distribuição normal; os modelos são perfeitos; os experimentos são independentes e foram bem feitos. Isto posto, a função de verossimilhança pode ser escrita como:

$$\boldsymbol{\ell}(\sigma_u|\varepsilon_u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_u}\exp\left[-\frac{{\varepsilon_u}^2}{2{\sigma_u}^2}\right] \qquad u = 1 \dots n \qquad \text{(III.62)}$$

Rearranjando a Equação III.61 e substituindo na Equação III.62 obtêm-se:

$$\boldsymbol{\ell}(\sigma_u, y_u|\boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_u}\exp\left[-\frac{(y_u - f_u(\boldsymbol{\xi_u},\boldsymbol{\theta}))^2}{2{\sigma_u}^2}\right] \qquad u = 1 \dots n \qquad \text{(III.63)}$$

A Eq. III.63 representa a verossimilhança para uma observação da resposta, para considerar todo o conjunto de dados a função se torna:

$$\boldsymbol{\ell}(\sigma_1, \dots, \sigma_n, \boldsymbol{y}|\boldsymbol{\theta}) = \left[\prod_{u=1}^{n}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_u}\right]\exp\left[-\sum_{u=1}^{n}\frac{(y_u - f_u(\boldsymbol{\xi_u},\boldsymbol{\theta}))^2}{2{\sigma_u}^2}\right] \qquad u = 1 \dots n \qquad \text{(III.64)}$$

Dependendo do conjunto de dados obtidos, pode-se calcular a variância da variável medida (${\sigma_u}^2$). Neste caso, para se garantir que cada ponto tenha um adequado nível de influência na equação, pode-se definir pesos (w_u) da seguinte maneira:

$$w_u = \frac{\sigma^2}{{\sigma_u}^2} \qquad \text{(III.65)}$$

tal que:

σ^2 = Variância de referência

${\sigma_u}^2$ = Variância da resposta na condição experimental “u”

Uma das maneiras possíveis de se definir a variância de referência é como sendo a média das variâncias de todos os pontos. Portanto, a Equação III.64 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\boldsymbol{\ell}(\sigma_1, \dots, \sigma_n, \boldsymbol{y}|\boldsymbol{\theta}) = \left[\prod_{u=1}^{n}\frac{\sqrt{w_u}}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right]\exp\left[-\frac{\sum_{u=1}^{n}\left\{\sqrt{w_u}(y_u - f_u(\boldsymbol{\xi_u},\boldsymbol{\theta}))\right\}^2}{2\sigma^2}\right] \qquad u = 1 \dots n \qquad \text{(III.66)}$$

O somatório então torna-se uma soma de mínimos quadrados ponderada, denotada por S($\boldsymbol{\theta}$), tal que a verossimilhança é:

$$\boldsymbol{\ell}(\sigma_1, \dots, \sigma_n, \boldsymbol{y}|\boldsymbol{\theta}) = \left[\prod_{u=1}^{n}\frac{\sqrt{w_u}}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right]\exp\left[-\frac{S(\boldsymbol{\theta})}{2\sigma^2}\right] \qquad u = 1 \dots n \qquad \text{(III.67)}$$

Em relação à probabilidade anterior ($p(\boldsymbol{\theta})$), esta pode ser determinada a partir de algum conhecimento prévio, sendo assim denominada de informativa. Outra

possibilidade é quando não se possui informações prévias sobre os parâmetros, neste caso, $p(\boldsymbol{\theta})$ recebe a nomenclatura de não-informativa.

Jeffreys (1961) desenvolveu um método para ser aplicado para a obtenção das funções $p(\boldsymbol{\theta})$ baseada na esperança da função log-verossimilhança ($\mathcal{L}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})$), definida por:

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) \equiv \ln \ell(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) \tag{III.68}$$

Assumindo-se que o vetor de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ possua um valor $\boldsymbol{\theta_M}$ em que se obtém o máximo da função log-verossimilhança, então pode-se aplicar uma expansão de Taylor de segunda ordem em torno do ponto $\boldsymbol{\theta_M}$, resultando na seguinte equação:

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) \approx \ln \ell(\boldsymbol{\theta_M}|\boldsymbol{y}) + \left\{ \left[\frac{\partial^2 \ln(\ell(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}))}{\partial \theta^2} \right]_{\boldsymbol{\theta_M}} \right\} \frac{(\boldsymbol{\theta}-\boldsymbol{\theta_M})^2}{2!} \tag{III.69}$$

O termo $\left. \frac{\partial \mathcal{L}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right]_{\boldsymbol{\theta_M}}$ é igual a zero, e, portanto, foi omitido da Eq. III.69. Logo, a esperança de $\mathcal{L}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})$ é dada por:

$$\mathrm{E}[\mathcal{L}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})] \approx \mathrm{E}[\ln \ell(\boldsymbol{\theta_M}|\boldsymbol{y})] + \left\{ \mathrm{E}\left[\left[\frac{\partial^2 \ln(\ell(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}))}{\partial \theta^2} \right]_{\boldsymbol{\theta_M}} \right] \right\} \frac{(\boldsymbol{\theta}-\boldsymbol{\theta_M})^2}{2!} \tag{III.70}$$

$$\mathrm{E}[\mathcal{L}(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})] \approx \mathrm{K} - \mathcal{I}_n(\boldsymbol{\theta_M}) \frac{(\boldsymbol{\theta}-\boldsymbol{\theta_M})^2}{2!} \tag{III.71}$$

Para um determinado conjunto de experimentos e um dado modelo, o K é constante e $\mathcal{I}_n(\boldsymbol{\theta_M})$ é a matriz de informação de Fisher e é expressa por:

$$\mathcal{I}_n(\boldsymbol{\theta_M}) \equiv \mathrm{E}\left\{ -\frac{\partial^2 \ell(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})}{\partial \theta^2} \right\} \tag{III.72}$$

Jeffreys (1961) utilizou uma mudança de variáveis de tal maneira que $\phi(\theta)$ é uma função cuja densidade anterior (p(θ)) é uma constante. Para tal, utilizou-se as seguintes relações:

$$\mathcal{I}_n(\phi) = \left[\frac{\partial \boldsymbol{\theta}}{\partial \phi} \right] \mathcal{I}_n(\boldsymbol{\theta}) \left[\frac{\partial \boldsymbol{\theta}}{\partial \phi} \right]^T \tag{III.73}$$

$$p(\phi) = \left| \frac{\partial \boldsymbol{\theta}}{\partial \phi} \right| p(\boldsymbol{\theta}) \tag{III.74}$$

A partir destas relações, Jeffreys (1961) chegou à seguinte relação para $p(\boldsymbol{\theta})$ para valores permitidos de $\boldsymbol{\theta}$.

$$p(\boldsymbol{\theta}) \propto \sigma^{-1} \tag{III.75}$$

Finalmente, pode-se obter a equação a probabilidade posterior $p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y})$:

$$p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) \propto \left[\prod_{u=1}^{n} \frac{\sqrt{w_u}}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right] \exp\left[-\frac{S(\boldsymbol{\theta})}{2\sigma^2}\right] \ \sigma^{-1} \tag{III.76}$$

$$p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{y}) \propto \sigma^{-(n+1)} \exp\left[-\frac{S(\boldsymbol{\theta})}{2\sigma^2}\right] \tag{III.77}$$

Portanto, para que se obtenha uma maior probabilidade de os parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ descrevam o conjunto de dados, é necessário que se minimize a função $S(\boldsymbol{\theta})$, que será a função objetivo, dada pela seguinte equação:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{u=1}^{n} \left\{\sqrt{w_u}(y_u - f_u(\boldsymbol{\xi_u}, \boldsymbol{\theta}))\right\}^2 \tag{III.78}$$

Após a estimação dos parâmetros, determina-se o intervalo de credibilidade de 95% (α = 0,05). Isto significa que o parâmetro estimado tem 95% de chance de estar dentro deste intervalo. Essa região é denominada de intervalo de mais alta densidade posterior (em inglês, *highest-posterior-density – HPD*) e definida por:

$$-t(\frac{\alpha}{2}, \upsilon) \leq \frac{(\theta_i - \widehat{\theta_i})}{\sigma_{\boldsymbol{\theta_i}}} \leq t(\frac{\alpha}{2}, \upsilon) \tag{III.79}$$

sendo:

α= Nível de significância

υ = Grau de liberdade

$\widehat{\theta_i}$ = Valor do parâmetro com maior probabilidade

θ_i = Valor do parâmetro medido

$\sigma_{\boldsymbol{\theta_i}}$= Erro padrão do parâmetro θ_i

Quando o problema apresenta múltiplas respostas pode ser utilizada uma abordagem diferente. Para que o método apresentado anteriormente seja aplicável para múltiplas respostas seria necessário conhecer a matriz de covariância dos erros experimentais ($\boldsymbol{\Omega}$). Utilizando o teorema de Bayes pode-se realizar a estimação conjunta do vetor de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ e da matriz $\boldsymbol{\Omega}$.

Similarmente, cada resposta do modelo (ou variável medida) pode ser expressa por uma equação geral. Dessa vez, já será aplicado o conceito de ponderação com as variâncias desde o princípio como apresentado a seguir:

$$Y_{iu} = F_i(\boldsymbol{x_u}, \boldsymbol{\theta}) + \varepsilon'_{iu} \qquad u = 1 \dots n \quad i = 1 \dots m \tag{III.80}$$

em que:

$m =$ Número de respostas (variáveis medidas) em cada condição "u"

$n =$ Número de eventos, ou condições experimentais avaliadas

Y_{iu}= Resposta ponderada, ($Y_{iu} = y_{iu}\sqrt{w_u}$)

$F_i(\boldsymbol{x_u}, \boldsymbol{\theta})$= Função ponderada ($F_i(\boldsymbol{x_u}, \boldsymbol{\theta}) = f_u(\boldsymbol{x_u}, \boldsymbol{\theta})\sqrt{w_u}$)

ε'_{iu}= Erro ponderado ($\varepsilon'_{iu} = \varepsilon_{iu}\sqrt{w_u}$)

A função de verossimilhança depende do tipo de dado que se obtêm. Por exemplo, os dados podem ter sido obtidos para todas as condições experimentais, ou ainda, divididos em blocos, ou terem sido obtidos em condições aleatórias, essas duas últimas visam reduzir o número total de experimentos a ser realizado.

Em casos onde a matriz de dados **Y** foi completamente preenchida e a matriz de covariância $\boldsymbol{\Omega}$ é desconhecida, Box e Draper (1965) obtiveram a seguinte função de verossimilhança:

$$\boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}|\boldsymbol{Y}) = |2\pi\boldsymbol{\Omega}|^{-\frac{\boldsymbol{n}}{2}} \exp\left\{\frac{-1}{2}\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m}\sigma_{\boldsymbol{ij}}\sum_{u=1}^{n}[Y_{iu} - F_i(\boldsymbol{x_u}, \boldsymbol{\theta})]\left[Y_{ju} - F_j(\boldsymbol{x_u}, \boldsymbol{\theta})\right]\right\} \tag{III.81}$$

O somatório em relação à "u" pode ser denominado de $\upsilon_{ji}(\boldsymbol{\theta})$ para simplificar a equação:

$$\boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}|\boldsymbol{Y}) = |2\pi\boldsymbol{\Omega}|^{-\frac{\boldsymbol{n}}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m}\sigma_{\boldsymbol{ij}}\,\upsilon_{ji}(\boldsymbol{\theta})\right\} \tag{III.82}$$

$$\boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}|\boldsymbol{Y}) = |2\pi\boldsymbol{\Omega}|^{-\frac{\boldsymbol{n}}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}[\boldsymbol{\Omega^{-1}}\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{\theta})]_{\boldsymbol{ii}}\right\} \tag{III.83}$$

$$\boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}|\boldsymbol{Y}) = |2\pi\boldsymbol{\Omega}|^{-\frac{\boldsymbol{n}}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\mathrm{tr}[\boldsymbol{\Omega^{-1}}\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{\theta})]\right\} \tag{III.84}$$

tal que:

$\mathrm{tr}[\boldsymbol{\Omega^{-1}}\boldsymbol{\upsilon}(\boldsymbol{\theta})] =$ Traço da matriz

Box e Draper (1965) utilizaram o método de Jeffreys e chegaram à seguinte probabilidade anterior ($p(\boldsymbol{\Omega})$):

$$p(\boldsymbol{\Omega}) \propto |\boldsymbol{\Omega}|^{\frac{-(\boldsymbol{m}+\mathbf{1})}{\mathbf{2}}} \tag{III.85}$$

Estes pesquisadores ainda relataram que a probabilidade anterior de $\boldsymbol{\theta}$ ($p(\boldsymbol{\theta})$) não sofre grandes variações na região de validade da função de verossimilhança e, portanto, a probabilidade anterior agrupada para $\boldsymbol{\theta}$ e $\boldsymbol{\Omega}$ ($p(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega})$) apresenta a mesma relação de proporcionalidade que $p(\boldsymbol{\Omega})$. Logo, aplicando o teorema de Bayes obtêm-se que probabilidade posterior é dada pela seguinte relação:

$$p(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}|\boldsymbol{Y}) \propto \boldsymbol{\ell}(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}|\boldsymbol{Y}) p(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}) \tag{III.86}$$

$$p(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}|\boldsymbol{Y}) \propto |2\pi\boldsymbol{\Omega}|^{-\frac{\boldsymbol{n}}{\mathbf{2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\mathrm{tr}[\boldsymbol{\Omega}^{-\mathbf{1}}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{\theta})]\right\} |\boldsymbol{\Omega}|^{\frac{-(\boldsymbol{m}+\mathbf{1})}{\mathbf{2}}} \tag{III.87}$$

$$p(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\Omega}|\boldsymbol{Y}) \propto |2\pi|^{-\frac{\boldsymbol{n}}{\mathbf{2}}} |\boldsymbol{\Omega}|^{\frac{-(\boldsymbol{n}+\boldsymbol{m}+\mathbf{1})}{\mathbf{2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\mathrm{tr}[\boldsymbol{\Omega}^{-\mathbf{1}}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{\theta})]\right\} \tag{III.88}$$

A Eq. III.92 apresenta toda a informação acerca de $\boldsymbol{\theta}$ e $\boldsymbol{\Omega}$ e a estimação destes parâmetros poderia ser realizada a partir dela, porém, tal procedimento exigiria um grande esforço computacional. Visando facilitar a solução do problema, Box e Draper (1965) simplificaram e integraram a Eq. III.92 em função de $\boldsymbol{\Omega}$ em uma determinada faixa. Fazendo isso, obtém-se a seguinte relação de proporcionalidade:

$$p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{Y}) \propto |\boldsymbol{v}(\boldsymbol{\theta})|^{-\frac{\boldsymbol{n}}{\mathbf{2}}} \tag{III.89}$$

Tal função pode ser linearizada utilizando a função logarítmica, resultando na seguinte equação:

$$\ln(p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{Y})) = -\frac{\boldsymbol{n}}{\mathbf{2}} \ln(|\boldsymbol{v}(\boldsymbol{\theta})|) \tag{III.90}$$

Portanto, para que se maximize a probabilidade de que o vetor de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ descreva bem a matriz de dados $\mathbf{Y}$ é necessário que se minimize a função $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{\theta})$. Como a função logarítmica é contínua e crescente, o valor $p(\boldsymbol{\theta}|\boldsymbol{Y})$ é diretamente proporcional ao seu logaritmo. Logo, a função objetivo a ser minimizada $S(\boldsymbol{\theta})$ pode ser expressa por:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = -\frac{\boldsymbol{n}}{\mathbf{2}} \ln(|\boldsymbol{v}(\boldsymbol{\theta})|) \tag{III.91}$$

Após a otimização dos parâmetros a matriz de covariância de erros (**$\boldsymbol{\Omega}$**) pode ser obtida posteriormente através da seguinte relação:

$$\widehat{\boldsymbol{\Omega}} = \frac{\boldsymbol{v}(\widehat{\boldsymbol{\theta}})}{(n+m+1)} \qquad \text{(III.92)}$$

Assim como no caso anterior, determina-se o intervalo *HPD* com 95% (α = 0,05) pela seguinte relação:

$$-U(\tfrac{\alpha}{2}) \leq \frac{(\theta_i - \widehat{\theta}_i)}{\sigma_{\boldsymbol{\theta_i}}} \leq U(\tfrac{\alpha}{2}) \qquad \text{(III.93)}$$

Tal que U é a distribuição normal e, portanto, $U\left(\frac{\alpha}{2}\right)$=1,96.

III.6. Reações de hidrodesnitrogenação

Assim como para o enxofre, a remoção de compostos nitrogenados visa a redução da produção e liberação de gases tóxicos para atmosfera (NOx). Além disso, compostos nitrogenados podem atuar como inibidores do processo de HDS. Portanto, o estudo deste tipo de reação é importante para que se compreenda os fenômenos que podem influenciar na HDS.

Na Figura III.10**Erro! Fonte de referência não encontrada.** está representado um esquema reacional para a HDN da quinolina proposto por Jian e Prins (1998). A quinolina é frequentemente escolhida para o estudo das reações de HDN pois apresenta em seu esquema reacional todas etapas elementares do processo de hidrodesnitrogenação, tais como quebra da ligação C-N, hidrogenação de heterociclo aromático e hidrogenação dos anéis benzênicos (Perot, 1991).

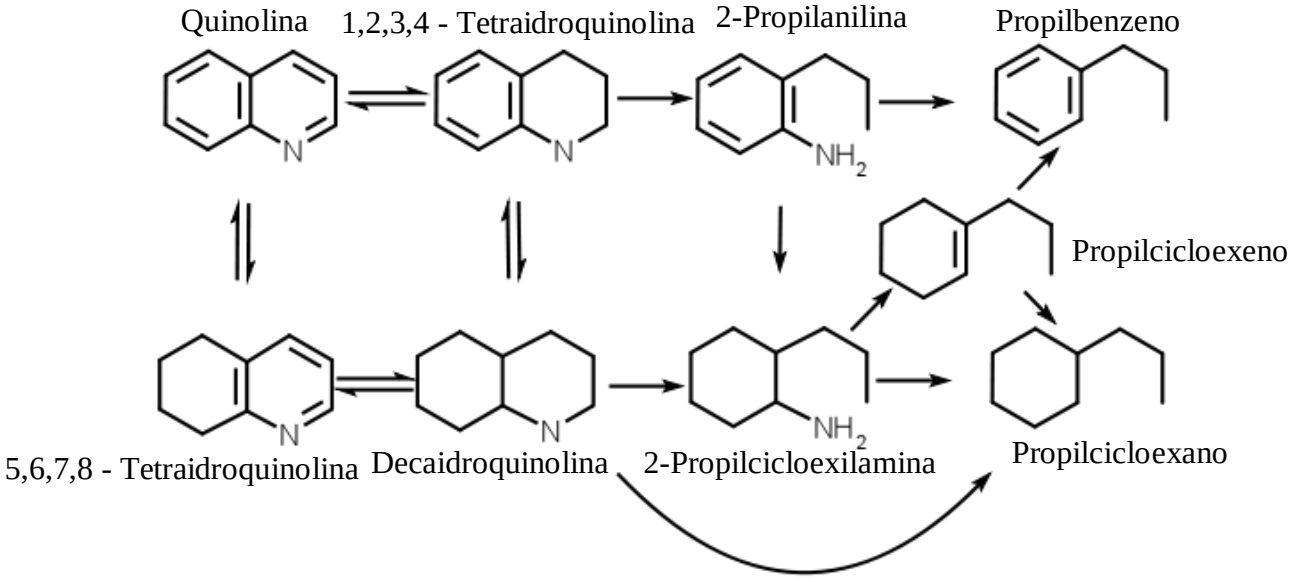


Figura III.10 - Esquema reacional para a HDN da quinolina. Adaptado de Jian e Prins (1998)

García-Martínez *et al*. (2012) observaram que a conversão de quinolina em seus subprodutos ocorre facilmente, atingindo elevadas conversões nos estágios iniciais da reação empregando reator semibatelada. Os autores relataram que os principais produtos obtidos foram a 1,2,3,4-tetraidroquinolina (1THQ), decaidroquinolina (DHQ) e propilcicloexano (PCH).

De acordo com Jian e Prins (1998), as etapas limitantes deste processo são a reação da DHQ em 2-propilcicloexilamina (PCHA) e a conversão de 1THQ em 2-propilanilina (OPA). Além disso, os autores relataram que a conversão de OPA é fortemente inibida pela presença de quinolina e seus intermediários hidrogenados (1THQ e DHQ), como consequência, a remoção de nitrogênio ocorre preferencialmente via intermediários saturados.

Em relação à distribuição de produtos, Satterfield e Yang (1984) relataram que o composto majoritário obtido foi o propilcicloexano (PCH), seguido por propilbenzeno (PB) e propilcicloexeno (PCHE).

Nguyen *et al*. (2015) avaliaram a influência da concentração inicial da quinolina nas reações de HDN e observaram que para concentrações iniciais mais elevadas ocorre uma redução no rendimento de produtos de HDN (propilcicloexano, propilcicloexeno propilbenzeno), bem como a redução da taxa de consumo dos produtos intermediários hidrogenados (tetraidroquinolina, decaidroquinolina, 2-propilanilina e 2-propilci-cloexilamina).

Tal comportamento foi associado ao efeito de competição da adsorção entre a quinolina, intermediários e produtos. Portanto, a quinolina além de inibir as reações de HDS, também é capaz de inibir as reações de HDN. Assim como Satterfield e Yang (1984), Nguyen *et al*. (2015) também obtiveram como produto majoritário o PCH.

III.7. Efeito de inibição por compostos nitrogenados

A presença de compostos nitrogenados afeta as reações de HDS, exigindo condições reacionais mais severas. As espécies nitrogenadas mais comuns no petróleo são as constituídas por um ou mais anéis que possuem 5 ou 6 átomos em cada anel, como por exemplo quinolina, piridina, anilina e carbazol (Furimsky e Massoth, 1999).

De acordo com os autores, a principal causa de envenenamento do catalisador é a elevada constante de equilíbrio de adsorção dos compostos nitrogenados nos sítios ativos. Com isso, estas espécies competem com as moléculas sulfuradas pelos sítios do catalisador, o que reduz a sua disponibilidade para a reação de HDS. Além disso, devido às características básicas destas moléculas, elas interagem preferencialmente com sítios ácidos.

O envenenamento por compostos nitrogenados pode ser de mais fácil ou mais difícil reversão. Em relação à inibição mais facilmente reversível, Turaga *et al.* (2003) observaram que a mesma ocorre devido à forte interação entre a molécula nitrogenada e o sítio catalítico. Este tipo de fenômeno seria mais severo para compostos com características básicas (como a quinolina). Nagai e Kabe (1983) observaram que a adsorção dos compostos nitrogenados ocorre preferencialmente nos sítios responsáveis pela rota de hidrogenação (HID), sendo, portanto, a mais afetada.

Já para compostos nitrogenados não básicos (como o carbazol) Turaga *et al.* (2003) verificaram que a principal razão para o envenenamento do catalisador seria a formação de compostos intermediários (como a amônia), que apresentam um forte efeito de inibição. A reversibilidade do envenenamento se daria pela possibilidade da dessorção destes compostos sem danos definitivos para o catalisador.

Em relação à contaminação de reversão mais difícil, na literatura é observado que a mesma está associada à formação de moléculas de elevada massa molecular contendo N em sua composição, que se depositam na superfície do catalisador (Satterfield e Yang, 1984; Dong *et al.*, 1997; Laredo *et al.*, 2013). Furimsky (1978) verificou que compostos com heteroátomos (como o N) atuam como precursores para a formação de coque, favorecendo a desativação de difícil reversão.

A avaliação sobre os efeitos de competição no processo de hidrodessulfurização profunda é importante, pois os efeitos negativos da presença destes compostos se tornam ainda mais significativos quando se deseja obter baixíssimos teores de enxofre.

Para avaliar o efeito de inibição da quinolina na HDS do DBT Vrinat (1983) propôs o seguinte modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{HDS} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{(1+K_{DBT}C_{DBT}+K_N C_N)}\frac{K_{H2}C_{H2}}{(1+K_{H2}C_{H2})} \qquad \text{(III.94)}$$

em que:

k = Velocidade específica da reação (mol/L h)

K_i = Constante de equilíbrio de adsorção do composto i (L/mol)

C_i = Concentração do composto i (mol/L)

Com o objetivo de simplificar a equação, foram adotadas as seguintes hipóteses:

i. A adsorção dos compostos orgânicos e do hidrogênio ocorre em diferentes tipos de sítios (Ho e Sobel, 1991);
ii. A reação superficial é a etapa limitante;
iii. Compostos nitrogenados e sulfurados competem pela adsorção nos mesmos sítios;
iv. O hidrogênio está em grande excesso e sua concentração não varia ao longo da reação.

A partir da hipótese iv pode-se afirmar que, como a concentração de H_2 constante, o segundo termo da Equação III.94 também é constante e pode ser incorporado à constante k da reação para uma dada temperatura. Além disso, Laredo *et al.* (2004) observaram que o produto $K_{DBT}C_{DBT}$ <<1 e, portanto, este termo pode ser retirado do denominador da equação. Reescrevendo o produto kK_{DBT} como k_{HDS} a Equação III.94 torna-se:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}C_{DBT}}{(1+K_N C_N)} \quad \text{(III.95)}$$

Entretanto, conforme observado por Gutberlet e Bertolacini (1983), um melhor ajuste dos dados poderia ser obtido utilizando um expoente (δ) no termo referente à concentração e constante de adsorção do composto nitrogenado. Portanto, reescrevendo a Equação III.95 obtém-se:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}C_{DBT}}{(1+K_N{}^{\delta}C_N{}^{\delta})} \quad \text{(III.96)}$$

A velocidade específica para reação global de HDS na presença do composto nitrogenado (k'_{HDS}) foi definida pela seguinte equação:

$$k'_{HDS} = \frac{k_{HDS}}{(1+K_N{}^{\delta}C_N{}^{\delta})} \quad \text{(III.97)}$$

Para a avaliação do efeito de inibição por compostos nitrogenados, Laredo *et al.* (2001), utilizaram o conceito de fator de inibição (φ), definido pela equação a seguir:

$$\varphi = \frac{k_{HDS}-k'_{HDS}}{k_{HDS}} \quad \text{(III.98)}$$

em que:

k_{HDS} = Velocidade específica da reação global sem quinolina (h^{-1})

k'_{HDS} = Velocidade específica da reação global com quinolina (h^{-1})

Os autores observaram um forte efeito de inibição para concentrações iniciais de compostos nitrogenados, porém, para concentrações mais elevadas o efeito foi menos pronunciado.

IV. Materiais e métodos

IV.1. Preparo dos catalisadores

O catalisador foi preparado a partir de uma γ-alumina comercial (Pural SB) utilizando a técnica de impregnação ao ponto úmido. Antes de se iniciar o preparo, a massa de alumina a ser utilizada foi seca em estufa a 120 °C durante 1 hora. Para determinar o volume de solução a ser utilizado para o preparo da solução de impregnação, adicionou-se água deionizada lentamente até o ponto em que a água não era mais absorvida pela porção de alumina. Determinou-se que a amostra possuía volume de poros de 0,85 mL/g de suporte.

Os sais precursores a serem impregnados foram adicionados a uma solução de peróxido de hidrogênio em água, pois, conforme descrito por Tsigdinos *et al.* (1981), a utilização do peróxido de hidrogênio é capaz de aumentar significativamente a solubilidade do heptamolibdato de amônio. Estes autores relataram que com a solução de H_2O_2 foi possível atingir um teor mássico de 37% Mo, sem a adição do peróxido, o limite máximo alcançado foi de 21% (m/m) de Mo. Na síntese do catalisador utilizado neste trabalho preparou-se uma solução com 30% (v/v) de peróxido de hidrogênio (30% - VETEC).

Em seguida, adicionou-se aos poucos o heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ – 99% - VETEC) na solução de peróxido de hidrogênio sob agitação até sua completa solubilização. Posteriormente, adicionou-se o ácido fosfórico (H_3PO_4 - 85% - VETEC) e, novamente, a suspensão foi agitada até não ser observada a presença de sólidos.

O último precursor a ser adicionado foi o nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ – 97% - VETEC). Após sua adição, ajustou-se o pH para 3 utilizando NH_4OH e HNO_3. Em seguida, o volume foi completado para se atingir o volume de poros da amostra de suporte.

A solução foi adicionada lentamente à alumina, que se encontrava no formato de cilindros extrudados e era mantida em constante agitação em um aparato composto por um recipiente cilíndrico com uma cavidade e um motor. O recipiente possuía um eixo que, conectado ao motor, permitia a constante homogeneização do material em seu interior. Após o término da adição da solução, o material permaneceu em agitação no

aparato por 1 hora. Em seguida, com o auxílio de um soprador de ar, o material permaneceu em agitação por 45 minutos, para a remoção do excesso de água. Por fim, o material foi calcinado em estufa mantendo-se em 300 °C durante 1 hora e em 450 °C por mais 1 hora.

IV.2. Caracterização do catalisador

IV.2.1. Espectrometria de emissão ótica por plasma

A análise de espectrometria de emissão ótica por plasma foi realizada no catalisador calcinado e os resultados de composição química foram obtidos através de um equipamento ICPOES da Perkin Elmer. A amostra a ser analisada foi adicionada em uma mistura de 0,5 mL de água régia e 3 mL de ácido fluorídrico. A mistura foi submetida à aquecimento brando em placa de aquecimento. Após a eliminação do ácido fluorídrico o aquecimento foi interrompido. Com a amostra resfriada, adicionou-se solução de ácido clorídrico e aqueceu-se novamente. O aquecimento foi interrompido ao observar que a solução se tornou límpida. Em seguida, adicionou-se 5 mL de ácido bórico 4% m/m na solução já resfriada. A solução final foi transferida para balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água.

IV.2.2. Redução à temperatura programada

As análises de redução à temperatura programada foram efetuadas em um equipamento AutoChem 2920 da Micromeritics. As amostras foram pesadas e introduzidas em um reator de quartzo. Primeiramente, realizou-se um pré-tratamento das amostras, que consistiu na secagem *in situ* a 300 ºC a uma taxa de 10 ºC/min durante 1 h com 30 mL/min de ar sintético. Posteriormente, reduziu-se a temperatura para 35 ºC. Ao se atingir esta temperatura, interrompeu-se o fluxo de ar sintético e purgou-se o reator com argônio (50 mL/min) por 30 minutos, visando à completa eliminação de ar sintético do reator. Por fim, iniciou-se a passagem da mistura redutora pela amostra, permanecendo 15 min com 50 mL/min de 10 % H_2/Ar a fim de estabilizar a linha base. O conjunto foi aquecido até 800 ºC a uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min, permanecendo nessa temperatura por 1 h.

IV.2.3. Adsorção física de N_2

Os resultados de adsorção física de N_2 foram obtidos utilizando um equipamento Tristar 3000 da Micromeritics. Antes da análise, a amostra foi tratada sob vácuo a 300 ºC

por 18 h. Para a determinação da área específica empregou-se o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição do volume e diâmetro de poros pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) através da isoterma de dessorção.

IV.2.4. Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Rigaku Ultima IV utilizando radiação Kα do cobre, utilizou-se um monocromador como filtro (voltagem 40 kV e corrente 20 mA) com velocidade de 0,02 °/s e variando o ângulo 2θ de 2 até 70°.

IV.2.5. Análise termogravimétrica

A avaliação da perda de massa sob aquecimento foi realizada no catalisador antes e após calcinação utilizando um equipamento Thermogravimetric Analyzer modelo Pyris 1 TGA da Perkin Elmer. Para a análise utilizou-se 10 mg de amostra, que foram aquecidas até 550 °C a uma taxa de 20 °C/min, empregando vazão de N_2 de 30 mL/min.

IV.3. Testes catalíticos

IV.3.1. Unidade operacional

Para a realização dos testes catalíticos foi utilizada uma unidade fabricada pela PID Eng & Tech. Na Figura IV.1 está representado um diagrama da unidade.

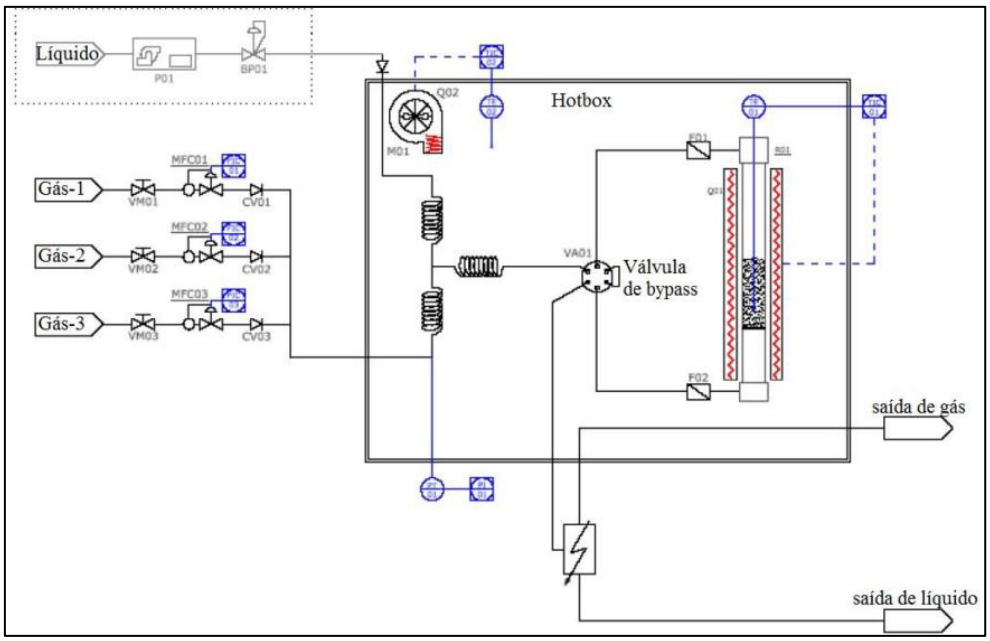


Figura IV.1 - Fluxograma da unidade da PID Eng&Tech. (Manual do usuário PID Eng&Tech)

Os testes catalíticos foram realizados empregando-se o escoamento *upflow*, ou seja, a carga reacional é alimentada pela parte de baixo do reator. As soluções empregadas

na etapa de sulfetação e nos testes catalíticos ficam armazenadas em tanques de aço inox que comportam até 700 mL. As soluções foram bombeadas utilizando uma bomba de deslocamento positivo alternativo HPLC, modelo 307 HPLC, da Gilson, Inc.

A temperatura do reator é monitorada por um termopar (tipo K) e controlada por um equipamento TTM-005 da TOHO. A vazão das correntes gasosas de entrada é medida e controlada por um equipamento Mass Flow Metter/Controler (MFMC), modelo EL-FLOW F-211C, da Bronkhorst High-Tech B.V.

Após sair do reator, a carga reacional passa por um separador gás-líquido acoplado a um controlador de nível. Este controlador é configurado de tal maneira que retenha 20% de líquido, o excedente então é coletado para ser analisado posteriormente por cromatografia a gás. Na Figura IV.2 estão representados a unidade, seus principais componentes e o cromatógrafo a gás.

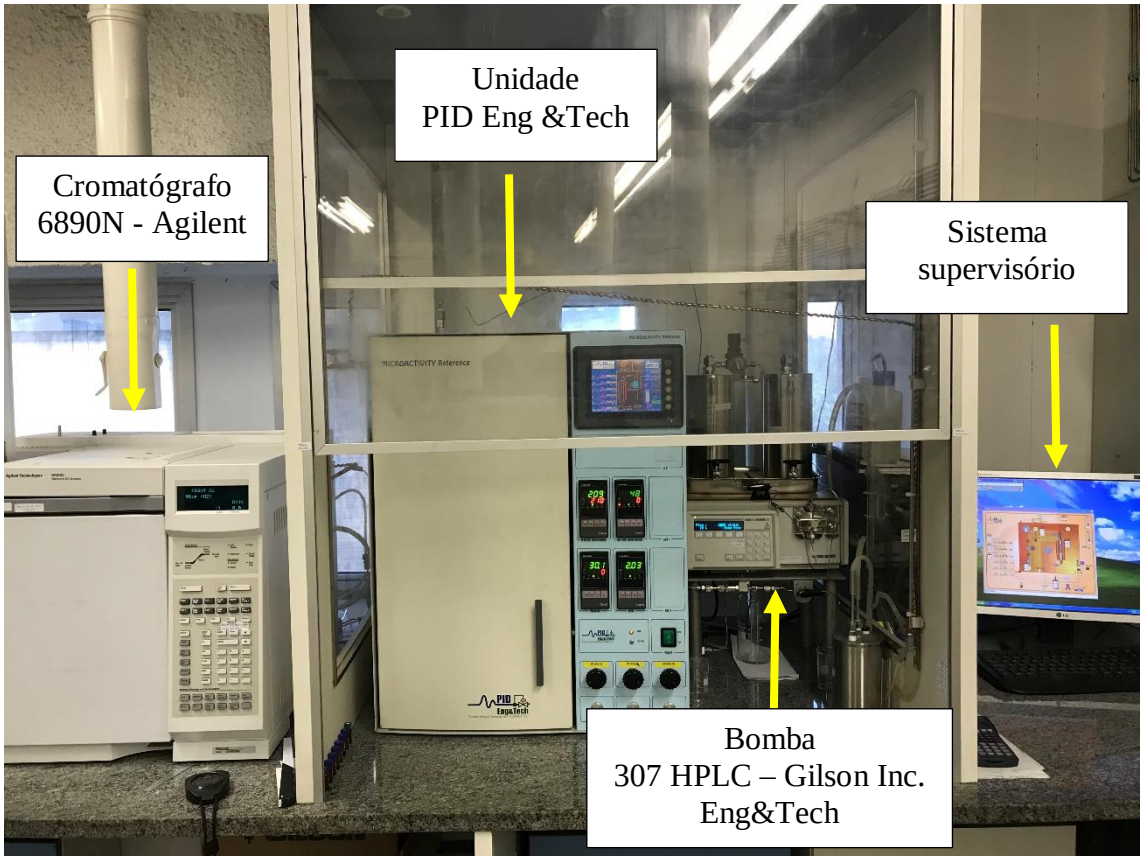


Figura IV.2 - Cromatógrafo, unidade, bomba e sistema supervisório

IV.3.2. Montagem do reator

Iniciou-se o preenchimento do reator adicionando-se uma camada de lã de quartzo até que se atingiu a altura de 0,5 cm no interior do reator. Esta camada de lã tem o objetivo de evitar que partículas sejam carregadas para as tubulações após o reator.

Em seguida, adicionou-se carbeto de silício (SiC), com a granulometria de -60+100 *mesh* Tyler, até completar a altura de 14 cm. Para separar a camada de SiC do leito catalítico, adicionou-se uma camada de lã de quartzo com altura de 0,5 cm. O leito catalítico foi composto pela mistura de 1,14 g de catalisador de um catalisador (previamente seco em estufa a 300 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min) com 1,5 g de SiC, ambos com a granulometria -60+100 *mesh* Tyler. Após o leito catalítico, adicionou-se novamente uma camada de lã com 0,5 cm de altura, seguida de uma nova camada de SiC, também com granulometria -60+100 *mesh* Tyler, completando a altura de aproximadamente 14 cm. Por fim, adicionou-se outra camada de lã de quartzo com 0,5 cm.

Na Figura IV.3 está representado um modelo do reator montado.

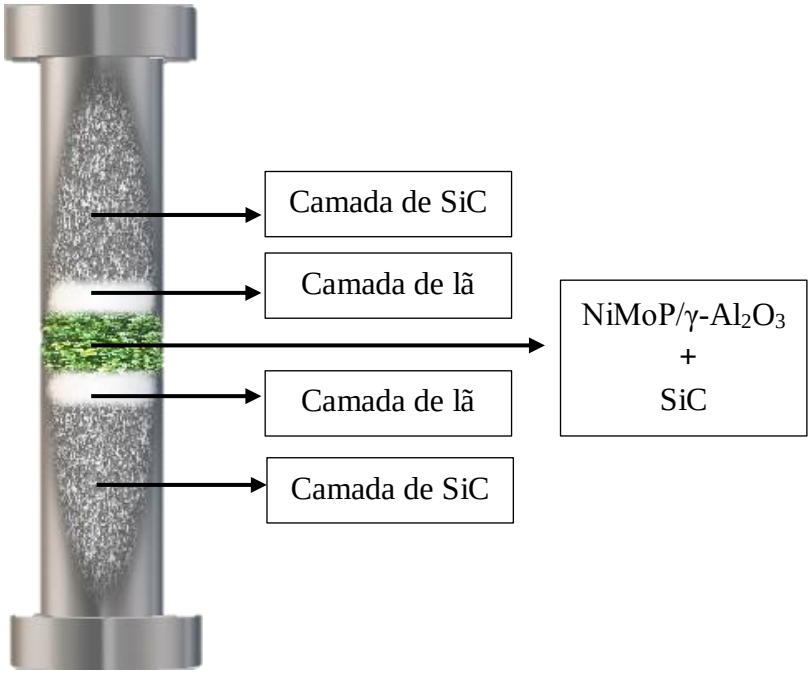


Figura IV.3 - Preenchimento do reator

IV.3.3. Teste de pressão

Para se certificar que não havia vazamentos nas conexões, realizou-se o teste de pressão mantendo-se a unidade pressurizada com 70 bar de hidrogênio. Para que fosse aprovada, a pressão não poderia reduzir mais do que 0,3 bar em 1 h.

IV.3.4. Secagem

O processo de secagem foi realizado *in situ* passando-se uma vazão de nitrogênio de 30 mL/min e mantendo-se o sistema a uma temperatura de 120 °C (taxa de aquecimento 5 °C/min) e pressão 6 bar durante 30 min.

IV.3.5. Sulfetação

A etapa de sulfetação é importante, pois é nela que são formados os sítios ativos do catalisador. Esta etapa foi realizada logo após a secagem. Para a reação de sulfetação utilizou-se uma solução contendo 4 % m/m de dissulfeto de carbono (CS_2) em n-hexano. O processo foi realizado mantendo-se durante 2 h a pressão de 30 bar de H_2, com vazão de hidrogênio de 40 mL/min e a temperatura de 350 °C (taxa de aquecimento 2 °C/min). A vazão da alimentação utilizada foi de 0,1 mL/min.

Foram utilizados dois patamares de temperatura com taxa de aquecimento de 2 °C/min. No primeiro manteve-se a 250°C por duas horas e em seguida, a temperatura foi mantida em 350 °C durante três horas. Na Figura IV.4 está ilustrado um resumo das condições operacionais durante a etapa de sulfetação.

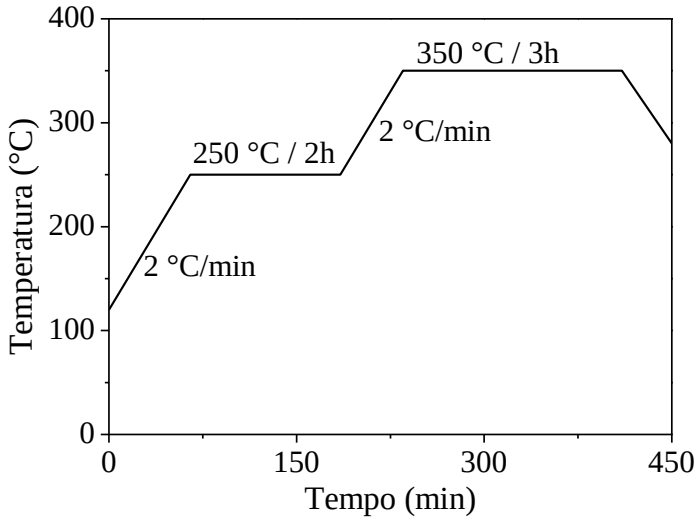


Figura IV.4 - Rampa de temperatura para sulfetação

IV.3.6. Avaliação catalítica

Para a avaliação catalítica preparou-se uma carga líquida contendo 3500 mg S/kg de solução com enxofre proveniente do dibenzotiofeno (DBT – 98% Sigma-Aldrich) solubilizado em uma mistura de parafinas de C14 a C16, representativa do diesel. A reação foi conduzida em um reator de leito fixo, e amostras da fase líquida foram coletadas e analisadas em intervalos de 30 minutos. O monitoramento do progresso da reação foi realizado via cromatografia a gás utilizando um equipamento modelo 6890N da Agilent, empregando um detector de ionização de chama e coluna capilar DB-1 (60 m x 320 µm x 0,5 µm). Em geral, o estado estacionário para uma determinada condição era obtido após 6 horas de reação, no qual não são mais percebidas variações na conversão do reagente (inferiores a 0,2 %) e na distribuição de produtos.

Para se confirmar que os dados não foram obtidos em condições de limitação difusional foram aplicados dois critérios, o de Mears (C_M) para avaliar a limitação da difusão externa e o critério de Weisz-Prater (C_{WP}) para avaliar a difusão interna (Fogler, 2004). As equações referentes a esses critérios estão apresentadas a seguir:

$$C_M = \frac{(-r_A)' \rho_{leito} d_p n}{2 C_A k_c} < 0{,}15 \qquad \text{(IV.1)}$$

em que:

$(-r_A)'$ = Taxa de reação observada (kmol/kgcat s)

ρ_{leito} = Densidade do leito catalítico (kg/m³)

d_p = Diâmetro de partícula do catalisador (m)

n = Ordem da reação

C_A = Concentração do componente A que se difunde (kmol/m³)

k_c = Coeficiente de transferência de massa (m/s)

$$C_{WP} = \frac{(-r_A)' \rho_{cat} {d_p}^2}{4 C_A D_{AB_{ef}}} < 1 \qquad \text{(IV.2)}$$

em que:

ρ_{cat} = Densidade do catalisador (kg/m³)

$D_{AB_{ef}}$ = Coeficiente de difusividade efetivo (m²/s)

No Apêndice A é apresentado detalhadamente como se obteve cada parâmetro utilizado para se avaliar as limitações difusionais segundo os critérios mencionados.

Os efeitos da temperatura (210 – 270 °C), pressão de H_2 (30 – 60 bar) e velocidade espacial (WHSV 4 – 12 h^{-1}) foram avaliados na conversão de reagente e na distribuição de produtos. A conversão de DBT (X_{DBT}), o rendimento (R_i) e a seletividade (S_i) foram calculados a partir das seguintes equações:

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

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{DBT,0}}\right) \times 100 \quad \text{(IV.4)}$$

$$S_i(\%) = \left(\frac{C_i}{\sum C_i}\right) \times 100 \quad \text{(IV.5)}$$

em que:

$C_{DBT,0}$ = Concentração inicial de DBT (mol/L)

C_{DBT} = Concentração final de DBT (mol/L)

C_i = Concentração do produto i (mol/L)

Os erros absolutos apresentados no capítulo de resultados e discussão foram calculados a partir de um conjunto de dados de réplica da reação para uma determinada condição operacional. A partir das réplicas, calculou-se a variância do conjunto (VAR) e o erro foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Erro} = 2 \times \text{VAR}^{0,5} \quad \text{(IV.6)}$$

Para as condições em que não foram feitas as réplicas, o erro foi estimado empregando-se o conceito de variância relativa (Souza *et al.*, 2015). A variância relativa (VAR_{rel}) é obtida dividindo-se a variância da condição onde foi realizada a réplica pela média aritmética (μ) dos pontos que formavam o conjunto, conforme a equação a seguir:

$$\text{VAR}_{rel} = \frac{\text{VAR}}{\mu} \quad \text{(IV.7)}$$

A variância da condição sem réplicas foi obtida multiplicando-se a variância relativa pelo valor do parâmetro na referida condição (y). O cálculo do erro então pode ser representado pela seguinte equação:

$$\text{Erro} = 2 \times (\text{VAR}_{rel} \times y)^{0,5} \quad \text{(IV.8)}$$

No Apêndice B está descrita de forma detalhada a obtenção do erro para todas as condições.

A identificação da ordem de reação em relação ao componente sulfurado foi feita de forma simplificada com um modelo de lei de potências, supondo ordem 1 e 2 para o composto sulfurado para uma concentração de H_2 constante. Então avaliou-se o modelo que melhor ajustava ao conjunto de dados. Para ordem igual a 1 o modelo adotado é dado por:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_{DBT}}\right) = \frac{1}{WHSV}k \qquad \text{(IV.9)}$$

Já para ordem 2, o modelo ajustado é representado pela seguinte equação:

$$\frac{X_{DBT}}{1-X_{DBT}} = \frac{C_{DBT0}}{WHSV}k \qquad \text{(IV.10)}$$

Para investigar os efeitos de competição entre compostos sulfurados e nitrogenados foram utilizadas diferentes concentrações de quinolina, de modo que as concentrações de N obtidas foram 50, 100, 200 e 300 mg de N/kg. O rendimento dos produtos de HDN foi calculado de maneira semelhante a Equação IV.4, porém utilizando a concentração de quinolina inicial como referência.

Visando facilitar a discussão dos resultados, os componentes envolvidos na reação de HDN foram agrupados em dois conjuntos, de acordo com suas características. O primeiro deles (HID) contém as espécies que são intermediárias, ou seja, sofreram a hidrogenação, porém ainda possuem o N em sua estrutura. Já no segundo grupo (HDN) estariam presentes os produtos da HDN, ou seja, sem a presença do nitrogênio. Para o cálculo do rendimento destes grupos utilizou-se as seguintes equações:

$$\mathrm{R_{HID}} = \frac{\mathrm{C_{1THQ}+C_{DHQ}+C_{OPA}+C_{PCHA}}}{\mathrm{C_{Qo}}} \times 100 \qquad \text{(IV.11)}$$

$$\mathrm{R_{HDN}} = \frac{\mathrm{C_{PCH}+C_{PB}+C_{PCHE}}}{\mathrm{C_{Qo}}} \times 100 \qquad \text{(IV.12)}$$

em que:

$\mathrm{R_{HID}}$ = Rendimento dos produtos hidrogenados (%)

$\mathrm{R_{HDN}}$ = Rendimento dos produtos da HDN (%)

$\mathrm{C_{1-THQ}}$ = Concentração de 1,2,3,4-tetraidroquinolina (mol/L)

C_{DHQ} = Concentração de decaidroquinolina (mol/L)

C_{OPA} = Concentração de 2-propilanilina (mol/L)

C_{PCHA} = Concentração de 2-propilcicloexilamina (mol/L)

C_{PCH} = Concentração de propilcicloexano (mol/L)

C_{PB} = Concentração de propilbenzeno (mol/L)

C_{PCHE} = Concentração de propilcicloexeno (mol/L)

C_{Qo} = Concentração inicial de quinolina (mol/L)

Para avaliar os efeitos da quinolina na HDS de DBT pode-se rearranjar a Equação III.97 e obtém-se:

$$\frac{k_{HDS}}{k'_{HDS}} = 1 + K_N{}^{\delta} C_N{}^{\delta} \qquad \text{(IV.13)}$$

sendo:

k_{HDS} = Velocidade específica da reação global sem quinolina (h^{-1})

k'_{HDS} = Velocidade específica da reação global com quinolina (h^{-1})

K_N = Constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado (L/mol)

C_N = Concentração do composto nitrogenado (mol/L)

δ = Fator exponencial para ajuste dos dados

Para a determinação do fator exponencial (δ) avaliaram-se diferentes valores para o parâmetro e adotou-se o que resultava em um melhor ajuste (utilizando como parâmetro de comparação o R^2) aos pontos do gráfico gerado pela Equação IV.13.

Após a determinação do valor de δ, estimou-se a constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado (K_N) pelo coeficiente angular da reta descrita pela Equação IV.13.

Em seguida, avaliou-se o comportamento do fator de inibição (φ) (conforme apresentado na Equação III.98), da conversão e do rendimento de produtos para as várias concentrações de quinolina empregadas.

IV.4. Cinética de hidrodessulfurização

O cálculo da concentração de hidrogênio dissolvido na fase líquida foi realizado pelo programa HYSYS, com versão desenvolvida pela empresa Hyprotec, utilizando a equação cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) como a equação de estado. A composição da carga foi estimada a partir de análise de cromatografia gasosa (GC). Os valores médios de cada componente estão apresentados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Composição da carga

Componente	**Composição (% m/m)**
C14	80,86
C15	16,89
C16	2,25

Os coeficientes binários de interação do hidrocarboneto e o H_2 foram obtidos a partir das equações a seguir, conforme proposto por Zhou *et al.* (2006):

$$k_{12} = 0{,}0067 + \frac{0{,}63375S^3}{1+S^3} \quad \text{(IV.14)}$$

tal que:

$$S = \frac{(T_{c,2}-50)}{(1000-T_{c,2})} \quad \text{(IV.15)}$$

sendo:

$T_{c,2}$=Temperatura crítica do hidrocarboneto (K)

As temperaturas críticas foram obtidas a partir da biblioteca do próprio programa.

A concentração de H_2 foi obtida utilizando um cálculo de *flash* isotérmico considerando uma razão volumétrica H_2/carga de 400 NL/L, que é o que se emprega no reator durante os testes catalíticos.

IV.4.1. Estimação de parâmetros

Para a avaliação da cinética de HDS do DBT foram testados diferentes modelos obtidos pela abordagem de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood.

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos utilizou-se o *software* Athena Visual Studio, v14.2. O programa realiza a estimação de parâmetros por duas metodologias

diferentes. A primeira delas é pelo método dos mínimos quadrados não-linear. Nesta abordagem, o *software* apresenta como resultado valores que permitem a validação estatística do modelo e dos parâmetros, como por exemplo *t-value* e critério de Akaike, utilizado para a discriminação de modelos, proposto por Akaike (1974).

A segunda abordagem é através do teorema de Bayes, que permite a estimação dos parâmetros. Esse cálculo é interessante pois como foi dito anteriormente, visando reduzir a correlação paramétrica, frequentemente são aplicadas reparametrizações. Com isso, valores como energia de ativação aparente e velocidade específica não são obtidos diretamente. Além disso, a abordagem Bayesiana permite a utilização das ferramentas estatísticas incluídas na programação do *software* para a discriminação entre modelos, as quais serão descritas mais detalhadamente nas próximas seções.

Apesar das diferenças entre as metodologias, os parâmetros estimados são bastante próximos. Portanto, a escolha do método depende das ferramentas que se pretende utilizar. Nesta dissertação optou-se pela abordagem Bayesiana visando a utilização da ferramenta de comparação de modelos e do cálculo de parâmetros.

Conforme visto na seção III.5, a função objetivo varia dependendo do tipo de modelo utilizado. As funções objetivo empregadas estão na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Funções objetivos utilizadas pelo Athena

Tipo de modelo	$\boldsymbol{S(\theta)}$
Resposta única	$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{u=1}^{n} \left\{ \sqrt{w_u}(y_u - f_u(\boldsymbol{\xi_u}, \boldsymbol{\theta})) \right\}^2$
Múltiplas respostas	$S(\boldsymbol{\theta}) = -\frac{n}{2} \ln(\lvert \boldsymbol{v}(\boldsymbol{\theta}) \rvert)$

A escolha da função objetivo utilizada é realizada pelo próprio *software* com base nos dados experimentais disponíveis.

IV.4.2. Discriminação de modelos

A discriminação entre os modelos é feita com base na probabilidade calculada para que cada modelo se ajuste bem à um mesmo conjunto de dados (**Y**). O cálculo destas probabilidades é feito utilizando o teorema de Bayes, assim como para os parâmetros. Após desenvolvimento matemático, chega-se à seguinte relação de proporcionalidade:

$$p\left(M_j | \boldsymbol{Y}, \boldsymbol{\Omega}\right) \propto p\left(M_j\right) 2^{-\frac{np_j}{2}} \exp\left(-\frac{\hat{S}_j}{2}\right) \qquad j = 1, \dots, \mathrm{J} \tag{IV.16}$$

tal que:

J = Número de candidatos

$\widehat{S_J}$ = Função objetivo do candidato j

np_j = Número de parâmetros do candidato j

$p(M_j)$ = Probabilidade anterior (em inglês, "*Prior probability*") de cada candidato j

Após a determinação da probabilidade posterior (em inglês, "*posterior probability*") de cada modelo, realiza-se uma normalização entre os valores obtidos e aquele que apresentar maior probabilidade compartilhada $p_c(M_j)$ é eleito o melhor modelo para descrever aquele conjunto de dados. O cálculo para a probabilidade compartilhada é dado por:

$$p_c(M_j) = \frac{p(M_j|\boldsymbol{Y})}{\sum_{j=1}^{J} p(M_j|\boldsymbol{Y})} \tag{IV.17}$$

Cabe ressaltar que esta não é uma análise que exclua a possibilidade de que um dos modelos sejam válidos, ela é representativa apenas para aquele conjunto de dados. Caso tal conjunto seja alterado, a probabilidade pode indicar outro modelo como sendo o melhor. Um exemplo de situação em que isso seria possível seria um conjunto de dados que não favoreça a observação do efeito de uma rota reacional específica. Sem esse conjunto, um modelo mais simples, que não considera tal rota poderia ser eleito o melhor. Entretanto, caso houvesse uma modificação no planejamento, tal que fossem realizadas reações nas condições que favoreçam a referida rota, o modelo que apresenta o termo referente à tal rota poderia ser eleito o melhor.

V. Resultados e discussão

V.1. Caracterização do catalisador

V.1.1. Espectrometria de emissão ótica por plasma

Na Tabela V.1 estão apresentados os dados referentes à composição nominal e à mensurada pela técnica de ICP para o catalisador calcinado.

Tabela V.1 - Composição mássica

Elemento	Nominal (% m/m)	Medido (% m/m)
Mo	13,3	12
Ni	3,5	3,4
P	1,7	1,8

Pode-se observar que os teores obtidos pela técnica para todos os elementos foram próximos aos nominais. As pequenas variações nos valores obtidos estão dentro da faixa do erro experimental da análise.

V.1.2. Redução à temperatura programada

O perfil de redução é apresentado na Figura V.1. Foram observados três picos de redução, centrados a 389 °C, 452 °C e 751 °C. Para a identificação dos picos empregou-se um ajuste de curvas no formato gaussiano. Cabe ressaltar que não se empregou temperatura acima de 800 °C e, portanto, o consumo observado após essa temperatura foi obtido de modo isotérmico.

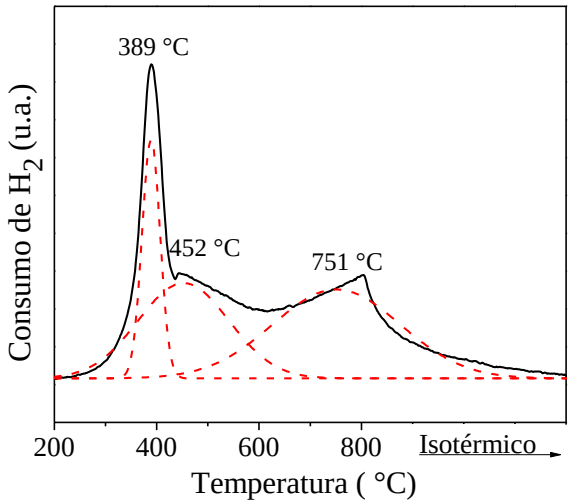


Figura V.1 - Perfil de redução do catalisador

Conforme relatado por Qu *et al*. (2003), o pico em menor temperatura pode estar associado à redução parcial ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$), do molibdênio amorfo, ou de espécies de heteropolimolibdatos (espécies de Mo^{6+} na conformação octaédrica). Além disso, Liu *et*

al. (2016) ainda relatam a ocorrência de um pico nesta faixa temperatura, que estaria relacionado à redução de partículas de NiO, que estão fracamente ligadas ao suporte. Burch e Collins (1985) também observaram a redução simultânea das espécies de Ni e de Mo.

O pico intermediário é atribuído à redução de espécies de Ni e Mo, como o $NiMoO_4$. Já o pico em temperaturas mais altas é associado à continuação da redução das espécies de octaédricas de Mo remanescentes e às espécies tetraédricas de Mo fortemente ligadas ao suporte, permitindo a conversão de Mo^{4+} em Mo^0 e às espécies de Ni que possuem forte interação com o suporte, como por exemplo, espécies com estrutura do tipo espinélio ($NiAl_2O_4$) (Brito *et al.*, 1989; Brito e Laine, 1993; Brito *et al.*, 1994 Atanasova *et al.*, 1997; Furimsky e Massoth 1999; Qu *et al.*, 2003; Solís *et al.*, 2006; Morgado *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2016).

Para a determinação do grau de redução considerou-se a estequiometria apresentada nas reações a seguir:

$$MoO_3 + 3\ H_2 \rightarrow Mo + 3\ H_2O$$

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$

A Tabela V.2 apresenta a quantidade teórica de H_2 para a completa redução dos metais. O gás foi considerado ideal nas CNTP (273 K e 100 kPa).

Tabela V.2 - Quantidade de H_2 teórica

Catalisador	**Óxido**	**MO_x (% m/m)**	**H_2 teórica (mmols de H_2/g_{cat})**	**H_2 teórica (cm^3 de H_2/g_{cat})**	**H_2 total (cm^3 de H_2/g_{cat})**
NiMoP	MoO_3	18,1	3,8	85,2	98,30
	NiO	4,3	0,6	13,1	

O grau de redução foi calculado pela razão entre a quantidade consumida e a teórica de H_2. A Tabela V.3 apresenta a quantidade de H_2 consumida, nas mesmas condições anteriormente descritas e o grau de redução.

Tabela V.3 - Quantidade de H_2 consumida e grau de redução

Catalisador	**Temperatura (°C)**			**H_2 total[a] (cm^3 de H_2/g_{cat})**	**Grau de redução (%)**
NiMoP	1º pico	2° pico	3° pico	94,59	96
	389	452	751		

[a-] Volume obtido nas CNTP (273 K e 100 kPa)

Como a maior temperatura empregada no TPR foi 800 °C não foi possível obter grau de redução de 100%, pois, como visto anteriormente, certas espécies sofrem redução somente para temperaturas acima de 800 °C. Cabe ressaltar que o cálculo de grau de redução foi feito com base nos teores metálicos obtidos pela técnica de ICP.

V.1.3. Adsorção física de N_2

As propriedades texturais do catalisador calcinado e do suporte são apresentadas na Tabela V.4.

Tabela V.4 - Propriedades texturais

Catalisador	Área específica[a] (m^2/g_{cat})	Área específica corrigida[b] (m^2/g_{sup})	Volume de mesoporos[c] (cm^3/g_{cat})	Volume de mesoporos corrigido[d] (cm^3/g_{sup})	Diâmetro de poros[e] (Å)
Al_2O_3	191	191	0,5	0,5	80,1
NiMoP	136	190	0,3	0,4	69,0

[a]- Área BET [b]- Área específica corrigida pela massa de suporte [c] - Dessorção cumulativa pelo método BJH [d]- Volume de mesoporos corrigido pela massa de suporte [e]- Diâmetro médio pela curva de dessorção por BJH

É possível perceber que a adição dos elementos (Ni, Mo e P) promoveu uma redução da área específica e do volume. De acordo com a literatura, esta redução pode estar associada ao bloqueio dos poros pelo material impregnado (Nava *et al.*, 2007) ou à solubilidade parcial da alumina em meio ácido (Cruz *et al.*, 2002). A redução do diâmetro de poros foi atribuída à deposição de espécies de Ni, Mo ou P nas paredes do poro (Rayo *et al.*, 2012). Por outro lado, se a área e o volume de poros forem corrigidos para ser expressos em função da massa de suporte, não é possível observar mudança significativa nas propriedades texturais conforme apresentado na Tabela V.4

Na Figura V.2 está representada a isoterma de adsorção obtida para o catalisador calcinado.

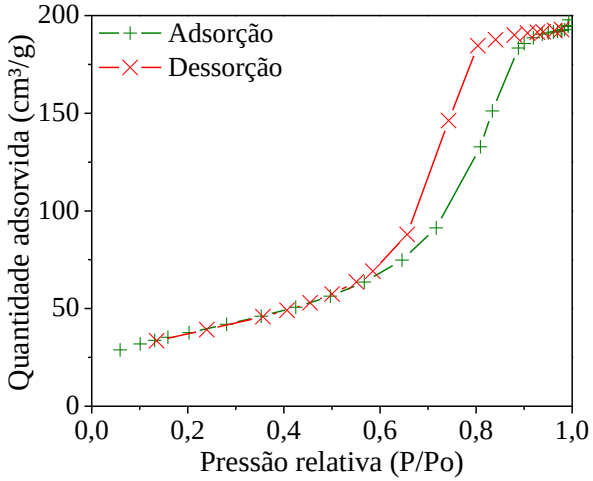


Figura V.2 - Isoterma de adsorção do catalisador NiMoP calcinado

Como pode se observar, a isoterma apresenta o fenômeno de histerese entre a adsorção e a dessorção. Este comportamento é típico de isotermas do tipo IV, que são associadas à materiais mesoporosos (Liu *et al.*, 2015).

V.1.4. Difração de raios X

A Figura V.3 apresenta os difratogramas do catalisador e do suporte calcinados.

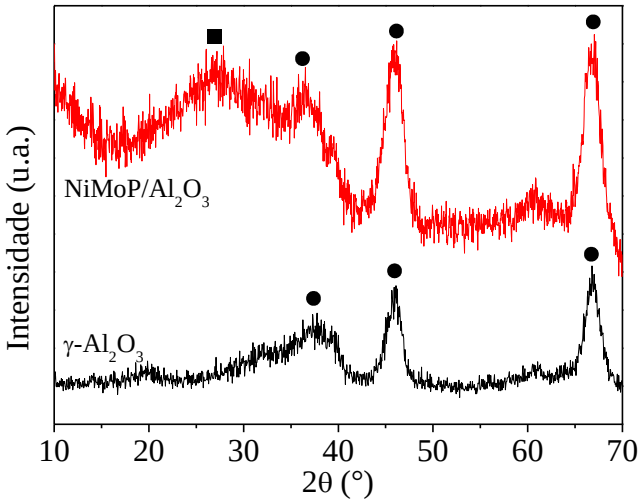


Figura V.3 - Difratogramas do catalisador e suporte calcinado

Nos difratogramas estão destacados os picos característicos da γ-Al_2O_3 (●) para 2θ= 37,6°, 45,9° e 67,0° (JCPDS-10-0425). Nota-se que a adição dos promotores não resultou em alterações significativas na distribuição e na forma dos picos, indicando que não houve modificações relevantes na estrutura do suporte.

Entretanto, na região próxima a 27°, observa-se uma pequena alteração no difratograma do catalisador calcinado (■). De acordo com Lewis e Kydd (1991), este pico está relacionado à formação de $AlPO_4$. Por outro lado, espécies de MoO_3 possuem um pico característico também nessa região (27,4° - JCPDS 35-609). Conforme relatado por Zhou *et al*. (2009), este pico está associado ao plano cristalino (021) do MoO_3, não sendo possível discriminar entre o MoO_3 e o $AlPO_4$. Porém, devido à diferença entre as concentrações dos elementos, há maior probabilidade que o pico seja referente às espécies de Mo.

Em relação ao Ni, Galetti *et al.* (2011) relataram que o NiO pode apresentar picos característicos entre 43,3° e 62,9° (JCPDS 4-835), mas não foram observados sinais nessa região. Zãvoianu *et al.* (2001) reportaram a presença de espécies do tipo α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$, cujos picos característicos são 2θ = 14,5°; 24,3°; 29°; 32,8°; 43,9° e 2θ = 23,4°;

26,7°; 27,4°; 28,8°, respectivamente. Não foi possível observar estes picos de maneira significativa.

V.1.5. Análise termogravimétrica

A Figura V.4 apresenta os perfis de perda de massa para o catalisador antes e após a calcinação.

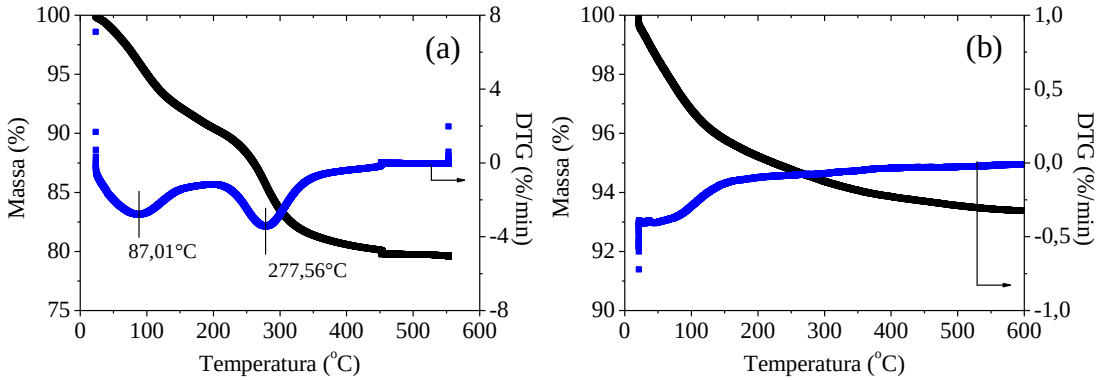


Figura V.4 – Análise termogravimétrica para o catalisador antes (a) e após a calcinação (b)

É possível observar que o perfil de perda de massa do catalisador não calcinado apresenta duas regiões com perdas significativas de massa, a primeira em torno de 90 °C e a segunda próxima a 280 °C. Por outro lado, o catalisador já calcinado apresentou apenas uma região de perda de massa, localizada em temperaturas abaixo de 100 °C. Na Tabela V.5 estão representados os percentuais de perda de massa para cada faixa.

Tabela V.5 - Perdas de massa para os catalisadores

Catalisador	**Perda de massa (%)**		
	20 - 200 ºC	**200 - 400 ºC**	**400 - 500 ºC**
NiMoP	8,8	10,5	0,9
NiMoP*	6,3	0,0	0,0

*Catalisador calcinado a 300 °C por uma hora e 450 °C por mais uma hora.

De acordo com a literatura, perdas de massa em temperaturas abaixo de 200 °C estão relacionadas à perda de água fisissorvida. Já para temperaturas elevadas (entre 200 e 500 °C) a perda de massa está associada à degradação do precursores dos promotores dos metais e aditivos impregnados (Morgado *et al.*, 2009; Escobar *et al.*, 2017). Portanto, pode-se afirmar que o processo de calcinação empregado para o catalisador foi eficiente na decomposição dos sais precursores, pois observou-se apenas perda de massa associada à água fisissorvida.

V.2. Avaliação de limitação difusional

Foi empregado o critério de Mears (Equação IV.1) para avaliar as limitações difusionais externas. Na Tabela V.6 é apresentado um resumo dos principais parâmetros obtidos, cuja memória de cálculo é apresentada no Apêndice A.

Tabela V.6 - Parâmetros para o cálculo do critério de Mears

Parâmetro	**Valor**
Taxa de reação observada $(-r_A)'$	$8{,}58 \times 10^{-5} \frac{mol}{kg_{cat}s}$
Densidade do leito (ρ_{leito})	$1244{,}9 \frac{kg}{m^3}$
Diâmetro de partícula (d_p)	$2{,}12 \times 10^{-4}\ m$
Ordem da reação (n)	1
Concentração de DBT (C_{DBT})	$12{,}5 \frac{mol}{m^3}$
Coeficiente de transferência de massa (k_c)	$1{,}19 \times 10^{-2} \frac{m}{s}$
Critério de Mears (C_M)	$7{,}62 \times 10^{-5}$

As propriedades da Tabela V.6 foram obtidas nas condições mais críticas de apresentar limitações difusionais externas, ou seja, na maior temperatura usada (300 °C). Como pode-se observar, o valor para C_M está significativamente menor do que o valor limite (0,15) e, portanto, para nenhuma das condições avaliadas há limitação de difusão extrapartícula.

Um resumo dos principais parâmetros obtidos para o cálculo do critério de Weisz-Prater (Equação IV.2) é apresentado na Tabela V.7. O desenvolvimento destes cálculos também é apresentado no Apêndice A.

Tabela V.7 - Parâmetros para o cálculo do critério de Weisz-Prater

Parâmetro	**Valor**
Taxa de reação observada $(-r_A)'$	$8{,}58 \times 10^{-5} \frac{mol}{kg_{cat}s}$
Densidade do catalisador (ρ_{cat})	$3278 \frac{kg}{m^3}$
Diâmetro de partícula (d_p)	$2{,}12 \times 10^{-4}\ m$
Coeficiente de difusividade efetivo ($D_{AB_{ef}}$)	$1{,}49 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}$
Concentração de DBT (C_{DBT})	$12{,}5 \frac{mol}{m^3}$
Coeficiente de transferência de massa (k_c)	$1{,}19 \times 10^{-2} \frac{m}{s}$
Critério de Weisz-Prater (C_{WP})	$8{,}49 \times 10^{-4}$

Assim como para o caso anterior, estes parâmetros são referentes à condição de maior temperatura (300°C). O valor obtido para o critério é bem inferior a 1 e, portanto, pode-se afirmar que não há limitação difusional intrapartícula.

Cabe ressaltar que esses parâmetros foram calculados para uma condição com WHSV elevado (10 h^{-1}), entretanto, para a análise do efeito das variáveis, utilizou-se uma velocidade espacial mínima de 4 h^{-1} e a temperatura máxima de 270 °C. Para se confirmar que não havia limitação difusional também se calculou os critérios de Mears e Weisz-Prater nestas condições. Os valores obtidos foram $2{,}96 \times 10^{-5}$ e $5{,}86 \times 10^{-4}$, respectivamente. Portanto, descarta-se a possibilidade de haver algum tipo de limitação difusional relacionada à transferência de massa nas condições empregadas nos testes catalíticos.

V.3. Testes catalíticos

Nas Tabelas V.8 e V.9 estão apresentadas a conversão e a distribuição de produtos para as reações de HDS de DBT na ausência e na presença de quinolina, respectivamente.

Tabela V.8 - Testes catalíticos de HDS

Temperatura (°C)	EXP	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})	Conversão DBT (%)	Conc. Inicial de DBT (mmol/L)	Conc. de DBT (mmol/L)	Rendimento (%)	
							BF	CHB
210	75	30	4	11,9	84,5	74,4	6,9	3,9
210	86	30	6	9,0	83,1	75,7	4,8	2,1
210	74	30	8	8,0	82,3	75,7	5,3	1,9
210	80	45	4	9,1	79,7	72,5	5,8	4,1
210	131	45	6	8,1	80,6	74,0	4,5	2,2
210	134	45	8	7,3	84,9	78,7	3,7	1,4
210	79	60	4	10,5	80,5	72,1	5,7	5,2
210	87	60	6	6,9	81,0	75,4	4,2	3,0
210	142	60	8	6,2	85,1	79,8	3,3	1,5
225	144	45	6	13,3	85,4	74,0	6,8	4,4
240	133	30	4	30,1	81,8	57,2	16,0	10,9
240	138	30	6	20,7	84,6	67,1	12,5	7,0
240	136	30	8	19,3	85,1	68,7	11,9	6,1
240	125	45	4	31,3	80,9	55,6	15,5	14,4
240	**78**	**45**	**6**	**28,4**	**80,5**	**57,7**	**15,8**	**12,6**
240	**89**	**45**	**6**	**25,1**	**81,8**	**61,2**	**13,9**	**10,9**
240	**121**	**45**	**6**	**26,7**	**82,7**	**60,6**	**11,5**	**10,6**
240	**126**	**45**	**6**	**25,0**	**81,0**	**60,7**	**13,3**	**10,3**
240	**146**	**45**	**6**	**23,1**	**86,6**	**66,6**	**11,0**	**8,3**
240	130	45	8	20,5	80,5	64,0	11,4	7,2
240	140	60	4	30,7	85,4	59,2	13,3	14,4
240	84	60	6	26,8	83,0	60,7	12,5	12,4
240	139	60	8	20,3	84,6	67,4	10,1	8,1
255	145	45	6	36,3	85,3	54,3	18,8	15,3
270	135	30	4	68,2	84,4	26,9	37,7	28,0
270	127	30	6	57,6	80,1	34,0	34,0	22,3
270	137	30	8	49,4	84,7	42,9	29,6	16,6
270	128	45	4	73,2	80,1	21,5	34,4	36,7
270	132	45	6	60,2	81,2	32,3	30,4	26,8
270	129	45	8	53,2	80,5	37,7	28,4	22,6
270	122	60	4	76,3	79,3	18,8	29,8	43,0
270	85	60	6	69,9	81,8	24,7	32,5	35,4
270	141	60	8	52,5	85,4	40,6	25,6	24,3
270	143	60	10	46,5	85,1	45,5	23,4	20,2
270	147	60	12	41,2	85,0	50,0	21,8	17,5
300	148	60	10	85,1	83,4	12,5	40,0	41,1

Pode se observar que os únicos produtos resultantes da HDS de DBT foram o BF e CHB. O balanço de carbono ficou em torno de 95%. O regime permanente foi alcançado em torno de 5 horas de reação, no qual não são mais percebidas variações na conversão do reagente (inferiores a 0,2 %) e na distribuição de produtos.

Os pontos em destaque na Tabela V.8 são as réplicas no ponto central. Cabe ressaltar que foram realizados testes com leito contendo apenas SiC e γ-Al_2O_3 e foi constatado que a conversão de DBT é nula na ausência de catalisador.

Tabela V.9 - Testes catalíticos de HDS de dibenzotiofeno na presença de quinolina

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})	Conc. de N (mg/kg)	Conv. DBT (%)	Conc. inicial de DBT (mmol/L)	Conc. de DBT (mmol/L)	Rendimento (%)	
							BF	CHB
300	60	10	0	85,1	83,4	12,5	40,0	41,1
300	60	10	50	75,5	79,8	19,6	64,7	12,4
300	60	10	100	71,6	81,6	23,3	39,1	2,8
300	60	10	200	69,7	84,7	25,7	69,0	2,4
300	60	10	300	69,1	80,1	24,8	68,7	1,6
300	60	10	0	79,5	80,7	16,5	42,0	37,2

Na Tabela V.10 estão apresentados os rendimentos dos produtos da reação com quinolina. Cabe ressaltar que para todos os casos a conversão da quiolina foi superior a 99%.

Tabela V.10 - Distribuição de produtos de HDN

Conc. de N (ppm)	EXP	Rendimento (%)						
		1-THQ	DHQ	OPA	PCHA	PCH	PB	PCHE
50	149	0,3	1,9	0,5	0,0	89,8	2,8	2,9
100	150	4,5	5,8	5,2	0,0	75,0	3,6	5,3
200	151	17,5	11,6	9,0	0,0	47,1	3,4	5,8
300	152	29,2	14,5	9,4	0,0	31,4	2,9	4,9

V.3.1. Efeito das variáveis

Os efeitos da temperatura (210 °C – 270 °C), pressão de hidrogênio (30 – 60 bar) e da velocidade espacial (4 h^{-1} – 12 h^{-1}) na conversão do dibenzotiofeno (DBT) e no rendimento dos produtos (bifenil - BF e cicloexilbenzeno - CHB) foram investigados. Nas condições avaliadas não foi possível observar formação significativa de dicicloexil (DCH). O cálculo para a obtenção dos erros referentes aos rendimentos de cada componente está no Apêndice B. Já o cálculo de propagação de erros para a obtenção dos limites da razão entre os rendimentos é apresentado no Apêndice C.

V.3.1.1. Temperatura

Os efeitos da temperatura na reação de hidrodessulfurização estão apresentados na Figura V.5. Os experimentos foram realizados a 45 bar e 6 h^{-1}.

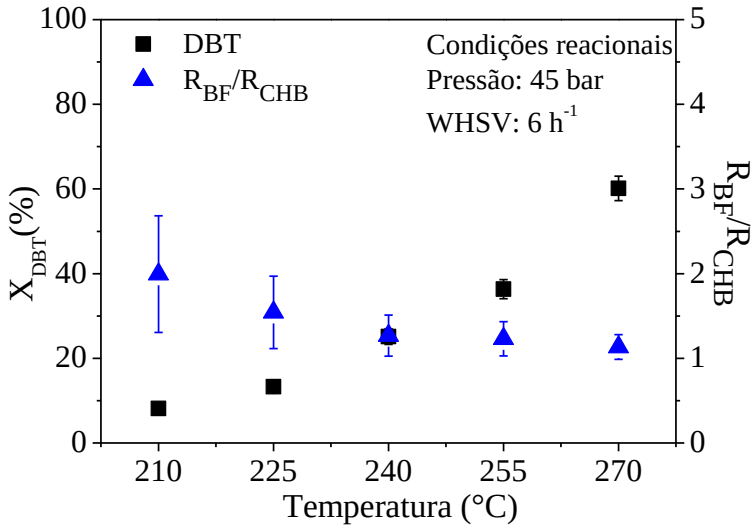


Figura V.5 - Efeito da temperatura na conversão de DBT e no rendimento de produtos

Pode-se perceber que, como esperado, a temperatura apresenta influência significativa na conversão. Além disso, com o aumento da temperatura observa-se que a relação entre os rendimentos tende a 1, indicando que houve um aumento da formação de CHB. Como mencionado na seção III.2, há a possibilidade de que com temperaturas maiores, o BF esteja sendo hidrogenado a CHB.

Cabe ressaltar que para todos os pontos a razão entre os rendimentos foi sempre maior do que 1. Isto indica que para as condições avaliadas, a rota DDS foi a principal, corroborando o que foi apresentado por Nagai *et al.* (1986), Wang *et al.* (2002) e Liu *et al.* (2016).

Liu *et al.* (2016) avaliaram catalisadores com diferentes teores de óxidos metálicos e, para o catalisador com a composição próxima à que foi utilizada nesta dissertação, observaram um leve favorecimento da rota de hidrogenação prévia (HID). Entretanto, mesmo com essa modificação, a rota DDS ainda foi observada como sendo a preferencial. Nas condições avaliadas neste trabalho, esse favorecimento também foi pouco expressivo, dado que a variação foi próxima ao erro experimental.

V.3.1.2. Velocidade espacial (WHSV)

Na Figura V.6 são apresentados os perfis de conversão de DBT e razão entre os rendimentos dos produtos (R_{BF}/R_{CHB}) em função da WHSV. A temperatura e a pressão de H_2 foram mantidas fixas a 270 °C e 60 bar, respectivamente.

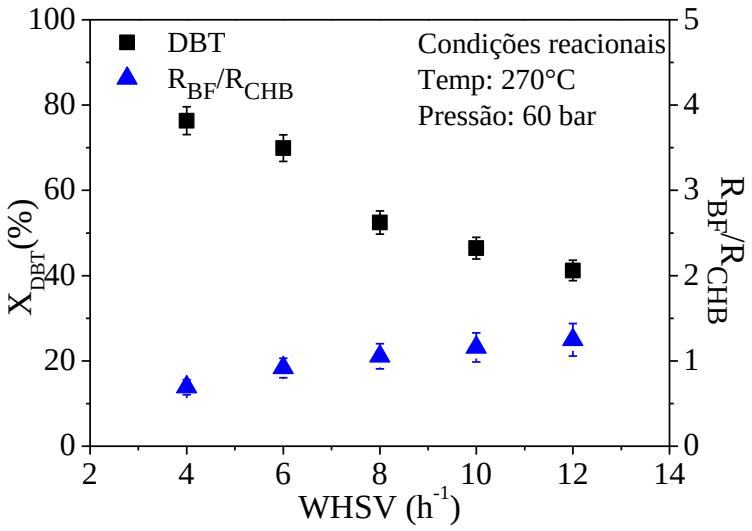


Figura V.6 - Efeito da WHSV na conversão de DBT e no rendimento de produtos

Como esperado observa-se uma redução da conversão de DBT em função do aumento da WHSV, corroborando o que foi apresentado por Wang e Prins (2009). Em relação à distribuição de produtos, é possível observar que a redução da WHSV promove uma redução da razão entre os rendimentos, indicando um favorecimento da formação de CHB.

Efeito semelhante foi reportado por Egorova e Prins (2004a). Tal comportamento foi associado ao fato de a reação de hidrogenação do BF em CHB ser lenta (Shafi e Hutchings, 2000). Portanto, ela é favorecida em valores baixos de velocidade espacial. Já quando se aumenta a WHSV, os reagentes atravessam mais rapidamente o leito catalítico, não havendo tempo hábil para que a hidrogenação do BF ocorra.

V.3.1.3. Pressão de H_2

Os perfis de conversão de DBT e a razão entre os rendimentos dos produtos em função da pressão de H_2 estão ilustrados na Figura V.7. Os experimentos foram realizados com temperatura e WHSV fixas em 270 °C e 8 h^{-1}, respectivamente.

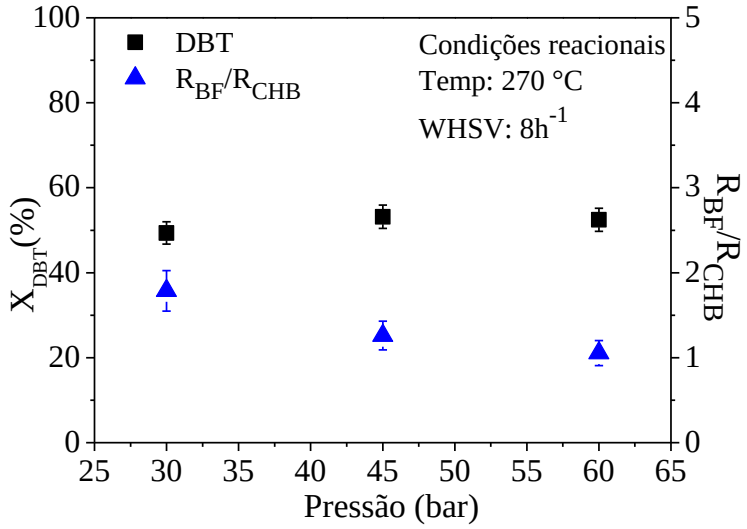


Figura V.7 - Efeito da pressão de H_2 na conversão de DBT e no rendimento de produtos

Pode-se perceber que a pressão de hidrogênio exerce pequena influência sobre a conversão de DBT e o rendimento de BF e CHB. Entretanto, observa-se que a pressão afeta de maneira mais significativa a distribuição dos produtos, dado que a razão entre os rendimentos apresentou uma variação de aproximadamente 50 %. Como a relação R_{BF}/R_{CHB} sofre uma redução, pode-se inferir que o aumento da pressão favorece a rota de hidrogenação prévia (HID) conforme relatado por Stanislaus *et al*. (2010). Uma possível explicação para tal comportamento é que ao aumentar a pressão aumenta-se a disponibilidade de H_2 no meio reacional, favorecendo, portanto, as reações de hidrogenação.

Para pressões mais baixas, observa-se valores mais altos para a razão R_{BF}/R_{CHB}, portanto, há um leve favorecimento da rota DDS. Porém, ao se elevar a pressão de H_2 esta razão tende a 1, sugerindo que as duas rotas se tornam praticamente equivalentes. Broderick e Gates (1981) também observaram que o emprego de maiores pressões de hidrogênio favoreceu a rota HID.

Na Figura V.8 está representada a seletividade aos produtos em função da conversão de DBT em diversas condições experimentais.

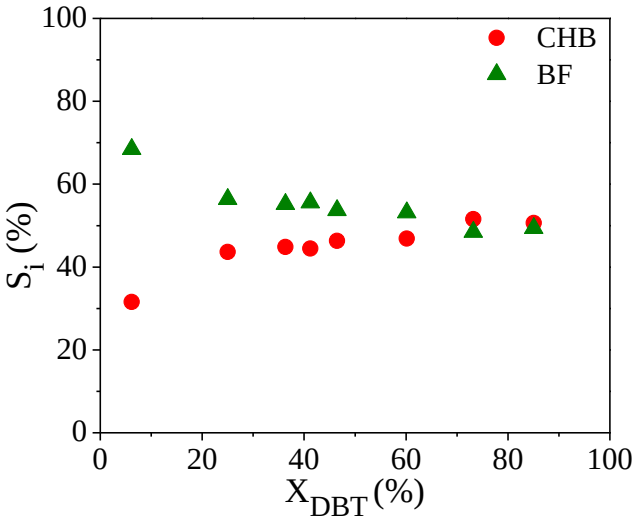


Figura V.8 - Seletividade de produtos em função da conversão de DBT

Pode-se observar que para conversões mais elevadas há uma redução da formação de BF e um favorecimento da produção de CHB. Por outro lado, Wang *et al.* (2001) observaram que para maiores conversões de DBT ocorre uma leve redução da formação de BF, mas uma significativa diminuição da seletividade em relação ao CHB. Cabe ressaltar que os autores empregaram temperaturas mais elevadas (acima de 300 °C) que favoreceram a ocorrência de reações de hidrocraqueamento. O composto mais hidrocraqueado foi o CHB, devido à sua menor energia de dissociação para a ligação C-C em comparação com o BF.

Para este trabalho não foi possível observar a presença de compostos resultantes do hidrocraqueamento (benzeno e cicloexano). Portanto, o comportamento observado foi associado ao maior valor da constante de equilíbrio de adsorção do DBT em relação à do BF (Hensen *et al.*, 2001). O DBT se adsorve preferencialmente nos sítios catalíticos, logo, para maiores conversões, há uma menor quantidade de DBT e, consequentemente, o BF pode se adsorver mais facilmente, sendo então hidrogenado a CHB.

V.3.2. Cinética de HDS

Na Figura V.9 estão representados os ajustes dos modelos cinéticos de ordem 1 e 2 em relação ao composto sulfurado. Os dados foram obtidos a 270 °C e 60 bar. A faixa de WHSV avaliada foi de 4 a 12 h^{-1}. O balanço molar do DBT no reator de leito fixo está apresentado no Apêndice D para a avaliação das taxas de primeira ordem e de segunda ordem apresentados.

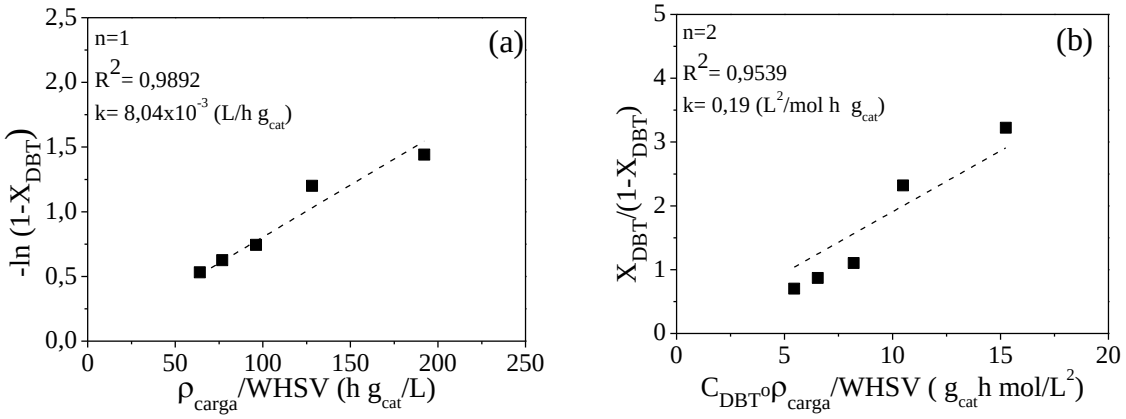


Figura V.9 – Ajustes dos modelos cinéticos da reação global da HDS de DBT: 1ª ordem (a) e 2ª ordem (b)

Pode-se perceber que o modelo de lei de potências de primeira ordem em relação ao DBT apresentou o melhor ajuste, com R^2 maior que 0,98, corroborando a literatura (Girgis e Gates, 1991; Gates e Topsoe, 1997; Laredo *et al.*, 2001; Moulijn *et al.*, 2016).

Além disso, foi possível estimar a constante de reação (k) a 270 °C. O valor obtido foi $8{,}04 \times 10^{-3}$ L/h g_{cat}. Após avaliar a ordem da reação, foi possível estimar a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial para a reação global através da linearização da equação de Arrhenius.

Na Figura V.10 está representado o ajuste linear da equação de Arrhenius. Os dados foram obtidos mantendo-se constantes WHSV e pressão em 6 h^{-1} e 45 bar, respectivamente.

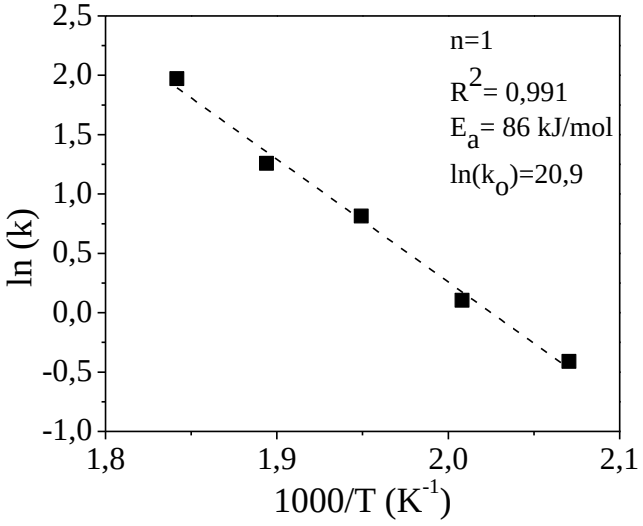


Figura V.10 - Linearização da equação de Arrhenius

É possível perceber que a equação de Arrhenius descreve bem os dados, pois o R^2 foi superior a 0,99. Na Tabela V.11 resume alguns valores para energia de ativação aparente encontrados na literatura para fins de comparação.

Tabela V.11 - Valores de energia de ativação aparente encontrados na literatura

Fonte	Catalisador	E_a (kJ/mol)
Kabe *et al.* (2001)	$NiMo/Al_2O_3$	108
Varga *et al.* (2007)	$NiMo/Al_2O_3$	80
Gao *et al.* (2011)	$NiMo/Al_2O_3$	107
Villeth (2014)	$NiMoP/Al_2O_3$	96
Braggio (2015)	$NiMo/Al_2O_3$	75

A energia de ativação aparente estimada foi de 86 kJ/mol e se encontra na faixa dos valores encontrados na literatura.

V.3.3. Modelagem cinética

O método do teorema de Bayes foi utilizado para a estimação dos parâmetros. Este método permite a obtenção dos parâmetros com suas regiões de confiança utilizando a ferramenta do próprio *software*, chamada de "*phi functions*". Além disso, através desta abordagem pode-se obter as probabilidades utilizadas na discriminação de modelos.

A seguir são apresentados os diferentes modelos avaliados de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood. Nestas estimações foi adotado para todos os pontos experimentais o peso foi fixado em 1. Essa decisão foi baseada na dificuldade encontrada durante a estimação ao se adicionar os pesos distintos para alguns modelos. Tal comportamento pode estar associado ao fato de que as réplicas foram realizadas apenas na condição do ponto central do planejamento. Desse modo, ao extrapolar os valores de erros para as demais condições os valores obtidos podem ser diferentes, dificultando a estimação de parâmetros para alguns modelos.

Somente as equações referentes à cada modelo e o valor dos parâmetros com seus respectivos erros foram apresentados. Informações complementares como a função objetivo e matriz de correlação, por exemplo, estão no Apêndice E.

V.3.3.1. Lei de potências

O primeiro modelo de lei de potências avaliado (modelo I) considerou apenas o consumo de DBT. A Eq. III.6 utilizada é reapresentada a seguir:

$$r_{global} = k_{global} C_{DBT}^{n1} C_{H2}^{n2} \quad \text{(III.6)}$$

Os valores obtidos para cada parâmetro estão na Tabela V.12.

Tabela V.12 - Parâmetros obtidos com a equação III.5

Modelo I	
Parâmetro	**Valor**
ln(k_o)	24 ± 3
Ea (kJ/mol)	97 ± 9
n1	1,1 ± 0,3
n2	0,3 ± 0,1

A energia de ativação obtida foi um pouco maior do que a obtida pela linearização da equação de Arrhenius (86 kJ/mol), como apresentado na seção V.3.2, mas similar aos valores observados na literatura (vide Tabela V.11). O fator pré-exponencial da velocidade específica da reação também foi próximo ao obtido pela linearização da equação de Arrhenius.

Em relação às ordens, os resultados obtidos estão condizentes com as observações experimentais. Como foi visto, a pressão parcial de H_2 exerce pouca influência na conversão, logo, era de se esperar que a ordem fosse próxima de zero. Esta observação está de acordo com o resultado que mostra que a rota DDS é a preferencial.

A ordem em relação ao composto sulfurado foi próxima de 1 que é comumente reportado na literatura (Eijsbouts *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 2001; Laredo *et al.*, 2001; Song *et al.*, 2006; Moulijn *et al.*, 2016).

O próximo modelo testado (modelo II) a ordem em relação ao DBT foi considerada igual a 1.

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT} C_{H2}^{n2} \qquad \text{(III.18)}$$

Os valores obtidos para cada parâmetro estão na Tabela V.13.

Tabela V.13 - Parâmetros obtidos com a equação III.8

Modelo II	
Parâmetro	**Valor**
ln(k_o)	23 ± 1
Ea (kJ/mol)	94 ± 5
n2	0,3 ± 0,1

Os parâmetros estimados foram similares ao modelo anterior. Tal resultado era esperado pois a ordem estimada para o DBT com o modelo anterior foi próxima de 1. Portanto, ao fixar a ordem em 1 não se realiza mudanças significativas no modelo. Novamente, foi possível observar que a ordem em relação ao H_2 foi próxima de zero.

Seguindo o que foi apresentado na literatura (Houalla *et al.*, 1978), o próximo modelo avaliado (modelo III) inclui a concentração de H_2 na constante de reação global, resultando em um modelo de pseudoprimeira ordem. A equação que descreve o modelo é dada por:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global}C_{DBT} \qquad \text{(III.10)}$$

Os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela V.14.

Tabela V.14 - Parâmetros obtidos com a equação III.10

Modelo III	
Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_o)$	23 ± 1
Ea (kJ/mol)	97 ± 6

O fator pré-exponencial permaneceu inalterado e se observou um leve aumento na energia de ativação aparente da reação, em comparação com os modelos anteriores. Os valores de energia de ativação aparente obtidos estão dentro da faixa reportada na literatura (vide Tabela V.11).

Buscando investigar o efeito das variáveis experimentais sobre cada rota reacional (DDS e HID) foram avaliados modelos que considerassem as reações em paralelo. O modelo mais completo adotado admitiu reações em paralelo para formação de BF e CHB e a reação em série de hidrogenação de BF a CHB (vide esquema da Figura III.9). As Eq. III.11 a III.13 que descrevem o modelo IV são reapresentadas a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1{C_{DBT}}^{n1}{C_{H2}}^{n2} + k_2{C_{DBT}}^{n3}{C_{H2}}^{n4}) \qquad \text{(III.11)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1{C_{DBT}}^{n1}{C_{H2}}^{n2} - k_3{C_{BF}}^{n5}{C_{H2}}^{n6} \qquad \text{(III.12)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2{C_{DBT}}^{n3}{C_{H2}}^{n4} + k_3{C_{BF}}^{n5}{C_{H2}}^{n6} \qquad \text{(III.13)}$$

Os parâmetros estimados estão na Tabela V.15.

Tabela V.15 - Parâmetros obtidos pelas equações III.11 a III.13

Modelo IV	
Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_{1o})$	26 ± 3
$\ln(k_{2o})$	21 ± 2
$\ln(k_{3o})$	-25 ± 35
Ea_1 (kJ/mol)	104 ± 9
Ea_2 (kJ/mol)	89 ± 8
Ea_3 (kJ/mol)	-193 ± 152
n1	1,5 ± 0,5
n2	0,02 ± 0,1
n3	0,8 ± 0,3
n4	0,6 ± 0,1
n5	4,8 ± 0,7
n6	3 ± 2

Foi possível observar que os parâmetros relacionados à rota de hidrogenação de BF a CHB ($\ln(k_{3o})$ e Ea_3) não apresentaram significância estatística ou física. A ausência de significância estatística foi considerada quando o erro referente ao parâmetro era maior do que o valor do próprio parâmetro. Já em relação ao significado físico, energias de ativação negativas são plausíveis apenas nos casos em que a velocidade da reação reversa é maior do que a direta. Além disso, as ordens n5 e n6 apresentaram valores bem acima dos usuais, o que é mais um indício da dificuldade de se obter informações desta reação com o conjunto de pontos experimentais. Esta falta de significância dos parâmetros para a reação de hidrogenação de BF pode estar associada à pequena quantidade de pontos em condições de elevadas conversões, conforme pode ser observado na Tabela *V.8* e nas Figuras V.11 a V.13.

Segundo Hensen *et al.* (2001), a reação de hidrogenação de BF é inibida em presença de DBT, que se adsorve preferencialmente nos sítios catalíticos. Assim, para que se obtivessem mais informações sobre esta reação seria necessário realizar mais experimentos em condições mais severas para se obter maiores conversões de DBT.

Conforme esperado, a ordem em relação ao H_2 apresentou comportamento distinto para as duas rotas. Para a rota DDS pode-se dizer que a concentração de H_2 não influencia na reação, dado os baixos valores de ordem obtidos. Já para a rota HID, por possuir

reações de hidrogenação, as ordens em relação ao H_2 foram maiores, logo, a concentração de H_2 apresentou um efeito mais significativo.

A fim de permitir a comparação com dados obtidos pelo grupo do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC), foi avaliado um modelo considerando todas as ordens iguais a 1 e a hidrogenação de bifenil a cicloexilbenzeno (modelo V). As seguintes equações utilizadas foram:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} C_{H2} + k_2 C_{DBT} C_{H2}) \quad \text{(V.1)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H2} - k_3 C_{BF} C_{H2} \quad \text{(V.2)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H2} + k_3 C_{BF} C_{H2} \quad \text{(V.3)}$$

Os resultados são apresentados na Tabela V.16.

Tabela V.16 - Parâmetros obtidos pelas equações V.1 a V.3

Modelo V	
Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_{1o})$	22 ± 3
$\ln(k_{2o})$	21 ± 3
$\ln(k_{3o})$	9 ± 13
Ea_1 (kJ/mol)	87 ± 13
Ea_2 (kJ/mol)	85 ± 12
Ea_3 (kJ/mol)	32 ± 60

Em comparação com os dados obtidos por Bastos (2011), foi possível observar uma menor energia de ativação aparente para ambas as rotas. Pode-se observar que os parâmetros referentes à rota de hidrogenação de BF (etapa 3 do esquema presente na Figura III.9) não apresentaram significado estatístico, confirmando o indício de que os pontos experimentais analisados não são capazes de descrever tal reação.

Dada a falta de significância estatística de alguns parâmetros dos modelos anteriores, foi avaliado um modelo de lei de potências individual, porém sem considerar a hidrogenação de BF a CHB (modelo VI). As equações utilizadas foram as seguintes:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} + k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4}) \quad \text{(V.4)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} \quad \text{(V.5)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4} \quad \text{(V.6)}$$

Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela V.17.

Tabela V.17 - Parâmetros obtidos pelas equações V.4 a V.6

Modelo VI	
Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_{1o})$	28 ± 3
$\ln(k_{2o})$	19 ± 2
Ea_1 (kJ/mol)	111 ± 9
Ea_2 (kJ/mol)	84 ± 5
n1	2 ± 0,4
n2	- 0,04 ± 0,1
n3	0,6 ± 0,3
n4	0,60 ± 0,09

As energias de ativação aparente encontram-se na faixa que é comumente reportada na literatura e próximas aos valores obtidos anteriormente no grupo (Polck, 2010; Bastos, 2011; Braggio, 2015). Em relação às ordens, o valor obtido para n4 foi próximo obtido por Braggio (2015). Além disso, no mesmo trabalho também foi identificado que a ordem em relação à concentração de H_2 para a rota DDS foi próxima zero.

Assim como no modelo anterior, foi possível observar que a ordem n2 foi estatisticamente não significativa, indicando que a concentração do hidrogênio não exerce influência na rota DDS. Porém, a ordem em relação ao DBT foi relativamente distinta da reportada na literatura. Geralmente é relatado que as reações de HDS são de primeira ordem em relação aos compostos sulfurados (Eijsbouts *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 2001; Laredo *et al.*, 2001; Song *et al.*, 2006; Moulijn *et al.*; 2016). Valores de ordem iguais a dois são reportados em estudos empregando cargas reais ao invés de moléculas modelos (Crine *et al.*, 1980; Sie, 1999).

Para se certificar de que a ordem do DBT não está influenciando o resultado do parâmetro referente à ordem em relação ao H_2, será realizado um teste fixando a ordem do DBT em 1 (modelo VII), seguindo o que foi relatado na literatura. Logo, as seguintes equações foram adotadas:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n1} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2}) \quad \text{(V.7)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n1} \quad \text{(V.8)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} \quad \text{(V.9)}$$

Os valores obtidos estão na Tabela V.18.

Tabela V.18 - Parâmetros obtidos pelas equações V.7 a V.9

Modelo VII	
Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_{1o})$	22 ± 1
$\ln(k_{2o})$	22 ± 1
Ea_1 (kJ/mol)	93 ± 5
Ea_2 (kJ/mol)	92 ± 5
n1	-0,02 ± 0,1
n2	0,6 ± 0,1

Como pode ser observado, a ordem em relação ao H_2 continua sendo próxima de zero para a rota DDS, confirmando a hipótese de que a concentração deste composto não influencia na referida rota.

O próximo modelo avaliado assume que todas as ordens são iguais a 1 e não considera a hidrogenação do bifenil (modelo VIII). As equações utilizadas foram as seguintes:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} C_{H2} + k_2 C_{DBT} C_{H2}) \quad \text{(V.10)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H2} \quad \text{(V.11)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H2} \quad \text{(V.12)}$$

Os resultados são apresentados na Tabela V.19.

Tabela V.19 - Parâmetros obtidos pelas equações V.10 a V.12

Modelo VIII	
Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_{1o})$	21 ± 2
$\ln(k_{2o})$	22 ± 1
Ea_1 (kJ/mol)	82 ± 9
Ea_2 (kJ/mol)	90 ± 6

As energias de ativação aparentes estimadas foram próximas às observadas na literatura. Além de serem similares, assim como os fatores pré-exponenciais, indicando que não há uma diferença significativa entre as rotas DDS e HID.

A partir dos resultados obtidos foi realizada uma comparação entre alguns modelos selecionados para determinar o que melhor representa os dados experimentais. Esses modelos são identificados na Tabela V.20.

Tabela V.20 - Identificação dos modelos utilizados na comparação na primeira rodada

Código	Modelo
I	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT}^{n1} C_{H2}^{n2}$
II	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT} C_{H2}^{n2}$
III	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global} C_{DBT}$
IV	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} + k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} - k_3 {C_{BF}}^{n5} {C_{H2}}^{n6}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4} + k_3 {C_{BF}}^{n5} {C_{H2}}^{n6}$
V	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} C_{H2} + k_2 C_{DBT} C_{H2})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H2} - k_3 C_{BF} C_{H2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H2} + k_3 C_{BF} C_{H2}$
VI	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} + k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4}$
VII	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}$
VIII	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} C_{H2} + k_2 C_{DBT} C_{H2})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} C_{H2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} C_{H2}$

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela V.21.

Tabela V.21 - Dados para a discriminação de modelos na primeira rodada

Modelo	**Número de parâmetros estimados**	**Soma dos quadrados residuais**	**Log10 da probabilidade posterior**	**Probabilidade posterior compartilhada***	**Função objetivo**	**Medida de falta de ajuste**	**Probabilidade de amostragem do maior F**
I	4	1,81109E-02	0,903	0,022	-6,90972E+02	7,423E-01	0,415
II	3	1,81170E-02	1,053	0,030	-6,89530E+02	6,628E-01	0,441
III	2	1,81974E-02	1,204	0,043	-6,74449E+02	5,419E-02	0,826
IV	11	2,75315E-04	1,636	0,116	-1,09056E+03	2,225E-01	0,655
V	6	1,17664E-03	1,649	0,120	-9,41995E+02	1,044E+00	0,333
VI	8	2,90451E-04	1,895	0,211	-1,08101E+03	3,192E-01	0,593
VII	**6**	**3,81266E-04**	**1,994**	**0,265**	**-1,03332E+03**	**3,747E-01**	**0,562**
VIII	4	1,34129E-03	1,853	0,192	-9,21332E+02	1,038E+00	0,334

*-Probabilidade normalizada de que o modelo proposto represente os dados

Como pode ser observado, o modelo que apresentou maior probabilidade (0,265) de descrever os dados experimentais foi o VII (lei de potências com reações individuais, com ordem em relação ao DBT fixa em 1 e estimando as ordens para o hidrogênio). Entretanto, o modelo VI apresentou uma probabilidade próxima (0,211). Portanto, uma nova rodada de comparação foi realizada, desta vez, incluindo apenas os modelos VI e VII.

Como foi visto anteriormente, a concentração de H_2 exerce pouca influência na rota DDS. Logo, dois modelos foram propostos a partir dos modelos selecionados, onde a concentração de H_2 foi suprimida do termo referente à remoção direta do enxofre. A identificação dos modelos avaliados é exibida na Tabela V.22.

Tabela V.22 - Identificação dos modelos utilizados na comparação na segunda rodada

Código	**Modelo**
VI	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} + k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4}$
VI.a	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 {C_{DBT}}^{n1} + k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 {C_{DBT}}^{n1}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4}$
VII	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}$
VII.a	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = k_1 C_{DBT}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}$

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela V.23.

Tabela V.23 - Dados para a discriminação de modelos na segunda rodada

Modelo	**Número de parâmetros estimados**	**Soma dos quadrados residuais**	**Log10 da probabilidade posterior**	**Probabilidade posterior compartilhada***	**Função objetivo**	**Medida de falta de ajuste**	**Probabilidade de amostragem do maior F**
VI	8	2,90451E-04	1,895	0,184	-1,08101E+03	3,192E-01	0,593
VI.a	7	2,91007E-04	2,043	0,259	-1,08069E+03	3,374E-01	0,582
VII	6	3,81266E-04	1,994	0,231	-1,03332E+03	3,747E-01	0,562
VII.a	**5**	**3,81340E-04**	**2,144**	**0,326**	**-1,03323E+03**	**3,962E-01**	**0,551**

*-Probabilidade normalizada de que o modelo proposto represente os dados

Foi possível observar que o modelo que apresenta a maior probabilidade posterior compartilhada é o modelo VII.a. Portanto, a partir dos resultados pode-se concluir que o modelo de lei de potências que melhor descreve os dados experimentais considera as reações individuais, com ordem em relação ao DBT fixa em 1 e sem influência da concentração de H_2 para a rota DDS.

Os parâmetros obtidos utilizando o modelo VII.a estão na Tabela V.24.

Tabela V.24 - Parâmetros obtidos pelo modelo VII.a

Modelo VII.a	
Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_{1o})$	22 ± 1
$\ln(k_{2o})$	22 ± 2
Ea_1 (kJ/mol)	93 ± 5
Ea_2 (kJ/mol)	92 ± 5
n4	0,6 ± 0,1

Foi possível observar que adoção de ordem zero em relação ao hidrogênio na rota DDS não afetou de forma significativa os parâmetros. Somente o $\ln(k_{1o})$ sofreu uma pequena redução.

Nas Figuras V.11 a V.13 são apresentados os dados de concentração predita versus observada para o DBT, BF e CHB, respectivamente. Estes dados foram obtidos utilizando o modelo IV.

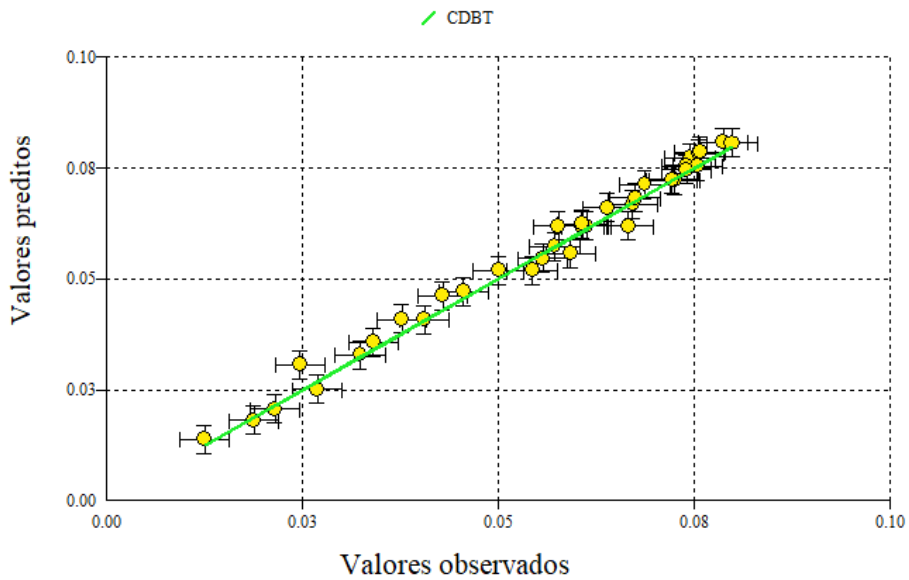


Figura V.11 - Valores preditos versus observados de concentração de DBT

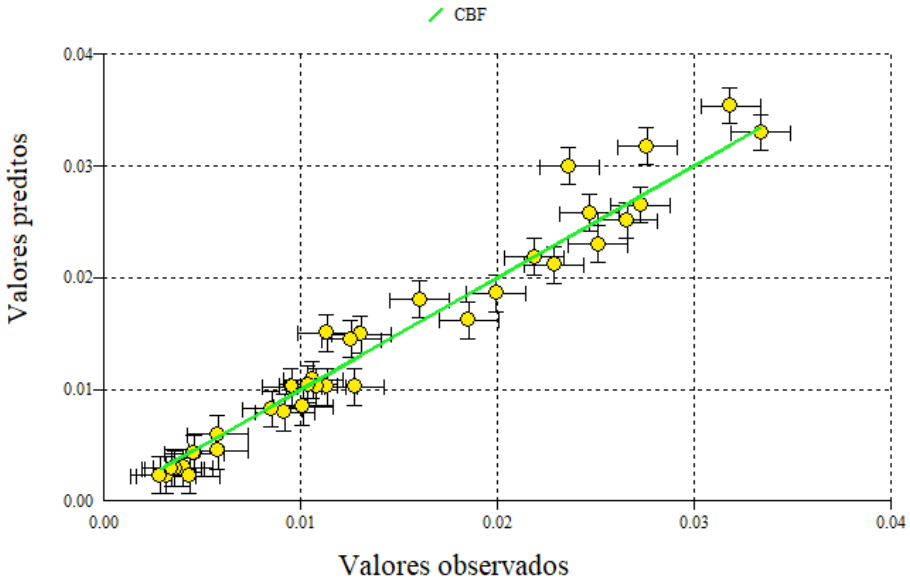


Figura V.12 - Valores preditos versus observados de concentração de BF

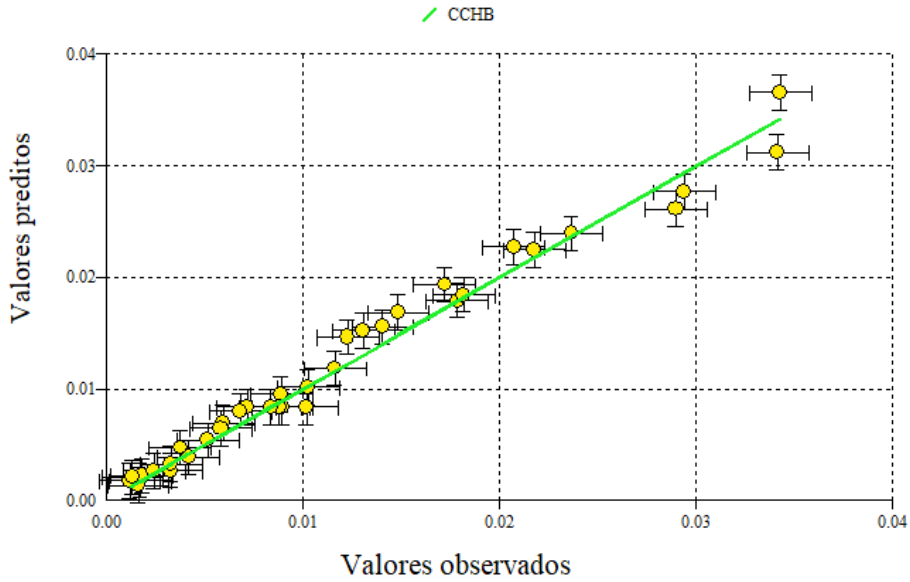


Figura V.13 - Valores preditos versus observados para o CHB

Foi possível observar que para o DBT e o CHB o modelo descreve bem os dados obtidos. No entanto, para o BF, há um maior espalhamento dos dados em relação à diagonal. Esse desvio ocorre principalmente para concentrações mais elevadas.

Em nenhum dos modelos avaliados obteve-se os parâmetros para a reação de hidrogenação do BF em CHB. Entretanto, diversos trabalhos na literatura (Rollmann, 1977; Houalla *et al.*, 1978; Edvinsson e Irandoust, 1993; Egorova e Prins, 2004a; Vanrysselberghe e Froment, 1996) relatam a ocorrência desta reação na HDS do DBT.

Uma justificativa para a dificuldade de se obter tais parâmetros é a distribuição não uniforme dos pontos ao longo da faixa de concentrações avaliadas. Conforme pode

ser observado nas Figuras V.12 e V.13, as concentrações de produtos se situam majoritariamente em valores baixos.

Hensen *et al*. (2001) relataram que a reação de BF em CHB ocorre preferencialmente para elevadas conversões de DBT devido ao efeito de competição entre o BF e o DBT. Portanto, a deficiência de pontos nesta região dificulta a obtenção dos parâmetros para a reação de hidrogenação de BF.

A fim de permitir uma comparação dos dados obtidos experimentalmente com os dados obtidos utilizando o modelo VII.a e os respectivos parâmetros estimados foram adicionados no Apêndice F um conjunto de gráficos que apresenta as concentrações de produtos e reagentes em função das principais variáveis.

V.3.3.2. Langmuir-Hinshelwood

Para avaliar os efeitos de competição que não são observados quando se utiliza o modelo de lei de potências, foram testados vários modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood relatados na literatura. Cabe ressaltar que nas tabelas apresentadas a seguir, a energia de ativação apresentada é a aparente, dado que as constantes de adsorção no numerador foram agrupadas para reduzir a correlação paramétrica. Para que a energia de ativação real fosse calculada, seria necessário conhecer os calores de adsorção para cada componente, o que não foi possível obter na maioria dos casos, como pode ser visto nos resultados apresentados a seguir.

O primeiro modelo testado foi proposto por Vrinat (1983). Este modelo considera apenas a reação global de consumo de DBT. A equação utilizada foi:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global}C_{DBT}C_{H2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})(1+K_{H2}C_{H2})} \tag{V.13}$$

Os resultados obtidos estão na Tabela V.25.

Tabela V.25 - Parâmetros obtidos pela equação V.13

Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_o)$	20 ± 19
$\ln(K_{DBTo})$	P.I.
$\ln(K_{H_2o})$	-4 ± 24
Ea (kJ/mol)	72 ± 84
ΔH_{DBT} (kJ/mol)	P.I.
ΔH_{H_2} (kJ/mol)	-29 ± 109

P.I.- Parâmetro indeterminado

Para o conjunto de pontos experimentais obtidos, este modelo não foi capaz de obter os parâmetros referentes à adsorção do DBT e do H_2. Em relação aos parâmetros que compõem o k_{global}, o fator pré-exponencial apresentou valores próximos ao obtido em outros modelos (como será apresentado posteriormente). Entretanto, o erro associado ao parâmetro é da mesma magnitude que o próprio parâmetro, o que se traduz em baixa confiabilidade. Em relação à energia de ativação aparente o valor obtido não é estatisticamente significativo, dado que o valor do erro é maior do que o parâmetro.

Dado a indeterminação dos parâmetros relativos à constante de adsorção do DBT, este termo foi retirado do modelo e realizou-se nova estimação. A equação utilizada está apresentada a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{K_{global}C_{DBT}C_{H2}}{(1+K_{H2}C_{H2})} \qquad \text{(V.14)}$$

Os resultados estão apresentados na Tabela V.26.

Tabela V.26 - Parâmetros obtidos pela equação V.14

Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_o)$	20 ± 19
$\ln(K_{H_2o})$	-4 ± 24
Ea (kJ/mol)	72 ± 84
ΔH_{H_2} (kJ/mol)	-29 ± 109

Pode-se observar que a remoção da constante de equilíbrio de adsorção do DBT não proporcionou nenhuma alteração nos outros parâmetros.

Outro modelo testado que considera apenas o consumo do reagente sulfurado foi o modelo proposto por Kabe *et al*. (2001). Como durante os testes catalíticos não se adicionou H_2S na alimentação, o termo referente à adsorção deste composto omitido. Portanto, a equação testada está apresentada a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{k_{global}C_{DBT}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})} \qquad \text{(V.15)}$$

Os resultados estão apresentados na Tabela *V.27*.

Tabela V.27 - Parâmetros obtidos pela equação V.15

Parâmetro	**Valor**
$\ln(K_{1o})$	23 ± 3
$\ln(K_{DBT1o})$	48 ± 2
Ea_1 (kJ/mol)	88 ± 12
ΔH_{DBT1} (kJ/mol)	0,5 ± 2

O valor de energia de ativação obtido foi menor do que o reportado por Kabe *et al.* (2001). Entretanto, ainda apresenta um valor compatível com o que foi observado na literatura e em outros modelos testados. O mesmo se aplica ao fator pré-exponencial. Por outro lado, o calor de adsorção do DBT não apresentou significado estatístico.

Também foram avaliados modelos mais complexos, que consideravam as reações individuais em paralelo. O primeiro modelo deste tipo testado foi proposto por Broderick e Gates (1981). As equações avaliadas foram as seguintes:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT})^2(1+K_{H_21}C_{H2})} + \frac{k_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})}\right) \quad \text{(V.16)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT})^2(1+K_{H_21}C_{H2})} \quad \text{(V.17)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})} \quad \text{(V.18)}$$

Os parâmetros obtidos estão na Tabela V.28.

Tabela V.28 - Parâmetros obtidos pelas equações V.16 a V.18

Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_{1o})$	24,72 ± 0,06
$\ln(k_{2o})$	28 ± 4
$\ln(K_{DBT1o})$	P.I.
$\ln(K_{DBT2o})$	24 ± 6
$\ln(K_{H_2 1o})$	38 ± 1
Ea_1 (kJ/mol)	P.I.
Ea_2 (kJ/mol)	113 ± 2
ΔH_{DBT1} (kJ/mol)	P.I.
ΔH_{DBT2} (kJ/mol)	99 ± 27
ΔH_{H_21} (kJ/mol)	-6 ± 6

P.I.- Parâmetro indeterminado

Como pode ser observado, não foi possível estimar todos os parâmetros. O calor de adsorção do DBT nos sítios responsáveis pela rota HID não apresentou significado físico, pois foi positivo. Além disso, o erro referente ao calor de adsorção do H_2 apresentou um valor da mesma ordem de grandeza que o parâmetro, o que indica que o mesmo não possui significância estatística.

Um novo teste foi realizado de tal maneira que os parâmetros $\ln(K_{DBT1o})$ e ΔH_{DBT1} foram suprimidos. Portanto, as equações do modelo passam a ser:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{k_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{H_2 1} C_{H2})} + \frac{k_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2} C_{DBT})}\right) \quad \text{(V.19)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{k_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{H_2 1} C_{H2})} \quad \text{(V.20)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{k_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2} C_{DBT})} \quad \text{(V.21)}$$

Os novos parâmetros obtidos estão na Tabela V.29.

Tabela V.29 - Parâmetros obtidos pelas equações V.19 a V.21

Parâmetro	**Valor**
$\ln(k_{1o})$	23,11 ± 0,06
$\ln(k_{2o})$	28 ± 4
$\ln(K_{DBT2o})$	24 ± 6
$\ln(K_{H_2 1o})$	2 ± 1
Ea_1 (kJ/mol)	P.I.
Ea_2 (kJ/mol)	113 ± 17
ΔH_{DBT2} (kJ/mol)	99 ± 27
$\Delta H_{H_2 1}$ (kJ/mol)	-146 ± 5

P.I.- Parâmetro indeterminado

É possível observar que a remoção dos parâmetros resultou em mudanças significativas apenas para os parâmetros relacionados à constante de equilíbrio de adsorção do H_2. Em comparação com o modelo anterior, o calor de adsorção passou a ser estatisticamente significativo. Por outro lado, o fator pré-exponencial estimado é muito menor do que o obtido com o modelo completo, apresentando a mesma ordem de grandeza que o seu erro, tornando-o pouco confiável. O calor de adsorção do hidrogênio obtido foi maior do que o valor relatado por Broderick e colaboradores (35 kJ/mol).

Outro modelo testado foi proposto por Edvinsson e Irandoust (1993) que considera as rotas individuais e a etapa de hidrogenação do BF em CHB. As equações utilizadas são apresentadas a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{K_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1} C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2 1} C_{H2}})^3} + \frac{K_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2} C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2 2} C_{H2}}+K_{BF} C_{BF})^3}\right) \quad \text{(V.22)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{K_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1} C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2 1} C_{H2}})^3} - \frac{K_3 C_{BF} C_{H2}}{(1+K_{DBT2} C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2 2} C_{H2}}+K_{BF} C_{BF})^3} \quad \text{(V.23)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{K_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2} C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2 2} C_{H2}}+K_{BF} C_{BF})^3} + \frac{K_3 C_{BF} C_{H2}}{(1+K_{DBT2} C_{DBT}+\sqrt{K_{H_2 2} C_{H2}}+K_{BF} C_{BF})^3} \quad \text{(V.24)}$$

Na Tabela V.30 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos.

Tabela V.30 - Parâmetros obtidos pelas equações V.22 a V.24

Parâmetro	Valor
$\ln(K_{1o})$	16 ±12
$\ln(K_{2o})$	18 ± 9
$\ln(K_{3o})$	-38 ± 14
$\ln(K_{DBT1o})$	142 ± 17
$\ln(K_{DBT2o})$	97 ± 17
$\ln(K_{H_2 1o})$	-5 ± 13
$\ln(K_{H_2 2o})$	-37 ± 14
$\ln(K_{BFo})$	-32 ± 8
Ea_1 (kJ/mol)	48 ± 54
Ea_2 (kJ/mol)	68 ± 44
Ea_3 (kJ/mol)	-189 ± 65
ΔH_{DBT1} (kJ/mol)	673 ± 71
ΔH_{DBT2} (kJ/mol)	455 ± 72
$\Delta H_{H_2 1}$ (kJ/mol)	-33 ± 58
$\Delta H_{H_2 2}$ (kJ/mol)	-166 ± 64
ΔH_{BF} (kJ/mol)	-156 ± 34

Foi possível observar que parte dos parâmetros não foram significativos. As energias de ativação aparente apresentaram valores abaixo do que usualmente é reportado na literatura (vide Tabela V.11), sendo que o valor para Ea_1 não foi estatisticamente significativo. Além disso, o erro associado à essas energias de ativação são da mesma ordem de grandeza dos parâmetros, o que se traduz em uma baixa confiabilidade dos valores obtidos. Já a energia de ativação aparente referente à hidrogenação do bifenil (Ea_3), apresentou um valor sem significado físico. Comportamento semelhante foi observado para os fatores pré-exponenciais.

Em relação aos calores de adsorção, para a molécula do dibenzotiofeno, os valores de ΔH não apresentaram significado físico para ambos os sítios. Já em relação ao H_2, o calor de adsorção para o sítio responsável pela rota DDS ($\Delta H_{H_2 1}$) não apresentou significado estatístico, sendo o erro maior que o parâmetro.

O calor de adsorção do H_2 para o sítio da rota HID e para o BF apresentaram significado físico e estatístico. Entretanto, os valores encontrados foram maiores (em módulo) do que os reportados por Edvinsson e Irandoust (1993), que relataram calores de adsorção de aproximadamente - 45 e - 44 kJ/mol, respectivamente. Cabe ressaltar que os autores utilizaram um catalisador CoMo, e, portanto, era de se esperar que os calores de adsorção estimados pelos autores não fossem iguais aos obtidos nesta dissertação.

Froment *et al*. (1994) propuseram um modelo semelhante ao anterior, porém sem considerar a hidrogenação de BF a CHB. Para a avaliação deste modelo, desconsiderou-se o termo referente à adsorção do H_2S, pois, conforme relatado por Kabe *et al.* (2001), devido à baixa concentração de DBT, a formação de H_2S pode ser desprezível quando não há adição deste composto no meio reacional e há fluxo constante de hidrogênio.

Logo, as equações utilizadas para a avaliação deste modelo estão apresentadas a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{K_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_21}C_{H2}})^3} + \frac{K_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})^3}\right) \quad \text{(V.25)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{K_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT1}C_{DBT}+\sqrt{K_{H_21}C_{H2}})^3} \quad \text{(V.26)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{K_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2}C_{DBT})^3} \quad \text{(V.27)}$$

Os resultados estão apresentados na Tabela V.31.

Tabela V.31 - Parâmetros obtidos pelas equações V.25 a V.27

Parâmetro	**Valor**
$\ln(K_{1o})$	19 ± 28
$\ln(K_{2o})$	27 ± 3
$\ln(K_{DBT1o})$	P.I.
$\ln(K_{DBT2o})$	19 ± 5
$\ln(K_{H_21o})$	-4 ± 27
Ea_1 (kJ/mol)	60 ±125
Ea_2 (kJ/mol)	111 ± 13
ΔH_{DBT1} (kJ/mol)	P.I.
ΔH_{DBT2} (kJ/mol)	81 ± 24
ΔH_{H_21} (kJ/mol)	-29 ± 121

P.I.- Parâmetro indeterminado

Foi possível observar que os parâmetros referentes à constante global da rota DDS não apresentaram significado estatístico. Por outro lado, para a rota HID estes parâmetros apresentaram valores próximos aos reportados na literatura.

Em relação às constantes de equilíbrio de adsorção, os dois parâmetros que compõem a $K_{DBT,1}$ não puderam ser determinados. O calor de adsorção para o DBT no sítio responsável pela rota HID ($\Delta H_{DBT,2}$) não apresentou significado físico. Já para o H_2, os parâmetros foram estimados, porém não apresentam significância estatística, dado que os erros apresentaram ordens de grandeza maiores que as dos parâmetros.

Assim como realizado para os modelos anteriores, retirou-se o parâmetro indeterminado das equações e uma nova estimação de parâmetros foi feita para o modelo simplificado. As equações utilizadas foram as seguintes:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\left(\frac{K_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+\sqrt{K_{H_2 1} C_{H2}})^3} + \frac{K_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2} C_{DBT})^3}\right) \quad \text{(V.28)}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{K_1 C_{DBT} C_{H2}}{(1+\sqrt{K_{H_2 1} C_{H2}})^3} \quad \text{(V.29)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{K_2 C_{DBT} C_{H2}}{(1+K_{DBT2} C_{DBT})^3} \quad \text{(V.30)}$$

Os resultados estão apresentados na Tabela V.32.

Tabela V.32 - Parâmetros obtidos pelas equações V.28 a V.30

Parâmetro	**Valor**
$\ln(K_{1o})$	19 ± 28
$\ln(K_{2o})$	27 ± 3
$\ln(K_{DBT2o})$	19 ± 5
$\ln(K_{H_2 1o})$	-4 ± 27
Ea_1 (kJ/mol)	58 ± 125
Ea_2 (kJ/mol)	111 ± 13
ΔH_{DBT2} (kJ/mol)	81 ± 24
$\Delta H_{H_2 1}$ (kJ/mol)	-31 ± 120

Novamente, a remoção dos parâmetros indeterminados não impactou de forma significativa os outros parâmetros. Observaram-se pequenas variações na energia de ativação aparente da rota DDS e no calor de adsorção do H_2 para o sítio responsável pela rota de remoção direta do enxofre. Entretanto, essas mudanças não foram relevantes para fazer com que os parâmetros se tornassem estatisticamente significativos.

O modelo proposto por Al-Rashidy *et al*. (2015) foi testado, todavia, o algoritmo utilizado pelo *software* não convergiu, não sendo capaz de encontrar um mínimo para a função objetivo. Logo, os parâmetros gerados não apresentam confiabilidade.

De uma maneira geral, foi possível observar que os modelos de Langmuir-Hinshelwood não apresentaram um bom desempenho para a descrição dos dados. Grande parte dos modelos resultou em mais de um parâmetro sem significado físico ou estatístico. Particularmente, observa-se uma tendência de que os parâmetros referentes à adsorção do DBT no sítio responsável pela rota DDS foram indeterminados. Tal comportamento se

deve ao fato de este tipo de modelo possuir um maior número de parâmetros a ser determinado, o que dificulta o processo de cálculo.

Na Tabela V.33 estão apresentados o número total de parâmetros de cada modelo testado e o número de parâmetros que apresenta significância física e estatística.

Tabela V.33 - Comparação entre n° total de parâmetros e n° de parâmetros estimados

Modelo	**N° total de parâmetros**	**N° de parâmetros estimados***
Broderick e Gates (1981)	10	6
Vrinat (1983)	6	0
Edvinsson e Irandoust (1993)	16	10
Froment *et al.* (1994)	10	3
Kabe *et al.* (2001)	4	3
Al-Rashidy *et al.* (2015)	8	0

*-Considerando apenas parâmetros com significado físico e estatístico

O modelo de Langmuir-Hinshelwood que apresentou maior número de parâmetros com significância estatística e física em relação ao total, foi o de Kabe *et al.* (2001). Dado o elevado número de parâmetros que não foram determinados, optou-se por não realizar a discriminação entre os modelos utilizando a ferramenta do *software* Athena Visual Studio.

V.3.4. HDN

A distribuição de produtos obtidos em função da concentração de quinolina está apresentada na Figura V.14. Cabe ressaltar que para todas as concentrações iniciais investigadas a conversão de quinolina foi superior a 99%.

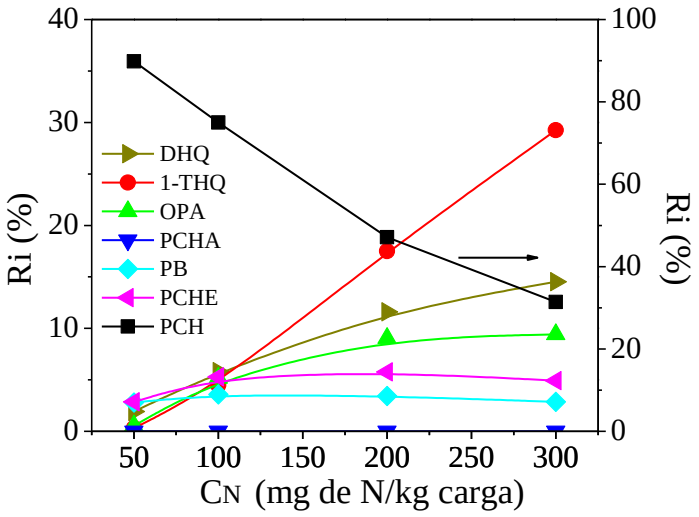


Figura V.14 - Distribuição de produtos de HDN

É possível observar que inicialmente, o composto majoritário é o propilcicloexano (PCH), corroborando o que foi observado na literatura (Satterfield e Yang, 1984; García-Martínez *et al.*, 2012; Nguyen *et al.*, 2015). Entretanto, conforme se aumenta a concentração inicial de quinolina, os rendimentos dos compostos resultantes da remoção de nitrogênio sofrem redução, indicando um efeito de inibição da reação. Comportamento semelhante foi observado por Nguyen *et al*. (2015) e foi atribuído ao efeito de competição pela adsorção no sítio catalítico. García-Martínez *et al*. (2012), também relataram que a quinolina e seus subprodutos nitrogenados (DHQ e 1THQ) apresentam uma constante de equilíbrio de adsorção significativamente maior do que os produtos sem nitrogênio.

Com o objetivo de melhor avaliar o efeito de inibição na Figura V.15 os produtos foram agrupados seguindo o critério de possuir ou não o átomo de nitrogênio. O grupo HID é formado pelos compostos que foram apenas hidrogenados, sem a remoção do heteroátomo (1THQ, DHQ, OPA, PCHA). Já no grupo HDN estão os compostos sem nitrogênio (PCH, PB, PCHE).

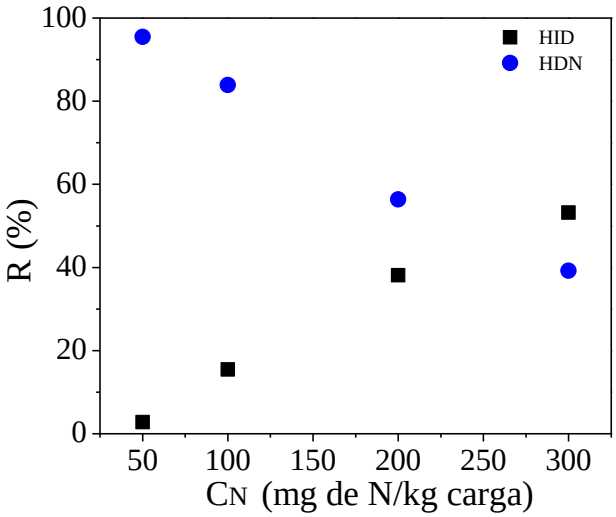


Figura V.15 - Rendimento de grupamentos de produtos

Pode-se observar que com o aumento da quinolina houve uma redução da formação dos compostos sem nitrogênio (grupo HDN) e um aumento do rendimento do grupo HID, confirmando a inibição da HDN.

V.3.5. Efeito de inibição da HDS do DBT por nitrogenados

Na Figura V.16 estão apresentados os ajustes para determinação do fator exponencial (δ) referente ao modelo Langmuir-Hinshelwood para a inibição da quinolina no HDS do DBT, conforme Eq. III.3. Os dados experimentais foram obtidos a 300 ° C e 10 h^{-1}.

Cabe ressaltar que na determinação deste parâmetro não foi atribuído nenhum significado físico, apenas buscou-se um valor que permitisse o melhor ajuste aos pontos na faixa avaliada.

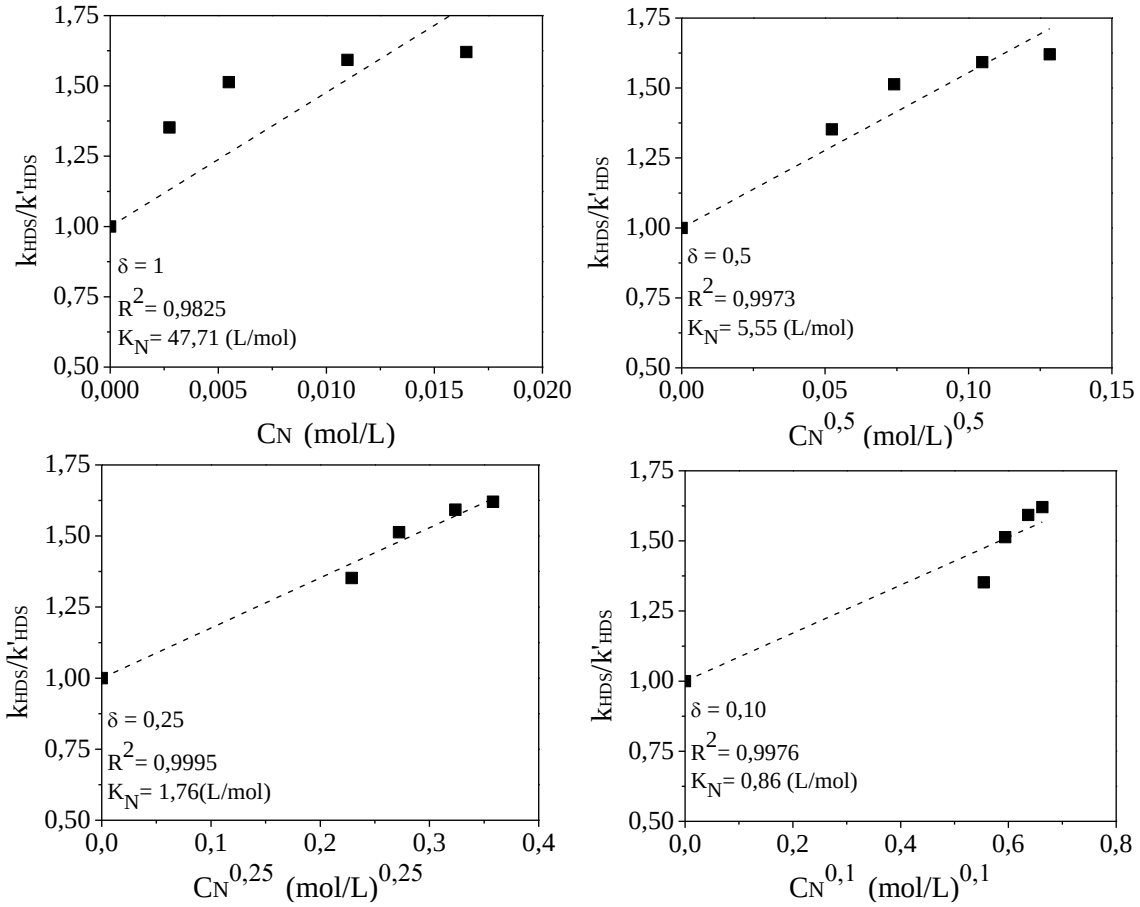


Figura V.16 - Determinação do fator expoente para termo de inibição (δ)

É possível observar que o valor de (δ) que resultou no melhor ajuste dos dados foi 0,25, apresentando um R^2 de 0,9995. Este valor está de acordo com a literatura, conforme relatado por Laredo *et al*. (2001), que obtiveram o mesmo valor ao investigar os efeitos de inibição da quinolina na HDS de dibenzotiofeno. Para o δ igual a 0,25 determinou-se o valor da constante de equilíbrio de adsorção aparente (K_N) da quinolina em 1,76 L/mol a 300 °C. Conforme relatado por Laredo *et al*. (2001), a comparação deste valor com os observados na literatura se torna inviável devido às diferenças nas condições experimentais.

Para avaliar o efeito de inibição da presença da quinolina na HDS de DBT calculou-se o fator de inibição (φ) de acordo com a Equação III.98, apresentada a seguir:

$$\varphi = \frac{k_{HDS} - k'_{HDS}}{k_{HDS}} \qquad \text{(III.98)}$$

em que:

k_{HDS} = Velocidade específica da reação global sem quinolina (h^{-1})

k'_{HDS}= Velocidade específica da reação global com quinolina (h^{-1})

Os resultados são ilustrados na Figura V.17. Os dados foram obtidos a 300 °C e 10 h^{-1}.

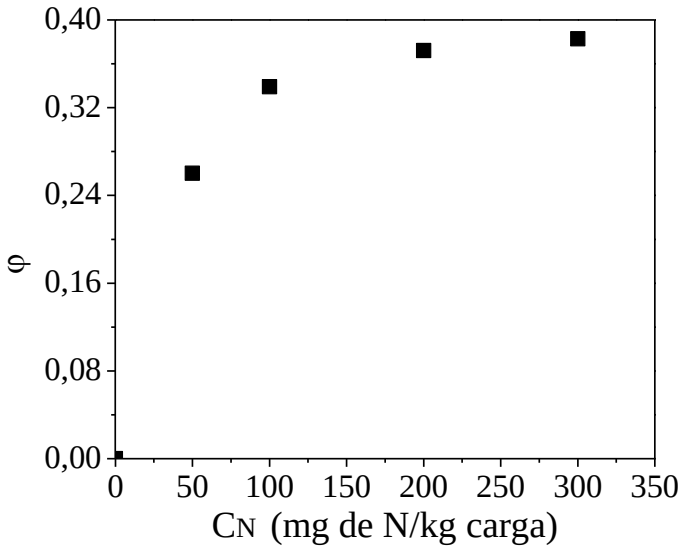


Figura V.17 - Fator de inibição (φ) em função do teor de nitrogênio

Pode-se perceber que inicialmente há um aumento acentuado da inibição, porém ao se empregar concentrações mais elevadas de quinolina, a inibição passa a variar levemente, tendendo à um valor assintótico próximo de 0,4.

Este comportamento está associado ao efeito de competição da quinolina pela adsorção nos sítios do catalisador, devido à forte interação desse composto nitrogenado com os sítios catalíticos (Turaga *et al.*, 2003). Portanto, quanto maior a concentração de quinolina, menor a disponibilidade de sítios catalíticos para a adsorção de DBT. O comportamento assintótico indica uma saturação dos sítios por parte dos compostos nitrogenados.

Conforme relatado por Nagai e Kabe (1983), o efeito de competição dos compostos nitrogenados ocorre preferencialmente pelos sítios responsáveis pelas reações de hidrogenação. A Figura V.18 apresenta a conversão de DBT e o rendimento em produtos em função do teor de N na carga a 300 °C, 60 bar e 10 h^{-1}. Os resultados evidenciam a significativa redução do rendimento em CHB.

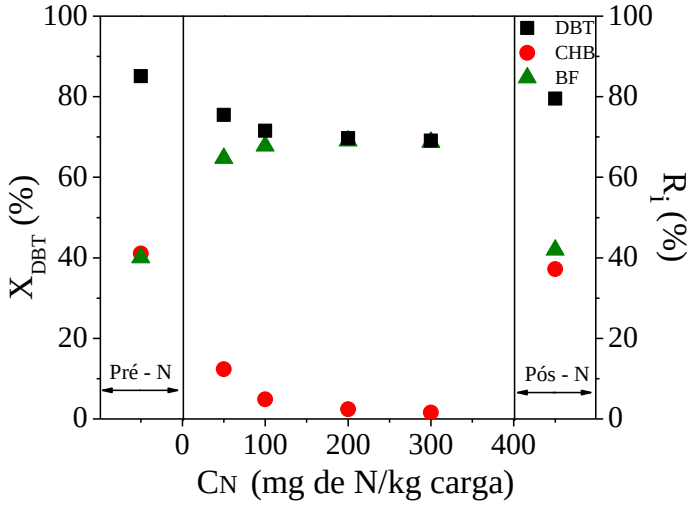


Figura V.18 – Conversão de DBT e rendimento em função do teor de N na carga

É possível observar que antes da adição de quinolina na carga reacional, o rendimento de BF e CHB é praticamente igual. Entretanto, ao se adicionar 50 mg/kg de N, o rendimento de CHB fica reduzido em mais de 50%. Ao se aumentar a concentração de quinolina o rendimento diminui mais significativamente, se aproximando de zero.

Além disso, pode-se confirmar o caráter de reversibilidade deste tipo desativação, pois ao se realizar a reação novamente sem a presença de quinolina, a conversão de DBT e os rendimentos foram ligeiramente inferiores aos valores anteriores à adição do composto nitrogenado. Isso pode indicar que ainda há compostos nitrogenados adsorvidos fortemente nos sítios de hidrogenação do catalisador desfavorecendo a rota HID. Outra possível explicação é que estas variações podem estar dentro da faixa de erro experimental.

VI. Conclusões

Através das análises das limitações difusionais pelos critérios de Mears e Weisz-Prater observou-se que a reação superficial é a etapa limitante do processo. Para as reações sem quinolina, a pressão de H_2 exerce pouca influência na conversão de dibenzotiofeno e no rendimento dos produtos. Porém, o aumento da pressão favoreceu levemente a rota de hidrogenação prévia. A redução da velocidade espacial favoreceu a formação de CHB, pois com maior tempo de contato, a reação de hidrogenação de BF é favorecida, já que é uma reação lenta. A temperatura apresentou relevante efeito na conversão de DBT, mas não favoreceu preferencialmente nenhuma das rotas de reação (HID ou DDS). Para elevadas conversões de DBT, a formação de CHB foi favorecida, pois, devido ao efeito de competição entre o DBT e o BF, com o maior consumo de DBT, há maior disponibilidade de sítios para o BF se adsorver e, assim, reagir formando o CHB.

O modelo de lei de potências de primeira ordem em relação ao reagente sulfurado foi o que melhor descreveu o consumo global de DBT sendo a energia de ativação aparente estimada em 86 kJ/mol. Através da estimação de parâmetros utilizando todos os pontos determinou-se que o modelo de lei de potências que melhor descreve os dados considerou reações individuais, com ordem do DBT fixa em 1, sem considerar a reação de BF a CHB e sem considerar a concentração de H_2 para a rota DDS. Para este modelo as energias de ativação aparentes foram 93 e 92 kJ/mol para as rotas DDS e HID, respectivamente.

A determinação deste modelo como sendo o mais provável corrobora o que foi observado experimentalmente de que a concentração de H_2 não apresenta influência significativa, dado que a rota DDS é a preferencial nas condições avaliadas.

Não foi possível obter informação sobre os parâmetros referentes à hidrogenação do BF, pois a maioria dos dados foram obtidos para baixas conversões. Tal dificuldade foi associada ao fato de que esta reação ocorre mais facilmente para condições com maiores conversões de DBT.

Em geral, os modelos de Langmuir-Hinshelwood testados não apresentaram resultado satisfatório, tendo apresentado elevado número de parâmetros sem significado físico ou estatístico. Entretanto, observou-se uma tendência de que os modelos não foram capazes de determinar os parâmetros referentes à constante de equilíbrio de adsorção do DBT para os sítios responsáveis pela rota DDS.

Além de inibir as reações de HDS, a quinolina apresenta característica de autoinibição, dado que ao se empregar concentrações mais elevadas deste composto observou-se uma redução da formação de produtos da HDN.

Empregando um modelo de Langmuir-Hinshelwood para as reações de HDS em presença quinolina, determinou-se que o expoente do termo referente ao inibidor (δ) foi 0,25. A constante de adsorção aparente da quinolina (K_N) estimada foi 1,76 L/mol a 300 °C. O aumento da concentração de quinolina resultou em um aumento do fator de inibição (φ), porém a relação não é linear, com φ tendendo à um valor assintótico de 0,4. O efeito de competição da quinolina ocorre preferencialmente nos sítios responsáveis pela hidrogenação, sendo assim, a rota HID é a mais afetada. Além de modificar a distribuição de produtos, a presença da quinolina reduz a conversão de DBT. O efeito de inibição é facilmente reversível, tendo a conversão e a distribuição de produtos retornado praticamente aos valores iniciais antes da adição da quinolina.

VII. Sugestões para trabalhos futuros

- Investigar o efeito da adição simultânea de um componente sulfurado mais refratário (por exemplo 4,6 – dimetildibenzotiofeno) e um composto nitrogenado (por exemplo, quinolina) na HDS de DBT;

- Analisar o efeito da adição simultânea de um componente aromático (por exemplo tetralina) e um composto nitrogenado (por exemplo, quinolina) na HDS de DBT;

- Avaliar os efeitos da utilização de leitos catalíticos compostos por NiMoP e CoMoP em processos de hidrotratamento que contenham compostos sulfurados e nitrogenados na carga.

VIII. Referências bibliográficas

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 19, n. 6, p. 716–723, 1974.

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.

ATANASOVA, P.; AGUDO, A. L. Infrared studies of nitric oxide adsorption on reduced and sulfided P-Ni-Mo/Al_2O_3 catalysts. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 5, n. 4, p. 329–341, 1995.

ATANASOVA, P.; HALACHEV, T.; UCHYTIL, J.; KRAUS, M. Effect of phosphorus on the surface concentration of molybdenum and nickel in the oxide form of nickel-molybdenum/alumina catalysts and on their hydrodesulphurization activity. **Applied Catalysis**, v. 38, n. 2, p. 235–240, 1988.

ATANASOVA, P.; LÓPEZ CORDERO, R.; MINTCHEV, L.; HALACHEV, T.; LÓPEZ-AGUDO, A. Temperature programmes reduction of the oxide form of PNiMo/Al2O3 catalysts before and after water extraction. **Applied Catalysis A: General**, v. 159, p. 269–289, 1997.

BASTOS, L. B. Cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno. Trabalho de conclusão de curso – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. The Bayesian estimation of common parameters from several responses. **Biometrika**, v. 52, n. 3–4, p. 355–365, 1965.

BOX, G. E. P.; TIAO, G. C. Bayesian inference in statistical analysis. Massachusetts: **Addison-Wesley Publishing Company**, 1973.

BRAGGIO, F. DE A. Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al_2O_3 para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno. Dissertação de mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2015.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processo de refino, petroquímica e meio ambiente. 1ª ed. Rio de Janeiro: **LTC**. 2011.

BRITO, J. L.; BARBOSA, A. L.; ALBORNOZ, A.; SEVERINO, F.; LAINE, J. Nickel molybdate as precursor of HDS catalysts: Effect of phase composition. **Catalysis Letters**, v. 26, n. 3–4, p. 329–337, 1994.

BRITO, J.; LAINE, J. Reducibility of Ni-Mo/Al_2O_3 catalysts: a TPR study. **Journal of Catalysis**, 1993.

BRITO, J. L.; LAINE, J.; PRATT, K. C. Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 425–431, 1989.

BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO_3/γ-Al_2O_3: The reaction kinetics. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 27, n. 4, p. 663–673, 1981.

BURCH, R.; COLLINS, A. Temperature-programmed reduction of Ni/Mo hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis**, v. 18, p. 389–400, 1985.

CHADWICK, D.; AITCHISON, D. W.; BADILLA-OHLBAUM, R.; JOSEFSSON, L. Influence of phosphorus on the HDS activity of Ni-Mo/γ-Al_2O_3 catalysts**. Preparation of Catalysts III Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts**. v. 16, p.323–332, 1983.

CRINE, M.; MARCHOT, P.; L'HOMME, G. A. A phenomenological description of trickle-bed reactors application to the hydrotreating of petroleum fractions. **Chemical Engineering Science**, v. 35, p. 51–58, 1980.

CRUZ, J.; AVALOS-BORJA, M.; LÓPEZ CORDERO, R.; BAÑARES, M. A.; FIERRO, J. L. G.; PALACIOS, J. M.; LÓPEZ AGUDO, A. Influence of pH of the impregnation solution on the phosphorus promotion in W/Al_2O_3 hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 224, n. 1–2, p. 97–110, 2002.

DONG, D.; JEONG, S.; MASSOTH, F. E. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 267–275, 1997.

EDVINSSON, R. K.; IRANDOUST, S. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene in a monolithic catalyst reactor**. Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 2, p. 391–395, 1993.

EGOROVA, M.; PRINS, R. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 1, p. 11–19, 2004a.

EGOROVA, M.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al_2O_3, CoMo/γ-Al_2O_3, and Mo/γ-Al_2O_3 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 417–427, 2004b.

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

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, Balanço energética nacional 2017: Ano base 2016. Rio de Janeiro: **EPE**, 2017.

ESCOBAR, J.; BARRERA, M. C.; GUTIÉRREZ, A. W.; TERRAZAS, J. E. Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 33–42, 2017.

FITZ, C. W.; RASE, H. F. Effects of Phosphorus on nickel-molybdenum hydrodesulphurization/hydrodenitrogenation catalysts of varying metals content. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**., v. 22, p. 40–44, 1983.

FOGLER, S. H. Elements of chemical reaction engineering. 3rd ed. **Pearson Education, Inc.**, 2004.

FROMENT, G. F. Modeling in the development of hydrotreatment processes. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1–2 SPEC. ISS., 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**, v. 33, n. 12, p. 2975–2988, 1994.

FURIMSKY, E. Chemical origin of coke deposited on catalyst surface. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 17, n. 4, p. 329–331, 1978.

FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. Deactivation of hydroprocessing catalysts. **Catalysis Today,** v. 52, n. 4, p. 381–495, 1999.

GAJARDO, P.; DECLERCK-GRIMEE, R. I.; DELVAUX, G.; OLODO, P.; ZABALA, J. M.; CANESSON, P.; GRANGE, P.; DELMON, B. Comparative study of unsupported and supported Co-Mo hydrodesulfurization catalysts**. Journal of The Less-Common Metals**, v. 54, n. 2, p. 311–320, 1977.

GALETTI, A. E.; GOMEZ, M. F.; ARRUA, L. A.; ABELLO, M. C. Ethanol steam reforming over $Ni/ZnAl_2O_4$-CeO_2. Influence of calcination atmosphere and nature of catalytic precursor. **Applied Catalysis A**: General, v. 408, n. 1–2, p. 78–86, 2011.

GAO, Q.; OFOSU, T. N. K.; MA, S. G.; 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, n. 1, p. 538–543, 2011.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J. C.; CASTILLO-ARAIZA, C. O.; DE LOS REYES HEREDIA, J. A.; 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, n. 18, p. 3213–3217, 1997.

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

GUTBERLET, L. C.; BERTOLACINI, R. J. Inhibition of hydrodesulfurization by nitrogen compounds. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, n. 2, p. 246–250, 1983.

VAN HAANDEL, L.; BREMMER, G. M.; HENSEN, E. J. M.; WEBER, T. Influence of sulfiding agent and pressure on structure and performance of CoMo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 342, p. 27–39, 2016.

VAN HAANDEL, L.; BREMMER, G. M.; HENSEN, E. J. M.; WEBER, T. The effect of organic additives and phosphoric acid on sulfidation and activity of (Co)Mo/Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 351, p. 95–106, 2017.

HELVEG, S.; LAURITSEN, J. V; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; NØRSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Atomic-scale structure of single-layer MoS_2 nanoclusters. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 5, p. 951–954, 2000.

HENSEN, E. J.; KOOYMAN, P.; VAN DER MEER, Y.; VAN DER KRAAN, A.; DE BEER, V. H.; VAN VEEN, J. A.; VAN SANTEN, R. The Relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS_2 particles. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 2, p. 224–235, 2001.

HO, T. C.; SOBEL, J. E. Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 128, n. 2, p. 581–584, 1991.

HOPKINS, P. D.; MEYERS, B. L. Thermal and steam stability of commercial hydroprocessing catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, p. 421–426, 1983.

HOUALLA, M.; NAG, N. K.; SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO_3/γ-Al_2O_3: The reaction network. **American Institute of Chemical Engineers Journal,** v. 24, n. 6, p. 1015–1021, 1978.

INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-LEÓN, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO_2 catalysts: Effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 113–114, p. 87–99, 2012.

IWAMOTO, R.; GRIMBLOT, J. Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts. **Advances in Catalysis**, v. 44, n. C, p. 417–503, 1999.

JEFFREYS, H. Theory of probability. 3rd ed. Oxford: **Clarendon Press**, 1961.

JIAN, M.; PRINS, R. Kinetic study of the HDN of quinoline over NiMo(P)/Al_2O_3 Catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 113, p. 111–123, 1998.

JONES, J. M.; KYDD, R. A.; BOORMAN, P. M.; RHYN, P. H. VAN. Ni-Mo/Al_2O_3 catalysts promoted with phosphorus and fluoride. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1875–1880, 1995.

KABE, T.; AOYAMA, Y.; WANG, D.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; HOSOYA, M.; ZHANG, Q. Effects of H_2S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene NiMo and NiW catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 209, p. 237–247, 2001.

KIM, S. IL; WOO, S. I. The effect of modifying alumina with sulfate and phosphate on the catalytic properties of Mo/Al_2O_3 in HDS reaction**. Journal of Catalysis**, v. 133, n. 1, p. 124–135, 1992.

KOBAYASHI, K.; NAGAI, M. Active sites of sulfided NiMo/Al_2O_3 catalysts for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization-effects of Ni and Mo components, sulfidation, citric acid and phosphate addition. **Catalysis Today**, v. 292, p. 74–83, 2017.

LAREDO, G. C.; DE LOS REYES, J. A.; CANO, J. L.; CASTILLO, J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A:** General, v. 207, n. 1–2, 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, n. 2, p. 171–183, 2004.

LAREDO, G. C.; VEGA-MERINO, P. M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILLO, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 21–32, 2013.

LAURITSEN, J. V.; HELVEG, S.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; CLAUSEN, B.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Atomic-scale structure of Co–Mo–S nanoclusters in hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 197, n. 1, p. 1–5, 2001.

LAURITSEN, J. V.; KIBSGAARD, J.; OLESEN, G. H.; MOSES, P. G.; HINNEMANN, B.; HELVEG, S.; NØRSKOV, J.K; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; LÆGSGAARD, E.; BESENBACHER, F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS_2-based hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 220–233, 2007.

LAURITSEN, J. V.; NYBERG, M.; NØRSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; LÆGSGAARD, E.; BESENBACHER, F. Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS_2 nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 1, p. 94–106, 2004.

LAURITSEN, J. V.; NYBERG, M.; VANG, R. T. BOLLINGER, M. V.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; JACOBSEN, K. W.; LÆGSGAARD, E.; NØRSKOV, J. K.; BESENBACHER, F. Chemistry of one-dimensional metallic edge states in MoS_2 nanoclusters. **Nanotechnology**, v. 14, n. 3, p. 385–389, 2003.

LEWIS, J. M.; KYDD, R. A. Adsorption mechanism of phosphoric acid on γ-alumina. **Journal of Catalysis**, v. 132, p. 465–471, 1991.

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

LIU, H.; LI, Y.; YIN, C.; WU, Y.; CHAI, Y.; DONG, D.; LI, X.; LIU, C. One-pot synthesis of ordered mesoporous NiMo-Al_2O_3 catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 198, p. 493–507, 2016.

LIU, Q.; GAO, J.; GU, F.; LU, X.; LIU, Y.; LI, H.; ZHONG, Z.; LIU, B.; XU, G.; SU, F. One-pot synthesis of ordered mesoporous Ni-V-Al catalysts for CO methanation. **Journal of Catalysis**, v. 326, p. 127–138, 2015.

LÓPEZ CORDERO, R.; ESQUIVEL, N.; LÁZARO, J.; FIERRO, J. L. G.; LÓPEZ-AGUDO, A. Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis**, v. 48, n. 2, p. 341–352, 1989.

MANGNUS, P. J.; DE BEER, V. H. J.; MOULIJN, J. A. Influence of phosphorus on the structure and the catalytic activity of sulfided carbon-supported CoMo catalysts. **Applied Catalysis**, v. 67, n. 1, p. 119–139, 1990.

MANGNUS, P. J.; VAN VEEN, J. A. R.; EIJSBOUTS, S.; DE BEER, V. H. J.; MOULIJN, J. A. Structure of phosphorus containing $CoOMoO_3/Al_2O_3$ catalysts**. Applied Catalysis**, v. 61, n. 1, p. 99–122, 1990.

MARROQUÍN, G.; ANCHEYTA, J.; ESTEBAN, C. A batch reactor study to determine effectiveness factors of commercial HDS catalyst. **Catalysis Today**, v. 104, n. 1, p. 70–75, 2005.

MORALES-ORTUÑO, J. C.; ORTEGA-DOMÍNGUEZ, R. A.; HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P.; BOKHIMI, X.; KLIMOVA, T. E. HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials tontaining titania. **Catalysis Today**, v. 271, p. 127–139, 2016.

MORGADO, E.; ZOTIN, J. L.; DE ABREU, M. A. S.; ROSAS, D. DE O.; JARDIM, P. M.; MARINKOVIC, B. A. Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 2, p. 142–149, 2009.

MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M.; BERGER, R. J. Catalyst testing in multiphase micro-packed-bed reactors; criterion for radial mass transport. **Catalysis Today**, v. 259, p. 354–359, 2016.

NAGAI, M.; KABE, T. Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: Effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 81, p. 440–449, 1983.

NAGAI, M.; SATO, T.; AIBA, A. Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided $NiMo/Al_2O_3$ catalysts and relation to gas-phase basicity. **Journal of Catalysis**, v. 97, n. 1, p. 52–58, 1986.

NAVA, R.; MORALES, J.; ALONSO, G.; ORNELAS, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G. Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization. **Applied Catalysis A**: General, v. 321, n. 1, p. 58–70, 2007.

NGUYEN, M.-T.; 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**. Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 38, p. 9278–9288, 2015.

DE OLIVEIRA, L. H.; DA SILVA, J. L.; AZNAR, M. Apparent and partial molar volumes at infinite dilution and solid-liquid equilibria of dibenzothiophene + alkane systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 11, p. 3955–3962, 2011.

PATNAIK, P. Handbook of inorganic chemicals. 1. ed. **McGraw-Hill Professional**. 2002.

PAWELEC, B.; HALACHEV, T.; OLIVAS, A.; ZEPEDA, T. A. Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts. **Applied Catalysis A:** General, v. 348, n. 1, p. 30–41, 2008.

PEROT, G. The reactions involved in hydrodenitrogenation. **Catalysis Today**, v. 10, n. 4, p. 447–472, 1991.

POLCK, D. G. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Dissertação de mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.

QU, L.; ZHANG, W.; KOOYMAN, P. J.; PRINS, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 1, p. 7–13, 2003.

RAMIREZ, J.; CASTAÑO, V. M.; LECLERCQ, C.; LÓPEZ-AGUDO, A. High-resolution electron microscopy study of phosphorus-containing MoS_2/Al_2O_3 hidrotreating catalysts. **Applied Catalysis A:** General, v. 83, p. 251–261, 1992.

RAYBAUD, P.; HAFNER, J.; KRESSE, G.; KASZTELAN, S.; TOULHOAT, H. Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted mos_2 catalyst: an ab initio local density functional study. **Journal of Catalysis**, v. 190, n. 128, p. 128–143, 2000.

RAYO, P.; RAMÍREZ, J.; TORRES-MANCERA, P.; MARROQUÍN, G.; MAITY, S. K.; ANCHEYTA, J. Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified $NiMo/Al_2O_3$ catalysts. **Fuel**, v. 100, p. 34–42, 2012.

ROLLMANN, L. D. Catalytic hydrogenation of model nitrogen, sulfur, and oxygen compounds. **Journal of Catalysis,** v. 46, n. 3, p. 243–252, 1977.

SATTERFIELD, C. N.; YANG, S. H. Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. comparison with vapor phase reaction. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 1, p. 11–19, 1984.

SCHWAAB, M.; LEMOS, L. P.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 11, p. 2895–2906, 2008.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catalysis Today**, v. 59, n. 3, p. 423–442, 2000.

SIE, S. T. Reaction order and role of hydrogen sulfide in deep hydrodesulfurization of gas oils: Consequences for industrial reactor configuration. **Fuel processing technology**, v. 61, n. 1, p. 149–171, 1999.

SINGHAL, G. H.; ESPINO, R. L.; SOBEL, J. E.; HUFF, G. A. Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds. Kinetics of dibenzothiophene. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 2, p. 457–468, 1981.

SOLÍS, D. A.; AGUDO, A. L.; RAMÍREZ, J.; KLIMOVA, T. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 469–477, 2006.

SONG, T.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; RING, Z.; YANG, H.; ZHENG, Y. Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiopene over NiMo/Al_2O_3 catalyst. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2344–2349, 2006.

SOUZA, B. M.; TRAVALLONI, L.; DA SILVA, M. A. P. Kinetic modeling of the thermal cracking of a Brazilian vacuum residue. **Energy and Fuels,** v. 29, n. 5, p. 3024–3031, 2015.

SPOJAKINA, A.; DAMYANOVA, S.; PETROV, L.; VIT, Z. Effect of phosphorus on the surface-state of alumina-supported nickel molybdenum catalysts for hydrodesulfurization. **Applied Catalysis**, v. 56, n. 2, p. 163–176, 1989.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, n. 1–2, p. 1–68, 2010.

STEWART, W. E.; CARACOTSIOS, Computer-aided modeling of reactive systems. New Jersey: **John Wiley & Sons, Inc**. 2008.

SWINTON, J. An essay towards solving a problem in the doctrine of chances. By the late Rev. Mr. Bayes, F. R. S. communicated by Mr. Price, in a letter to John Canton, A. M. F. R. S. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 54, p. 326–329, 1764.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; CANDIA, R.; WIVEL, C.; MØRUP, S. In situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided CoMo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for and Nature of a CoMoS Phase. **Journal of Catalysis**, v. 68, n. 2, p. 433–452, 1981.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, N.-Y.; ZEUTHEN, P. Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight. **Catalysts in Petroleum Refining**, v. 53, n. vi, p. 77–102, 1989.

TOPSØE, N. Infrared study of sulfided Co-Mo/Al_2O_3, catalysts: the nature of surface hydroxyl groups. **Journal of Catalysis**, v. 64, p. 235–237, 1980.

TSIGDINOS, G. A.; CHEN, H. Y.; STREUSAND, B. J. Molybdate solutions for catalyst preparation. stability, adsorption properties, and characterization. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 20, n. 4, p. 619–623, 1981.

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, n. 1–4, p. 265–275, 2003.

TUXEN, A. K.; FÜCHTBAUER, H. G.; TEMEL, B.; HINNEMANN, B.; TOPSOE, H.; KNUDSEN, K. G.; BESENBACHER, F.; LAURITSEN, J. V. Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS_2 and Co-Mo-S hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 295, p. 146–154, 2012.

VANRYSSELBERGHE, V.; FROMENT, G. F. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a $CoMo/Al_2O_3$ catalyst: Reaction network and kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 10, p. 3311–3318, 1996.

VARGA, Z.; HANCSÓK, J.; NAGY, G.; PÖLCZMANN, G.; KALLÓ, D. Upgrading of gas oils: The HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil. **Topics in Catalysis**, v. 45, n. 1–4, 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 – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2014.

VOGELAAR, B. M.; KAGAMI, N.; VAN DER ZIJDEN, T. F.; VAN LANGEVELD, A. D.; EIJSBOUTS, S.; MOULIJN, J. A. Relation between sulfur coordination of active sites and HDS activity for Mo and NiMo catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 309, n. 1–2, p. 79–88, 2009.

VOORHOEVE, R. J. H.; STUIVER, J. C. M. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 23, n. 2, p. 243–252, 1971.

VRINAT, M. L. The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. **Applied Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 137–158, 1983.

VUOLO, J. H. Fundamentos da teoria de erros.2º ed. São Paulo: **Editora Edgard Blücher LTDA**. 1996.

WANG, A.; WANG, Y.; KABE, T.; CHEN, Y.; ISHIHARA, A.; QIAN, W. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts. I. Sulfided Co-Mo catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 19–29, 2001

WANG, A.; WANG, Y.; KABE, T.; CHEN, Y.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; YAO, P. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts II. Sulfided Ni-Mo catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 2, p. 319–327, 2002.

WANG, H.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over bulk tungsten phosphide. **Journal of Catalysis**, v. 264, n. 1, p. 31–43, 2009.

WIVEL, C.; CLAUSEN, B. S.; CANDIA, R.; MØRUP, S.; TOPSØE, H. Mössbauer emission studies of calcined $Co\text{-}Mo/Al_2O_3$ catalysts: Catalytic significance of Co precursors. **Journal of Catalysis**, v. 87, n. 2, p. 497–513, 1984.

XIANG, C.; CHAI, Y.; FAN, J.; LIU, C. Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of presulfided $NiMo/Al_2O_3$ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, n. 5, p. 355–360, 2011.

ZÃVOIANU, R.; DIAS, C. R.; PORTELA, M. F. Stabilization of β-$NiMoO_4$ in TiO_2-supported catalysts. **Catalysis Communications**, v. 2, p. 37–42, 2001.

ZEPEDA, T. A.; PAWELEC, B.; OBESO-ESTRELLA, R.; DÍAZ DE LEÓN, J. N.; FUENTES, 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.

ZHOU, T.; YIN, H.; HAN, S.; CHAI, Y.; LIU, Y.; LIU, C. Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al_2O_3 hydrotreating catalysts**. Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 37, n. 3, p. 330–334, 2009.

ZHOU, Z.; CHENG, Z.; YANG, D.; ZHOU, X.; YUAN, W. Solubility of hydrogen in pyrolysis gasoline. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, n. 3, p. 972–976, 2006.

Apêndice A – Avaliação de limitação difusional

A.1 - Critério de Mears para avaliação extrapartícula:

$$C_M = \frac{(-r_A)'\rho_{leito} d_p n}{2C_{DBT} k_c} < 0{,}15$$

1. Dados do problema:

Temperatura	300 °C
Pressão	60 bar
WHSV	$10\ \frac{kg_{sol}}{kg_{cat}\ h}$

Vazão Volumétrica (Q)	$0{,}25\ \frac{mL}{min}$
Ordem da reação (n)	1
Concentração de DBT (C_{DBT})	$0{,}0125\ \frac{mol}{L}$
Conversão de DBT (X_{DBT})	0,8507
Viscosidade da carga (μ_{carga})	0,187 cP
Densidade da carga (ρ_{carga})	$0{,}769\ \frac{g}{mL}$
Massa molar da carga (MM_{carga})	$198{,}39\ \frac{g}{mol}$
Altura do leito (h_{leito})	2,7 cm
Diâmetro do reator (d_{reator})	1 cm
Massa de catalisador	1,14 g
Massa de SiC	1,5 g
Densidade de SiC (ρ_{Sic})[a]	$3{,}217\ \frac{g}{cm^3}$
Abertura da peneira	60 – 100 *mesh* Tyler
Volume molar do DBT [b]	$149{,}47\ \frac{cm^3}{mol}$

[a]- Patnaik (2002) [b]-De Oliveira et al. (2011)

2. Calcular k

2.1. Converter ρ_{carga}

$$\rho_{carga} = 0{,}769\frac{g}{mL} \times \frac{10^6 mL}{1m^3} \times \frac{1kg}{10^3 g}$$

$$\rho_{carga} = 769\frac{kg}{m^3}$$

2.2. Calcular k

$$k = \frac{WHSV}{\rho_{carga}} \ln\left(\frac{1}{1 - X_{DBT}}\right)$$

$$k = \frac{10\frac{kg_{sol}}{kg_{cat}\ h}\frac{1h}{3600s}}{769\frac{kg}{m^3}} \ln\left(\frac{1}{1 - 0{,}8507}\right)$$

$$\boxed{k = 6{,}87 \times 10^{-6}\frac{m^3}{kg_{cat}\ s}}$$

3. Calcular $(-r_A)'$

3.1. Converter C_A

$$C_{DBT} = 0{,}0125\frac{mol}{L} \times \frac{10^3 L}{m^3}$$

$$C_{DBT} = 12{,}5\frac{mol}{m^3}$$

3.2. Calcular $(-r_A)'$

$$(-r_A)' = kC_{DBT}^n$$

$$(-r_A)' = 6{,}87 \times 10^{-6}\frac{m^3}{kg_{cat}\ s}(12{,}5\frac{mol}{m^3})^1$$

$$\boxed{(-r_A)' = 8{,}59 \times 10^{-5}\frac{mol}{kg_{cat}\ s}}$$

4. Calcular densidade do leito ρ_{leito}

4.1. Calcular o volume do leito (V_{leito})

$$V_{leito} = \frac{\pi\ d_{reator}{}^2 h_{leito}}{4}$$

$$V_{leito} = \frac{\pi\ (1\ cm)^2\ 2{,}7\ cm}{4}$$

$$V_{leito} = 2{,}12\ cm^3$$

4.2. Converter os valores de V_{leito}, m_{SiC} e m_{cat}

$$V_{leito} = 2{,}12\ cm^3 \times \frac{1m^3}{10^6 cm^3} = 2{,}12 \times 10^{-6} m^3$$

$$m_{SiC} = 1{,}5g \times \frac{1kg}{10^3 g} = 1{,}5 \times 10^{-3} kg$$

$$m_{cat} = 1{,}14g \times \frac{1kg}{10^3 g} = 1{,}14 \times 10^{-3} kg$$

4.3. Calcular a densidade do leito o leito (ρ_{leito})

$$\rho_{leito} = \frac{m_{cat} + m_{SiC}}{V_{leito}}$$

$$\rho_{leito} = \frac{1{,}5 \times 10^{-3} kg + 1{,}14 \times 10^{-3} kg}{2{,}12 \times 10^{-6} m^3}$$

$$\boxed{\rho_{leito} = 1244{,}9\frac{kg}{m^3}}$$

5. Calcular velocidade do fluido (q)

5.1. Converter vazão volumétrica ($\dot{Q}$)

$$\dot{Q} = 0{,}25\,\frac{mL}{min} \times \frac{m^3}{10^6 mL} \times \frac{1\,min}{60\,s}$$

$$\dot{Q} = 4{,}167 \times 10^{-9}\,\frac{m^3}{s}$$

5.2. Converter (d_{reator})

$$d_{reator} = 1cm \times \frac{m}{10^2 cm}$$

$$d_{reator} = 1 \times 10^{-2} m$$

5.3. Calcular velocidade do fluido (q)

$$q = \frac{4\dot{Q}}{\pi {d_{reator}}^2}$$

$$q = \frac{4}{\pi}\frac{4{,}167 \times 10^{-9}\,\frac{m^3}{s}}{(1 \times 10^{-2} m)^2}$$

$$\boxed{q = 5{,}31 \times 10^{-5}\,\frac{m}{s}}$$

6. Calcular porosidade do leito (ε_{leito})

$$\varepsilon_{leito} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + V_{sólido}}$$

$$\varepsilon_{leito} = \frac{V_{leito} - V_{sólido}}{V_{leito}}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{V_{cat} + V_{SiC}}{V_{leito}}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{\frac{m_{cat}}{\rho_{cat}} + \frac{m_{SiC}}{\rho_{SiC}}}{V_{leito}}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{\frac{1{,}14}{3{,}28} + \frac{1{,}5}{3{,}22}}{2{,}12}$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{\frac{1{,}14}{3{,}28} + \frac{1{,}5}{3{,}22}}{2{,}12}$$

$$\boxed{\varepsilon_{leito} = 0{,}62}$$

7. Calcular velocidade do fluido no meio poroso (u)

$$\mathrm{u} = \frac{q}{\varepsilon_{leito}}$$

$$\mathrm{u} = \frac{5{,}31 \times 10^{-5}}{0{,}62} \frac{m}{s}$$

$$\boxed{\mathrm{u} = 8{,}56 \times 10^{-5} \frac{m}{s}}$$

8. Calcular Reynolds de partícula (Re_p)

8.1. Calcular diâmetro médio de partícula

Mesh	$d_{\#}{}^{-}$ (mm)	$d_{\#}{}^{+}$(mm)	$\overline{d_{\#}}$ (mm)	d_p (mm)	d_p (m)
-60 +100	0,25	0,149	0,1995	0,212234	$2{,}12 \times 10^{-4}$

8.2. Converter (μ_{carga})

$$\mu_{carga} = 0{,}1553cP \times 1 \frac{kg}{m\,s} \times \frac{1}{10^3\ cP}$$

$$\mu_{carga} = 1{,}553 \times 10^{-4} \frac{kg}{m\,s}$$

8.3. Calcular Reynolds de partícula (Re_p)

$$Re_p = \frac{d_p \rho_{carga}\, u}{\mu_{carga}}$$

$$Re_p = \frac{2{,}12 \times 10^{-4}\ m\ 769 \frac{kg}{m^3}\ 8{,}61 \times 10^{-5} \frac{m}{s}}{1{,}553 \times 10^{-4} \frac{kg}{m\,s}}$$

$$\boxed{Re_p = 0{,}0904}$$

9. Calcular D_{AB}

9.1. Converter temperatura T

$$T\ (K) = 300 + 273$$

$$T = 573\ \mathrm{K}$$

9.2. Converter $\overline{V_{DBT}}$

$$\overline{V_{DBT}} = 149{,}47\ \frac{cm^3}{mol} \times \frac{1m^3}{10^6 cm^3}$$

$$\overline{V_{DBT}} = 1{,}49 \times 10^{-4}\ \frac{m^3}{mol}$$

9.3. Calcular D_{AB}

$$D_{AB} = \frac{1{,}17 \times 10^{-13} MM_{carga}{}^{1/2} T}{\mu_{carga} \overline{V_{DBT}}^{0{,}6}}$$

$$D_{AB} = \frac{1{,}17 \times 10^{-13} (198{,}39 \frac{kg}{kmol})^{1/2} 573K}{0{,}1553cP\ (1{,}49 \times 10^{-4} \frac{m^3}{mol})^{0{,}6}}$$

$$\boxed{D_{AB} = 1{,}202 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}}$$

10. Calcular Schmit (Sc)

$$Sc = \frac{\mu_{carga}}{\rho_{carga}\ D_{AB}}$$

$$Sc = \frac{1{,}553 \times 10^{-4} \frac{kg}{m\ s}}{769 \frac{kg}{m^3}\ 1{,}202 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}}$$

$$\boxed{Sc = 0{,}17}$$

11. Calcular Sherwood (Sh)

$$Sh = 2 + f Re_p{}^{1/2} Sc^{1/3} \begin{cases} f = 0{,}6 \rightarrow\ 0 < Re < 200 \\ f = 0{,}69 \rightarrow 20 < Re < 2000 \end{cases}$$

$$Sh = 2 + 0{,}6\ (0{,}0904)^{1/2} 0{,}17^{1/3}$$

$$\boxed{Sh = 2{,}1}$$

12. Calcular o k_c

$$k_c = \frac{Sh\ D_{AB}}{d_p}$$

$$k_c = \frac{(2{,}1)\ (1{,}202 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s})}{2{,}12 \times 10^{-4} m}$$

$$\boxed{k_c = 1{,}19 \times 10^{-2} \frac{m}{s}}$$

13. Calcular o C_M

$$C_M = \frac{(-r_A)' \rho_{leito} d_p n}{2 C_{DBT} k_c}$$

$$C_M = \frac{8{,}58 \times 10^{-5} \frac{mol}{kg_{cat}\ s} 1244{,}9 \frac{kg}{m^3} 2{,}12 \times 10^{-4} m\ 1}{2 \times 12{,}5 \frac{mol}{m^3}\ 1{,}19 \times 10^{-2} \frac{m}{s}}$$

$$\boxed{C_M = 7{,}62 \times 10^{-5}}$$

A.2 - Critério de Weisz-Prater para avaliação intrapartícula:

$$C_{WP} = \frac{(-r_A)'\rho_{cat}{d_p}^2}{4C_A D_{AB_{ef}}} < 1$$

1. Dados do problema:

Temperatura	300°C
Pressão	60 bar
WHSV	$10\,\frac{kg_{sol}}{kg_{cat}\,h}$

Taxa de reação observada ($(-r_A)'$*)	$1{,}17 \times 10^{-4}\,\frac{mol}{kg_{cat}\,s}$
Diâmetro de partícula (d_p*)	$2{,}12 \times 10^{-4} m$
Coeficiente de difusividade (D_{AB}*)	$1{,}202 \times 10^{-6}\,\frac{m^2}{s}$
Densidade do catalisador (ρ_{cat})	$3278\,\frac{kg}{m^3}$
Volume de mesoporos (V_{vazio}/m_{cat})[d]	$0{,}3003\,\frac{cm^3}{g}$
Concentração de DBT (C_{DBT})	$12{,}5\,\frac{mol}{m^3}$
Tortuosidade (τ)[c]	4

*-Dados obtidos na seção anterior [c]-Marroquín *et al*. (2005) [d]- Obtido pelo método BJH

2. Calcular porosidade do catalisador (ε_{cat})

$$\varepsilon_{cat} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + V_{sólido}}$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + \frac{m_{cat}}{\rho_{cat}}}$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{\frac{V_{vazio}}{m_{cat}}}{\frac{V_{vazio}}{m_{cat}} + \frac{1}{\rho_{cat}}}$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{0{,}3003\,\frac{cm^3}{g}}{0{,}3003\,\frac{cm^3}{g} + \frac{1}{3{,}278}}$$

$$\varepsilon_{cat} = 0{,}50\,\frac{cm^3}{g}$$

3. Calcular coeficiente de difusividade efetivo ($D_{AB_{ef}}$)

$$D_{AB_{ef}} = \frac{D_{AB}\ \varepsilon_{cat}}{\tau}$$

$$D_{AB_{ef}} = \frac{1{,}202 \times 10^{-6}\,\frac{m^2}{s}\ 0{,}50}{4}$$

$$\boxed{D_{AB_{ef}} = 1{,}49 \times 10^{-7}\,\frac{m^2}{s}}$$

4. Calcular o C_{WP}

$$C_{WP} = \frac{(-r_A)'\rho_{cat}{d_p}^2}{4C_{DBT}D_{AB_{ef}}}$$

$$C_{WP} = \frac{8{,}58 \times 10^{-5}\,\frac{mol}{kg_{cat}\ s}\,3278\ \frac{kg}{m^3}\,(2{,}12 \times 10^{-4}m\,)^2}{4(12{,}5\,\frac{mol}{m^3})\ (1{,}49 \times 10^{-7}\,\frac{m^2}{s})}$$

$$\boxed{C_{WP} = 8{,}49 \times 10^{-4}}$$

Apêndice B – Cálculo do Erro Experimental

A determinação dos erros experimentais foi realizada com base na metodologia apresentada a seguir:

1º Passo: Realizar o experimento em triplicata (no caso deste trabalho, a condição escolhida foi 0,3 atm e 500 °C).

2º Passo: Determinar a média aritmética (μ) dos três pontos obtidos para cada tempo de reação.

3° Passo: Calcular a variância dos três pontos obtidos para cada tempo de reação utilizando a seguinte equação:

$$\mathrm{VAR}(x) = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \mu)^2}{n - 1}$$

neste caso, n = 3

4º Passo: Calcular o erro do ponto para cada tempo de reação utilizando a seguinte fórmula:

$$\mathrm{Erro} = 2 \times \mathrm{VAR}^{0,5}$$

5º Passo: Para as condições em que não foram realizadas triplicatas, utiliza-se o conceito de variância relativa para "extrapolar" o erro da condição em que foi feita a triplicata. A variância relativa dos três pontos obtidos para cada tempo de reação é determinada utilizando a seguinte fórmula:

$$\mathrm{VAR}_{\mathrm{relativa}}(x) = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \mu)^2}{n - 1} \times \frac{1}{\mu}$$

neste caso, n = 3

6º Passo: A variância do ponto em que não se realizou a triplicata é então determinada multiplicando-se a variância relativa pelo dado do experimento obtido no referido tempo de reação.

7º Passo: Para o cálculo do erro adota-se a mesma fórmula para o caso citado anteriormente, porém utilizando a variância que foi obtida pelo método descrito no 6º passo.

Um exemplo numérico do procedimento descrito está apresentado a seguir:

Conversão de DBT (Condição: 240 °C, 45 bar e 4 h^{-1})						
Triplicata			μ	**VAR**	**$VAR_{relativa}$**	**Erro absoluto**
26,7	25,1	25,0	25,6	0,895	0,035	1,89

Conversão de DBT (Condição: 270 °C, 60 bar e 4 h^{-1})			
Dado experimental	**$VAR_{relativa}$**	**VAR**	**Erro absoluto**
76,3	0,035	2,672	3,27

Apêndice C – Propagação de erros

Para o cálculo do erro para os gráficos de efeito das variáveis de processo utilizou-se a propagação de erros para se obter o erro da razão entre os rendimentos.

Dado uma variável R que é obtida por meio da combinação de variáveis medidas a_i (a_1, ..., na) e que o desvio padrão destas variáveis seja dado por σ_i. O cálculo do desvio padrão de R pode ser feito pela seguinte expressão, conforme apresentado por Vuolo (1996):

$$\sigma_R = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial R}{\partial a_i}\right)^2 {\sigma_i}^2} \tag{C.1}$$

Para o caso em que R é dado por $R = \frac{a_1}{a_2}$ têm-se que:

$$\frac{\partial R}{\partial a_1} = \frac{1}{a_2} \text{ e } \frac{\partial R}{\partial a_2} = -\frac{a_1}{{a_2}^2} \tag{C.2}$$

Logo, o cálculo do desvio padrão de R é dado pela seguinte equação:

$$\sigma_R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial a_1}\right)^2 {\sigma_1}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial a_2}\right)^2 {\sigma_2}^2} \tag{C.3}$$

Substituindo as derivadas parciais se obtêm:

$$\sigma_R = \sqrt{\left(\frac{1}{a_2}\right)^2 {\sigma_1}^2 + \left(-\frac{a_1}{{a_2}^2}\right)^2 {\sigma_2}^2} \tag{C.4}$$

Por fim, o erro é calculado da seguinte maneira:

$$\text{Erro} = 2 \times \sigma_R \tag{C.5}$$

Apêndice D – Balanço de massa para reator

D.1. - Considerando reação de 1ª ordem ($[r_a] = kC_a$)

$$[Entrada] - [Saída] + [Gerado] = [Acúmulo]$$

$$[F_a W] - [F_a(W + \Delta W)] - [r_a \Delta W] = 0$$

$$[r_a] = \frac{[F_a W] - [F_a(W + \Delta W)]}{\Delta W}$$

$$[r_a] = \lim_{\Delta W \to 0} \frac{[F_a W] - [F_a(W + \Delta W)]}{\Delta W}$$

$$[r_a] = -\frac{dF_a}{dW}$$

$$kC_a = -\frac{dF_a}{dW}$$

$$kC_{a0}(1 - X_a) = -\frac{d[C_{a0} v_o (1 - X_a)]}{dW}$$

$$kC_{a0}(1 - X_a) = -C_{a0} v_o \frac{d[(1 - X_a)]}{dW}$$

$$k \int_0^W dW = -v_o \int_0^{X_a} \frac{d[(1 - X_a)]}{(1 - X_a)}$$

$$k \int_0^W dW = -v_o \int_0^{X_a} \frac{-dX_a}{(1 - X_a)}$$

Fazendo $u = (1 - X_a)$ e $du = -dX_a$ e integrando, obtém-se

$$kW = -v_o \ln(1 - X_a)$$

$$-\ln(1 - X_a) = k \frac{W}{v_o}$$

$$-\ln(1 - X_a) = k \frac{\rho_{carga}}{WHSV}$$

$$\boxed{[k] = \frac{L}{h\, g_{cat}}}$$

Tal que: W=Massa de catalisador (g_{cat})

v_o= Vazão volumétrica

ρ_{carga}=Densidade da carga (g/L)

D.2. - Considerando reação de 2ª ordem ($[r_a] = kC_a{}^2$)

$$[Entrada] - [Saída] + [Gerado] = [Acúmulo]$$

$$[F_a W] - [F_a(W + \Delta W)] - [r_a \Delta W] = 0$$

$$[r_a] = \frac{[F_a W] - [F_a(W + \Delta W)]}{\Delta W}$$

$$[r_a] = \lim_{\Delta W \to 0} \frac{[F_a W] - [F_a(W + \Delta W)]}{\Delta W}$$

$$[r_a] = -\frac{dF_a}{dW}$$

$$kC_a{}^2 = -\frac{dF_a}{dW}$$

$$kC_{a0}{}^2(1 - X_a)^2 = -\frac{d[C_{a0} v_o (1 - X_a)]}{dW}$$

$$kC_{a0}{}^2(1 - X_a)^2 = -C_{a0} v_o \frac{d[(1 - X_a)]}{dW}$$

$$kC_{a0} \int_0^W dW = -v_o \int_0^{X_a} \frac{d[(1 - X_a)]}{(1 - X_a)^2}$$

$$kC_{a0} \int_0^W dW = -v_o \int_0^{X_a} \frac{-dX_a}{(1 - X_a)^2}$$

Fazendo $u = (1 - X_a)$ e $du = -dX_a$ e integrando, obtém-se

$$\frac{X_a}{(1 - X_a)} = kC_{a0} \frac{W}{v_o}$$

$$\frac{X_a}{(1 - X_a)} = kC_{a0} \frac{\rho_{carga}}{WHSV}$$

$$\boxed{[k] = \frac{L^2}{mol\ h\ g_{cat}}}$$

Tal que: W=Massa de catalisador (g_{cat})

v_o= Vazão volumétrica (L/h)

ρ_{carga}=Densidade da carga (g/L)

Apêndice E – Dados complementares sobre estimação de parâmetros

E.1 - Lei de potências global, todas as ordens (Modelo I)

Análise estatística

Função objetivo	1,58849E-04
Soma dos quadrados residuais	1,58849E-04
Parâmetros estimados	4

Discriminação de modelos e criticismo

Fonte de variância	**Soma dos quadrados**	**Graus de liberdade**	**Média quadrática (*Mean Square*)**
Residuais	1,58849E-04	32	-
Falta de ajuste (*Lack of fit)*	1,34020E-04	29	4,62E-06
Experimental	2,48292E-05	3	8,28E-06

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	ao	EG	n1	n2
ao	1,000			
EG	0,643	1,000		
n1	0,961	0,760	1,000	
n2	0,273	-0,213	0,006	1,000

E.2 - Lei de potências global, ordem DBT fixa em 1 (Modelo II)

Análise estatística

Função objetivo	1,64991E-04
Soma dos quadrados residuais	1,64991E-04
Parâmetros estimados	3

Discriminação de modelos e criticismo

Fonte de variância	**Soma dos quadrados**	**Graus de liberdade**	**Média quadrática (*Mean Square*)**
Residuais	1,64991E-04	33	-
Falta de ajuste (*Lack of fit)*	1,40161E-04	30	4.67E-06
Experimental	2,48292E-05	3	8.28E-06

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	ao	EG	n1
ao	1,000		
EG	-0,496	1,000	
n1	0,966	-0,337	1,000

E.3 - Lei de potências global, ordem DBT fixa e sem C_{H2} (modelo III)

Análise estatística

Função objetivo	2,45370E-04
Soma dos quadrados residuais	2,45370E-04
Parâmetros estimados	2

Discriminação de modelos e criticismo

Fonte de variância	**Soma dos quadrados**	**Graus de liberdade**	**Média quadrática (*Mean Square*)**
Residuais	2,45370E-04	34	
Falta de ajuste (*Lack of fit)*	2,20541E-04	31	7,11E-06
Experimental	2,48292E-05	3	8,28E-06

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	ao	EG
ao	1,000	
EG	0,999	1,000

E.4 - Lei de potências individual, todas as ordens, reação BF – CHB (modelo IV)

Análise estatística

Função objetivo	-1,08780E+03
Soma dos quadrados residuais	2,81053E-04
Parâmetros estimados	11

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	EG1	a2o	EG2	n1	n2	n3	n4	a3o	EG3	n5	n6
a1o	1,000											
EG1	0,733	1,000										
a2o	-0,616	-0,360	1,000									
EG2	-0,330	-0,341	0,582	1,000								
n1	0,985	0,787	-0,632	-0,370	1,000							
n2	0,026	-0,264	0,108	0,179	-0,138	1,000						
n3	-0,621	-0,390	0,971	0,695	-0,649	0,173	1,000					
n4	-0,096	-0,012	0,238	-0,245	-0,054	-0,248	0,009	1,000				
a3o	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
EG3	-0,241	0,121	0,350	-0,195	-0,253	0,173	0,350	-0,114	0,000	1,000		
n5	-0,210	0,054	0,281	-0,260	-0,151	-0,315	0,120	0,649	0,000	0,294	1,000	
n6	0,282	0,195	-0,304	-0,048	0,229	0,355	-0,165	-0,692	0,000	0,251	-0,795	1,000

E.5 - Lei de potências individual, todas as ordens fixas em 1, com reação BF-CHB (modelo V)

Análise estatística

Função objetivo	-9,42005E+02
Soma dos quadrados residuais	1,17671E-03
Parâmetros estimados	6

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	EG1	a2o	EG2	a3o	EG3
a1o	1,000					
EG1	-0,734	1,000				
a2o	-0,590	0,444	1,000			
EG2	0,400	-0,582	-0,659	1,000		
a3o	0,636	-0,488	-0,877	0,547	1,000	
EG3	-0,546	0,691	0,723	-0,859	-0,811	1,000

E.6 - Lei de potências individual, todas as ordens, sem reação BF-CHB (modelo VI)

Análise estatística

Função objetivo	-1,08101E+03
Soma dos quadrados residuais	2,90449E-04
Parâmetros estimados	8

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	EG1	a2o	EG2	n1	n2	n3	n4
a1o	1,000							
EG1	0,723	1,000						
a2o	-0,009	0,047	1,000					
EG2	0,055	0,168	0,612	1,000				
n1	0,981	0,797	-0,023	0,055	1,000			
n2	0,092	-0,292	0,071	-0,007	-0,094	1,000		
n3	-0,015	0,061	0,959	0,757	-0,019	0,014	1,000	
n4	0,028	-0,033	0,316	-0,242	-0,012	0,225	0,047	1,000

E.7 - Lei de potências individual, ordem DBT fixa em 1 e sem reação BF-CHB (modelo VII)

Análise estatística

Função objetivo	-1,03332E+03
Soma dos quadrados residuais	3,81271E-04
Parâmetros estimados	6

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	EG1	a2o	EG2	n1	n2
a1o	1,000					
EG1	0,554	1,000				
a2o	0,076	-0,026	1,000			
EG2	-0,072	0,042	0,592	1,000		
n1	-0,958	-0,378	-0,096	0,049	1,000	
n2	-0,101	0,006	-0,956	-0,405	0,115	1,000

E.8 - Lei de potências individual, todas as ordens fixas em 1, sem reação BF-CHB (modelo VIII)

Análise estatística

Função objetivo	-9,21332E+02
Soma dos quadrados residuais	1,34129E-03
Parâmetros estimados	4

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	EG1	a2o	EG2
a1o	1,000			
EG1	-0,725	1,000		
a2o	0,118	-0,132	1,000	
EG2	-0,077	0,360	-0,751	1,000

E. 9 - Lei de potências individual, ordem do DBT fixa em 1 e sem C_{H2} para DDS (modelo VII.a)

Análise estatística

Função objetivo	-1,03323E+03
Soma dos quadrados residuais	3,81341E-04
Parâmetros estimados	5

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	EG1	a2o	EG2	n2
a1o	1,000				
EG1	-0,725	1,000			
a2o	-0,061	0,068	1,000		
EG2	0,090	0,066	-0,600	1,000	
n2	-0,038	0,055	0,956	-0,414	1,000

E.10 - Langmuir-Hinshelwood Broderick e Gates (1981)

Análise estatística

Função objetivo	-1,01752E+03
Soma dos quadrados residuais	4,55230E-04
Parâmetros estimados	6

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	EG1	a2o	EG2	adbt1	HGdbt1	adbt2	HGdbt2	ah1	HGh1
a1o	1,000									
EG1	0,000	0,000								
a2o	-0,091	0,000	1,000							
EG2	0,071	0,000	0,581	1,000						
adbt1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000					
HGdbt1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000				
adbt2	-0,070	0,000	0,974	0,685	0,000	0,000	1,000			
HGdbt2	0,164	0,000	-0,589	0,185	0,000	0,000	-0,554	1,000		
ah1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
HGh1	0,717	0,000	0,025	0,189	0,000	0,000	0,051	0,182	0,000	1,000

E.11 - Langmuir-Hinshelwood Broderick e Gates (1981) - Retirando os parâmetros relacionados à K_{DBT1}

Análise estatística

Função objetivo	-1,01764E+03
Soma dos quadrados residuais	4,53842E-04
Parâmetros estimados	6

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	EG1	a2o	EG2	adbt2	HGdbt2	ah1	HGh1
a1o	1,000							
EG1	0,000	0,000						
a2o	-0,092	0,000	1,000					
EG2	0,071	0,000	0,582	1,000				
adbt2	-0,070	0,000	0,974	0,687	1,000			
HGdbt2	0,164	0,000	-0,594	0,176	-0,559	1,000		
ah1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
HGh1	0,717	0,000	0,025	0,190	0,052	0,180	0,000	1,000

E.12 - Langmuir-Hinshelwood Vrinat (1983)

Análise estatística

Função objetivo	1,64765E-04
Soma dos quadrados residuais	1,64765E-04
Parâmetros estimados	4

Discriminação de modelos e criticismo

Fonte de variância	**Soma dos quadrados**	**Graus de liberdade**	**Média quadrática (*Mean Square*)**
Residuais	1,64765E-04	32	
Falta de ajuste (*Lack of fit)*	1,39936E-04	29	4,83E-06
Experimental	2,48292E-05	3	8,28E-06

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	ao	EG	adbt	ah	HGdbt	HGh
ao	1,000					
EG	-0,811	1,000				
adbt	0,000	0,000	0,000			
ah	0,998	-0,802	0,000	1,000		
HGdbt	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
HGh	-0,795	0,998	0,000	-0,788	0,000	1,000

E.13 - Langmuir-Hinshelwood Vrinat (1983) – Removendo os parâmetros relacionados à K_{DBT}

Análise estatística

Função objetivo	1,64765E-04
Soma dos quadrados residuais	1,64765E-04
Parâmetros estimados	4

Discriminação de modelos e criticismo

Fonte de variância	**Soma dos quadrados**	**Graus de liberdade**	**Média quadrática (*Mean Square*)**
Residuais	1,64765E-04	32	
Falta de ajuste (*Lack of fit)*	1,39936E-04	29	4,83E-06
Experimental	2,48292E-05	3	8,28E-06

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	ao	EG	ah	HGh
ao	1,000			
EG	-0,811	1,000		
ah	0,998	-0,802	1,000	
HGh	-0,795	0,998	-0,788	1,000

E. 14 - Langmuir-Hinshelwood Edvinson e Irandoust (1993)

Análise estatística

Função objetivo	-1,11278E+03
Soma dos quadrados residuais	2,28519E-04
Parâmetros estimados	14

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	a2o	a3o	EG1	EG2	EG3	ah1	a4	ah2	adbt2	abf2	HGh1	HGdbt1	HGh2	HGdbt2	HGbf2
a1o	1,000															
a2o	0,125	1,000														
a3o	0,187	0,622	1,000													
EG1	-0,663	-0,042	-0,381	1,000												
EG2	-0,073	-0,847	-0,181	-0,076	1,000											
EG3	-0,344	-0,378	-0,819	0,512	0,030	1,000										
ah1	0,986	0,098	0,049	-0,586	-0,117	-0,231	1,000									
a4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000								
ah2	0,290	0,710	0,950	-0,390	-0,311	-0,791	0,170	0,000	1,000							
adbt2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000						
abf2	0,061	0,613	0,958	-0,280	-0,186	-0,735	-0,069	0,000	0,837	0,000	1,000					
HGh1	-0,622	-0,083	-0,416	0,994	-0,041	0,499	-0,540	0,000	-0,418	0,000	-0,325	1,000				
HGdbt1	-0,262	0,080	0,451	0,135	0,197	-0,234	-0,342	0,000	0,344	0,000	0,478	0,084	1,000			
HGh2	-0,342	-0,297	-0,719	0,600	0,064	0,794	-0,227	0,000	-0,764	0,000	-0,561	0,607	-0,205	1,000		
HGdbt2	0,078	-0,341	0,438	-0,296	0,765	-0,502	-0,037	0,000	0,324	0,000	0,390	-0,278	0,491	-0,406	1,000	
HGbf2	-0,100	0,224	0,083	0,031	-0,216	0,331	-0,119	0,000	0,184	0,000	0,013	-0,018	0,092	-0,192	-0,130	1,000

E.15 - Langmuir-Hinshelwood Froment (1994)

Análise estatística

Função objetivo	-1,01917E+03
Soma dos quadrados residuais	4,48775E-04
Parâmetros estimados	8

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	a2o	EG1	EG2	A3	A4	A5	HGdbt1	HGh2	HGdbt2
a1o	1,000									
a2o	0,000	1,000								
EG1	-0,773	-0,089	1,000							
EG2	0,002	0,383	-0,070	1,000						
A3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000					
A4	0,999	0,002	-0,767	-0,004	0,000	1,000				
A5	-0,017	0,966	-0,083	0,533	0,000	-0,016	1,000			
HGdbt1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
HGh2	-0,762	-0,090	0,999	-0,063	0,000	-0,757	-0,082	0,000	1,000	
HGdbt2	0,053	-0,806	0,018	0,062	0,000	0,047	-0,783	0,000	0,024	1,000

E.16 - Langmuir-Hinshelwood Froment (1994) – Removendo os parâmetros relacionados à K_{DBT1}

Análise estatística

Função objetivo	-1,01917E+03
Soma dos quadrados residuais	4,48731E-04
Parâmetros estimados	8

Matriz de covariância de parâmetros normalizados

Parâmetro	a1o	a2o	EG1	EG2	A4	A5	HGh2	HGdbt2
a1o	1,000							
a2o	0,000	1,000						
EG1	-0,773	-0,089	1,000					
EG2	0,002	0,382	-0,070	1,000				
A4	0,999	0,002	-0,767	-0,004	1,000			
A5	-0,017	0,966	-0,083	0,532	-0,016	1,000		
HGh2	-0,761	-0,090	0,999	-0,063	-0,756	-0,082	1,000	
HGdbt2	0,053	-0,806	0,018	0,063	0,047	-0,782	0,024	1,000

E.17 - Langmuir-Hinshelwood Kabe (2001)

Análise estatística

Função objetivo	6,78402E-04
Soma dos quadrados residuais	6,78402E-04
Parâmetros estimados	3

Discriminação de modelos e criticismo

Fonte de variância	**Soma dos quadrados**	**Graus de liberdade**	**Média quadrática (*Mean Square*)**
Residuais	6,78402E-04	33	
Falta de ajuste (*Lack of fit)*	6,53573E-04	30	2,18E-05
Experimental	2,48292E-05	3	8,28E-06

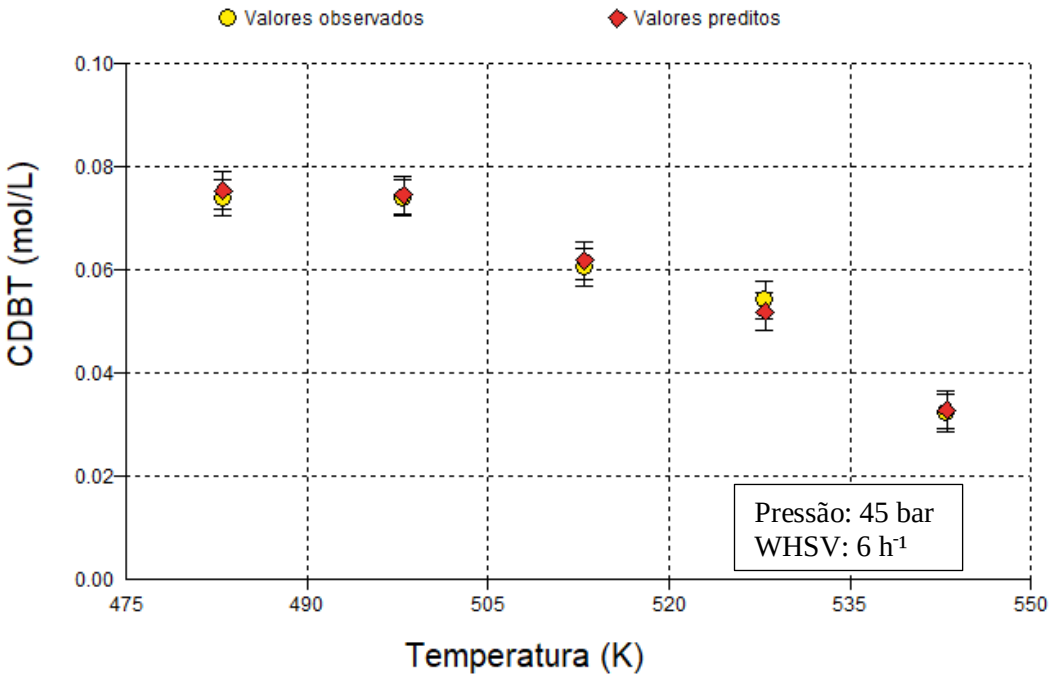
Matriz de covariância de parâmetros normalizados

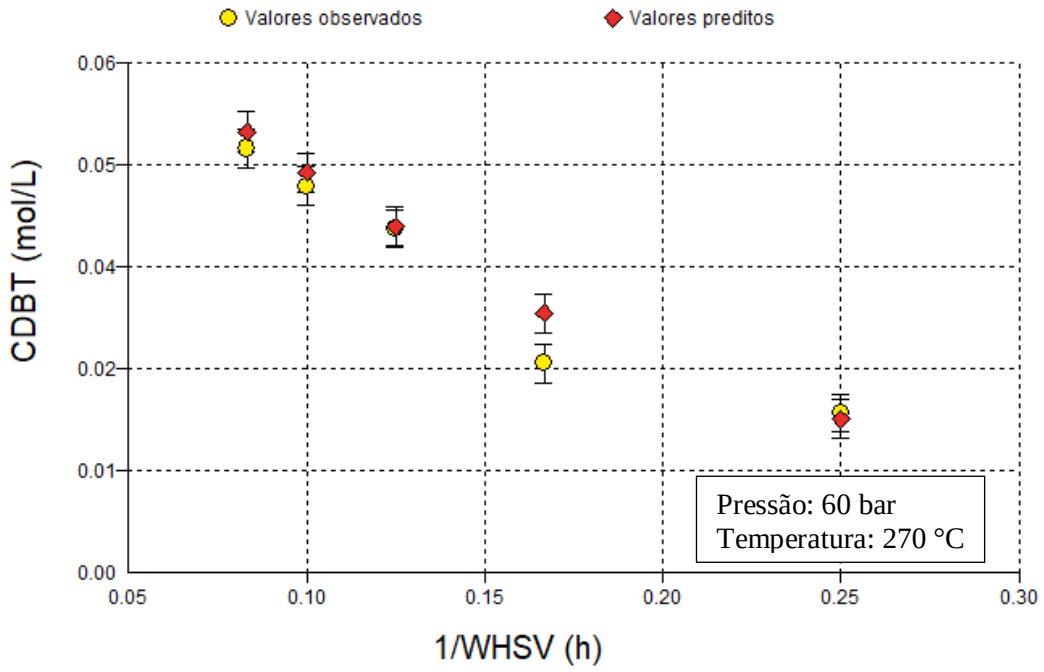
Parâmetro	ao	EG	adbt	HGdbt
ao	1,000			
EG	-0,705	1,000		
adbt	0,000	0,000	0,000	
HGdbt	-0,196	0,477	0,000	1,000

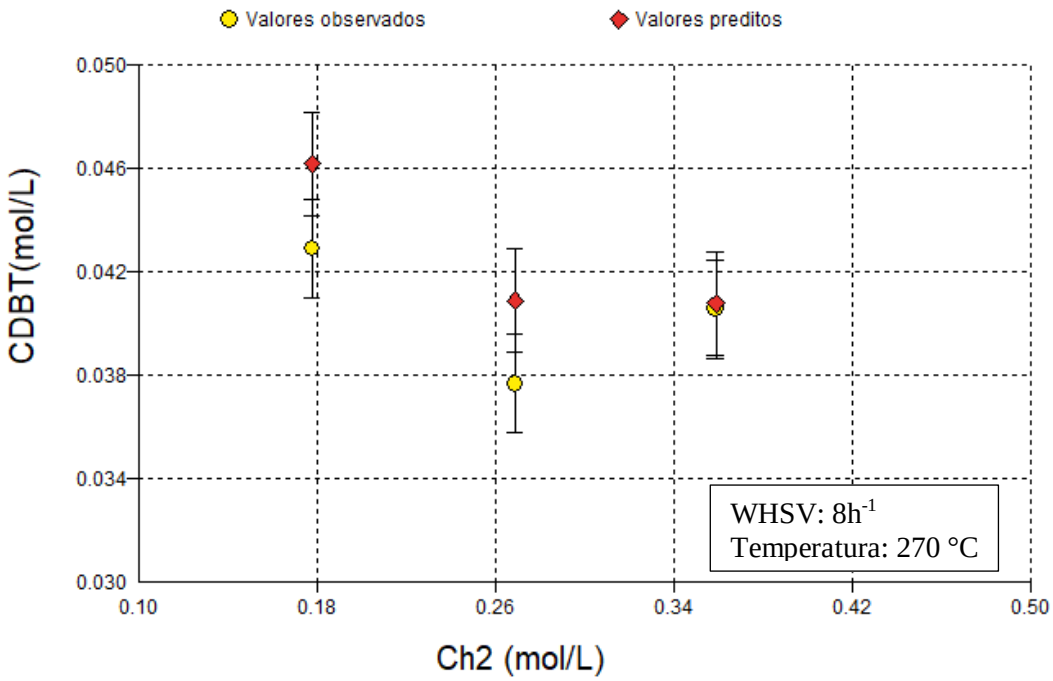
Apêndice F – Gráficos com dados obtidos utilizando o modelo VII.a

Nos gráficos a seguir são apresentados os pontos obtidos experimentalmente e estimados utilizando os parâmetros referentes ao modelo VII.a. Cabe ressaltar que, em alguns casos, ao invés de ser representado o perfil de concentração em função da pressão, expressou-se em função da concentração de H_2 dissolvido no meio. Estas duas variáveis estão relacionadas de maneira que quanto maior a pressão, maior a concentração de hidrogênio na fase líquida.

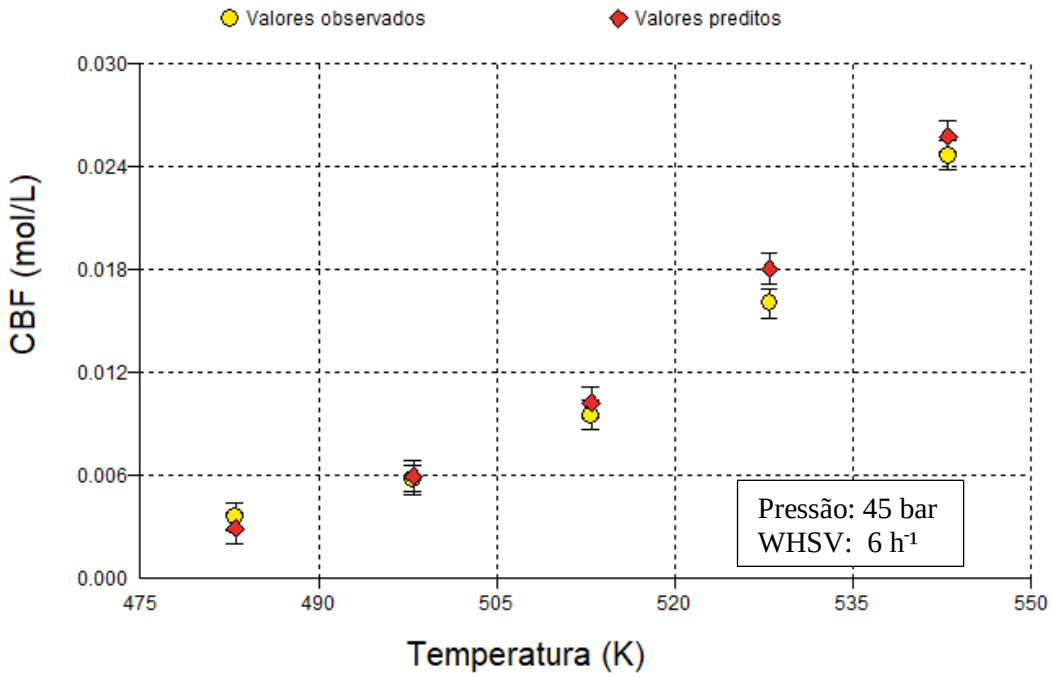
- Comparação para o DBT

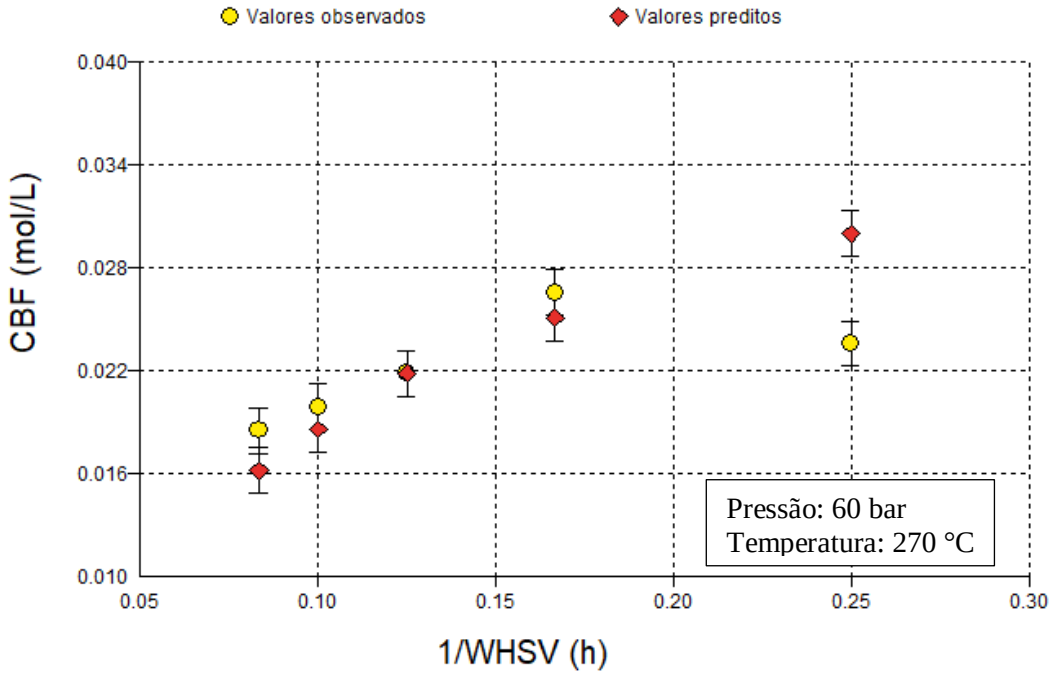


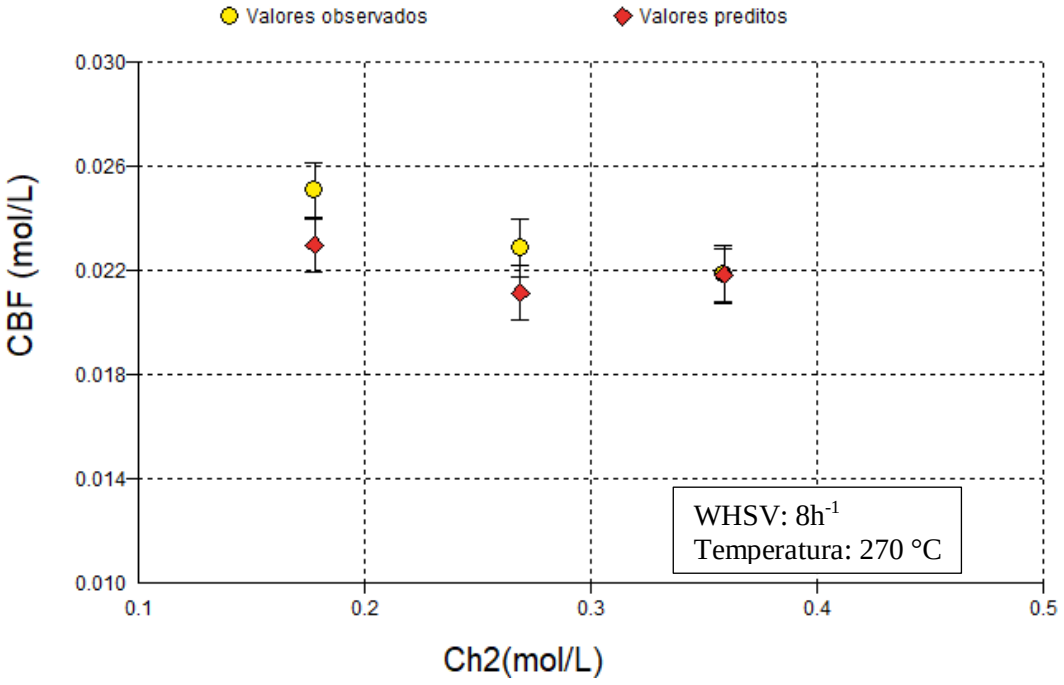

Valores observados
Valores preditos
CDBT (mol/L)
0.06
0.05
0.04
0.02
0.01
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
1/WHSV (h)
Pressão: 60 bar
Temperatura: 270 °C


Valores observados
Valores preditos
CDBT(mol/L)
0.050
0.046
0.042
0.038
0.034
0.030
0.10
0.18
0.26
0.34
0.42
0.50
Ch2 (mol/L)
WHSV: 8h-1
Temperatura: 270 °C

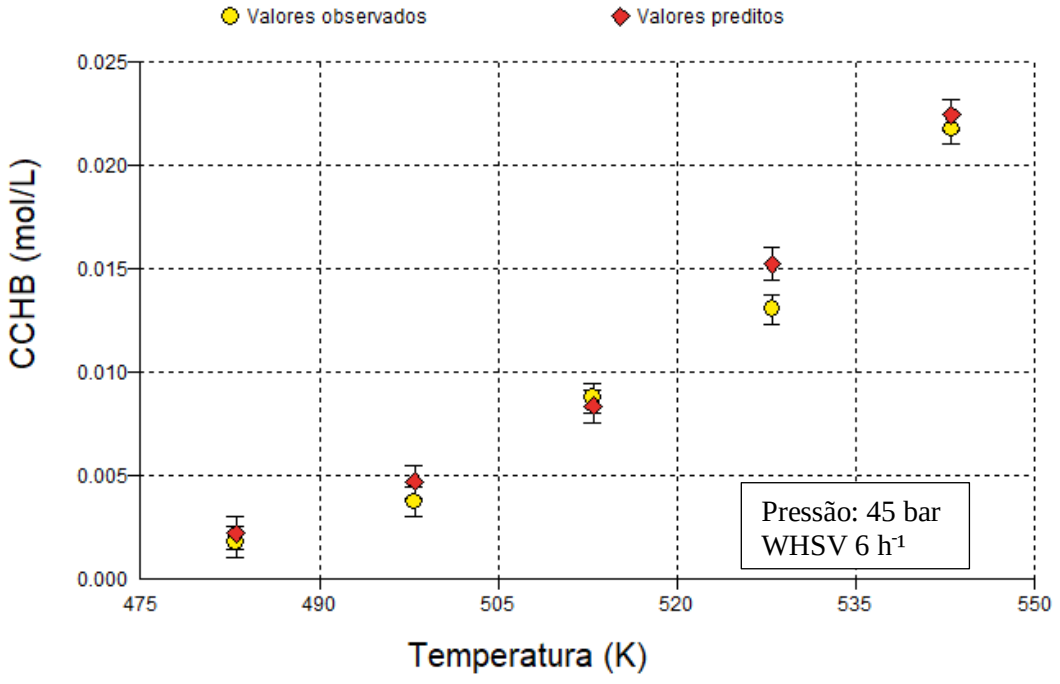
- Comparação para o BF

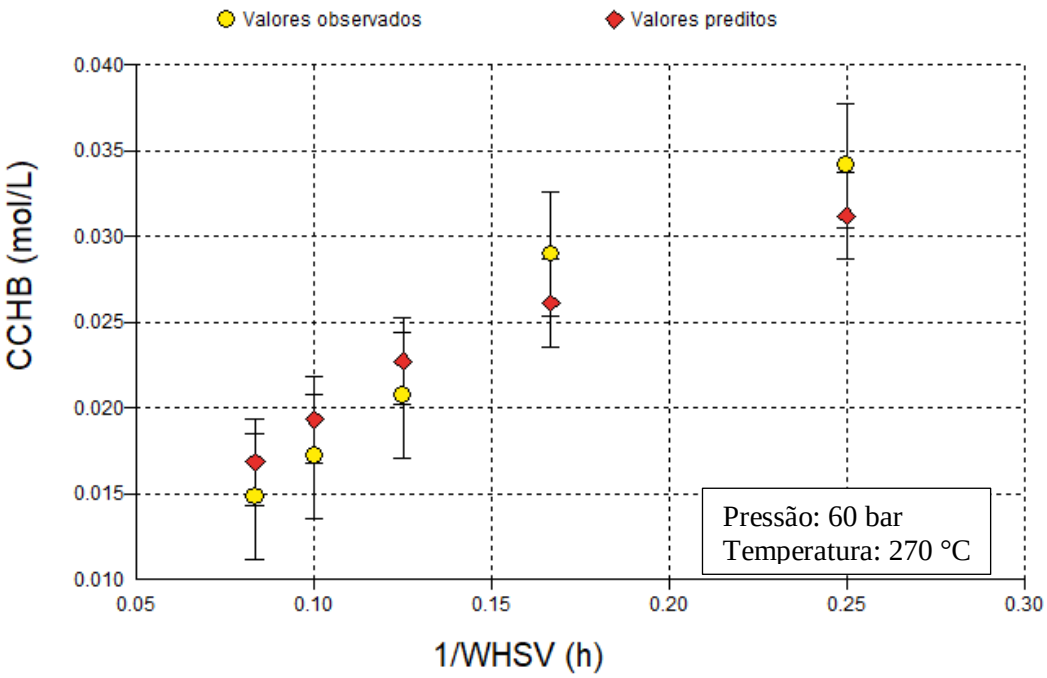


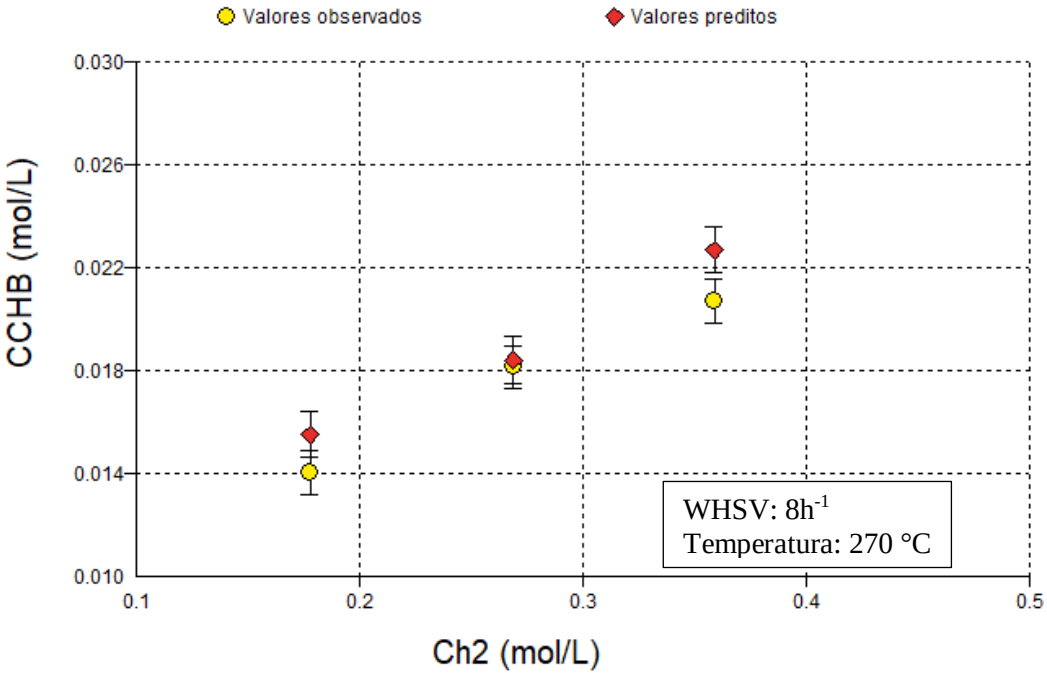




- Comparação para o CHB




Valores observados
Valores preditos
CCHB (mol/L)
0.040
0.035
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
1/WHSV (h)
Pressão: 60 bar
Temperatura: 270 °C


Valores observados
Valores preditos
CCHB (mol/L)
0.030
0.026
0.022
0.018
0.014
0.010
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
Ch2 (mol/L)
WHSV: 8h-1
Temperatura: 270 °C

Apêndice G – Artigo para submissão em revista

Kinetic modeling and competitive effect on hydrodesulfurization reactions

William de Rezende Locatel[a], Idia Gigante Nascimento[a], Bruno da Costa Magalhães[a], José Luiz Zotin[b] and Mônica Antunes Pereira da Silva[a].

[a]Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68542, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

[b]PETROBRAS S.A. – R&D Center, 950 Horácio Macedo Av., 21949-915, Rio de Janeiro, Brazil.

Keywords: HDS; DBT; Kinetic modeling; NiMoP/Al_2O_3; quinoline; inhibitory effect

ABSTRACT

To evaluate the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) several power law models were tested and compared using a software based on Bayes' theorem. The experimental data were obtained using employing NiMoP/γ-Al_2O_3 as catalyst. The catalyst was obtained using incipient wetness impregnation method aiming Mo, Ni and P concentrations of 13 wt.%, 3.5 wt.% and 1.7 wt.%, respectively. For characterization was used atomic emission spectrometry, temperature programmed reduction, N_2 adsorption, X-ray diffraction and thermal gravimetric analysis. Catalytic tests were carried in a packed-bed reactor. The feedstock was composed of DBT with a S concentration equal to 3500 mg S/kg, using C14 to C16 hydrocarbons as solvent. The catalytic tests were carried in a trickle-bed reactor. To evaluate the competitive effect on HDS of DBT different quinoline concentration were added to the feed. The absence of mass transfer limitations was verified by the Weisz−Prater and Mears criteria. The power law model which better describes the experimental data is the one which considers individual reactions, without conversion of BF to CHB and excluding H_2 concentration from DDS route. The activation energy was estimated with values of approximately 90 kJ/mol. Quinoline's presence inhibited HDS reactions, specially hydrogenation route. Inhibitory effect of quinoline exhibited asymptotic behavior to concentrations higher than 100 mg of N/kg.

Introduction

Due the concern about environmental impacts caused by pollutant emission, fuels specifications have become progressively more stringent, specially about the sulfur limits present on diesel. Thus, deep desulfurization (HDS) has an increasingly significant role in obtaining clean fuels. In the case of Brazilian petroleum, which has a high concentration of nitrogenated compounds, is harder to reach the required sulfur's level due the significant inhibition effect of these compounds.

In the literature is widely accepted that the HDS process occurs through two different routes (Houalla *et al.*, 1978; Stanislaus *et al.*, 2010). First of them is the direct hydrodesulfurization (DDS) in which the sulfur atom interacts directly with the catalytic site (called vacancies or CUS). The second one is the previous hydrogenation (HYD) route, where sulfur-containing molecules adsorbs through π-interactions between electrons from the aromatic rings and catalytic sites (named as brim sites).

The sulfur removing reactions are, generally, exothermic and irreversible. At industrial context, they are carried reactions at high temperatures (340 – 425 °C) and H_2 pressure (55 – 170 bar) (Girgis and Gates, 1991). To study these reactions, real feed or model molecules, such as benzothiophene (BT); dibenzothiophene (DBT), 4,6 – dimethyldibenzothiophene (4,6-DMBT) could be used (Morales-Ortuño *et al.*, 2016).

Presence of nitrogen-containing compounds in the feed has a significant impact on HDS process, especially when the aim is ultra-low-sulfur diesel. These compounds could adsorb competitively with sulfur-containing molecules on catalytic sites, resulting in an inhibitory effect for HDS reactions (Nagai and Kabe, 1983; Laredo *et al.*, 2004).

Therefore, the comprehension of competitive effects on sulfur removal is important to achieve fuels' specification employing less severe conditions. In addition, the knowledge of the kinetic parameters is important for the better understanding of the reactions and enables the simulation of the process. Thus, the aim of this work was to obtain kinetic parameters to HDS of DBT as well as improve the comprehension about the competition effect of quinoline employing NiMoP/γ-Al_2O_3.

Experimental

Catalyst preparation

The catalyst was prepared by incipient wetness impregnation method aiming Mo, Ni and P concentrations of 13 wt.%, 3.5 wt.% and 1.7 wt.%, respectively. These concentrations resulted in an atomic ratio of Ni/(Ni+Mo) equal to 0.3 and the ratio P/Mo equal to 0.4. Salt precursors were added to a hydrogen peroxide (30% - VETEC) solution to improve the solubility of ammonium heptamolybdate (Tsigdinos *et al.*, 1981). Phosphoric acid (H_3PO_4 - 85% - VETEC), nickel nitrate ($Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ – 97% - VETEC) and ammonium heptamolybdate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$ – 99% - VETEC) were used as precursors for this preparation. After impregnation step, the catalyst was dried and calcinated (calcination in two stages: 300 °C for 1 h and 450 °C for 1 h).

Characterization

For determination of chemical composition was used inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES). Also, N_2 adsorption, X-ray diffraction (XRD) were performed to obtain information about structural and textural properties. Moreover, temperature programmed reduction (TPR) and thermal gravimetric analysis (TGA) were performed to obtain information about state of precursors. It is worthwhile to mention that these analyses were performed on oxide state of catalyst.

Catalytic tests

The catalytic tests were carried in a packed-bed reactor. The feedstock was composed of DBT (98% - Sigma-Aldrich) with a S concentration equal to 3500 mg S/kg. The solvent used was a mixture containing hydrocarbons between C14 and C16. To evaluate the effect of nitrogen-containing compounds on HDS, quinoline (96% - Acros Organics) was added with a N concentration about 50, 100, 200 and 300 mg of N/kg.

Before the tests, the catalyst (-60 +100 mesh size) was diluted with SiC and sulfided *in situ* with a solution of 4 wt.% CS_2 using n-hexane as solvent (flow rate of 0.1 mL/min). This sulfidation step were carried using a heating rate of 2 °C/min. First, temperature was kept at 250 °C for 2 h with hydrogen pressure fixed at 30 bar (flow rate 40 mL/min). After this period, the temperature was increased to 350 °C using the same heating rate and maintained fixed during 3 h.

For kinetic modeling the experimental conditions were designed using a three-level full factorial (3^3) combining 3 levels for temperature, H_2 pressure and space velocity (WHSV). Indeed, additional conditions for temperature and WHSV were included to the planning in order to better understand the effects related to these parameters. Temperatures used were 210, 225, 240, 255 and 270 °C; H_2 pressure were 30, 45 and 60 bar and WHSV 4, 6, 8, 10 and 12 h^{-1}. Experiments were repeated at the central point (240 °C, 45 bar and 6 h^{-1}).

In order to evaluate quinoline's inhibitory effect on HDS of DBT the experimental conditions were fixed at 300 °C, 60 bar and 10 h^{-1} and different concentration of nitrogen was evaluated, varying between 50 and 300 mg of N/kg.

Mears and Weisz-Prater criteria were used to assure that chemical reactions were the limiting step (FOGLER, 2004). These criterions evaluated extraparticle and intraparticle diffusion, respectively.

Products analysis

Sulfur-containing species and HDS products were analyzed using a gas chromatograph (Agilent 6890 N) equipped with flame ionization detector (FID) and a capillary column DB-1. Steady-state was reached after 6 h of reaction and the criterion used to determine the end of reaction was when conversion of DBT exhibited a variation smaller than 0.2 %.

Conversion and yield for products were calculated as follow:

$$X_j(\%) = \left(\frac{C_{j,o} - C_j}{C_{j,o}}\right) \times 100 \qquad \text{(Eq.1)}$$

$$Y_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{j,o}}\right) \times 100 \qquad \text{(Eq.2)}$$

where:

$C_{j,0}$ = initial concentration of reactant j (mol/L)

C_j = final concentration of reactant j (mol/L)

C_i = concentration of product i (mol/L)

Results and discussion

Catalyst characterization

Elemental analysis and textural properties

Chemical compositions results for catalyst on oxide form are compiled in Table 1.

Table 1 - Chemical composition and textural properties

Catalyst	**Nominal / Measured (% m/m)**			**Surface area[a] (m^2/g_{cat})**	**Mesopore volume[b] (cm^3/g_{cat})**	**Mean pore diameter[c] (Å)**
	Mo	**Ni**	**P**			
NiMoP	13.3 / 12	3.5 / 3.4	1.7 / 1.8	136	0.3	69.0
Al_2O_3	-	-	-	191	0.5	80.1

[a]- BET area [b]- Cumulative desorption by BJH method [c]- Mean pore diameter obtained by desorption curve on BJH method

It can be observed that molybdenum, nickel and phosphorous contents were in good accordance with the nominal concentrations. The textural properties of the catalyst compared to the support's properties exhibited a light reduction on surface area and mesopore volume.

These modifications could be associated to the pore entrance blocking by impregnated material (Nava *et al.*, 2007) or to the partial solubility of alumina in an acid environment (Cruz *et al.*, 2002). In relation to pore diameter, the observed reduction could be assigned to the deposition of Ni, Mo or P species in the pore walls (Rayo *et al.*, 2012).

Structure

Diffractograms of calcined catalyst and support are shown in Figure 1.

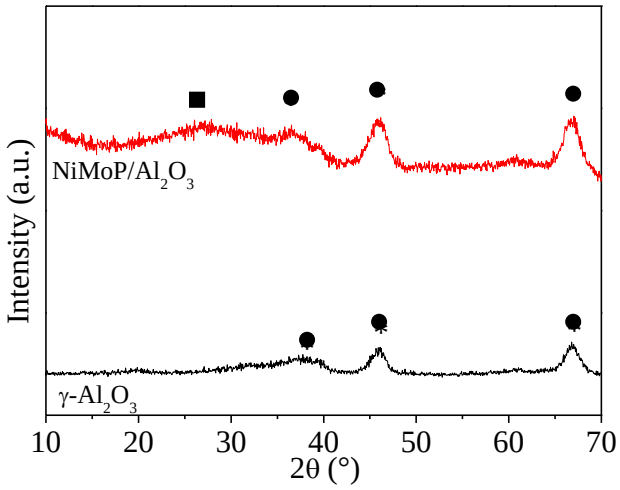


Figure 1 - Diffractograms of calcined catalyst and support

In the diffractograms the characteristic peaks of γ-Al_2O_3 (●) are identified at 2θ= 37.6°, 45.9° e 67.0° (JCPDS-10-0425). It can be observed that promoter's addition did not resulted in significative changes on distribution and shape of peaks, suggesting that the support structure was preserved.

However, in the region close to 27°, there is a small modification (■) on base line for the calcined catalyst. This peak could be attributed to the $AlPO_4$ formation (Lewis and Kydd, 1991). On the other hand, MoO_3 species also exhibits a characteristic peak in this region (27.4° - JCPDS 35-609). Thus, the discrimination between these two species is hampered due the proximity of their characteristic peaks. Nevertheless, given the difference on concentration between these species it is most probable that the peak is related to the presence of MoO_3.

In relation to Ni species, there are two characteristics peaks assigned to NiO on 43.3° and 62.9° (JCPDS 4-835). In literature (Zãvoianu *et al.*, 2001) it is also reported the possibility of presence of α-$NiMoO_4$ e β-$NiMoO_4$ which have as characteristics peaks the following groups 2θ=14.5°; 24.3°; 29.0°; 32.8°; 43.9° e 2θ=23.4°; 26.7°; 27.4°; 28.8°, respectively. As can be observed, none of these peaks' groups is observed on diffractogram of calcined catalyst, suggesting an absence of these Ni species.

State of precursors

Weight loss profiles of the catalyst before and after calcination are shown in Figure 2.

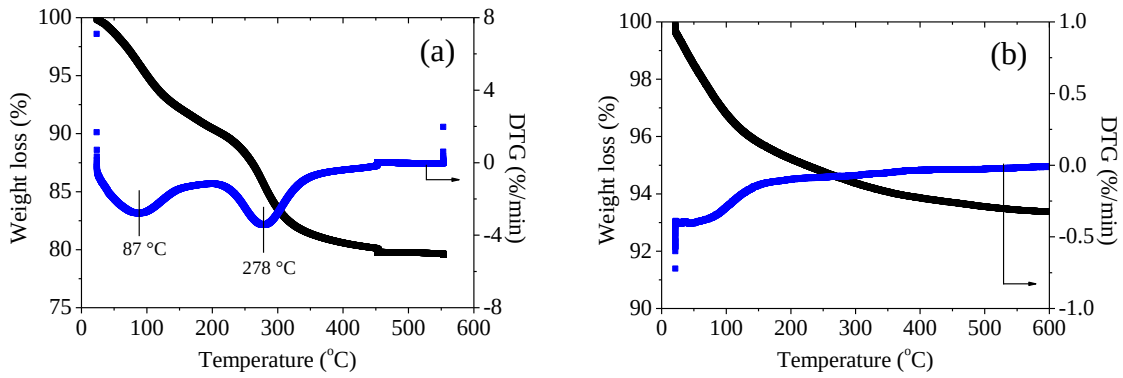


Figure 2 - Weight loss profile for catalyst (a)before and (b)after calcination

As shown in Figure 2.(a), the catalyst before calcination exhibits two regions of weight loss, the first one near of 90 °C and the second one at approximately 280 °C. On the other hand, the profile of calcined catalyst presented only a weight loss at temperatures below 100 °C. The percentages of mass loss in each region are presented in Table 2.

Table 2 - Weight loss for catalyst before and after calcination

Catalyst	Weight loss (%)		
	20 - 200 °C	200 - 400 °C	400 - 500 °C
NiMoP	8.8	10.5	0.9
NiMoP*	6.3	0.0	0.0

*Catalyst calcined at 300 °C for one hour and then 450 °C for one hour.

According to literature (Morgado *et al.*, 2009; Escobar *et al.*, 2017), weight loss at temperatures below 200 °C can be attributed to loss of water adsorbed physically. Moreover, weight loss at higher temperatures (between 200 and 500 °C) are ascribed to degradation of promoter's precursors. Therefore, as for calcined catalyst there is weight loss only for temperatures below 200 °C. The obtained data suggested that calcination used was efficient.

The reduction profile for calcined catalyst is presented in Figure 3.

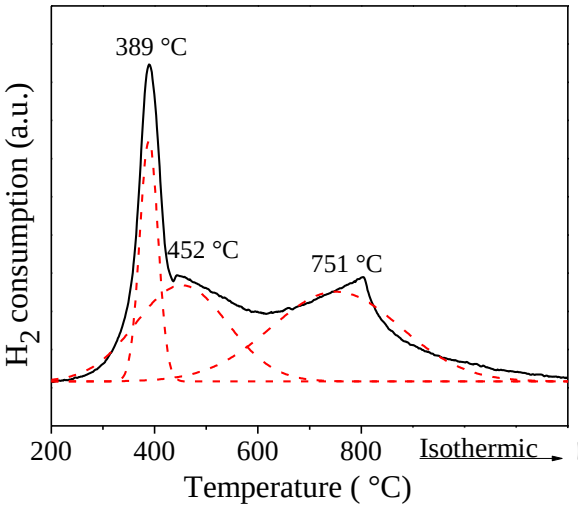


Figure 3 - Reduction profile of calcined catalyst

Three peaks, centered at 389, 452 and 751 °C were observed. To identify these peaks was used a curve fit using gaussian approach. It is worth mentioning that the maximum temperature employed was 800 °C, after that, the H_2 consumption was obtained isothermally.

The peak at lower temperature (389 °C) can be associated to partial reduction of amorphous molybdenum ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$), or even to heptamolybdate species (Mo^{6+} species on octahedral conformation) (Qu *et al.*, 2003). Moreover, peaks in this region of temperature can be attributed to the reduction of NiO particles which are weakly linked to the support or also associated to simultaneous reduction of Ni and Mo species (Liu *et al.*, 2016; Burch and Collins, 1985).

In relation to the peak at intermediate temperature, it is assigned to species of Ni and Mo, such as $NiMoO_4$. The peak at higher temperature is ascribed to the reduction of the remaining octahedral species of Mo and to the tetrahedral species of Mo which are strongly linked to the support, allowing the conversion of Mo^{4+} in Mo^0. Indeed, is reported the reduction of Ni species which has a strong interaction with support, for example, spinel-like structures ($NiAl_2O_4$) (Morgado *et al.*, 2009; Qu *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2016; Brito *et al.*, 1989; Brito and Laine, 1993; Brito *et al.* 1994; Atanasova *et al.* 1997; Furimsky and Massoth, 1999; Solís *et al.*, 2006).

To determine the reduction degree was considered the stoichiometry as described by the following reactions:

$$MoO_3 + 3\ H_2 \rightarrow Mo + 3\ H_2O$$

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$

Estimated hydrogen consumptions are presented in Table 3. Values of volume were obtained considering ideal gas at STP (273 K e 100 kPa).

Table 3 - Consumption of H_2

Catalyst	**Oxide**	**MO_x (% m/m)**	**H_2 consumed (mmols of H_2/g_{cat})**	**H_2 consumed (cm^3 of H_2/g_{cat})**	**H_2 total (cm^3 of H_2/g_{cat})**
NiMoP	MoO_3	20	3.8	85.2	98.30
	NiO	4.5	0.6	13.1	

In Table 4 is presented the real amount of H_2 consumed at the same conditions previously described and the reduction degree.

Table 4 - Observed H_2 consumption and reduction degree

Catalyst	**Temperature (°C)**			**H_2 total (cm^3 de H_2/g_{cat})**	**Reduction degree (%)**
NiMoP	1st peak	2nd peak	3nd peak	94.59	96
	389	452	751		

Due the effect of sublimation of Mo species, this analysis did not reached temperature above 800 °C. This temperature limitation may cause the partial reduction of oxides on catalyst surface. This hypothesis is reinforced by the shape of the third peak at higher temperature (Figure 3), it can be clearly observed that H_2 consumption was, somehow, interrupted.

Catalytic activity

Kinetic modeling of HDS of DBT

With the aim of assure that chemical was the limiting step, Weisz-Prater and Mears criteria were employed and the results confirmed that there is no limitation due molecule diffusion. In addition, a catalytic test was performed using only the support (γ-Al_2O_3) in substitution of the catalyst and was confirmed that the support itself did not contribute to catalytic activity.

To kinetic study of hydrodesulfurization process of DBT has been used the software Athena Visual Studio, v. 14.2. This software uses the Bayes' theorem to perform parameters estimation calculations. Different power law models were proposed considering the reactional scheme showed in Figure 4.

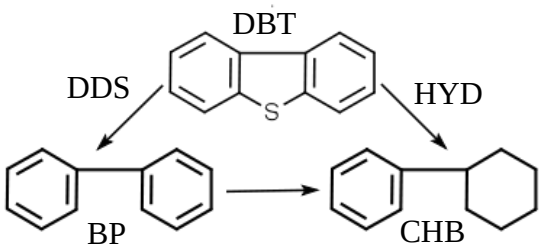


Figure 4 - Reactional schemes for DBT

Models were obtained considering that the disappearance of reactants is an irreversible reaction, also, hydrogen concentration was considered large enough to assume that it is constant along the reactor, and finally, it was assumed that the reactor operates under isothermal conditions. The hydrogen concentration in the liquid phase was determined in HYSYS by a flash calculation considering vapor-liquid equilibria using the Soave-Redlich-Kwong equation of state. To reduce the parametric correlation, the Arrhenius equation for rate constant was reparametrized as follows

$$k = \exp\left(A + EG\left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right) \quad \text{(Eq.3)}$$

where A and EG are the adjustable parameters, T_{ref} is a reference temperature (the mean temperature in the range evaluated) in K. Apparent activation energy (E_a) and frequency factor (k_o) were obtained using the following relations

$$k_o = \exp(A + EG) \quad \text{(Eq.4)}$$

$$E_a = RT_{ref}EG \qquad \text{(Eq.5)}$$

where R is the ideal gas constant.

The models tested are presented in Table 5.

Table 5 - Power law models tested

Code	Model
I	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global}C_{DBT}^{n1}C_{H2}^{n2}$
II	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global}C_{DBT}C_{H2}^{n2}$
III	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -k_{global}C_{DBT}$
IV	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1{C_{DBT}}^{n1}{C_{H2}}^{n2} + k_2{C_{DBT}}^{n3}{C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = \left(k_1{C_{DBT}}^{n1}{C_{H2}}^{n2}\right) - \left(k_3{C_{BF}}^{n5}{C_{H2}}^{n6}\right)$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2{C_{DBT}}^{n3}{C_{H2}}^{n4} + k_3{C_{BF}}^{n5}{C_{H2}}^{n6}$
V	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1C_{DBT}C_{H2} + k_2C_{DBT}C_{H2})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = (k_1C_{DBT}C_{H2}) - (k_3C_{BF}C_{H2})$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2C_{DBT}C_{H2} + k_3C_{BF}C_{H2}$
VI	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1{C_{DBT}}^{n1}{C_{H2}}^{n2} + k_2{C_{DBT}}^{n3}{C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = k_1{C_{DBT}}^{n1}{C_{H2}}^{n2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2{C_{DBT}}^{n3}{C_{H2}}^{n4}$
VII	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1C_{DBT}{C_{H2}}^{n2} + k_2C_{DBT}{C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = k_1C_{DBT}{C_{H2}}^{n2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2C_{DBT}{C_{H2}}^{n4}$
VIII	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1C_{DBT}C_{H2} + k_2C_{DBT}C_{H2})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = k_1C_{DBT}C_{H2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2C_{DBT}C_{H2}$

Results of model comparison are presented in Table 6.

Table 6 - Results of parameter estimation

Model	Number of parameters estimated	Residual sum of squares	Log10 of posterior probability	Shared posterior probability	Objective function	Lack of fit measure	Sampling probability of larger F
I	4	1.81109E-02	0.903	0.022	-6.90972E+02	7.423E-01	0.415
II	3	1.81170E-02	1.053	0.030	-6.89530E+02	6.628E-01	0.441
III	2	1.81974E-02	1.204	0.043	-6.74449E+02	5.419E-02	0.826
IV	11	2.75315E-04	1.636	0.116	-1.09056E+03	2.225E-01	0.655
V	6	1.17664E-03	1.649	0.120	-9.41995E+02	1.044E+00	0.333
VI	8	2.90451E-04	1.895	0.211	-1.08101E+03	3.192E-01	0.593
VII	**6**	**3.81266E-04**	**1.994**	**0.265**	**-1.03332E+03**	**3.747E-01**	**0.562**
VIII	4	1.34129E-03	1.853	0.192	-9.21332E+02	1.038E+00	0.334

The model VII (power law with individual reactions, order related to DBT fixed at 1 and estimating order for hydrogen concentration) exhibited the higher shared probability (0.265) of represent experimental data. However, the model VI exhibited a value of probability (0.211) near to the model VII probability. Thus, a new comparison test was performed, this time, considering only models VI and VII. Due the low influence of C_{H2} on DDS route, two models were added, removing this term from the equations related to formation of BP on these models. The identification of these new models is presented in Table 7.

Table 7 - Power law models tested

Code	Model
VI	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2} + k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = k_1 {C_{DBT}}^{n1} {C_{H2}}^{n2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4}$
VI.a	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 {C_{DBT}}^{n1} + k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = k_1 {C_{DBT}}^{n1}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 {C_{DBT}}^{n3} {C_{H2}}^{n4}$
VII	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} {C_{H2}}^{n2}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}$
VII.a	$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4})$ $\frac{dC_{BP}}{d\tau} = k_1 C_{DBT}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^{n4}$

The result of model comparison is presented in Table 8.

Table 8 - Results of parameter estimation

Model	Number of parameters estimated	Residual sum of squares	Log10 of posterior probability	Shared posterior probability	Objective function	Lack of fit measure	Sampling probability of larger F
VI	8	2.90451E-04	1.895	0.184	-1.08101E+03	3.192E-01	0.593
VI.a	7	2.91007E-04	2.043	0.259	-1.08069E+03	3.374E-01	0.582
VII	6	3.81266E-04	1.994	0.231	-1.03332E+03	3.747E-01	0.562
VII.a	**5**	**3.81340E-04**	**2.144**	**0.326**	**-1.03323E+03**	**3.962E-01**	**0.551**

As observed from Table 8, the model VII.a presented a higher shared posterior probability. Therefore, our experimental data could be better fitted using a power law model that considers individual reactions, with DBT's order fixed in 1 and disregards hydrogen concentration for DDS route.

After the election of this model as the best, parameter estimation was performed using the following equations:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -(k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^n) \quad \text{(Eq.6)}$$

$$\frac{dC_{BP}}{d\tau} = k_1 C_{DBT} \quad \text{(Eq.7)}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = k_2 C_{DBT} {C_{H2}}^n \quad \text{(Eq.8)}$$

The values of estimated parameters are presented in Table 9.

Table 9 - Parameters obtained using Eqs. 6, 7 and 8

Parameter	**Value**
$\ln(k_{1o})$	22 ± 1
$\ln(k_{2o})$	22 ± 2
Ea_1 (kJ/mol)	93 ± 5
Ea_2 (kJ/mol)	92 ± 5
n	0.6 ± 0.1

Apparent activation energy obtained was similar to other values related in literature (Kabe *et al.*, 2001; Varga *et al.*, 2007; Gao *et al.*, 2011). Concerning the pre-exponential factor, they did not show a significative difference. The order in relation to the concentration of hydrogen was close to value found previously on our group Braggio (2015).

Competitive effect

To evaluate inhibition effects of quinoline on HDS of DBT Vrinat (1983) proposed a Langmuir-Hinshelwood model, described by the following equation:

$$r_{HDS} = \frac{k K_{DBT} C_{DBT}}{(1+K_{DBT} C_{DBT} + K_N C_N)} \frac{K_{H2} C_{H2}}{(1+K_{H2} C_{H2})} \quad \text{(Eq.9)}$$

where:

k = reaction rate constant (mol/g_{cat} h)

K_i = adsorption equilibrium constant of component i (L/mol)

C_i = concentration of component i (mol/L)

This equation could be simplified assuming the following hypothesis:

i. The adsorption of organic compounds and hydrogen occurs in diferente types of sites (Ho e Sobel, 1991);
ii. Chemical reaction is the limiting step;
iii. Nitrogen-containing and sulfur-containing compounds competes for adsorption at the same site;
iv. Hydrogen is in large excess and its concentration does not vary during the reaction;

From hypothesis iv the hydrogen concentration could be considered constant, thus, the second term of Eq.7 is incorporated to the reaction rate constant (considering that temperature is constant). Besides, Laredo *et al.* (2004) related that the product $K_{DBT}C_{DBT}$ <<1 and, consequently, this term could be omitted from the denominator of Eq.7. Rewriting the term kK_{DBT} as k_{HDS}, the Eq.7 could be simplified to:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}C_{DBT}}{(1+K_N C_N)} \quad \text{(Eq.10)}$$

However, Gutberlet and Bertolacini (1983) observed that the inhibition effect does not show a linear behavior in relation to the concentration of nitrogen-containing compound. Considering this non-linearity, the authors proposed the insertion of an exponent term, in order to ensure a better fit for experimental data to the model. Therefore, the equation Eq.10 could be rewrite to:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}C_{DBT}}{(1+K_N{}^{\delta}C_N{}^{\delta})} \quad \text{(Eq.11)}$$

The global reaction rate constant for HDS in quinoline's presence (k'_{HDS}) is defined by de following equation:

$$k'_{HDS} = \frac{k_{HDS}}{(1+K_N{}^{\delta}C_N{}^{\delta})} \quad \text{(Eq.12)}$$

In Figure 5 are presented the different tests made to determine which exponential factor (δ) results in a better adjustment for experimental data. These reactions were

performed at 300 °C, 60 bar and 10 h^{-1} and different concentration of nitrogen was evaluated, varying between 50 and 300 mg of N/kg.

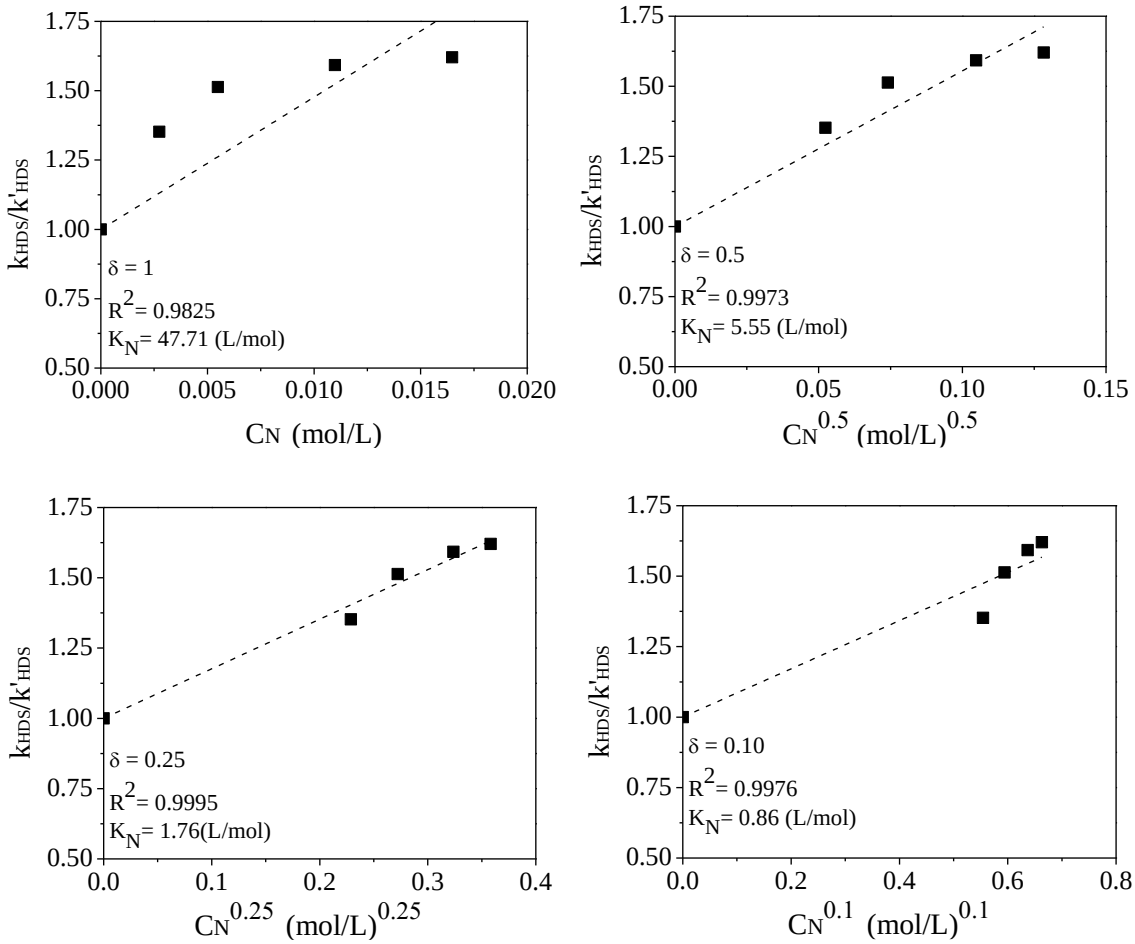


Figure 5 – Determination of exponential factor (δ) for inhibition term

As observed from Figure 5, the better adjustment was 0.25 which exhibits the R^2 of 0.9995. This value is in accordance with literature, as described by Laredo *et al.* (2001). They found the same result for HDS inhibition by quinoline. From this value obtained for δ, the adsorption equilibrium constant of quinoline could be determinate as 1.76 L/mol at 300 °C. As reported by Laredo *et al.* (2001), the comparison of this value with the ones found in literature is unappropriated due to differences in experimental conditions.

To better evaluate the effect of quinoline a concept of inhibition factor (φ) was calculated by the following equation, as proposed by Laredo *et al.* (2001):

$$\varphi = \frac{k_{HDS} - k'_{HDS}}{k_{HDS}} \qquad \text{(Eq.13)}$$

where:

k_{HDS} = global reaction rate constant without quinoline (h^{-1})

k'_{HDS}= global reaction rate constant with quinoline (h^{-1})

These rate constants were obtained considering a first-order reaction. The results are shown in Figure 6.

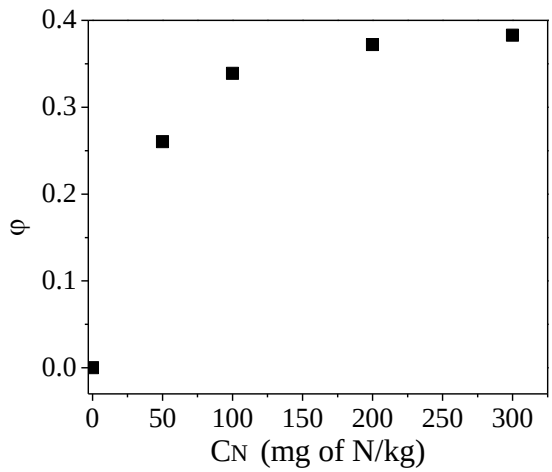


Figure 6 – Global inhibition factor for different concentrations of N

At lower nitrogen's concentrations, the φ increases rapidly, however, for concentrations higher than 100 mg of N/kg, the increment on this factor is smoother. These observations suggests that there is a saturation of catalyst sites by the adsorbed compounds and the addition of higher amounts of quinoline will not represent a significative increment on inhibitory effect (Nagai and Kabe, 1983; Laredo *et al.*, 2001).

In order to comprise how differently the HDS routes are affected, the inhibition factor (φ) was estimated for each route. These factors are shown in Figure 7.

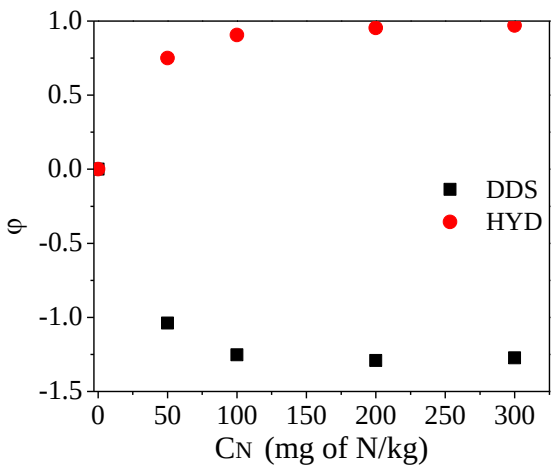


Figure 7 - Individual inhibition factor for different concentrations of N

As observed from Fig. 7, for HYD route the inhibition factor (φ) augmented with the increase in nitrogen's concentration, reaching values near to 1 for concentrations higher than 100 mg of N/kg. Contrarily, for DDS route negative values are observed. This behavior is related to the fact that in presence of quinoline, BP's formation was favored due the contamination preferably on hydrogenation sites (García-Gutiérrez *et al.*, 2014).

To better understand how conversion of DBT and products distribution are affected by quinoline's presence, the conversion of DBT (X_{DBT}) and product's yield (Y_i) as a function of nitrogen concentration (C_N) are presented in Figure 8.

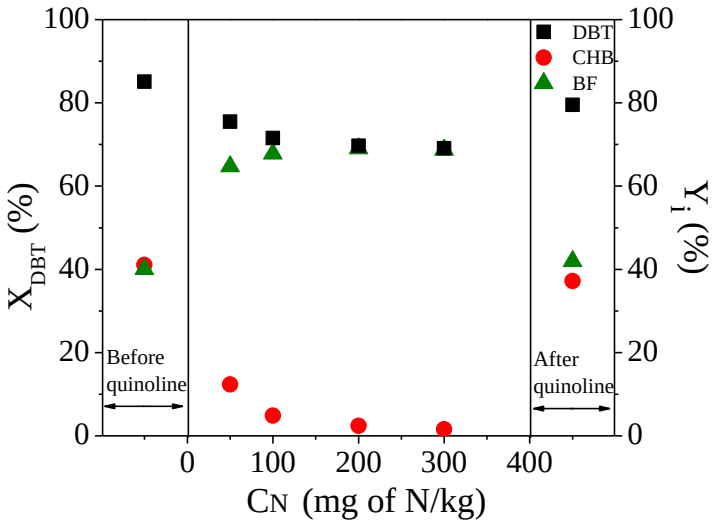


Figure 8 - Conversion of DBT and products yields of DBT

As can be seen, before quinoline's presence in reactional feed, products' yield is almost equal. However, the addition of 50 mg of N/kg results in a reduction higher than 50% in yield of CHB, confirming that the inhibition occurs preferably on HYD route.

In addition, it can be confirmed the reversibility of the deactivation effect, given that when a feedstock without quinoline was used, the results were close to the ones obtained before the addition of nitrogen-containing compound. However, the values of conversion of DBT and yield of CHB were slightly lower than before. This may be an indication that there are nitrogen-containing compounds strongly adsorbed to the hydrogenation sites.

Conclusion

It was determined that the power law model which better describes our experimental data take into consideration individual reactions, with DBT's order fixed in 1 and disregards hydrogen concentration for DDS route.

The adsorption equilibrium constant of quinoline could be determinate as 1.76 L/mol employing a Langmuir-Hinshelwood for reactions with quinoline at 300 °C. To achieve a better fit of experimental data, was used the exponential factor (δ) equal to 0.25. It was observed that inhibitory effect of quinoline is not linear, showing an asymptotic tendency for inhibition factor (φ) for concentrations of N above 100 mg of N/kg. In addition, quinoline strongly affects HYD route and this effect is reversible.

References

ATANASOVA, P.; LÓPEZ CORDERO, R.; MINTCHEV, L.; HALACHEV, T.; LÓPEZ-AGUDO, A. Temperature programmes reduction of the oxide form of PNiMo/Al2O3 catalysts before and after water extraction. **Applied Catalysis A: General**, v. 159, p. 269–289, 1997.

BRAGGIO, F. DE A. Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al_2O_3 para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno. Dissertação de mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2015

BRITO, J. L.; BARBOSA, A. L.; ALBORNOZ, A.; SEVERINO, F.; LAINE, J. Nickel molybdate as precursor of HDS catalysts: Effect of phase composition. **Catalysis Letters**, v. 26, n. 3–4, p. 329–337, 1994.

BRITO, J. L.; LAINE, J.; PRATT, K. C. Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 425–431, 1989.

BRITO, J.; LAINE, J. Reducibility of Ni-Mo/Al_2O_3 Catalysts: A TPR Study. **Journal of Catalysis**, 1993.

BURCH, R.; COLLINS, A. Temperature-Programmed Reduction of Ni/Mo hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis**, v. 18, p. 389–400, 1985.

CRUZ, J.; AVALOS-BORJA, M.; LÓPEZ CORDERO, R.; BAÑARES, M. A.; FIERRO, J. L. G.; PALACIOS, J. M.; LÓPEZ AGUDO, A. Influence of pH of the impregnation solution on the phosphorus promotion in W/Al_2O_3 hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 224, n. 1–2, p. 97–110, 2002.

ESCOBAR, J.; BARRERA, M. C.; GUTIÉRREZ, A. W.; TERRAZAS, J. E. Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 33–42, 2017.

FOGLER, S. H. Elements of chemical reaction engineering. 3rd ed. **Pearson Education, Inc** , 2004.

FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. Deactivation of hydroprocessing catalysts. **Catalysis Today**, v. 52, n. 4, p. 381–495, 1999.

GAO, Q.; OFOSU, T. N. K.; MA, S. G.; 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, n. 1, p. 538–543, 2011.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L.; LAREDO, G. C.; FUENTES, G. A.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, P.; JIMÉNEZ-CRUZ, F. Effect of nitrogen compounds in the hydrodesulfurization of straight-run gas oil using a CoMoP/γ-Al_2O_3 catalyst. **Fuel**, v. 138, p. 98–103, 2014.

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

GUTBERLET, L. C.; BERTOLACINI, R. J. Inhibition of hydrodesulfurization by nitrogen compounds. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, n. 2, p. 246–250, 1983.

HO, T. C.; SOBEL, J. E. Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 128, n. 2, p. 581–584, 1991.

HOUALLA, M.; NAG, N. K.; SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO_3/γ-Al_2O_3: The reaction network. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 24, n. 6, p. 1015–1021, 1978.

KABE, T.; AOYAMA, Y.; WANG, D.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; HOSOYA, M.; ZHANG, Q. Effects of H_2S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene NiMo and NiW catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, p. 237–247, 2001.

LAREDO, G. C.; DE LOS REYES, J. A.; CANO, J. L.; CASTILLO, J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A-general**, v. 207, n. 1–2, 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, n. 2, p. 171–183, 2004.

LAREDO, G.; DE LOS REYES, J. A.; CANO, J. L.; CASTILLO, J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1–2, p. 103–112, 2001.

LEWIS, J. M.; KYDD, R. A. Adsorption mechanism of phosphoric acid on γ-alumina. **Journal of Catalysis**, v. 132, p. 465–471, 1991.

LIU, H.; LI, Y.; YIN, C.; WU, Y.; CHAI, Y.; DONG, D.; LI, X.; LIU, C. One-pot synthesis of ordered mesoporous NiMo-Al_2O_3 catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 493–507, 2016.

MORALES-ORTUÑO, J. C.; ORTEGA-DOMÍNGUEZ, R. A.; HERNÁDEZ-HIPÓLITO, P.; BOKHIMI, X.; KLIMOVA, T. E. HDS Performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials tontaining titania. **Catalysis Today**, v. 271, p. 127–139, 2016.

MORGADO, E.; ZOTIN, J. L.; DE ABREU, M. A. S.; ROSAS, D. DE O.; JARDIM, P. M.; MARINKOVIC, B. A. Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 2, p. 142–149, 2009.

NAGAI, M.; KABE, T. Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: Effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 81, p. 440–449, 1983.

NAVA, R.; MORALES, J.; ALONSO, G.; ORNELAS, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G. Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization. **Applied Catalysis A: General**, v. 321, n. 1, p. 58–70, 2007.

QU, L.; ZHANG, W.; KOOYMAN, P. J.; PRINS, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 1, p. 7–13, 2003.

RAYO, P.; RAMÍREZ, J.; TORRES-MANCERA, P.; MARROQUÍN, G.; MAITY, S. K.; ANCHEYTA, J. Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al_2O_3 catalysts. **Fuel**, v. 100, p. 34–42, 2012.

SOLÍS, D. A.; AGUDO, A. L.; RAMÍREZ, J.; KLIMOVA, T. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 469–477, 2006.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, n. 1–2, p. 1–68, 2010.

TSIGDINOS, G. A.; CHEN, H. Y.; STREUSAND, B. J. Molybdate Solutions for catalyst preparation. stability, adsorption properties, and characterization. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 20, n. 4, p. 619–623, 1981.

VARGA, Z.; HANCSÓK, J.; NAGY, G.; PÖLCZMANN, G.; KALLÓ, D. Upgrading of gas oils: The HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil. **Topics in Catalysis**, v. 45, n. 1–4, p. 203–206, 2007.

VRINAT, M. L. The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. **Applied Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 137–158, 1983.

ZÃVOIANU, R.; DIAS, C. R.; PORTELA, M. F. Stabilisation of β-$NiMoO_4$ in TiO_2 -supported catalysts. **Catalysis Communications**, v. 2, p. 37–42, 2001.