UNIVESIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

CINÉTICA DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO UTILIZANDO CATALISADOR CoMoP/Al_2O_3

IDIA GIGANTE NASCIMENTO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, EPQB, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários 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
Março de 2018

IDIA GIGANTE NASCIMENTO

CINÉTICA DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO UTILIZANDO CATALISADOR $CoMoP/Al_2O_3$

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, EPQB, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários 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
Março de 2018

CIP - Catalogação na Publicação

N241c

Nascimento, Idia Gigante
Cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando catalisador CoMoP/Al2O3 / Idia Gigante Nascimento. -- Rio de Janeiro, 2018.
145 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. Cinética. 4. CoMoP. 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).

CINÉTICA DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO UTILIZANDO CATALISADOR CoMoP/Al_2O_3

Idia Gigante Nascimento

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

Aprovada por:

_____

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

(Orientadora – Presidente da Banca)

_____

José Luiz Zotin, D. Sc.

(Orientador)

_____

Argimiro Resende Secchi, D. Sc.

_____

Fabio Souza Toniolo, D. Sc.

Rio de Janeiro - RJ

Março de 2018

Dedico este trabalho a minha família e amigos pelo amor, compreensão e incentivo.

Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Amélia, por todo amor, carinho e sacrifícios que faz, para que eu e minha irmã tenhamos as melhores oportunidades para conseguir um futuro melhor.

A toda minha família, pelo carinho e incentivo, em especial minha irmã Luiza, meu pai, avós, tias, tios e primos queridos. Ao meu companheiro e exemplo de vida Gobério, por todo amor, companheirismo, compreensão e proteção ao longo desses anos.

Aos meus orientadores Mônica Antunes Pereira da Silva e José Luiz Zotin, pela orientação, ensinamentos e oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa.

Aos amigos que sempre estiveram presentes em minha vida, independente da distância, Denise, Cândida, Bruna, Elaine, Daiane, Regina, Neto e Tahyná.

Aos amigos do LDPC Gisele, Anna e Roberta por tornar esta jornada mais leve e divertida, em especial a meus companheiros de HDS Bruno e William pela cumplicidade e competência.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação, tanto na pós-graduação quanto nas demais etapas da minha vida, pelo conhecimento transmitido e pelos conselhos que muitas vezes nos incentivavam a continuar nessa caminhada.

Ao CENPES/PETROBRAS pelo preparo do catalisador, análises de caracterização e apoio financeiro através do projeto. Ao Rodrigo por toda ajuda e esclarecimentos. Ao Laboratório de Termoanálises e de Reologia da Escola de Química da UFRJ (LabTer) pela realização das análises térmicas. A todos que contribuíram para a concretização deste trabalho.

NASCIMENTO, Idia Gigante. **Cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando catalisador CoMoP/Al_2O_3**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Ao longo dos últimos anos a Agência Nacional de Petróleo (ANP) implementou uma legislação com a gradual diminuição do teor de enxofre no óleo diesel brasileiro, implicando no aumento do volume de óleo diesel hidrotratado. Para o aumento da eficiência dos processos de hidrotratamento, faz-se necessário caracterizar os componentes da carga, a melhoria dos catalisadores e o estabelecimento do mecanismo e a cinética das reações envolvidas, em particular a conversão dos compostos mais refratários e a inibição por outros compostos presentes na carga. O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética de reações de hidrotratamento utilizando catalisador CoMoP/Al_2O_3, visando a produção de diesel com ultrabaixo teor de enxofre. Foram estudados os efeitos de competição entre dibenzotiofeno e quinolina. O catalisador foi preparado por impregnação ao ponto úmido de uma alumina comercial para obter composição mássica de 13% de Mo, 3,5% de Co e 1,7% de P. Na conversão de dibenzotiofeno, foi possível observar que o rendimento de bifenil foi superior ao de cicloexilbenzeno, indicando que a rota de dessulfurização direta é preferencial. Na avaliação da competição entre as reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação, o aumento da concentração de quinolina resultou na diminuição da conversão de dibenzotiofeno, como esperado. Em relação à distribuição de produtos, observou-se que a presença da quinolina resultou em uma diminuição mais acentuada no rendimento de cicloexilbenzeno, indicando que a competição ocorre preferencialmente pelos sítios responsáveis pela reação de hidrogenação. Foram estimados os parâmetros cinéticos globais e individuais para modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood da reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. A avaliação cinética revelou ajustes satisfatórios e bastante similares na maioria dos modelos e as energias de ativação aparentes estimadas variaram entre 80 e 120 kJ/mol.

Palavras-chave: Hidrodessulfurização, dibenzotiofeno, cinética, CoMoP.

NASCIMENTO, Idia Gigante. **Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization using catalyst CoMoP/Al_2O_3.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Over the past few years, the National Petroleum Agency (ANP) implemented new legislation on gradual reduction of sulfur content in Brazilian diesel oil causing an increase in the volume of hydrotreated diesel. To increase the efficiency of the hydrotreatment processes it is necessary to characterize feedstock components, improve the activity of catalysts and establish mechanism and kinetics of related reactions, in order to maximize conversion of the refractory sulfur compounds and inhibition effects by other feed components. The main objective of this work was to evaluate the kinetics of hydrotreating reactions using CoMoP/Al_2O_3, aiming at the production of ultralow sulfur diesel. The effects of competition between dibenzothiophene and quinoline on conversion and product distribution were also evaluated. The catalyst was prepared by incipient wetness impregnation of a commercial γ-Al_2O_3 in order to obtain 13% w/w of Mo, 3.5% w/w of Co and 1.7% w/w of P. In dibenzothiophene hydrodesulfurization, it was observed that biphenyl yield was greater than that of cyclohexylbenzene, indicating that the route of direct desulfurization is preferred. As expected, the increase in the quinoline concentration resulted in reduction of dibenzothiophene conversion. Regarding the distribution of products, it was observed that the presence of quinoline resulted in a greater decrease in cyclohexylbenzene yield, suggesting that the competition takes place preferentially at the sites responsible for hydrogenation. The global and individual kinetic parameters were estimated with power law and Langmuir-Hinshelwood models. The kinetic evaluation revealed satisfactory and quite similar adjustments in most models and the estimated apparent activation energies ranged from 80 to 120 kJ/mol.

Keywords: Hydrodesulfurization, dibenzothiophene, kinetics, CoMoP.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO 20
II. OBJETIVOS 24
II.1 Objetivos gerais 24
II.2 Objetivos específicos 24
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 25
III.1 Hidrotratamento 25
III.2 Hidrodessulfurização 26
III.3 Hidrodesnitrogenação 28
III.4 Catalisadores de HDS e HDN 31
III.5 Efeitos de inibição em reações HDT 32
III.6 Modelagem cinética de reações HDS 34
IV. METODOLOGIA 55
IV.1 Preparo do catalisador 55
IV.2 Caracterização do catalisador 56
IV.2.1 Análise química 56
IV.2.2 Análise textural 56
IV.2.3 Análise térmica 56
IV.2.4 Análise estrutural 57
IV.2.5 Análise das propriedades de redução 57
IV.3 Avaliação catalítica 57
IV.3.1 Unidade de testes catalíticos 57
IV.3.2 Cromatografia gasosa 60
IV.3.3 Montagem do reator 60
IV.3.4 Teste de pressão 61
IV.3.5 Ativação dos catalisadores 62
IV.4 Reação catalítica 63
IV.5 Modelagem do reator de leito fixo 68
IV.6 Estimação de Parâmetros 69
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO 74
V.1 Caracterização do catalisador 74
V.2 Testes catalíticos 78
V.3 Efeitos de inibição da HDS de DBT pela quinolina 85

V.4 Estimação de parâmetros..... 89
V.4.1 Modelos de HDS global do DBT 89
V.4.2 Modelos individuais de HDS de DBT 93
VI. CONCLUSÕES 114
VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 116
APÊNDICES..... 127

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Esquema simplificado de refino de petróleo (adaptado de ANTUNES, 2007). 21
Figura III.1: Esquema de reação da HDS de DBT (adaptado de HOUALLA *et al.*, 1978). 27
Figura III.2: Esquema reacional da HDN de quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998a). 29
Figura III.3: Esquema reacional da HDS de DBT (adaptado de BRODERICK e GATES, 1981). 36
Figura III.4: Esquema de HDS de DBT com dois tipos de sítios (adaptado de VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996). 41
Figura III.5: Esquema em paralelo de HDS de DBT (adaptado de AL-RASHIDY *et al.,* 2015) 45
Figura IV.1: Unidade PID Eng & Tech empregada nos testes catalíticos. 58
Figura IV.2: Interior da unidade de testes catalíticos. 59
Figura IV.3: Fluxograma da unidade de testes catalíticos (adaptado do Manual do usuário PID Eng & Tech). 60
Figura IV. 4: Esquema de montagem do leito catalítico. 61
Figura IV.5: Sulfetação do catalisador. 63
Figura V.1: Difratogramas do catalisador calcinado e do suporte. 74
Figura V.2: Análise termogravimétrica antes da calcinação. 76
Figura V.3: Análise termogravimétrica após a calcinação. 76
Figura V.4: Perfil de redução do catalisador calcinado. 77
Figura V.5: Efeitos da WHSV na conversão de DBT (A) e no rendimento dos produtos (B) a 240 ºC e 46 bar. 80
Figura V.6: Ajuste dos pontos experimentais ao modelo de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT (240 ºC e 46 bar). 81
Figura V.7: Efeitos da pressão de H_2 na conversão de DBT (A) e no rendimento dos produtos (B) a 240 ºC e 6 h^{-1}. 82
Figura V.8: Efeitos da temperatura na conversão de DBT (A) e no rendimento dos produtos (B) a 46 bar e 6 h^{-1}. 83
Figura V.9: Regressão linear da equação de Arrhenius (46 bar, 6 h^{-1}). 84

Figura V.10: Distribuição de produtos em função da conversão de DBT (46 bar, 6 h^{-1}). 84
Figura V.11: Efeito da inibição da HDS de DBT pela quinolina. 86
Figura V.12: Comportamento do fator de inibição em função da concentração de compostos nitrogenados. 87
Figura V.13: Qualidade de ajuste dos modelos globais do tipo lei de potências. 91
Figura V.14: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHG. 93
Figura V.15: Esquema simplificado da HDS do DBT (adaptado de BRODERICK e GATES, 1981). 94
Figura V.16: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LPIP.....96
Figura V. 17: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHIP. 97
Figura V.18: Avaliação do ajuste do modelo LHIPH. 99
Figura V.19: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHIPF. ...101
Figura V.20: Esquema simplificado da HDS do DBT (adaptado de BRODERICK e GATES, 1981). 101
Figura V.21: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LPIN. 104
Figura V.22: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LPI. 106
Figura V.23: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LPIZ. 108
Figura V.24: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHI. 110
Figura V.25: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHIF.....113
Figura C.1: Estabilidade do catalisador na condição de réplica do ponto de menor temperatura. 134
Figura C.2: Estabilidade do catalisador na condição de réplica do ponto central....134
Figura C.3: Estabilidade do catalisador na condição de réplica de maior temperatura. 134

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Reações de hidrotratamento (adaptado de BRASIL *et al.*, 2011).....26
Tabela III.2: Mecanismo de reação da HDS de DBT (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996). 43
Tabela III.3: Resumo dos resultados apresentados na revisão bibliográfica.....51
Tabela III.4: Condições operacionais e modelagem cinética de HDS. 52
Tabela III.5: Modelagem cinética de HDS via lei de potências.....53
Tabela III.6: Modelagem cinética de HDS via Langmuir-Hinshelwood com até 2 sítios ativos para reagentes orgânicos. 54
Tabela IV.1: Planejamento experimental.....65
Tabela IV.2: Condições para avaliação da inibição por compostos nitrogenados.....65
Tabela V.1: Análises de composição química dos catalisadores calcinados. 74
Tabela V.2: Análise textural por adsorção de N_2.....75
Tabela V.3: Perdas de massa. 76
Tabela V.4: Resultados dos testes catalíticos.....79
Tabela V.5: Inibição da HDS de DBT pela quinolina.....87
Tabela V.6: Rendimento dos produtos da HDN (300 ºC, 61 bar, 10 h^{-1}).....88
Tabela V.7: Parâmetros estimados para o modelo global do tipo LP.....90
Tabela V.8: Parâmetros estimados para o modelo LHG. 92
Tabela V.9: Parâmetros para o modelo LHG. 92
Tabela V.10: Parâmetros estimados para o modelo LPIP.....95
Tabela V.11: Parâmetros para o modelo LPIP. 95
Tabela V.12: Parâmetros estimados para o modelo LHIP. 96
Tabela V.13: Parâmetros para o modelo LHIP.....97
Tabela V.14 : Parâmetros estimados para o modelo LHIPH.....98
Tabela V.15: Parâmetros para o modelo LHIPH. 98
Tabela V.16 : Parâmetros estimados para o modelo LHIPF. 100
Tabela V.17: Parâmetros para o modelo LHIPF.....100
Tabela V.18 : Parâmetros estimados para o modelo LPIN. 102
Tabela V.19: Parâmetros para o modelo LPIN.....103
Tabela V.20: Parâmetros estimados para o modelo LPI. 105
Tabela V.21: Parâmetros para o modelo LPI. 105
Tabela V.22: Parâmetros estimados para o modelo LPIZ.....107

Tabela V.23: Parâmetros para o modelo LPIZ. 107
Tabela V.24: Parâmetros estimados para o modelo LHI. 109
Tabela V.25: Parâmetros para o modelo LHI. 109
Tabela V.26 : Parâmetros estimados para o modelo LHIF.....111
Tabela V.27: Parâmetros para o modelo LHIF. 112
Tabela A.1: Propriedades da reação e do catalisador.....129
Tabela D.1: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPGP. 135
Tabela D.2: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPGS. 136
Tabela D.3: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHG. 136
Tabela C.4: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPIP. 136
Tabela D.5: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHIPH. 137
Tabela D.6: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHIP. 138
Tabela D.7: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHIPF. 139
Tabela D.8: Matriz de covariância para o modelo LPIN. 140
Tabela D.9: Matriz de correlação para o modelo LPIN. 141
Tabela D.10: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPI. 142
Tabela D.11: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPIZ. 143
Tabela D.12: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHI. 144
Tabela D.13: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHIF. 145

LISTA DE SÍMBOLOS

a_j:	Parâmetro da equação reparametrizada para reação j	
b_j:	Parâmetro da equação reparametrizada para a reação j	
$C_{DBT,b}$:	Concentração de DBT na solução	$\left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)$
$C_{DBT,S}$:	Concentração de DBT na superfície do catalisador	$\left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}\right)$
$C_{H_{2,ref}}$:	Concentração de H_2 de referência	$\left(\frac{\text{mol}}{m^3}\right)$
C_i:	Concentração molar do componente i na saída do reator	$\left(\frac{\text{mol}}{m^3}\right)$
$C_{i,e}$:	Concentração do composto i na entrada do reator	$\left(\frac{\text{mol}}{m^3}\right)$
C_M:	Critério de Mears	
C_{WP}:	Critério de Weisz-Prater	
D_{AB}	Coeficiente de difusão do DBT na carga	$\left(\frac{\text{m}^2}{s}\right)$
$D_{e,DBT}$:	Difusividade efetiva do DBT	$\left(\frac{\text{m}^2}{s}\right)$
d_R:	Diâmetro interno do reator	(m)
d_{cat}:	Diâmetro da partícula de catalisador	(m)
dp:	Desvio-padrão da medida de concentração	$\left(\frac{\text{mol}}{m^3}\right)$
E_i:	Energia de ativação aparente	$\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$
F_{DBT}^0:	Vazão molar	$\left(\frac{\text{mol}}{s}\right)$
F_obj:	Função objetivo de mínimos quadrados ponderados	
k^0:	Fator pré-exponencial da equação de Ahrrenius	$\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}_\text{cat}\text{s}}\right)$

k_c:	coeficiente de transferência de massa	$\left(\frac{\mathrm{m}}{s}\right)$
k_{DDS}:	Velocidade específica da rota DDS	$\left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{kg_{cat}s}}\right)$
k_{HDS}:	Velocidade específica da HDS	$\left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{kg_{cat}s}}\right)$
k''_{HDS}	Velocidade específica de HDS com a inibição dos nitrogenados	$\left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{kg_{cat}s}}\right)$
k_{HID}:	Velocidade específica das rotas HID	$\left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{kg_{cat}s}}\right)$
k_j:	Velocidade específica da reação j	$\left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{kg_{cat}s}}\right)$
K^0:	Fator pré-exponencial da equação de Van't Hoff	$\left(\frac{mol}{kg_{cat}s}\right)$
K_i:	Constante de equilíbrio de adsorção do componente i	$\left(\frac{mol}{kg_{cat}s}\right)$
M_S:	Massa molecular do solvente	$\left(\frac{kg}{mol}\right)$
N_i:	Número total de compostos presentes	
N_j:	Número de experimentos realizados	
P_i:	Pressão	(bar)
p_n:	Valor estimado do parâmetro	
Re_p:	Número de Reynolds considerando o diâmetro da partícula	
$r_{i,j}$:	Taxa de reação para o componente i na reação j	$\left(\frac{mol}{kg_{cat}s}\right)$
r_i:	Taxa da reação para o componente i	$\left(\frac{mol}{kg_{cat}s}\right)$
R_j:	Taxa para reação j	$\left(\frac{mol}{kg_{cat}s}\right)$

R_i:	Rendimento do produto i	$(\%)$
R_p:	Raio da partícula de catalisador	(m)
Sc:	Número de Schmidt	
Sh:	Número de Sherwood	
S_i:	Seletividade do produto i	$(\%)$
t:	Valor da distribuição de Student	
T:	Temperatura	(^{o}C)
T_r:	Temperatura de referência	(K)
u:	Velocidade do fluido	$\left(\frac{\mathrm{m}}{s}\right)$
V:	Volume molar do soluto	$\left(\frac{\mathrm{cm}^3}{mol}\right)$
X_i:	Conversão do componente i	$(\%)$
X_j:	Conversão da reação j	$(\%)$
y:	Concentração de cada reagente e produto analisado	$\left(\frac{mol}{m^3}\right)$

Letras gregas:

α:	Ordem de reação para o DBT	
δ:	Parâmetro de não linearidade para inibição de HDS de DBT por nitrogenado	
ΔH_i:	Calor de adsorção do componente i	$\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
ε	Porosidade	
Θ:	Fator de inibição	
κ_{HDS}:	Velocidade específica aparente global	
κ_j:	Velocidade específica da reação j	
μ:	Viscosidade do fluido	$(Pa\ s)$
$\nu_{i,j}$:	Coeficiente estequiométrico da do componente i na reação j	

ρ_b:	Massa específica do leito	$\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
ρ_c:	Massa específica do catalisador	$\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
ρ_f:	Massa específica do fluido	$\left(\frac{kg}{m^3}\right)$
σ:	Sítios ativos para a hidrogenólise	
τ:	Tempo espacial	$\left(s^{-1}\right)$
Γ:	Sítios ativos para a hidrogenação	

LISTA DE ABREVIAÇÕES

4-MDBT:	4 – Metildibenzotiofeno
4,6-DMDBT:	4,6 – Dibenzotiofeno
1-THQ	1,2,3,4-tetrahidroquinolina
5-THQ	5,6,7,8-tetrahidroquinolina
ANP:	Agência Nacional de Petróleo
BET:	Brunauer, Emmet e Teller
BF:	Bifenil
BJH:	Barrett, Joyner e Hallenda
CENPES:	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CHB:	Cicloexilbenzeno
DBT:	Dibenzotiofeno
DCH:	Dicicloexil
DHQ:	Decahidroquinolina
DRX:	Difração de raios X
FRX:	Fluorescência de raios X
HC:	Hidrocarbonetos
HDT:	Hidrotratamento
HDS:	Hidrodessulfurização
HDN:	Hidrodesnitrogenação
HDA:	Hidrodesaromatização
HDO:	Hidrodesoxigenação
HDM:	Hidrodesmetalização
HE:	Eliminação de Hoffman
HHDBT:	Hexahidrodibenzotiofeno
HID:	Hidrogenação prévia
ICP:	Espectrometria de emissão óptica por plasma
LH:	Langmuir-Hinshelwood
LHG:	Modelo Langmuir-Hinshelwood global
LHI:	Modelo Langmuir-Hinshelwood individual
LHIP:	Modelo Langmuir-Hinshelwood individual em paralelo

LHIF:	Modelo Langmuir-Hinshelwood individual com o denominador ao cubo
LHIPF:	Modelo Langmuir-Hinshelwood individual em paralelo com o denominador ao cubo.
LHIPH:	Modelo Langmuir-Hinshelwood individual em paralelo com C_{H2} apenas na rota HID.
LP:	Lei de potências
LPI:	Modelo lei de potências individual
LPIN:	Modelo lei de potências individual estimando as ordens em relação ao hidrogênio
LPIP:	Modelo lei de potências individual em paralelo
LPIZ:	Modelo lei de potências individual com influência do hidrogênio apenas na rota HID.
LPGN:	Modelo lei de potências global com ordem no DBT
LPGNN:	Modelo lei de potências global com ordem no DBT e H_2
LPGP:	Modelo lei de potências global de pseudoprimeira
LPGS:	Modelo lei de potências global de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT e ordem zero para o H_2
N:	Compostos nitrogenados
NN:	Compostos não nitrogenados
OPA:	o-Propilanilina
PB:	Propilbenzeno
PCH:	Propilcicloexano
PCHA:	Propilcicloexilamina
PCHE:	Propilcicloexeno
Q:	Quinolina
SN:	Substituição nucleofílica
SRK:	Soave-Redlich-Kwong
TPR:	Redução à temperatura programada
TGA:	Termogravimetria
THDBT:	Tetrahidrodibenzotiofeno
ULSD:	*Ultra Low Sulfur Diesel*
WHSV:	*Weight hourly space velocity*

I. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos a Agência Nacional de Petróleo (ANP) implantou uma gradativa diminuição do teor de enxofre no óleo diesel brasileiro. Atualmente a resolução ANP nº 50, de 23/11/2013, restringe para uso rodoviário o diesel S10 e o diesel S500 (teores de enxofre máximo de 10 e 500 mg/kg, respectivamente). Este aumento na severidade da legislação é necessário pois o diesel é o combustível mais extensivamente utilizado no país, principalmente devido à predominância no transporte rodoviário.

O óleo diesel é uma mistura de compostos destilados médios do petróleo, contendo hidrocarbonetos na faixa de C10 a C25, além de diversos compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio. A combustão do óleo diesel leva à emissão de gases poluentes, como os óxidos de enxofre e nitrogênio e material particulado. A evolução da legislação sobre emissões veiculares, com a gradativa redução de emissões de CO, NO_x, hidrocarbonetos voláteis e material particulado, tem levado a novas especificações do óleo diesel, em particular as reduções das faixas de densidade e de destilação, do teor de enxofre e aumento do número de cetano. A redução do teor de enxofre, além da consequente redução das emissões de SO_x e material particulado, possibilita a instalação de catalisadores de pós-combustão necessários para o abatimento de emissões de CO, NO_x e material particulado, usualmente de baixa tolerância a compostos sulfurados. Assim, o teor de enxofre pode ser apontado como um indicador de qualidade do óleo diesel, de modo que, quanto menor o teor de enxofre melhor o combustível. Além dos riscos ao meio ambiente, compostos sulfurados estão associados à corrosão química dos oleodutos e ao envenenamento de alguns catalisadores utilizados nas refinarias.

Para eliminar tais contaminantes e gerar produtos mais puros, o óleo passa pelas etapas de separação, conversão e tratamento, caracterizando o processo de refino do petróleo. Na Figura I.1, está ilustrado um esquema simplificado de refino, nota-se que uma das etapas centrais consiste no hidrotratamento (HDT), aplicado para saturação de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, remoção de heteroátomos (como nitrogênio, oxigênio e enxofre) e, ainda, remoção de metais presentes na matéria-prima a ser processada (ANTUNES, 2007).

Durante o processo de hidrotratamento ocorrem simultâneas reações, sendo as principais a hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodesaromatização (HDA) e hidrodesoxigenação (HDO). Consequentemente, atingir os teores mínimos dos contaminantes exigidos por lei depende da avaliação da natureza da carga de alimentação e do estudo da competição/inibição entre essas reações durante o processo. Devido à essa complexidade na alimentação, os processos clássicos de hidrotratamento foram projetados com base em uma abordagem média de composição. Assim, informações empíricas sobre os efeitos das variáveis do processo e das propriedades do catalisador nas taxas de remoção dos contaminantes constituem a base para o projeto do processo (VRINAT, 1983; LANDAU, 1997).

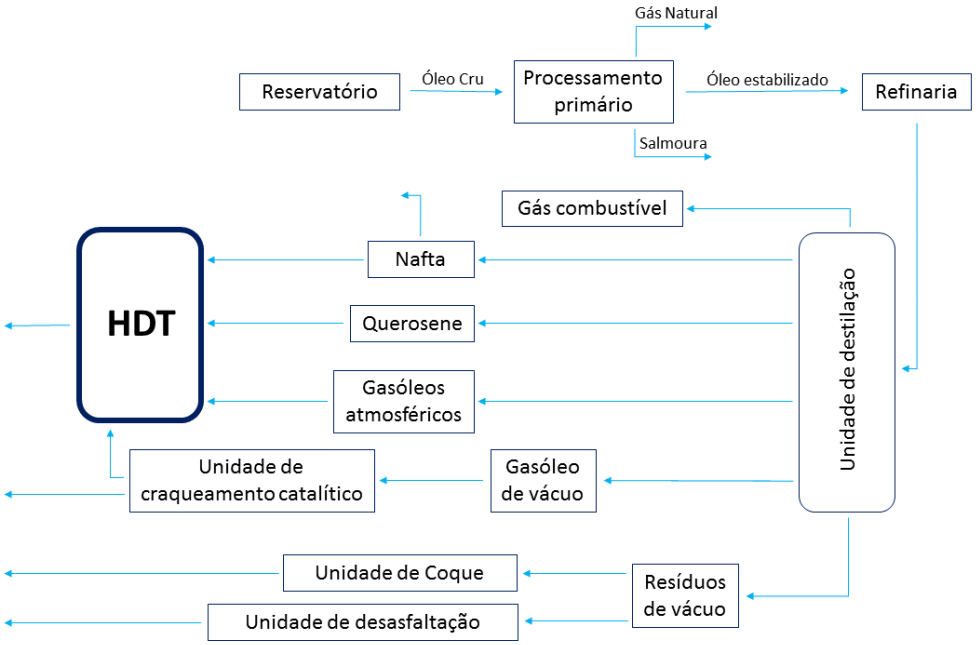

Figura I.1: Esquema simplificado de refino de petróleo (adaptado de ANTUNES, 2007).

A hidrodessulfurização profunda pressupõe a produção de diesel com concentração ultra-baixa de enxofre (ULSD - *Ultra Low Sulfur Diesel*), contendo teores de enxofre abaixo de 15 mg/kg. Devido às mudanças das legislações, a demanda do mercado global por ULSD está aumentando. Ao mesmo tempo, a qualidade das correntes de alimentação de petróleo disponíveis para o processo de refino está declinando. As concentrações de enxofre dos destilados médios de petróleo (intervalo de ebulição entre 200-370 ºC) estão tipicamente entre 1 e 3% m/m (10.000 e 30.000 mg/kg), exigindo das refinarias uma produção de óleo diesel de alta qualidade a partir

de matérias-primas de qualidade inferior, impactando cada vez mais a configuração de processo de muitas refinarias (MA *et al.*, 1996; VASUDEVAN e FIERRO, 1996; LANDAU, 1997; MEDEROS *et al.*, 2009; STANISLAUS *et al.*, 2010). Além disso, a produção de ULSD implica que todo o volume de óleo diesel produzido seja submetido ao processo de hidrotratamento, com o consequente impacto na severidade das unidades existentes e instalação de novas unidades para aumento de capacidade de tratamento.

As potenciais soluções científicas e tecnológicas para os problemas que aparecem como resultado da mudança para o hidrotratamento profundo de destilados médios de petróleo são avaliadas a partir das reatividades e rotas de transformação dos compostos mais refratários que contenham enxofre, nitrogênio e oxigênio. Para o aumento da eficiência desses processos faz-se necessário o estudo de aspectos como a adequação das propriedades da carga, a severidade do processo, a melhoria da atividade dos catalisadores, o conhecimento e controle dos efeitos de inibição nessas reações e o uso de rotas catalíticas alternativas, levando em consideração os problemas específicos referentes aos aspectos químicos e cinéticos, especialmente dos compostos mais refratários (KABE *et al*., 1993; MA *et al.*, 1996; LANDAU, 1997; STANISLAUS *et al*., 2010).

A modelagem cinética das reações de hidrotratamento consiste em uma importante ferramenta para compreensão do processo. Em reatores de leito fixo gotejante (*trickle bed reactors*) essas reações ocorrem em meio trifásico e os fenômenos de transferência de massa e energia envolvidos são bastante complexos. Uma abordagem comum na literatura consiste em assumir um modelo pseudo-homogêneo, que engloba a contribuição desses fenômenos nos parâmetros cinéticos, verificando uma cinética aparente do sistema. Os modelos cinéticos mais utilizados na literatura são os do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood. O primeiro se restringe a avaliar os efeitos das variáveis de operação na cinética química. O segundo considera o mecanismo de reação e, também descreve os efeitos das condições operacionais e de competição associados.

Neste trabalho foram avaliados modelos cinéticos pseudo-homogêneos em regime estacionário disponíveis na literatura, de forma a modelar um processo de hidrodessufurização em reator de leito fixo em escala de bancada, utilizando como

molécula-modelo o dibenzotiofeno (DBT). Adicionalmente, investigou-se o efeito de competição entre as reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação, com ênfase nos efeitos de inibição da quinolina na conversão de DBT e na distribuição de produtos de hidrodessulfurização.

II. OBJETIVOS

II.1 Objetivos gerais

Avaliar a cinética de reações envolvidas no hidrotratamento (hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação) do diesel utilizando catalisador $CoMoP/Al_2O_3$, visando a produção de diesel com ultrabaixo teor de enxofre.

II.2 Objetivos específicos

❖ Avaliar a influência das variáveis de processo (temperatura, pressão e velocidade espacial horária mássica) sobre a atividade e seletividade do catalisador nas reações de hidrotratamento;

❖ Investigar os efeitos competitivo/inibidor de compostos nitrogenados sobre a cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno;

❖ Avaliar modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood para as reações de hidrotratamento. De forma a realizar a estimação de parâmetros com determinação dos intervalos de confiança com nível de confiança de 95% por meio da distribuição *t-student*.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 Hidrotratamento

O hidrotratamento catalítico se aplica a uma gama de processos de hidrogenação catalítica, os quais englobam saturação de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, remoção de heteroátomos (como nitrogênio, oxigênio e enxofre) e, ainda, metais presentes na matéria-prima a ser processada. O hidrotratamento é empregado tanto no processamento de cargas brutas de petróleo quanto para melhorar a qualidade dos produtos finais.

Durante o hidrotratamento, ocorrem simultâneas reações incluindo hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodesoxigenação (HDO), hidrodesaromatização (HDA), hidrodesmetalização (HDM), hidrogenação e hidrocraqueamento. Essas reações ocorrem na presença de H_2 a altas temperaturas e elevadas pressões (valores em torno de 300 ºC e 100 bar, respectivamente). Os catalisadores mais empregados são os sulfetos metálicos altamente dispersos (principalmente MoS_2, mas também WS_2) suportados em γ-Al_2O_3, geralmente promovidos pelo cobalto ou níquel, dependendo da aplicação. As reações de hidroprocessamento são realizadas em diferentes tipos de reator, sendo as configurações mais utilizadas em escala piloto e bancada a de leito fixo operado no regime de fluxo com correntes de gás e líquido ascendentes (*upflow*) ou descendentes (*downflow*) (DEUTSCHMANN *et al.*, 2002). Já para processos industriais, as plantas de HDT possuem apenas configuração *downflow*.

Associado ao objetivo de adequar os combustíveis às legislações, a remoção destes contaminantes auxilia os demais processos da refinaria. No tratamento da nafta, a finalidade da dessulfurização é evitar o envenenamento do catalisador contendo metais preciosos utilizados no processo de reforma. Compostos nitrogenados podem envenenar catalisadores ácidos empregados na reforma catalítica e no craqueamento catalítico. Os hidrocarbonetos poliaromáticos podem causar deposição de coque em excesso nos catalisadores de craqueamento (SCHUMAN e SHALIT, 1971).

As reações de HDS, HDN e HDO formam como subprodutos H_2S, NH_3 e H_2O, respectivamente, que saem da unidade na forma gasosa. Nas reações de HDM, os

compostos organometálicos são transformados nos respectivos sulfetos e ficam retidos no catalisador, em geral bloqueando poros ou envenenando sítios, o que reduz sua atividade progressivamente. Na Tabela III.1 estão esquematizadas algumas reações de HDT.

Tabela III.1: Reações de hidrotratamento (adaptado de BRASIL *et al.*, 2011).

HDS	$COMPOSTOS\ SULFURADOS + H_2 \rightarrow HC + H_2S$
HDN	$COMPOSTOS\ NITROGENADOS + H_2 \rightarrow HC + NH_3$
HDO	$COMPOSTOS\ OXIGENADOS + H_2 \rightarrow HC + H_2O$
HDA	$COMPOSTOS\ SULFURADOS\ AROMÁTICOS + H_2 \rightarrow HC\ naftênicos + H_2S$
HDM	$COMPOSTOS\ ORGANOMETÁLICOS + H_2 \rightarrow HC + Sulfetos\ metálicos$

*HC são hidrocarbonetos.

O desenvolvimento de catalisadores mais seletivos para o hidrotratamento visando a remoção de compostos contaminantes, aliado à redução do consumo de hidrogênio e emprego de condições de operação mais brandas têm sido o foco de muitos trabalhos na literatura.

III.2 Hidrodessulfurização

As reações de HDS de compostos são tipicamente exotérmicas e irreversíveis, essencialmente, nas condições utilizadas industrialmente. Os compostos organossulfurados mais encontrados no petróleo incluem sulfetos, dissulfetos e aromáticos (tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e compostos relacionados), estes últimos são predominantes em frações mais pesadas (DEUTSCHMANN *et al.*, 2002). Um esquema reacional bastante consolidado na literatura para a reação de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno (DBT), molécula representativa desses contaminantes presentes na faixa do diesel, foi proposto por HOUALLA *et al.* (1978) e referenciado por diversos autores (VASUDEVAN e FIERRO, 1996; DEUTSCHMANN *et al.*, 2002; FROMENT *et al.*, 2008; WANG e PRINS, 2009; XU *et al.*, 2014) é apresentado na Figura III.1.

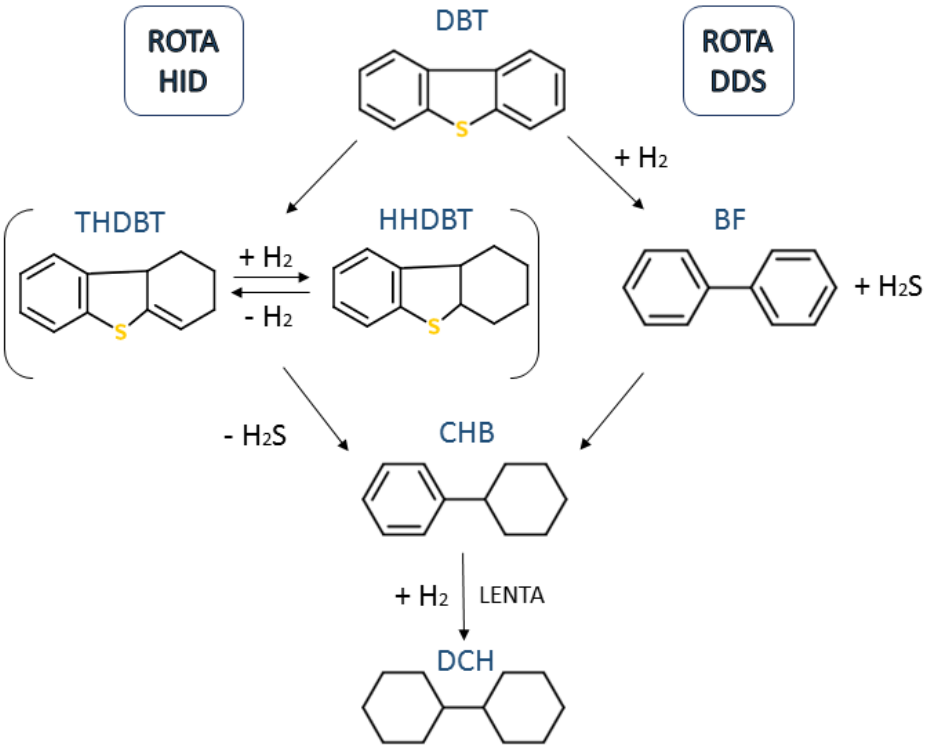

Figura III.1: Esquema de reação da HDS de DBT (adaptado de HOUALLA *et al.*, 1978).

É bem estabelecido na literatura que a HDS de dibenzotiofeno ocorre por duas rotas paralelas. Na primeira ocorre a formação do bifenil (BF) que reage posteriormente com H_2 gerando o cicloexilbenzeno (CHB), sendo a rota comumente denominada de dessulfurização direta (DDS). A segunda é denominada de hidrogenação prévia (HID) e envolve a hidrogenação de um dos anéis benzênicos do DBT, que produz uma mistura em equilíbrio de compostos intermediários tetraidrodibenzotiofeno (THDBT) e hexaidrodibenzotiofeno (HHDBT) que reagem rapidamente formando CHB. Por fim, o último ciclo aromático pode ser hidrogenado levando a formação do dicicloexil (DCH) (GIRGIS e GATES, 1991; MA *et al.*, 1996; FROMENT *et al.*, 2008; STANISLAUS *et al.*, 2010). A reação de formação de DCH é muito lenta quando comparada às demais (HOUALLA *et al.*, 1978; DEUTSCHMANN *et al.*, 2002; LAREDO *et al.*, 2004).

É consenso na literatura a existência de dois tipos de sítios ativos no catalisador de HDS, um responsável pela hidrogenação e outro pela hidrogenólise. A evidência é fornecida pelos resultados de envenenamento catalítico. Um tipo de sitio é fortemente envenenado por bases como a piridina e quinolina, enquanto o outro é menos sensível a tais venenos catalíticos. Os sítios de hidrogenação, conhecidos como *brim sites*,

estão. em geral. localizados nas bordas dos cristalitos possuindo alta densidade eletrônica. Nesses sítios ocorre a competição entre as moléculas dos compostos sulfurados e nitrogenados, sendo este último mais fortemente adsorvido por apresentarem maior densidade eletrônica e pela disponibilidade de um par de elétrons livres no átomo de nitrogênio. No caso dos sítios responsáveis pela hidrogenólise, a atividade está relacionada às vacâncias de enxofre nas bordas da estrutura de MoS_2. Outro ponto importante relatado é que os sítios de hidrogenação das espécies de enxofre refratárias, que possuem grande impedimento estérico, são mais suscetíveis à inibição por nitrogenados, pois esta é a rota preferencial da HDN. Os efeitos de inibição em reações de HDS serão abordados no item III.5 (BRODERICK e GATES, 1981; STANISLAUS *et al.*, 2010; TUXEN *et al.*, 2011; HO, 2017).

Os compostos sulfurados mais refratários são os dibenzotiofenos que contenham grupamentos laterais em posições próximas ao átomo de enxofre. Estes substituintes afetam a hidrodessulfurização reduzindo a reatividade e modificando a distribuição de produtos. Dentre estes compostos, estão os alquildibenzotiofenos, principalmente aqueles com substituições nas posições 4 e 6 dos anéis aromáticos. As moléculas representativas destes compostos mais utilizadas para reações modelos de HDS são o dibenzotiofeno e o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (LANDAU, 1997; KNUDSEN *et al.*, 1999; STANISLAUS *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011; MELLO, 2014).

Quanto à termodinâmica, a hidrodessulfurização e as reações de hidrogenação que acompanham o processo são altamente exotérmicas e irreversíveis. Os dados termodinâmicos indicam que a reação para produzir bifenil e H_2S é favorecida na faixa de temperaturas empregada na indústria (VRINAT, 1983; GIRGIS e GATES, 1991).

III.3 Hidrodesnitrogenação

Os compostos nitrogenados estão entre os principais compostos que inibem as reações de HDS e as demais reações de hidrotratamento. Em particular, os compostos nitrogenados básicos (quinolina e acridina) e não básicos (indol e carbazol) foram identificados como as moléculas primárias de inibição de HDS. No entanto, a HDS de um gasóleo contendo DBTs e compostos nitrogenados exige catalisadores bastante ativos e seletivos e condições mais severas de operação, o que resulta em

maiores custos operacionais. Portanto, estudos são necessários para uma melhor compreensão da cinética relacionada à HDS de moléculas mais refratárias e a inibição da remoção de enxofre na presença de compostos nitrogenados (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012).

A utilização da quinolina como molécula modelo se justifica, pois, seu mecanismo envolve todas as etapas elementares de HDN: quebra da ligação entre carbono e nitrogênio, hidrogenação do anel aromático e hidrogenação do heterociclo. O esquema reacional da HDN de quinolina (Q) está ilustrado na Figura III.2.

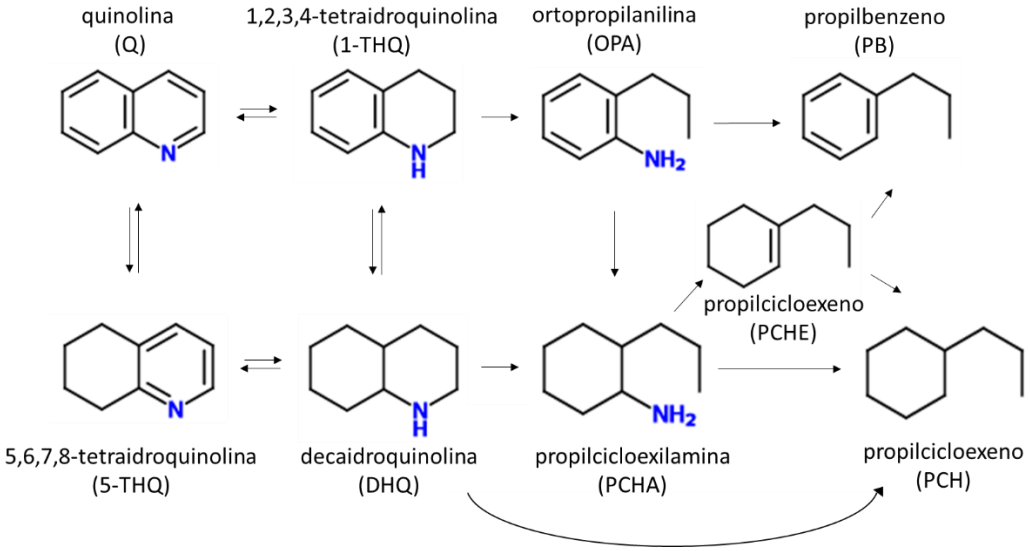

Figura III.2: Esquema reacional da HDN de quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998a).

As reações de HDN requerem catalisadores com maior capacidade de hidrogenação em comparação com a reação de HDS. Pois para quebrar a ligação carbono-nitrogênio de um composto heterocíclico, primeiro o referido heterociclo deve ser hidrogenado e em alguns compostos, como a quinolina, é necessário hidrogenar os anéis aromáticos circundantes. Esta ruptura em catalisadores sulfetados pode ser por substituição nucleofílica (SN) ou eliminação de Hoffman (HE). No primeiro caso, é necessário que o carbono alfa ao átomo de nitrogênio esteja em hibridização sp^3 ao passo que no HE ambos os carbonos alfa e beta precisam estar em sp^3 (GIRGIS e GATES, 1991; VIVIER *et al.*, 1991).

O equilíbrio entre a quinolina (Q) e a 1,2,3,4-tetraidroquinolina (1-THQ) é alcançado rapidamente tanto na fase de vapor quanto na fase líquida, este último composto é o produto majoritário de HDN reportado por diversos artigos da literatura

(MILLER e HINEMAN, 1984; SATTERFIELD e YANG, 1984; MASSOTH e KIM, 2003; NGUYEN *et al.,* 2015).

SATTERFIELD e YANG (1984) avaliaram as constantes cinéticas das etapas de HDN e relataram que as duas constantes de reação de hidrogenólise são menores do que as constantes da taxa de hidrogenação, requerendo maiores energias de ativação, na faixa de 174 kJ/mol e 187 kJ/mol, em comparação com valores entre 18 kJ/mol e 91 kJ/mol para as reações de hidrogenação.

JIAN e PRINS (1998a e 1998b) estudaram a HDN de quinolina empregando catalisadores NiMoP/Al_2O_3 a 350 ºC, $P_{H_2} =$ 30 bar e P_{H_2S} = 0,65 bar. Foram avaliados os efeitos do tempo espacial e da pressão parcial do reagente inicial. As equações de taxa de Langmuir-Hinshelwood (LH) foram utilizadas para modelar os resultados experimentais. Nestes trabalhos são propostas equações cinéticas do tipo LH, porém a modelagem da HDN completa de quinolina é muito complicada, portanto para a estimação dos parâmetros cinéticos relacionados os autores simplificam a rota agrupando alguns compostos que possuem características similares. Os autores concluíram que as reações de abertura do anel de 1-THQ para OPA e DHQ para PCHA, bem como a reação de hidrogenação de OPA a PCHA e a hidrogenólise de OPA para PB são as etapas lentas da reação. Em contrapartida, a maior constante de taxa encontrada foi para a conversão de Q em 1-THQ.

Um estudo cinético da HDN da quinolina foi realizado por NGUYEN *et al.* (2015), utilizando reator batelada, sobre um catalisador NiMoP/γ-Al_2O_3, na faixa de temperatura entre 340 e 360 °C e concentração de 1-2% m/m de quinolina. A expressão cinética usando o modelo de Langmuir-Hinshelwood considera a adsorção competitiva de reagentes, produtos e solventes. A modelagem cinética mostra que a hidrogenação da 1,2,3,4-tetraidroquinolina em decaidroquinolina é a etapa limitante da reação. Os autores também relataram que a constante de equilíbrio de adsorção dos compostos nitrogenados é diretamente relacionada à basicidade. Além disso, confirmaram o efeito de autoinibição devido à adsorção competitiva de compostos contendo nitrogênio, corroborando com estudos de MASSOTH e KIM (2003). Os autores observaram energias de ativação de reações de hidrogenação menores que as de hidrogenólise, em concordância com SATTERFIELD e YANG (1984), como por exemplo, nas hidrogenações da quinolina em 1,2,3,4-tetraidroquinolina (16 kJ/mol) e

5,6,7,8-tetraidroquinolina em decahidroquinolina (29 kJ/mol) em comparação com a hidrogenólise da ortopropilanilina (179 kJ/mol).

III.4 Catalisadores de HDS e HDN

Os catalisadores comerciais de hidrotratamento são compostos por partículas de MoS_2 ou WS_2 distribuídas em um suporte com elevada área específica (como a alumina). Além disso, a adição de promotores como cobalto ou níquel aumentam a reatividade desses sulfetos. Para ambos os promotores, a atividade de hidrotratamento geralmente aumenta em mais de uma ordem de grandeza e as seletividades específicas dos catalisadores CoMo ou NiMo sulfurados mudam em relação à hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN). Em relação às rotas HID e DDS, mostrou-se que a promoção do cobalto aumenta fortemente a atividade dos sítios envolvidos nas etapas de clivagem da ligação C-S (LAURITSEN *et al.*, 2007; STANISLAUS *et al.*, 2010).

Muitos estudos foram realizados visando correlacionar a atividade e estrutura de catalisadores de HDT, sendo atualmente o modelo chamado de Co-Mo-S o mais aceito. Admite-se a formação de uma nova fase sulfetada ao se adicionar cobalto ao sulfeto de molibdênio (CoMoS). Neste modelo considera-se que os átomos dos promotores se localizem nas bordas dos cristalitos de MoS_2, formando as espécies CoMoS que apresentam maior atividade catalítica. Outros modelos estruturais, como monocamada, intercalação e o de sinergia de contato também são propostos na literatura (EGOROVA e PRINS, 2006; LAURITSEN *et al.*, 2007; TOPSØE, 2007; STANISLAUS *et al.* 2010).

Vários pesquisadores também avaliaram o efeito do fósforo como promotor em catalisadores NiMo e CoMo suportados em alumina na HDS. Os resultados são um pouco controversos apontando tanto um aumento na atividade desses catalisadores como o efeito contrário. Alguns autores relataram que a adição de ácido fosfórico aumentou a dispersão das espécies Co e Mo, aumentando o desempenho catalítico. Enquanto outros concluíram que a adição de fósforo reduziu a área específica bloqueando os poros do suporte pelo material impregnado, refletindo na diminuição da atividade dos catalisadores (EIJSBOUTS *et al.*, 1991; FERDOUS *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2015). Entretanto, é indispensável a utilização do ácido fosfórico na preparação

de catalisadores de HDS com elevado teor de metais, pois este contribui para a solubilização dos sais precursores.

Os efeitos do teor de fósforo na hidrodessulfurização competitiva de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e hidrodesnitrogenação de quinolina em catalisadores de NiMo foram investigados por MELLO *et al.* (2017). A hidrodessulfurização de 4,6-DMDBT foi fortemente inibida nas concentrações de nitrogênio de 90 mg/kg, na principal via de hidrogenação, sugerindo que 4,6-DMDBT e quinolina competem pelos mesmos sítios ativos de hidrogenação. A adição de 1% em massa de fósforo no catalisador resultou em uma maior atividade catalítica, atribuída a uma combinação de aumento da dispersão dos sítios ativos NiMoS e a maior acidez de Brønsted.

O desenvolvimento de novos catalisadores que apresentem elevada atividade na remoção dos contaminantes das correntes de destilados de petróleo, aliado à elevada resistência térmica e redução nas condições operacionais do processo, com objetivo final de aumentar os tempos de campanha dos catalisadores HDT nas refinarias é um grande desafio para as linhas de pesquisa em reações catalíticas de hidrotratamento.

III.5 Efeitos de inibição em reações HDT

Diversos compostos presentes nas cargas ou formados durante as reações de HDT podem competir pelos sítios ativos do catalisador, provocando a redução da taxa de reação de HDS. É difícil atingir baixos teores de enxofre nos gasóleos sem considerar os efeitos dos inibidores como um problema real para a hidrodessulfurização profunda de destilados médios. Em reatores industriais, a HDS produz grande quantidade de H_2S, que é responsável pela inibição da atividade do catalisador ao longo do comprimento do reator. Por outro lado, as cargas são ricas em compostos de enxofre refratários e (poli)aromáticos e contêm elevadas concentrações de compostos nitrogenados. A este respeito, uma atenção especial tem sido focada na investigação sobre os efeitos de inibição de compostos nitrogenados na atividade de HDS, considerando a adsorção competitiva desses compostos e de seus produtos na superfície do catalisador (RANA *et al.*, 2004). Além de bloquear os sítios ativos para HDS, esses compostos adsorvidos retardam o processo de ativação do

hidrogênio, limitando assim o fornecimento de hidrogênio superficial para reações de HDT. Além disso, os compostos nitrogenados heterocíclicos são conhecidos por favorecer a formação de coque, reduzindo assim a vida útil do catalisador (HO e QIAO, 2010).

As reações de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos e de dibenzotiofeno são fortemente inibidas por compostos aromáticos nitrogenados básicos (quinolina, piridina e acridina). Existe também uma forte inibição pela quinolina das reações de hidrogenação que precedem a ruptura da ligação C-N na própria HDN de quinolina. Em contrapartida, a elevação da concentração de H_2S no sistema aumenta a taxa de hidrogenólise da ligação de C-N de produtos hidrogenados formados a partir de quinolina (BRODERICK *et al.*, 1982).

Os efeitos competitivos entre os compostos sulfurados e nitrogenados na atividade do catalisador $CoMo/Al_2O_3$ foram investigados por RANA *et al*. (2004) usando como moléculas modelo o dibenzotiofeno para hidrodessulfurização e 2,6-dimetilanilina para HDN. Os resultados indicaram que as espécies contendo S e/ou N adsorvidas causaram uma diminuição na taxa de hidrogenólise, inibiram uma parte dos sítios catalíticos. Os resultados também indicaram efeitos opostos dos compostos H_2S e NH_3 produzidos durante a reação sobre a seletividade. Enquanto o H_2S melhora ligeiramente a seletividade da hidrogenação, a amônia causa uma forte diminuição. A redução relativa observada na atividade está relacionada à concentração de compostos sulfurados e/ou nitrogenados na alimentação. A função de hidrogenação do catalisador é fortemente inibida na presença de compostos nitrogenados e ligeiramente melhorada na presença de compostos sulfurados. As funções de hidrogenólise (rupturas de ligações C-S e C-N) do catalisador são, em todos os casos, inibidas por compostos sulfurados e nitrogenados.

EGOROVA e PRINS (2004) avaliaram os efeitos da pressão parcial de H_2S na conversão de DBT e 4,6-DMDBT e constataram que o aumento da pressão de H_2S inibia fortemente as reações de HDS. Esta inibição foi mais significativa para catalisadores de molibdênio promovidos por níquel e cobalto, do que para catalisadores de sulfeto de molibdênio não promovido. Os autores também concluíram que a pressão parcial de H_2S aumenta a seletividade para intermediários parcialmente hidrogenados.

Entretanto outros trabalhos afirmam que baixas concentrações de H_2S na alimentação, tornam os catalisadores de sulfetos altamente seletivos para a hidrogenólise. A seletividade, no entanto, reduz bruscamente à medida que a concentração de H_2S na alimentação aumenta (KABE *et al.*, 2001; DEUTSCHMANN *et al.*, 2002; STANISLAUS *et al.*, 2010).

III.6 Modelagem cinética de reações HDS

A modelagem cinética de reações de HDS tem sido alvo de importantes pesquisas nas últimas décadas. Vários modelos cinéticos foram propostos na literatura. Esses estudos podem ser divididos em três categorias:

1. Uso de moléculas modelo contendo enxofre (tais como DBT e 4,6-DMDBT) dissolvidas em solventes puros e utilizando catalisadores comerciais ou sintetizados em laboratório. Modelos cinéticos de lei de potências (LP) e Langmuir-Hinshelwood (LH) são geralmente adotados com uma série de parâmetros cinéticos a serem avaliados.

2. Uso de cargas reais e catalisadores de hidrotratamento comercial para avaliação da cinética de reação aparente. Nesses estudos, em geral são considerados modelos cinéticos relativamente simples, como o de lei de potências de pseudoprimeira ordem ou de ordem n a ser estimada.

3. Uso de matérias-primas petrolíferas reais envolvendo estudos cinéticos sofisticados a nível molecular. A cinética HDS de vários compostos de enxofre aromáticos foi modelada por uma abordagem de contribuição estrutural. Este último tipo é relativamente raro devido à necessidade de estimar um grande número de parâmetros cinéticos, mesmo após a simplificação do modelo (CHEN *et al.*, 2004). Nesta revisão, serão apresentados os principais estudos do primeiro e segundo tipo de abordagem.

Para a modelagem da reação de HDS do DBT pode-se considerar esquemas reacionais que envolvam tanto reações em série como em paralelo. Alguns modelos cinéticos foram propostos na literatura visando avaliar as contribuições dos compostos intermediários estáveis nessas reações. Tendo como objetivo a estimação dos parâmetros característicos desse sistema, como as constantes cinéticas e respectivas

energias de ativação aparente de cada reação envolvida, bem como as constantes de equilíbrio de adsorção dos compostos (para modelos de Langmuir-Hinshelwood) e os calores de adsorção.

Um dos trabalhos pioneiros e mais relevantes na área de hidrotratamento foi desenvolvido por BRODERICK e GATES (1981). A hidrodessulfurização do dibenzotiofeno em condições similares às industriais (300 ºC e 100 bar) foi avaliada empregando catalisador comercial do tipo $CoO\text{-}MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ em reator de fluxo empistonado isotérmico operado em modo contínuo. Os dados cinéticos foram obtidos em um reator diferencial, isto é, operado a baixas conversões (≤14%). Contudo, estimar parâmetros em uma faixa de conversões restrita praticamente inviabiliza o uso do modelo para predição em condições de extrapolação. A modelagem de um reator integral, no qual a faixa de operação é bastante ampla, possibilita uma maior acurácia nesta predição.

Segundo o referido trabalho, os resultados obtidos representam a primeira determinação quantitativa completa da cinética das reações de hidroprocessamento catalítico em alta pressão. Os resultados corroboraram os estudos de HOUALLA *et al.* (1978), indicando que ocorrem duas rotas de reação (DDS e HID), com o hidrogênio se adsorvendo de forma não-dissociativa e, para a reação DDS, a presença de H_2S promove diminuição da taxa de reação. O esquema reacional proposto é apresentado na Figura III.3.

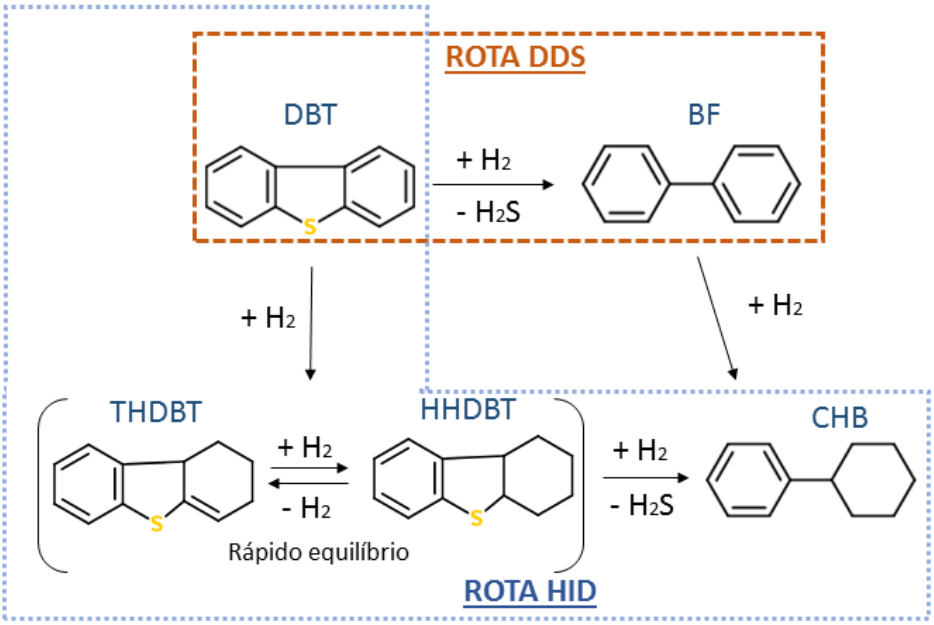

Figura III.3: Esquema reacional da HDS de DBT (adaptado de BRODERICK e GATES, 1981).

Os autores afirmam que o tamanho de partícula do catalisador não influencia a taxa de reação e mencionam cálculos com correlações padrões, sem especificá-los, para confirmarem a ausência de limitações difusionais intrapartícula e extraparticula (BRODERICK, 1980). Foram avaliados modelos do tipo LH para cada rota de reação. Porém, para a rota de hidrogenólise os autores negligenciaram a hidrogenação do bifenil em cicloexilbenzeno. Para alguns modelos apresentados não foram obtidos valores de parâmetros estatisticamente significativos (95% de confiança) devido à elevada correlação paramétrica.

Para a taxa global foi considerada a soma das taxas das rotas HID e DDS. E foi realizada uma nova estimação dos parâmetros. Os valores dos novos parâmetros foram menores do que os anteriores e os autores justificam esse resultado devido à dificuldade na conservação dos balanços materiais não apresentados no trabalho.

Este estudo contribuiu com importantes observações sobre o processo, inferindo que, nas condições relatadas, ambas as rotas contribuíram significativamente para as taxas de reação de dibenzotiofeno, divergindo assim dos trabalhos anteriores que apenas consideravam a contribuição da hidrogenólise, por ser a rota preferencial de HDS com catalisadores do tipo CoMo.

Os modelos que apresentaram os melhores ajustes para as rotas de hidrogenólise (DDS) e hidrogenação (HID), respectivamente, estão descritos nas equações a seguir:

$$r_{DBT,DDS} = \frac{k'_{DDS} K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}\right)^2 \left(1 + K_{H_2} C_{H_2}\right)} \qquad \text{(III.1)}$$

$$r_{DBT,HID} = \frac{k'_{HID} K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} \qquad \text{(III.2)}$$

tal que, $r_{DBT,j}$ é a taxa de reação para o DBT na reação j, k'_j é a constante cinética da reação j, K_i é a constante de equilíbrio de adsorção do componente i, C_i é a concentração molar do componente i.

Segundo os autores, a reação superficial é a etapa limitante. A Equação III.1 é recomendada com base na qualidade de ajuste, avaliada através da minimização da função objetivo, da matriz de correlação e dos limites de confiança de 95%. O modelo admite que H_2 e DBT se adsorvem em diferentes sítios do catalisador e que o H_2S inibiu fortemente a reação. Para a hidrogenação, a Equação III.2 é apontada como a equação mais simples, apresentando um bom ajuste aos dados. A dependência de Langmuir indicou apenas a adsorção do dibenzotiofeno. Os valores dos parâmetros para este modelo e outros que serão discutidos posteriormente estão compilados na Tabela III.3 ao final desta seção.

A hidrodessulfurização de DBT, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) foi investigada por KABE *et al.* (1993) utilizando catalisador $CoMo/Al_2O_3$ (CoO: 3,8 % m/m e MoO_3: 12,5 % m/m). Foi utilizado um diâmetro médio de partícula na faixa de 0,42-0,84 mm, mas não foi apresentada nenhuma avaliação sobre as limitações difusionais. A conversão dos compostos sulfurados pela rota de hidrogenação foi praticamente independente da molécula considerada, enquanto a conversão pela rota de dessulfurização direta diminuiu com o grau de substituição da molécula (DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT). Verificou-se que o efeito da substituição de grupos metil na redução das taxas de HDS de DBTs não foi atribuído à inibição da adsorção de DBTs no catalisador, mas ao impedimento estérico na cisão da ligação C-S dos DBTs adsorvidos. A energia de ativação estimada

foi 100 kJ/mol. Os autores não mencionaram a realização de réplicas, determinação dos erros experimentais e dos parâmetros ou de testes estatísticos. O modelo cinético adotado para a taxa de reação da HDS foi tipo LH considerando a reação superficial como a etapa limitante. Nas condições experimentais avaliadas, a equação cinética foi simplificada a partir das hipóteses de concentração de hidrogênio constante, sendo incluída na constante de taxa e inibição por H_2S desprezível, devido à sua baixa concentração no reator. Com base nas premissas apresentadas, a equação de taxa foi descrita conforme a seguinte equação.

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} K_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} \qquad (\text{III.3})$$

Este modelo foi utilizado posteriormente por LAREDO *et al*. (2004), que avaliaram os efeitos de inibição de carbazol na HDS de DBT utilizando catalisador comercial NiMoP/γ-Al_2O_3. A cinética do DBT na ausência de composto inibidor foi inicialmente avaliada, onde se constatou que os dados cinéticos apresentavam um comportamento de primeira ordem em relação à concentração de DBT. A equação III.3 foi simplificada para a expressão subsequente do tipo pseudoprimeira ordem, onde a velocidade específica (k_{HDS}) engloba os efeitos dos demais termos suprimidos.

$$r_{HDS} = k_{HDS} C_{DBT} \qquad (\text{III.4})$$

EDVINSSON e IRANDOUST (1993) avaliaram a cinética de HDS de DBT, a temperaturas (270 – 300 ºC) e pressões (60 – 80 bar) relevantes para aplicações industriais empregando catalisador CoMo/γ-Al_2O_3 em um reator catalítico tipo monolito (microcanais) operando em modo semibatelada. Para avaliação das taxas de reação foram testados dois modelos, um modelo global de lei de potências e um modelo de Langmuir-Hinshelwood admitindo dois tipos de sítios ativos: um responsável pela dessulfurização direta e o outro pela hidrogenação. O esquema de reação proposto para o segundo modelo foi série-paralelo em que o dibenzotiofeno reage formando cicloexilbenzeno, diretamente ou *via* bifenil, que subsequentemente sofre hidrogenação no segundo anel aromático. Um modelo de lei de potências simples também foi avaliado. No entanto, os autores não determinaram os efeitos da concentração de H_2S nas taxas de reação.

Foram realizados 14 experimentos, mas não foi mencionado se foram realizadas réplicas para obtenção dos erros experimentais. Alguns experimentos foram utilizados para investigar as limitações difusionais extrapartícula. No entanto, a temperatura escolhida foi a do ponto central, não representando a condição mais severa de operação. As limitações difusionais intrapartícula foram avaliadas usando o critério de Weisz-Prater (WEISZ e PRATER, 1954). A dependência das constantes cinéticas com a temperatura foi considerada a partir da equação de Arrhenius e das constantes de equilíbrio de adsorção pela equação de Van't Hoff. A reação superficial foi considerada a etapa limitante do sistema. Os autores afirmam que todos os 11 parâmetros estimados do modelo de LH foram estatisticamente significativos (com 95% de confiança), o que não é comum na literatura já que alguns desses parâmetros possuem uma elevada correlação paramétrica. Apesar de não indicarem a realização de réplicas foi apresentado erro para todos os parâmetros.

As seguintes equações foram utilizadas para as estimações:

$$(-r_{DBT}) = k_{DBT} C_{DBT}^{\alpha} \tag{III.5}$$

$$(-r_{DBT}) = R_1 + R_2 \tag{III.6}$$

$$r_{BF} = R_1 - R_3 \tag{III.7}$$

$$r_{CHB+DCH} = R_2 + R_3 \tag{III.8}$$

sendo,

$$R_1 = \frac{k_1 K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + \left(K_{H,\sigma} C_{H_2}\right)^{1/2} + K_{DBT,\sigma} C_{DBT}\right)^3} \tag{III.9}$$

$$R_2 = \frac{k_2 K_{H,\Gamma} K_{DBT,\Gamma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + \left(K_{H,\Gamma} C_{H_2}\right)^{1/2} + K_{DBT,\Gamma} C_{DBT} + K_{BF,\Gamma} C_{BF}\right)^3} \tag{III.10}$$

$$R_3 = \frac{k_3 K_{H,\Gamma} K_{BF,\Gamma} C_{BF} C_{H_2}}{\left(1 + \left(K_{H,\Gamma} C_{H_2}\right)^{1/2} + K_{DBT,\Gamma} C_{DBT} + K_{BF,\Gamma} C_{BF}\right)^3} \tag{III.11}$$

tal que, R_j é a taxa para reação j; r_i é a taxa da reação para o componente i e α é a ordem de reação em relação ao DBT para o modelo de lei de potências.

As energias de ativação estimadas variaram entre 60 e 80 kJ/mol, enquanto as entalpias de adsorção foram de -57 a -37 kJ/mol. Para o modelo de lei de potências a energia de ativação foi 40 kJ/mol e a ordem em relação ao DBT de 0,42.

Em 1996, VANRYSSELBERGHE e FROMENT estudaram a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno empregando catalisador $CoMo/Al_2O_3$ comercial em um reator multifásico propondo uma rigorosa modelagem cinética. As condições operacionais foram avaliadas próximas a faixa de uso industrial, temperaturas entre 240-300 ºC e pressões totais de 50-80 bar. Dois tipos de sítios foram considerados um responsável pela hidrogenólise (σ) e outro pela hidrogenação (Γ). A concentração da corrente de alimentação era de 3.500 mg/kg de enxofre diluído em carga de hidrocarbonetos de C10 a C14, a vazão molar (F_{DBT}^{0}) variou entre $1{,}74 \times 10^{-6}$ e $4{,}04 \times 10^{-6}$ kmol/h e a relação molar entre hidrogênio e hidrocarboneto estava entre 1,1 e 4,1. Foram realizados 98 experimentos.

O catalisador utilizado apresentava a seguinte composição mássica: 5-30% de MoO_3, 1-10% de CoO, 0-6% de SiO_2 e 0-10% P_2O_5 suportados em alumina (área específica de 264 m^2_{cat}/g_{cat}) e diâmetro médio de partícula entre 0,71 e 0,80 mm. O leito catalítico foi diluído com alumina inerte. As limitações difusionais foram avaliadas utilizando o critério de WEISZ e PRATER (1954) e a partir de experimentos com partículas de 1,2 mm e 0,63-0,90 mm, obtendo-se valores similares de taxas de reação independente do diâmetro da partícula. Os produtos de reação da HDS de DBT foram bifenil, cicloexilbenzeno, dicicloexil e H_2S. Os intermediários tetraidrodibenzotiofeno (THDBT) e hexaidrodibenzotiofeno (HHDBT) não foram detectados na cromatografia, pois reagem rapidamente. Os autores investigaram conversões de DBT entre 12 e 86%, entretanto não foi citada nenhuma informação referente ao balanço de carbono das reações.

Segundo os autores, o planejamento experimental consistia em uma série de experimentos replicados de modo que a soma dos quadrados do erro puro poderia ser calculada e a adequação do modelo investigada por meio do teste F proposto por FROMENT e BISCHOFF (1990). A significância dos parâmetros individuais foi

avaliada por meio de seus *t* valores. O esquema de reação está apresentado na Figura III.4.

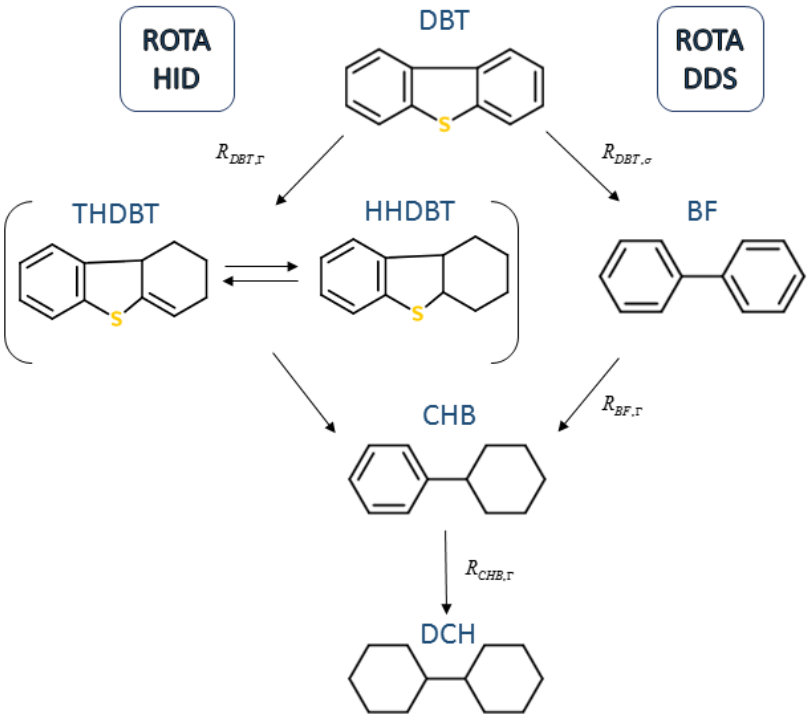

Figura III.4: Esquema de HDS de DBT com dois tipos de sítios (adaptado de VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996).

As seguintes equações de taxa de reação, para cada componente i, foram propostas com base no mecanismo apresentado na Tabela III.2.

$$(-r_{DBT}) = R_{DBT,\sigma} + R_{DBT,\Gamma} \tag{III.12}$$

$$r_{BF} = R_{DBT,\sigma} - R_{BF,\Gamma} \tag{III.13}$$

$$r_{CHB} = R_{DBT,\Gamma} + R_{BF,\Gamma} - R_{CHB,\Gamma} \tag{III.14}$$

$$r_{DCH} = R_{CHB,\Gamma} \tag{III.15}$$

tal que,

$$R_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^3} \tag{III.16}$$

$$R_{DBT,\Gamma} = \frac{k_{DBT,\Gamma} K_{H,\Gamma} K_{DBT,\Gamma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\Gamma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\Gamma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF}\right)^3} \qquad (\text{III.17})$$

$$R_{BF,\Gamma} = \frac{k_{BF,\Gamma} K_{H,\Gamma} K_{BF,\Gamma} C_{BF} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\Gamma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\Gamma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF}\right)^3} \qquad (\text{III.18})$$

$$R_{CHB,\Gamma} = \frac{k_{CHB,\Gamma} K_{H,\Gamma} K_{CHB,\Gamma} C_{CHB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\Gamma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\Gamma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF}\right)^3} \qquad (\text{III.19})$$

FARAG *et al.* (2000) investigaram as reações de HDS de DBT e 4,6-DMDBT em um reator de autoclave, com condições variando de 300 a 380 ºC e pressão de hidrogênio de 29 bar, utilizando catalisador $CoMo/Al_2O_3$. Os autores estimaram as energias de ativação das rotas DDS e HID e as velocidades específicas considerando um modelo de pseudoprimeira ordem. Os valores encontrados para as energias de ativação da HDS de DBT foram 146 (DDS) e 100 (HID) kJ/mol. Os autores também constataram que o produto majoritário dessa reação foi o bifenil, corroborando que a rota preferencial é a dessulfurização direta. Não foi mencionada a investigação sobre limitações difusionais, nem análise estatística dos parâmetros estimados.

Tabela III.2: Mecanismo de reação da HDS de DBT (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996).

i. Hidrogenólise de DBT em BF e H_2S nos sítios σ	iii. Hidrogenólise dos intermediários em CHB e H_2S nos sítios σ	iv. Hidrogenação do BF em CHB em sítios Γ
$DBT + \sigma \rightleftharpoons DBT.\sigma$	$THDBT + \sigma \rightleftharpoons THDBT.\sigma$	$BF + \Gamma \rightleftharpoons BF.\Gamma$
$H_2 + 2.\sigma \rightleftharpoons 2H.\sigma$	$HHDBT + \sigma \rightleftharpoons HHDBT.\sigma$	$H_2 + 2\Gamma \rightleftharpoons 2H.\Gamma$
$DBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow BF.\sigma + S.\sigma + \sigma$ (lenta)	$H_2 + 2\sigma \rightleftharpoons 2H.\sigma$	$BF.\Gamma + 2H.\Gamma \rightarrow PHCHD.\Gamma + 2\Gamma$ (lenta)
$S.\sigma + 2H.\sigma \rightleftharpoons H_2S.\sigma + 2\sigma$	$THDBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow PHCH.\sigma + S.\sigma + \sigma$	$PHCHD.\Gamma + 2H.\Gamma \rightleftharpoons PHCH.\Gamma + 2\Gamma$
$BF.\sigma \rightleftharpoons BF + \sigma$	$PHCH.\sigma + 2H.\sigma \rightleftharpoons CHB.\sigma + 2\sigma$	$PHCH.\Gamma + 2H.\Gamma \rightleftharpoons CHB.\Gamma + 2\Gamma$
	$HHDBT.\sigma + 2H.\sigma \rightarrow CHB.\sigma + S.\sigma + \sigma$	$CHB.\Gamma \rightleftharpoons CHB + \Gamma$
ii. Hidrogenação de DBT em THDBT e HHDBT nos sítios Γ	$S.\sigma + 2H.\sigma \rightleftharpoons H_2S.\sigma + 2\sigma$	**v. Hidrogenação do CHB em DCH nos sítios Γ**
$DBT + \Gamma \rightleftharpoons DBT.\Gamma$	$CHB.\sigma \rightleftharpoons CHB + \sigma$	$CHB + \Gamma \rightleftharpoons CHB.\Gamma$
$H_2 + 2\Gamma \rightleftharpoons 2H.\Gamma$	$H_2S.\sigma \rightleftharpoons H_2S + \sigma$	$H_2 + 2\Gamma \rightleftharpoons 2H.\Gamma$
$DBT.\Gamma + 2H.\Gamma \rightleftharpoons DHDBT.\Gamma + 2\Gamma$ (lenta)		$CHB.\Gamma + 2H.\Gamma \rightleftharpoons CHCHD.\Gamma + 2\Gamma$ (lenta)
$DHDBT.\Gamma + 2H.\Gamma \rightleftharpoons THDBT.\Gamma + 2\Gamma$		$CHCHD.\Gamma + 2H.\Gamma \rightleftharpoons CHCH.\Gamma + 2\Gamma$
$THDBT.\Gamma \rightleftharpoons THDBT + \Gamma$		$CHCH.\Gamma + 2H.\Gamma \rightleftharpoons DCH.\Gamma + 2\Gamma$
$THDBT.\Gamma + 2H.\Gamma \rightleftharpoons HHDBT.\Gamma + 2\Gamma$		$DCH.\Gamma \rightleftharpoons DCH + \Gamma$
$HHDBT.\Gamma \rightleftharpoons HHDBT + \Gamma$		

Um modelo similar ao apresentado na Equação III.3 foi descrito por EGOROVA e PRINS (2004), com a adição do efeito de inibição do H_2S. Os autores investigaram o efeito promotor do níquel e cobalto em catalisadores de molibdênio, suportados em γ-Al_2O_3 (contendo 8%m/m de Mo e 3%m/m do promotor Ni ou Co). As reações foram realizadas a 340 ºC e 48 bar de pressão de H_2, variando a pressão parcial de H_2S entre 0 e 1 bar. Nenhuma informação sobre limitações difusionais foi reportada. Um modelo cinético do tipo LH para a taxa global de desaparecimento de DBT foi proposto considerando a reação superficial como a etapa limitante. Foram estimadas apenas as constantes de equilíbrio de adsorção do DBT e do H_2S, conforme a equação a seguir.

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} K_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}} \qquad \text{(III.20)}$$

Entretanto, após os autores concluírem que a pressão parcial de H_2S é muito superior à de DBT e que a constante de equilíbrio de adsorção do H_2S era maior que a do DBT, a 340 ºC, a equação de taxa foi reescrita como sendo de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT se igualando a Equação III. 4. Tal que, a concentração de H_2S foi assumida constante e, assim como a concentração de H_2, incorporada na constante.

Para determinar as velocidades específicas de DDS (k_{DDS}) e HID (k_{HID}) foi realizada uma aproximação de multiplicar a constante global (k_{HDS}) pela seletividade de cada rota. Não foram apresentadas análises estatísticas dos parâmetros estimados.

AL-RASHIDY *et al.* (2015) avaliaram a hidrodessulfurização simultânea (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) e 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) empregando catalisadores CoMoP/Al_2O_3. A concentração inicial de cada composto modelo foi de 500 mg/kg de enxofre, resultando em um teor total de 1000 mg/kg de enxofre. Os experimentos foram realizados a 300, 325 e 350 °C e 62 bar de pressão de hidrogênio Modelos cinéticos do tipo LH considerando a reação superficial a etapa limitante e a competição por sítios entre as duas moléculas sulfuradas foram avaliados. O esquema reacional proposto para a HDS do DBT está ilustrado na Figura III.5. As constantes

de taxa para a formação de BF foram de 6 a 8 vezes maiores do que as de CHB, corroborando que a rota DDS é a preferencial.

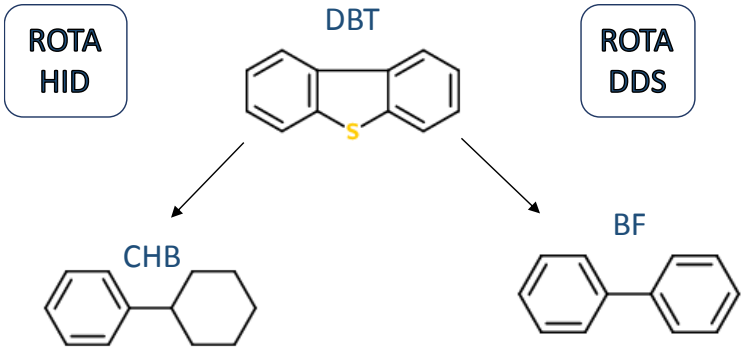

Figura III.5: Esquema em paralelo de HDS de DBT (adaptado de AL-RASHIDY *et al.,* 2015)

Os valores de energia de ativação aparente da HDS de DBT utilizando catalisadores do tipo CoMo na literatura estão na faixa de 120 a 180 kJ/mol (BRODERICK e GATES, 1981; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; FARAG; MOCHIDA e SAKANISHI, 2000; CHEN *et al.*, 2010; RODRÍGUEZ *et al*., 2012). Para modelos cinéticos que considerem os efeitos dos fenômenos de adsorção nos sítios catalíticos, a modelagem de Langmuir-Hinshelwood é a mais citada na literatura (BRODERICK e GATES, 1981; EDVINSSON e IRANDOUST, 1993; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; EGOROVA e PRINS, 2004).

Para avaliar os efeitos de inibição por nitrogenados, LAREDO *et al.* (2001) estudaram a influência dos compostos nitrogenados na HDS do dibenzotiofeno, em condições similares às utilizadas no hidrotratamento de diesel. Os compostos nitrogenados investigados foram quinolina, indol e carbazol. Foi verificado que o comportamento de inibição destes compostos é altamente não linear, mostrando forte inibição em concentrações tão baixas quanto 5 mg/kg de N. A partir de modelo cinético tipo LH proposto por LA VOPA e SATTERFIELD (1988) em que a reação superficial é a etapa limitante do processo, os autores adotaram hipóteses de que a constante de equilíbrio de adsorção dos compostos nitrogenados é muito superior à dos sulfurados. Além disso, os autores relataram que a cinética de Langmuir-Hinshelwood não descreveu completamente o envenenamento em toda a faixa de pressões parciais e

subestimou a adsorção do composto de nitrogênio nas pressões parciais mais baixas. Assim, os autores propuseram um expoente fracionário para a concentração do composto de nitrogênio para ajustar os dados experimentais e um fator de inibição (Θ) para as reações HDS, segundo as seguintes equações:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_{DBT}}{\left(1 + K_N{}^{\delta} C_N{}^{\delta}\right)} \qquad \text{(III.21)}$$

$$\Theta = \frac{k_{HDS} - k''_{HDS}}{k_{HDS}} \qquad \text{(III.22)}$$

sabendo que, r_{HDS} é a taxa de reação global para a HDS de DBT, k_{HDS} é a velocidade específica da HDS, C_{DBT} é a concentração de DBT, K_N é a constante de equilíbrio de adsorção aparente dos compostos nitrogenados, C_N é a concentração inicial do composto nitrogenado, δ é o parâmetro de não linearidade a ser ajustado, Θ é o fator de inibição e k''_{HDS} é a velocidade específica de HDS com a inibição dos nitrogenados.

Considerando uma reação de pseudoprimeira ordem, pode-se escrever as taxas de reação para o sistema com nitrogenado como:

$$r_{HDS} = k''_{HDS} C_{DBT} \qquad \text{(III.23)}$$

Substituindo a Equação III.23 na Equação III.21 e rearranjando-se os termos, obtém-se a seguinte expressão para o ajuste da constante de adsorção do nitrogenado e do δ .

$$\frac{k_{DBT}}{k''_{DBT}} = 1 + K_N{}^{\delta} C_N{}^{\delta} \qquad \text{(III.24)}$$

Trabalhos recentes apresentam o foco na cinética do hidrotratamento de cargas reais. ESMAEEL *et al*. (2016) avaliaram um modelo cinético do tipo lei de potências do processo de hidrotratamento de um resíduo de óleo bruto. Assim, vários experimentos foram conduzidos em um reator de leito gotejante de fluxo contínuo em uma faixa de temperatura de 380 a 420 ºC, LHSV de 0,3 a 1 h^{-1} e pressão de hidrogênio entre 60 e 100 bar, em uma razão constante de hidrogênio/óleo de 1000 NL/L. Foi assumido que o resíduo bruto era composto por nafta, querosene,

gasóleo leve, gasóleo pesado e resíduo de vácuo. Uma técnica de otimização baseada na minimização da soma do erro quadrado entre as composições experimentais e preditas das frações de destilados foi usada para calcular o valor ótimo dos parâmetros cinéticos. A composição do produto previsto mostrou boa concordância com os dados experimentais para uma ampla gama de condições operacionais com uma soma de erros quadrados menor que 5%. Foram encontradas energias de ativação entre 117 e 669 kJ/mol.

BROWNING *et al.* (2016) também estudaram a cinética para o hidrotratamento de gasóleo real a 120 bar e 400 ° C, em um reator semibatelada. O modelo possui 217 pseudocomponentes classificados por número de carbono e família de hidrocarbonetos. As reações de hidrogenação e craqueamento são incluídas separadamente e as distribuições dos produtos são geradas usando uma abordagem probabilística. As resistências à transferência de massa e equilíbrio líquido-vapor não foram negligenciadas. Para a equação da taxa, a reação superficial foi a etapa limitante e as seguintes equações de taxa de reação foram propostas.

$$r_{i,DDS} = k_{DDS} C_i \qquad \text{(III.25)}$$

$$r_{i,HID} = k_{HID} C_i C_{H_2} \qquad \text{(III.26)}$$

sendo C_i a concentração molar do componente i.

Um modelo fenomenológico para estimar os parâmetros cinéticos para o processo de HDT de carga real utilizando catalisador comercial NiMo/γ-Al_2O_3 foi proposto por NOVAES *et al.* (2017). A temperatura do reator foi variada de 330 a 380 °C e a LHSV de 0,5 a 1,5 h^{-1}, mantendo constante razão hidrogênio/óleo e pressão de hidrogênio em 800 NL/L e 90 bar, respectivamente. Os parâmetros desconhecidos foram estimados a partir de dados experimentais por minimização da função de mínimos quadrados não ponderados, usando um método de otimização não linear (algoritmo complexo). O modelo proposto foi capaz de reproduzir diferentes condições de operação com bom ajuste e precisão. Desvios relativos inferiores a 4% para os dados experimentais e previsão do modelo foram alcançados. Parâmetros estatísticos e intervalos de confiança confirmaram a boa qualidade dos parâmetros cinéticos estimados. A modelagem do reator considerou as três fases presentes na reação e o termo referente à transferência de massa foi considerado. Segundo os autores,

resistências internas à difusão estiveram presentes durante as reações de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodenitrogenação (HDN). Para a taxa global a reação foi considerada a etapa limitante. Para a HDS foi considerada a inibição da reação pelo H_2S foram adotadas as seguintes equações para a HDS e HDN, respectivamente.

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}(C_S^s)^{m_{HDS}}(C_{H_2}^s)^{n_{HDS}}}{(1+K_{H_2S}C_{H_2S}^s)} \qquad \text{(III.27)}$$

$$r_{HDN} = k_{HDN}(C_N^s)^{m_{HDN}}(C_{H_2}^s)^{n_{HDN}} \qquad \text{(III.28)}$$

sendo, C_S^s a concentração dos compostos sulfurados na fase sólida, $C_{H_2}^s$ a concentração de hidrogênio na fase sólida, $C_{H_2S}^s$ a concentração de H_2S na fase sólida, C_N^s a concentração dos compostos nitrogenados na fase sólida, m_j e n_j são as ordens do componente contaminante e hidrogênio na reação j, respectivamente.

Os autores relataram uma energia de ativação aparente para a HDS e HDN de 117 e 156 kJ/mol, respectivamente. A ordem de reação dos componentes sulfurados e hidrogênio na reação de HDS foi de 1,8 e 0,5, respectivamente. Para a reação de HDN, a ordem dos compostos nitrogenados foi 1,1, enquanto a do hidrogênio foi de 0,2.

Nos estudos recentes com moléculas modelos, JIANG *et al.* (2017) estudaram a HDS de dibenzotiofeno utilizando um catalisador de Ni_2P. Os autores consideram a reação superficial como etapa limitante e um modelo de taxa de reação de pseudoprimeira ordem. Foi relatada uma energia de ativação aparente de 121 kJ/mol.

Trabalhos anteriores do grupo do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) avaliaram métodos de preparo de catalisadores do tipo NiMo, utilizando como agente promotor o fósforo ou quelantes como o ácido cítrico, com posterior avaliação em reações de HDS e HDN utilizando moléculas modelo como o DBT, 4,6-DMDBT e quinolina (MELLO, 2014; VILLETH, 2014; BRAGGIO, 2015).

A modelagem cinética da HDS de DBT e 4,6-DMDBT foi realizada em um reator de leito gotejante empregando catalisador comercial NiMoP/γ-Al_2O_3 (POLCK, 2010;

MELLO, 2014; VILLETH, 2014; BRAGGIO, 2015). As reações foram realizadas a 200-275 °C, 31-71 bar e WHSV 4 a 12 h^{-1}. A concentração foi de 1000 mg/kg de S de DBT ou de 4,6-DMDBT. Foram avaliados vários esquemas reacionais utilizando modelos de lei de potências global e reações individuais da HDS (hidrogenólise e hidrogenação). A ordem em relação à pressão de hidrogênio foi igual a 0,7 e 0 para o 4,6-DMDBT e DBT, respectivamente, quando se considera um modelo tipo lei de potências aplicado à conversão dos compostos sulfurados (POLCK, 2010).

BASTOS (2011) estudou a cinética de HDS do DBT em reator de leito gotejante empregando catalisadores comercial NiMoP/γ-Al_2O_3. As reações foram realizadas a 200-300 °C e 31-71 bar. A concentração de DBT variou entre 500 e 3500 mg/kg de S de DBT. Foram consideradas a reação global e as reações individuais da HDS (hidrogenólise e hidrogenação). O melhor ajuste obtido para o modelo de lei de potências global considerou ordem um em relação ao DBT e ordem zero em relação ao hidrogênio. Modelos de Langmuir-Hinshelwood similares aos reportados por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) também foram avaliados e, para a modelagem global da HDS, apresentaram desempenho significativamente superior ao de lei de potências.

Os trabalhos realizados no LDPC encontraram valores de energia de ativação aparente para o DBT entre 75 e 135 kJ/mol e serviram de base para a metodologia empregada nesta dissertação.

Na Tabela III.3 estão resumidos alguns resultados dos trabalhos citados nessa revisão, destacando as condições operacionais e alguns dos parâmetros estimados. Um resumo sobre modelagem cinética para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT foi feito pelo grupo do LDPC, e está apresentado nas Tabelas III.4 a III.6. A Tabela III.4 apresenta as condições operacionais e os catalisadores empregados, assim como os modelos adotados. As Tabelas III.15 e III.6 apresentam os parâmetros cinéticos estimados para modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood, respectivamente.

A partir da revisão bibliográfica pode-se perceber uma variedade nos modelos propostos na literatura, nota-se que poucos artigos testaram e compararam modelos diversos. Adicionalmente, os trabalhos mais recentes possuem foco na cinética de

cargas reais e o estudo individual da cinética das reações presentes no hidrotratamento é a primeira etapa para a modelagem de cargas complexas.

Tabela III.3: Resumo dos resultados apresentados na revisão bibliográfica.

Referência	T (ºC)	P (bar)	Reação	$k^0\left(\frac{mol}{kg_{cat}s}\right)$	$E_i\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	Componente	$K^0\left(\frac{m^3}{kmol}\right)$	$\Delta H_i\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
Broderick e Gates (1981)	275-325	180	DDS HID	$7,87 \times 10^8$ $4,22 \times 10^7$	$1,26 \times 10^5$ $1,16 \times 10^5$	DBT(DDS) DBT (HID) H_2 (DDS) H_2S (DDS)	$1,8 \times 10^{-1}$ 2,0 4×10^3 7×10^{-1}	$-1,9 \times 10^4$ -6×10^3 $3,5 \times 10^4$ $-2,2 \times 10^4$
Edvinsson e Irandoust (1993)	270-300	60-80	DDS HID	$(11,55 \pm 1,63) \times 10^{-4}$ $(1,42 \pm 1,02) \times 10^{-4}$ $(6,32 \pm 4,98) \times 10^{-4}$	$60,03 \pm 8,23$ $56,39 \pm 23,20$ $78,49 \pm 28,56$	DBT (DDS) DBT (HID) BF (HID) H_2 (DDS) H_2 (HID)	$10,03 \times 10^4$ $8,14 \times 10^4$ $8,04 \times 10^4$	$-47,50 \pm 1,06$ $-51,99 \pm 4,31$ $-44,56 \pm 5,67$ $-38,70 \pm 1,19$ $-45,49 \pm 10,23$
Kabe *et al*. (1993)	220	N/D	DBT	N/D	100,32	DBT	N/D	-50,16
Vanrysselberghe e Froment (1996)	240-300	50-80	DBT, σ DBT, Γ BF, Γ CHB, Γ	$2,44 \times 10^{10}$ $2,87 \times 10^{16}$ $3,41 \times 10^{23}$ $3,39 \times 10^{-1}$	122,77 186,19 255,71 -	DBT, σ DBT, Γ BF, Γ H, σ H, Γ	$7,57 \times 10^1$ $2,87 \times 10^{16}$ $4,97 \times 10^{-4}$ $3,36 \times 10^{-11}$ $1,40 \times 10^{-15}$	N/D -76,84 -37,90 -113,23 -142,69
Farag *et al*. (2000)	340-380	29	DDS HID	N/D N/D	146 100	N/D		
Egorova e Prins (2004)	340	49	HDS	N/D	23,67	N/D		

N/D = Informação não disponível.

Tabela III.4: Condições operacionais e modelagem cinética de HDS.

Referência	Catalisador (% máss.)	Reator	S (mg/kg)	N (mg/kg)	H_2/O [a] (NL/L)	WHSV [b] (h^{-1}) ou O/C [c] (máss.)	T (ºC)	P (bar)	Modelo
Ishihara *et al.* (1993)	CoMo/γ-Al_2O_3: 3,8% Co 12,5% Mo	leito fixo	174-5210 (DBT)	0	874	70	180-310	25-101	$r = \frac{kK_{DBT}P_{DBT}}{(1+K_{DBT}P_{DBT})}$
Farag *et al.* (2000)	CoMo/γ-Al_2O_3 comercial: 3,2% Co 13,7% Mo	batelada	1737 (DBT) ou 151 (4,6-DMDBT)	0	reator: 100 mL	N/D	300-380	29	pseudo 1ª ordem
Steiner e Blekkan (2002)	NiMo/γ-Al_2O_3 comercial	leito fixo (piloto)	1318 (DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT)	0	200	0,5-4 (LHSV)	250-400	40	pseudo 1ª ordem
Polck (2010)	NiMo/γ-Al_2O_3: 3,8% Ni 20% Mo	leito gotejante	1000 (DBT ou 4,6-DMDBT)	20-300 (quinolina)	400	4-8	230-260	30-70	$r_i = kC_iP_{H_2}^{\beta}$
Gao *et al.* (2011)	NiMo/γ-Al_2O_3: 32%	leito fixo	2000 (DBT ou 4,6-DMDBT)	0	200-6000	300-3600 (LHSV)	270-300	30	$r_i = kC_i$
Rodríguez *et al.* (2012)	CoMo/γ-Al_2O_3: 14,7% Mo 3,5% Co	leito gotejante	21900 (VGO)	330 (VGO)	356	0,9-2,6	340-380	53	$r_i = k_{DDS}C_i + k_{HID}C_iC_{H_2}$
Al-Rashidy *et al.* (2015)	CoMo/γ-Al_2O_3: 4% Co 15% Mo	batelada	500 (DBT) e 500 (4-MDBT)	0	reator: 100 mL	100	300-350	61	$r_{ij} = \frac{k_iC_j}{(1+\sum_j K_jC_j)^2}$ (j = DDS, HID; i = DBT, 4-MDBT)

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

Tabela III.5: Modelagem cinética de HDS via lei de potências.

Referência	Catalisador	Modelo	Ordem	ln(k_0) [a] (mol, g, h, L)	E [b] (kJ/mol)	k a T_R (ºC) (mol, g, h, L)
Farag *et al.* (2000)	CoMo/γ-Al_2O_3	pseudo 1ª ordem	1	DBT: 30,5	DBT: 139,1; DBT_{DDS}: 146,4 DBT_{HID}: 100,4	T_R = 340 DBT: 19,4
Chen *et al*. (2010)	CoMo/γ-Al_2O_3	pseudo 1ª ordem	1	DBT_{DDS}: 49,6 DBT_{HID}: 34,1 (1/h)	DBT_{DDS}: 129,7 DBT_{HID}: 92,0	T_R = 300 DBT_{DDS}: 15,1 DBT_{HID}: 2,3 (1/h)
Polck (2010)	NiMo/γ-Al_2O_3	$r_{DBT} = k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} C_{H_2}$ $r_{BF} = k_1 C_{DBT}$ $r_{CHB} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}$		DDS: 34 HID: 28 14	DDS: 135 HID: 111 51	N/D
Gao *et al.* (2011)	NiMo/γ-Al_2O_3	$r_i = kC_i$	1	DBT: 28,2	DBT: 107	TR = 310 DBT_{DDS}: 402 DBT_{HID}: 36 (1/h)
Rodríguez *et al.* (2012)	CoMo/γ-Al_2O_3	$r = kC_S^n$	2,07	39,8 ($L^{1,07}/(mol^{1,07} \times h)$)	180,6	N/D
Braggio (2015)	NiMo/Al_2O_3	$-r_{HDS} = kC_{DBT}$	1	27,6	108	T_R=230 5,8 (1/h)

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

Tabela III.6: Modelagem cinética de HDS via Langmuir-Hinshelwood com até 2 sítios ativos para reagentes orgânicos.

Referência	Catalisador	Modelo	ln(k_0) [a] (mol, g, h, L)	E [b] (kJ/mol)	ln(K_0) [c] (L/mol)	ΔH[d] (kJ/mol)
Sánchez-Minero *et al.* (2008)	NiMo/γ-Al_2O_3	$r = \frac{kC_i}{(1+K_iC_i)^2}$	(325 ºC) 0,32	N/D	(325 ºC) 2,23	N/D
		$r = \frac{kC_i}{(1+K_iC_i+K_jC_j+K_mC_m)^2}$	-0,80 (1/h)		i: 2,25 j: 4,55 m: 1,25	
Sánchez-Minero *et al.* (2009)	NiMo/γ-Al_2O_3	$r_i = \frac{k_iC_j}{\left(1+K_{DMDBT}C_{DMDBT}+K_{H_2S}C_{H_2S}\right)^2}$ (j = 1, 2, 3; i = 4,6-DMDBT, MCHT)	DDS: 5,2 HID: 7,0 (1/h)	DDS: 42,0 HID: 42,4	4,6-DMDBT: -1,1 H_2S: -9,3	4,6-DMDBT: 12,1 H_2S: 48,1
Bastos (2011)	NiMoP/γ-Al_2O_3	$r_1 = \frac{k_1C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT,\sigma}C_{DBT}+\sqrt{K_{H,\sigma}C_{H_2}})^3}$ $r_2 = \frac{k_2C_{DBT}C_{H_2}}{(1+K_{DBT,\theta}C_{DBT})^3}$ $r_3 = \frac{k_3C_{BF}C_{H_2}}{(1+K_{DBT,\theta}C_{DBT})^3}$	1:18,8 2: 18 3: 2	1: 76,3 2:77,9 3:-2,6	DBT, σ :-1,3 DBT, θ: 29,5 H_2,σ: 403	DBT, σ : -25,5 DBT, θ: 119,1
Al-Rashidy *et al.* (2015)	CoMo/γ-Al_2O_3	$r_{ij} = \frac{k_ji}{(1+\sum_i K_iC_i)^2}$ (j = DDS, HID; i = DBT, 4-MDBT)	DBT_{DDS} = 19,7 DBT_{HID} = 18,0 4-$MDBT_{DDS}$ = 26,0 4-$MDBT_{HID}$ = 21,4	DBT_{DDS} = 103 DBT_{HID} = 102 4-$MDBT_{DDS}$ = 114 4-$MDBT_{HID}$ = 107	DBT: 3,0 4-MDBT: N/D	DBT: $4,4\times10^{-5}$ 4-MDBT: N/D
	CoMoP/Al_2O_3		DBT_{DDS} = 26,3 DBT_{HID} = 18,5 4-$MDBT_{DDS}$ = 20,2 4-$MDBT_{HID}$ = 18,1 (1/h)	DBT_{DDS} = 112 DBT_{HID} = 99 4-$MDBT_{DDS}$ = 108 4-$MDBT_{HID}$ = 99	DBT: 39,4 4-MDBT: N/D	DBT: $6,3\times10^{-4}$ 4-MDBT: N/D

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

IV. METODOLOGIA

IV.1 Preparo do catalisador

O catalisador $CoMoP/Al_2O_3$ foi preparado através da técnica de impregnação ao ponto úmido, utilizando alumina Pural SB calcinada como suporte. A preparação foi realizada no CENPES. A composição dos catalisadores foi de 20% (m/m) de MoO_3 e as razões atômicas Co/(Co+Mo) e P/Mo iguais a 0,3 e 0,4, respectivamente.

Os precursores empregados foram heptamolibdato de amônio - $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (99% - VETEC), nitrato de cobalto - $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (97% - VETEC) e ácido fosfórico - H_3PO_4 (85% - VETEC). O catalisador foi preparado na forma de *pellet* e, posteriormente, moído e peneirado, adequando-se à granulometria de - 60 + 100 *mesh* (0,250 – 0,150 mm).

A alumina foi previamente seca em estufa a 120 °C por 60 minutos. O volume de poros da alumina seca foi preliminarmente medido utilizando água deionizada, com o objetivo de determinar o volume da solução precursora a ser utilizada na impregnação.

Preparou-se uma solução com 30% v/v de peróxido de hidrogênio - H_2O_2 (volume 30 - VETEC), adicionou-se lentamente heptamolibdato de amônio com concentração de MoO_3 de 20% - $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (99% - VETEC) com vigorosa agitação para sua solubilização, seguindo-se com a adição da solução de ácido fosfórico - H_3PO_4 (85% - VETEC) com 4% de P_2O_3 e, posteriormente, a solução de nitrato de cobalto - $Co(NO_3)_2.6H_2O$ - (97% - VETEC) com 4,5% de CoO, lentamente. Foi realizado o ajuste do pH da solução para 3, *via* a adição de hidróxido de amônio (30% - VETEC). A solução foi adicionada gota a gota à alumina com constante agitação, utilizando-se um misturador mecânico tipo tangerina (rotação de 70 rpm). O sistema foi homogeneizado por 100 minutos e em seguida foi realizada a secagem com um soprador a quente por 45 minutos. Por fim, o catalisador foi calcinado em mufla utilizando dois patamares de temperatura: a 300 °C por uma hora e 450 °C por mais uma hora, com uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min. Foram preparados aproximadamente 250 g de catalisador.

IV.2 Caracterização do catalisador

IV.2.1 Análise química

❖ *Fluorescência de raios X (FRX)*

A composição química dos catalisadores calcinados foi determinada através de um espectrômetro de raios X PANalytical modelo Magix Pro utilizando pastilhas auto suportadas.

❖ *Espectrometria de emissão óptica por plasma (ICP)*

A quantificação de cobalto, molibdênio e fósforo por espectrometria de emissão óptica por plasma foi realizada em um equipamento ICPOES marca Perkin Elmer, modelo Optima 7300.

IV.2.2 Análise textural

❖ *Adsorção de nitrogênio*

As medidas de adsorção física de N_2 foram realizadas a -196 °C em um equipamento TriStar 3000 da Micromeritics. As amostras foram tratadas sob vácuo a 300 °C por 18 h. A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) e a distribuição de volume e diâmetro de poros pelo método BJH (Barrett, Joyner e Hallenda).

IV.2.3 Análise térmica

❖ *Termogravimetria (TGA)*

As análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras antes e após calcinação, sendo utilizado um equipamento da Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer, modelo Pyris 1 TGA. Cerca de 10 mg de amostra foi aquecida, com vazão de ar sintético (30mL/min), até 450 ºC a uma taxa de 35 ºC/min e permanecendo nessa condição por 1h. Em seguida, a amostra foi novamente aquecida, atingindo 550 ºC, a uma taxa de 20 ºC/min, e permanecendo nessa temperatura por 1 h.

IV.2.4 Análise estrutural

❖ *Difração de raios X (DRX)*

As análises de difração de raios X foram feitas em um difratômetro Rigaku Ultima IV usando radiação Kα do cobre filtrada e um monocromador (voltagem: 40 kV: corrente: 20 mA), com velocidade de 0,02 °/s e uma varredura de um ângulo (2θ) em uma faixa de 2-70°.

IV.2.5 Análise das propriedades de redução

❖ 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 procedeu-se a limpeza do reator com argônio (50 mL/min) por 30 minutos, visando a completa eliminação de ar sintético. 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.3 Avaliação catalítica

IV.3.1 Unidade de testes catalíticos

A Figura IV.1 apresenta a unidade PID Eng & Tech empregada nos testes catalíticos.

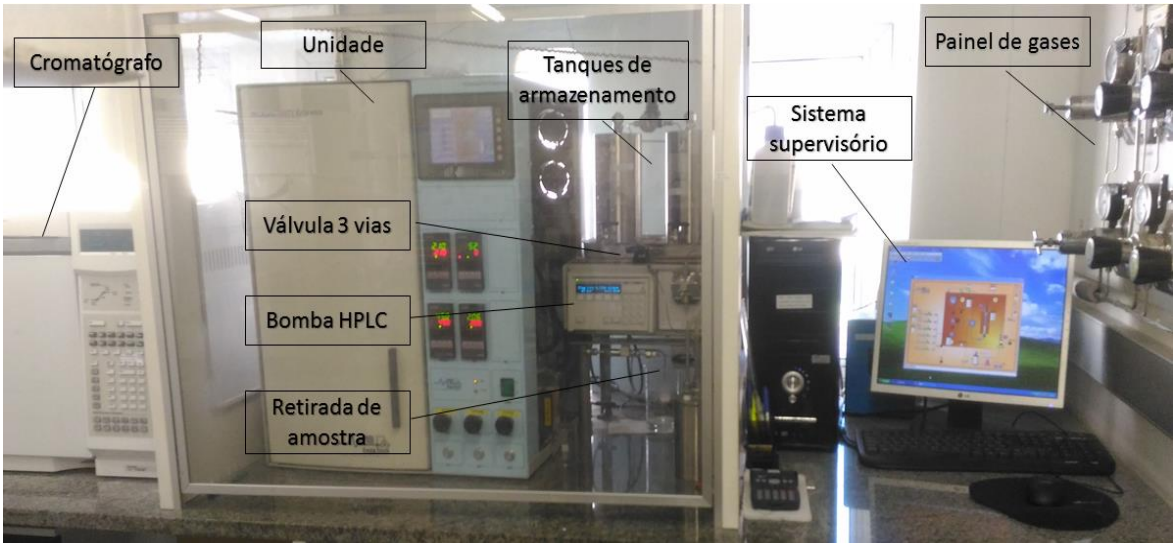

Figura IV.1: Unidade PID Eng & Tech empregada nos testes catalíticos.

A unidade consiste em um reator tubular com leito fixo alimentado por carga no sentido *upflow*, com os reagentes entrando na parte inferior do reator e os produtos saem na parte superior. As soluções utilizadas nos testes catalíticos são armazenadas em dois tanques de aço inox pressurizados com nitrogênio e com capacidade de 1.500 mL. Esses estão situados na parte superior da bomba, dentro de uma bandeja de contenção, sendo a seleção do tanque de operação feita por uma válvula de três vias. A alimentação da carga na unidade é feita por uma bomba HPLC de deslocamento positivo alternativo da Gilson, Inc. (modelo 307), tendo capacidade de controlar vazões com precisão entre 0,05 mL/min e 5,0 mL/min.

O reator tubular possui um termopar interno posicionado em seu centro. O aquecimento do reator é promovido por um forno, instalado no interior da cabine e o controle da temperatura é feito por controladores TOHO (modelo TTM-005). A unidade é equipada com medidores de vazão mássica Bronkhorst® HIGH-TECH (modelo EL-FLOW), permitindo o ajuste das vazões das correntes gasosas de hidrogênio e nitrogênio.

Na Figura IV.2 é apresentada uma visão do interior da unidade. A carga é misturada com o hidrogênio na entrada do reator, onde se tem um escoamento bifásico (gás-líquido) através do leito de catalisador sólido.

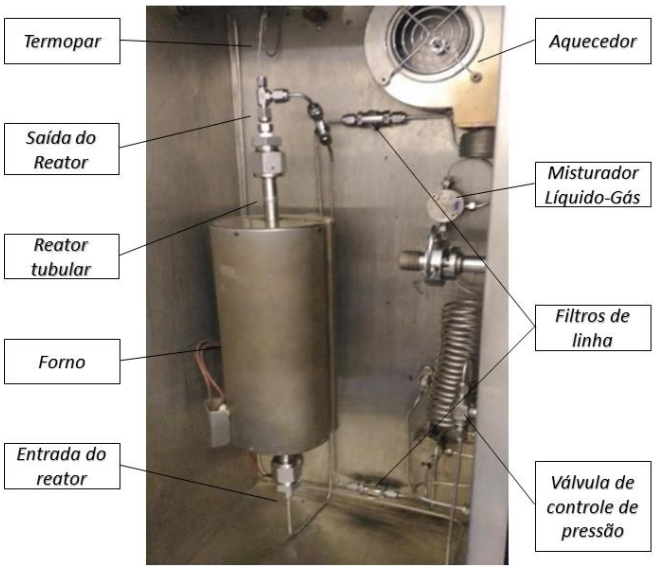

Figura IV.2: Interior da unidade de testes catalíticos.

A corrente de saída do reator dirige-se a um separador gás-líquido acoplado a um controlador de nível, equipado com um *peltier* que permite o resfriamento ou aquecimento do tanque de nível conforme necessidade de operação. A fase líquida é coletada no fundo do separador e a partir de um volume específico é direcionada para saída da unidade, onde são coletadas as amostras. O controle de nível do separador e de pressão da unidade também é feito por controladores TOHO, modelo TTM-005.

Na parte superior do separador localiza-se a saída de gases, direcionados para o sistema de controle de pressão (válvula reguladora micrométrica com precisão de 0,2 bar), fornecendo uma vazão constante de gás na saída. A unidade é equipada com alarme sonoro e intertravamento, sendo acionados quando pressão, nível ou temperatura ultrapassam valores de segurança previamente especificados para o experimento. Essas correntes gasosas são transportadas por tubulações aquecidas, de forma a evitar a condensação das frações mais pesadas. Essa corrente passa por um tanque de lavagem com solução de NaOH (1 mol/L) e o efluente livre de H_2S é conduzido por um sistema de exaustão. O fluxograma da unidade é apresentado na Figura IV.3.

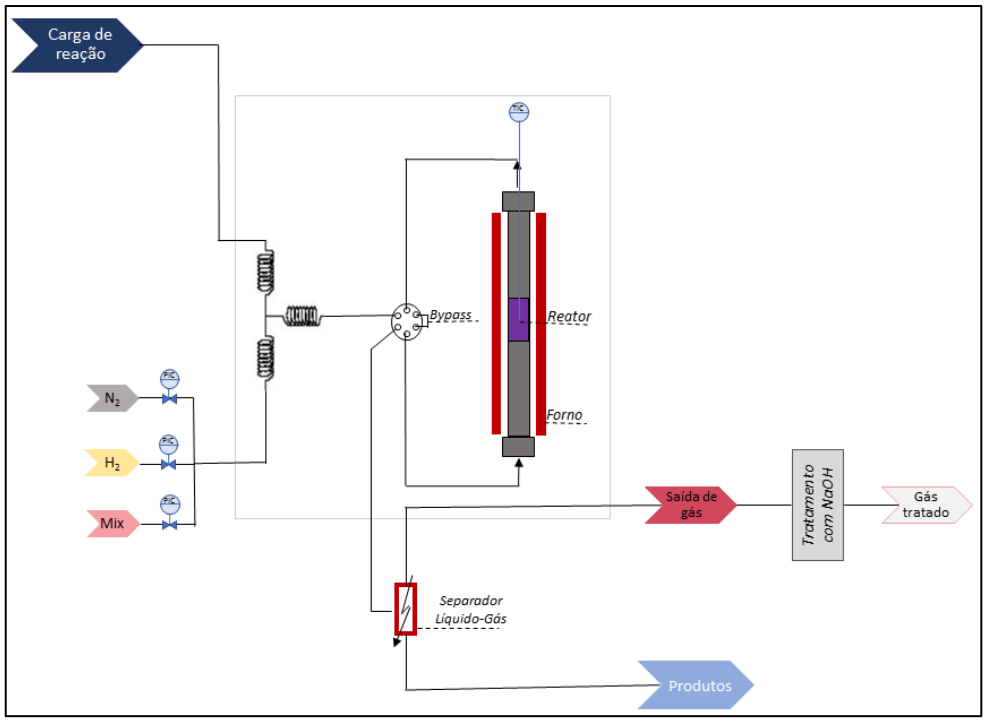

Figura IV.3: Fluxograma da unidade de testes catalíticos (adaptado do Manual do usuário PID Eng & Tech).

IV.3.2 Cromatografia gasosa

A identificação e quantificação dos compostos provenientes da saída do reator foram realizadas utilizando o cromatógrafo a gás da marca Agilent Technologies (modelo 6890N), dotado de detector de ionização por chama (300°C) e coluna capilar DB-1 (60 m x 320 µm x 0,5 µm).

IV.3.3 Montagem do reator

Para realizar o carregamento do reator utilizou-se um inerte (carbeto de silício – SiC) a fim de garantir o preenchimento total do reator, uma troca térmica constante e a isotermicidade do sistema. O catalisador e o carbeto de silício foram peneirados separadamente utilizando uma mesma faixa granulométrica (- 60 +100 mesh) a fim de evitar escoamentos preferenciais.

Para carregar o reator, cerca de 1,5 g de catalisador foi calcinado a 300 °C (com taxa de aquecimento de 2 °C/min) em mufla por 1 h para remoção de umidade. Após resfriamento em dessecador, aferiu-se uma massa de 1,14 g de catalisador e 1,5 g de SiC, misturando os materiais. Essa diluição é necessária para minimizar problemas relacionados à transferência de calor no leito catalítico.

O reator utilizado possui geometria cilíndrica com altura de 32,7 cm e diâmetro interno de 1 cm, para preenchimento total do leito faz-se necessária uma configuração com três regiões bem definidas e separadas por camadas de lã de quartzo (espessura de 0,5 cm) para evitar passagem de sólidos. Nas extremidades, zonas de 14 cm são preenchidas com o inerte e no centro do reator localiza-se o leito catalítico previamente diluído com 2,7 cm de altura. A montagem deve ser realizada com cautela pois no centro do reator está acoplado o termopar. A configuração do reator é ilustrada na Figura IV. 4. Após o carregamento do reator, realiza-se o seu fechamento e fixação na unidade.

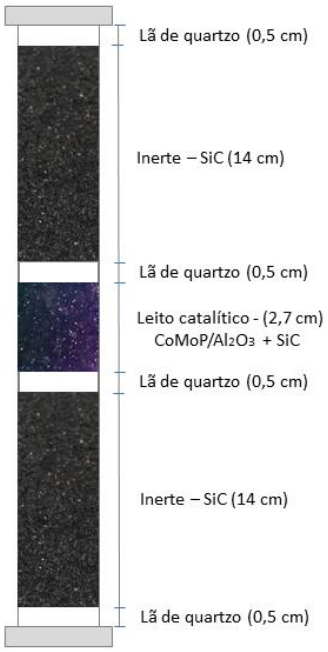

Figura IV. 4: Esquema de montagem do leito catalítico.

IV.3.4 Teste de pressão

Para garantir a segurança durante a reação catalítica um teste de pressão é realizado, o que permite verificar se há vazamentos após a montagem do reator. Primeiramente é realizado um teste com N_2 (99,999% - Air Products) para verificação de vazamentos grosseiros. Em seguida, o teste é conduzido à pressão de 70 bar de H_2 (99,999% - Air Products), pressão cerca de 15% maior que o maior valor operacional (60 bar) e temperatura ambiente. Considera-se a unidade apta para testes catalíticos se, após 1 hora, houver variação de no máximo 0,3 bar.

IV.3.5 Ativação dos catalisadores

Após o teste de pressão procedeu-se a secagem do sistema, utilizando-se 30 mL/min de N_2 a 150 °C (taxa de aquecimento de 5 °C/min) e 6 bar, permanecendo por 30 minutos nessas condições. Este procedimento faz-se necessário para remoção de umidade do sistema.

A etapa de sulfetação é realizada após a secagem e tem por objetivo a ativação do catalisador. Esse procedimento foi feito com uma solução 4% m/m de dissulfeto de carbono - CS_2 (P.A. - VETEC) em n-hexano (97% - VETEC). A pressão de operação foi de 30 bar, a alimentação da carga de sulfetação foi iniciada e a vazão de H_2 ajustada para 40 mL/min. Espera-se o tempo necessário para garantir que a unidade esteja totalmente saturada com a carga, determinado mediante a observação do gotejamento de líquido na saída da unidade. Com isso garante-se que o catalisador esteja totalmente molhado pela solução de CS_2 e evita-se uma possível redução do cobalto e do molibdênio, o que diminuiria a quantidade de sítios ativos formados durante a sulfetação.

A sulfetação foi realizada em duas etapas, conforme Figura IV.5. Primeiramente, aumenta-se a temperatura do reator até o primeiro patamar a 250 ºC, com taxa de aquecimento de 2 °C/min. A vazão de carga de sulfetação foi ajustada em 0,1 mL/min. Após atingir temperatura constante, a primeira etapa da sulfetação ocorre por 120 min. A segunda etapa consiste em aumentar a temperatura para 350 ºC (taxa de aquecimento mantida em 2 ºC/min), mantendo esse patamar por mais 180 min, de forma a garantir que o catalisador foi exposto a uma quantidade de enxofre no mínimo três vezes superior à estequiométrica.

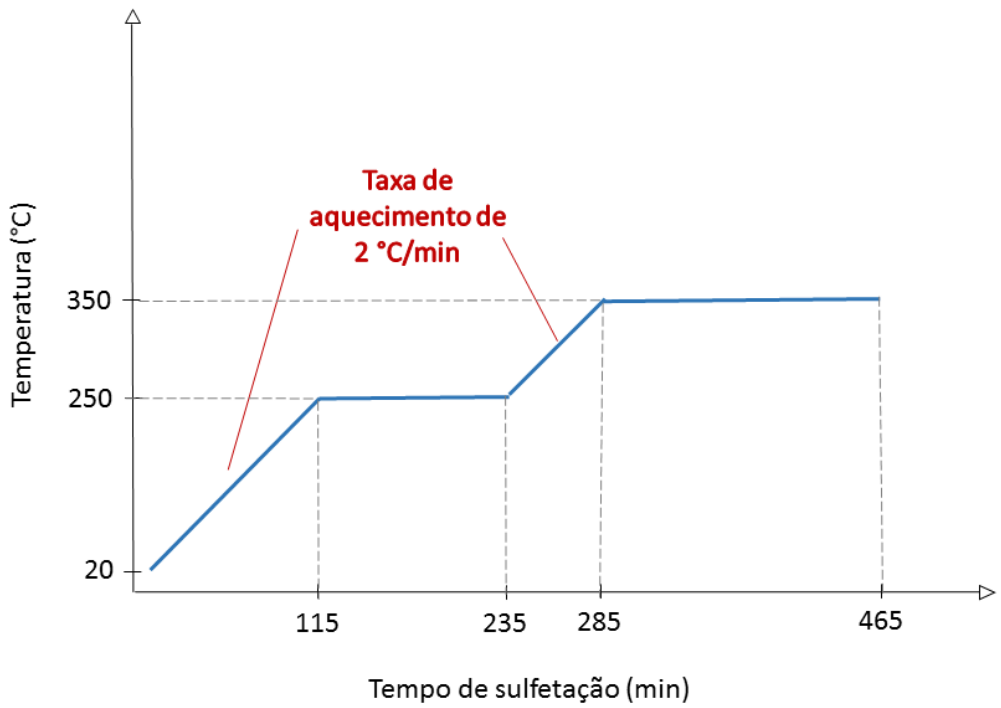

Figura IV.5: Sulfetação do catalisador.

IV.4 Reação catalítica

A carga de reação foi preparada com 3.500 mg/kg de enxofre, proveniente da molécula modelo dibenzotiofeno, em uma mistura de n-parafinas na faixa C13 a C18 (representativa do diesel) fornecida pelo CENPES. A relação de alimentação de H_2 e carga de reação foi mantida constante em todos os experimentos, a saber 400 NL/L.

A reação é iniciada com a elevação da pressão até o valor desejado, ajustando-se as vazões de carga e hidrogênio para os valores de trabalho. O início da reação é considerado no momento em que o reator atinge a temperatura constante de interesse.

As amostras são coletadas a cada 30 minutos para avaliação da conversão e da formação de produtos. O regime estacionário é alcançado em cerca de 6 horas de reação, no qual as variações na conversão do reagente e na distribuição de produtos são inferiores a 0,2%. Na Tabela V.1 são apresentadas as condições experimentais utilizadas.

Foi utilizado um planejamento fatorial do tipo 3^3 (3 níveis e 3 variáveis) para distribuir de maneira uniforme as condições experimentais, combinando todas as

condições experimentais: temperatura, pressão e velocidade espacial horária mássica (*weight hourly space velocity* - WHSV).

Para modelos lineares com suficiente grau de liberdade, a propriedade de ortogonalidade desses conjuntos de planos experimentais, permite a estimação de parâmetros independentes para os diferentes efeitos experimentais investigados, de maneira geral, garantindo assim uma maior confiabilidade nos parâmetros estimados.

No planejamento fatorial a temperatura de reação foi avaliada em 210, 240 e 270 °C; a pressão de hidrogênio em 31, 46 e 61 bar e a WHSV em 4, 6 e 8 h^{-1}. A Tabela IV.1 apresenta o planejamento utilizado. Além do planejamento fatorial, experimentos adicionais variando temperatura e WHSV foram realizados com a finalidade de captar melhor os efeitos dessas variáveis operacionais nos parâmetros a serem estimados. No ponto central e em condições de menor e maior temperatura foram realizadas réplicas para obtenção de uma aproximação do erro experimental, conforme metodologia a ser apresentada no tópico IV.5. Esta estratégia foi adotada por limitações de tempo, pois um planejamento mais abrangente seria inviável.

Para a avaliação da inibição por composto nitrogenado foram fixadas as condições de temperatura, pressão e WHSV em 300 ºC, 61 bar e 10 h^{-1}, respectivamente, variando as concentrações da molécula modelo (quinolina) em 50, 100, 200 e 300 mg/kg de nitrogênio, mantendo-se o teor de enxofre em 3.500 mg/kg. Foram utilizadas condições operacionais distintas dos testes cinéticos. Elevou-se a temperatura para obtenção de altas conversões de DBT, de forma a avaliar o efeito de inibição em uma ampla faixa de concentrações de quinolina. Além disso, temperaturas mais elevadas garantiram a obtenção de produtos de HDN e não só de isomerização (Figura III.2). Adicionalmente, foi necessário o aumento da WHSV para viabilizar o tempo para alcançar o estado estacionário.

Para a avaliação da desativação do catalisador por compostos nitrogenados foi feita uma reação com DBT na ausência da quinolina, preservando as condições experimentais antes e após a eliminação da quinolina. As condições estão resumidas na Tabela IV.2.

Tabela IV.1: Planejamento experimental.

Planejamento Fatorial – (T (°C), P (bar), WHSV(h^{-1}))								
(210,31,4)*	(210,31,6)	(210,31,8)	(210,46,4)	(210,46,6)	(210,46,8)	(210,61,4)	(210,61,6)	(210,61,8)
(240,31,4)	(240,31,6)	(240,31,8)	(240,46,4)	(240,46,6)*	(240,46,8)	(240,61,4)	(240,61,6)	(240,61,8)
(270,31,4)	(270,31,6)	(270,31,8)	(270,46,4)	(270,46,6)	(270,46,8)	(270,61,4)	(270,61,6)	(270,61,8)*
Condições adicionais								
(225,46,6)			(255,46,6)			(240,46,10)		(240,46,12)

*Condições de réplicas.

Tabela IV.2: Condições para avaliação da inibição por compostos nitrogenados.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})	Concentração de Nitrogênio (mg/kg)
300	61	10	0
300	61	10	50
300	61	10	100
300	61	10	200
300	61	10	300
300*	61	10	0

*Condição para avaliar a desativação do catalisador por composto nitrogenado.

Foram realizados um total de 42 experimentos. As condições experimentais empregadas visavam explorar uma ampla faixa de conversão de DBT com base em trabalhos consagrados da literatura (BRODERICK e GATES, 1981; EDVINSSON e IRANDOUST, 1993; VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996).

A conversão de DBT (X_{DBT}), rendimentos (R_i) e seletividades (S_i) dos produtos foram calculados a partir da concentração de alimentação de DBT ($C_{DBT,e}$), conforme as equações:

$$X_{DBT}(\%) = \frac{(C_{DBT,e} - C_{DBT})}{C_{DBT,e}} \text{x}100 \qquad \text{(IV.1)}$$

$$R_i(\%) = \frac{C_i}{C_{DBT,e}} \text{x}100 \qquad \text{(IV.2)}$$

$$S_i(\%) = \frac{C_i}{\sum C_i} \text{x}100 \qquad \text{(IV.3)}$$

tal que $C_{DBT,e}$ e C_{DBT} são as concentrações de entrada e saída do DBT (mol/L), respectivamente, e C_i é a concentração dos produtos BF, CHB e DCH (mol/L).

Para as reações com quinolina sabe-se que a saturação do primeiro anel aromático da molécula nitrogenada é muito rápida, estabelecendo-se um equilíbrio entre a quinolina e a 1,2,3,4-tetraidroquinolina (1-THQ) e 5,6,7,8-tetraidroquinolina (5-THQ) (MILLER e HINEMAN, 1984; SATTERFIELD e YANG, 1984; MASSOTH e KIM, 2003; NGUYEN *et al.,* 2015). Assim, geralmente a conversão de composto nitrogenado (X_Q) é expressa considerando-se também as concentrações de 1-THQ e 5-THQ presentes no efluente do reator, como apresentado a seguir:

$$X_Q(\%) = \frac{(C_{Q,e} - C_Q - C_{1-THQ} - C_{5-THQ})}{C_{Q,e}} \text{x}100 \qquad \text{(IV.4)}$$

sendo, $C_{Q,e}$ e C_Q as concentrações de alimentação e saída da quinolina (mol/L), respectivamente, e C_{1-THQ} e C_{5-THQ} as concentrações de 1-THQ e 5-THQ (mol/L), respectivamente.

A conversão da quinolina em produtos de HDN (X_{HDN}) foi determinada a partir da equação a seguir. Os produtos de HDN não nitrogenados $\left(R_{NN}\right)$ são o propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH).

$$X_{HDN}\left(\%\right) = \sum R_{NN}\left(\%\right) \qquad \left(\text{IV.5}\right)$$

Os rendimentos em produtos (R_i) na HDN foram calculados com base na concentração de alimentação de quinolina, de acordo com a equação:

$$R_{NN}\left(\%\right) = \frac{C_N}{C_{Q,e}}\ 100 \qquad \left(\text{IV.6}\right)$$

em que R_{NN} é o rendimento de produtos não nitrogenados, C_N é a concentração de produtos da HDN (mol/L): 1-THQ, 5-THQ, OPA, DHQ, PCHA, PB, PCHE e PCH e $C_{Q,e}$ é a concentração de quinolina na entrada do reator.

As concentrações molares dos compostos orgânicos foram obtidas por cromatografia gasosa. As concentrações de hidrogênio foram estimadas a partir do simulador HYSYS®, utilizando um cálculo de equilíbrio líquido-vapor em um vaso *flash* simples. Foi utilizada a equação de estado SRK (SOAVE, 1972), utilizada na literatura para cálculos de equilíbrio de misturas orgânicas (MAPIOUR *et al.*, 2010; CONTRERAS-VALDEZ *et al.*, 2013).

A concentração do gás na fase líquida tornou-se possível a partir dos dados de pressão, temperatura, razão de alimentação entre as vazões de hidrogênio e carga líquida alimentadas (valor constante para todas as condições experimentais, a saber 400 NL/L) e as composições das correntes de alimentação. Foi assumida a hipótese de que a concentração de H_2 é constante durante a reação, pois o valor alimentado é muito superior ao requerido na razão estequiométrica.

As avaliações das limitações difusionais extra e intrapartícula foram realizadas a partir dos critérios de Mears (C_M) e Weisz-Prater (C_{WP}) (FROMENT e BISCHOFF, 2011), respectivamente, conforme as equações a seguir:

$$C_M = \frac{-r_i^{'}\,\rho_b R_p \alpha}{k_c C_{DBT,b}} << 0{,}15 \qquad \left(\text{IV.7}\right)$$

$$C_{WP} = \frac{-r_i^{'} \rho_c R_p^{\ 2}}{D_{e,DBT} C_{DBT,S}} << 1 \qquad \text{(IV.8)}$$

tal que, $-r'_i$ é a taxa de reação para o componente i (kmol/kg s); R_p é o raio da partícula de catalisador (m); α é a ordem da reação; ρ_b é a massa específica do leito (kg/m^3); $C_{DBT,b}$ é a concentração de DBT na solução (kmol/m^3); k_c é o coeficiente de transferência de massa (m/s); ρ_c é a massa específica do catalisador; $C_{DBT,S}$ é a concentração de DBT na superfície do catalisador (kmol/m^3) e $D_{e,DBT}$ é a difusividade efetiva do DBT (m^2/s). Os cálculos referentes a estes critérios estão detalhados no Apêndice A.

IV.5 Modelagem do reator de leito fixo

Reatores catalíticos de leito fixo apresentam vantagens únicas e valorizáveis quando comparados a outros tipos de reatores e, consequentemente, são empregados de forma muito mais ampla nas indústrias químicas do que qualquer outro tipo de reator. Entre suas principais características está sua relativa simplicidade, com consequente baixo custo de construção, operação e manutenção em relação a reatores com leitos fluidizados. Outra grande vantagem desses reatores é que não existe a necessidade de separação das partículas na corrente de saída do reator, enquanto, a recuperação do catalisador pode exigir elevados custos com equipamentos de separação, como em reatores batelada e de leito fluidizado.

As dificuldades usualmente relacionadas com o emprego de reatores catalíticos de leito fixo referem-se principalmente à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa de liberação ou consumo de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator (LEVENSPIEL, 2000). Diversas técnicas operacionais podem ser utilizadas para facilitar o controle da temperatura do leito, isso inclui o uso de diluentes inertes na alimentação para moderar as variações de temperatura, assim como a diluição do catalisador com material sólido inerte, ambas as técnicas permitem reduzir os efeitos térmicos da reação.

Outra observação pertinente a ser feita refere-se ao tamanho mínimo da partícula de catalisador que pode ser utilizada no reator. Se a reação é potencialmente

sujeita a limitações difusionais intrapartícula, pode não ser possível o acesso a todos os sítios do catalisador. Quanto menor a partícula de catalisador, melhor e mais eficiente será a utilização da área interna, porém isso irá aumentar a queda de pressão no leito, existindo, portanto, uma faixa granulométrica ótima de operação (HILL, 1977).

Para este estudo será realizada a modelagem de um reator tubular de leito inundado utilizado no processo de hidrotratamento. As hipóteses simplificadoras mais relevantes adotadas para a elaboração do modelo são as seguintes:

- ✓ Estado estacionário;
- ✓ Modelo unidimensional, desprezando-se as variações radiais e angulares;
- ✓ Velocidade axial constante, ao se considerar a porosidade do meio uniforme;
- ✓ Modelo pseudo-homogêneo, não faz distinção entre as fases sólida e gasosa;
- ✓ Vazão volumétrica constante, sem expansão volumétrica;
- ✓ Limitações difusionais intra e extrapartícula são consideradas desprezíveis;
- ✓ Solução Ideal;
- ✓ Fluido newtoniano;
- ✓ Isotérmico e isobárico;
- ✓ Atividade do catalisador constante.

Assim, podemos escrever o balanço de massa para os componentes como:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = r_i \qquad \text{(IV.9)}$$

sendo, C_i é a concentração molar do composto i (mol/m^3); τ é o tempo espacial (s) e r_i é taxa de reação para o componente i. A modelagem detalhada do reator está disponível no Apêndice B.

IV.6 Estimação de Parâmetros

Estimar parâmetros consiste fundamentalmente em inferir os valores dos parâmetros que não podem ser medidos nem avaliados *a priori*, a partir de uma comparação estabelecida entre dados experimentais e um modelo disponível para o processo, cujo desempenho é afetado pelo parâmetro de interesse. Ou seja, deve-se usar o modelo como referência e variar os parâmetros até que as predições do modelo

fiquem o mais próximo possível dos dados experimentais, respeitando as incertezas inerentes a um procedimento experimental (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Neste trabalho, foram avaliados modelos globais e individuais dos tipos lei de potências e Langmuir-Hinshelwood. Vale a pena ressaltar que os modelos globais possuem importante aplicação industrial, uma vez que em cargas reais a discriminação de todos os compostos contaminantes presentes na alimentação é bastante complexa. Primeiramente, foram utilizados os modelos de lei de potências, conforme a equação a seguir:

$$r_i = \sum_{j=1}^{N_R} v_{i,j} k_j \prod_{i=1}^{n_D} C_i^{n_{i,j}} \qquad \text{(IV.10)}$$

sendo, k_j a velocidade da reação j; $v_{i,j}$ o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j; N_R é o número de reações; C_i é a concentração molar do componente i; n_D é o conjunto de reagentes envolvidos na reação j; $n_{i,j}$ é a ordem a ser estimada do componente i na reação j.

Posteriormente, foram considerados modelos de Langmuir-Hinshelwood disponíveis na literatura, conforme foi apresentado no item III.6.

Os parâmetros dos modelos foram estimados utilizando o *Software Estima* (NORONHA *et al.*, 1993), como descrito por SCHWAAB *et al.* (2008). Esta rotina possui um procedimento numérico híbrido que combina um método heurístico de otimização (enxame de partículas) com um método determinístico (Gauss-Newton). Desta forma, o método visa à minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados. Para o método enxame de partículas utilizou-se 1000 iterações e 100 partículas. Os parâmetros que ponderam a contribuição individual e de grupo na velocidade de cada partícula, c_1 e c_2, respectivamente, foram iguais a 1,5 e o fator de inércia (w) foi constante e igual a 0,75. A rotina numérica de integração das equações de balanço utilizada foi a Dassl (PETZOLD, 1982).

O procedimento de estimação foi repetido para diferentes faixas de busca dos parâmetros, de modo a aumentar a probabilidade de encontrar o mínimo global da função objetivo.

Para diminuir a correlação paramétrica entre o fator pré-exponencial e a energia aparente de ativação na equação de Arrhenius no processo de estimação, essa equação foi reparametrizada (SCHWAAB e PINTO, 2008), e é apresentada a seguir:

$$k_j = \exp\left(-a_j + b_j\left(1 - \frac{T_r}{T}\right)\right) \qquad \text{(IV.11)}$$

$$E_j = RT_r b_j \qquad \text{(IV.12)}$$

$$k_j^0 = \exp\left(b_j - a_j\right) \qquad \text{(IV.13)}$$

tal que a_j e b_j são parâmetros a serem estimados; k_j e k_{j0} são a velocidade específica e fator pré-exponencial da reação j, respectivamente; T e T_r são a temperatura do sistema e a temperatura de referência, respectivamente; R é a constante universal dos gases e E_j é a energia de ativação aparente da reação j.

Esta reparametrização pode ser aplicada também na Equação de Vant' Hoff para definição da constante de equilíbrio de adsorção, neste caso, utilizou-se as seguintes equações:

$$K_i = \exp\left(-a_i + b_i\left(1 - \frac{T_r}{T}\right)\right) \qquad \text{(IV.14)}$$

$$\Delta H_i = RT_r b_i \qquad \text{(IV.15)}$$

$$K_i^0 = \exp\left(\mathrm{b}_i - \mathrm{a}_i\right) \qquad \text{(IV.16)}$$

sendo a_i e b_i são parâmetros a serem estimados; K_i e $K^0{}_i$ são a constante de equilíbrio de adsorção e seu respectivo fator pré-exponencial para o componente i, T e T_r são a temperatura do sistema e a temperatura de referência, respectivamente, e ΔH_i é a entalpia de adsorção do componente i.

Metodologia de reparametrização semelhante foi adotada para a equação da taxa, a equação a seguir foi proposta por SCHWAAB e PINTO (2008).

$$r_{HDS} = \exp\left(A_r - \frac{E_j}{R}\left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_r}\right) + n\ ln\left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_{2,ref}}}\right)\right) C_{DBT} \qquad (IV.17)$$

sendo

$$A_r = a_j - \frac{E_j}{RT_r} + n \ln\left(C_{H_2,ref}\right) \qquad (IV.18)$$

$$\ln\left(k_0\right) = a_j \qquad (IV.19)$$

tal que, C_{H_2} e $C_{H_2,ref}$ são as concentrações de H_2 no experimento e concentração média de hidrogênio, respectivamente, considerando todos os valores utilizados na faixa experimental (mol/m^3); T_j e T_r são as temperaturas do experimento e de referência (temperatura média de 517,15 K), respectivamente, e E_j é a energia de ativação aparente (kJ/mol).

Para viabilizar a análise estatística dos resultados da estimação foram calculados valores de erro referentes a três condições experimentais, a primeira de baixa conversão, a segunda no ponto central e a terceira na maior conversão avaliada. Para as concentrações molares de cada espécie orgânica o erro experimental foi calculado a partir de réplicas realizadas para cada mistura reacional. O maior erro inerente ao procedimento experimental será utilizado conforme a seguinte metodologia:

i. Cálculo das médias e variâncias das concentrações molares de cada espécie orgânica, para cada nível;

ii. Cálculo da variância relativa das concentrações molares (variância dividida pela média);

iii. Verificação de qual nível possui o maior erro;

iv. Extrapolação das variâncias, relativas ao nível com maior erro, calculadas para todas as condições experimentais.

Desse modo, foi adotada a hipótese de que os erros seguem uma distribuição normal conforme relatado por SCHWAAB e PINTO (2007). Assim, foi empregada a função objetivo de mínimos quadrados ponderados ($\mathrm{F_{obj}}$):

$$\mathrm{F_{obj}} = \sum_i^{N_i} \sum_j^{N_j} \frac{(C_{i,j}^{\exp} - C_{i,j}^{modelo})^2}{\sigma_{i,j}^{2}} \qquad (\mathrm{IV.20})$$

tal que, $C_{i,j}$ é a concentração de cada reagente e produto analisado, N_i é o número total de compostos presentes, N_j é o número de experimentos realizados e $\sigma_{i,j}$ é a variância da medida de concentração.

A função objetivo definida na Equação IV.20 é uma medida do erro experimental, se as hipóteses do experimento bem feito e do modelo perfeito forem adequadas. Além disso, admitindo-se que a distribuição de probabilidade do erro experimental é normal, minimizar essa função objetivo pressupõe assumir que o erro experimental não deve ser superior ao menor valor possível, em consonância com a hipótese do experimento bem feito.

Os intervalos de confiança dos parâmetros estimados foram obtidos para um nível de confiança de 95%, por meio da distribuição *t-student*, a partir da seguinte equação (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$p_n - t\ dp_{p_n} < p_n < p_n + t\ dp_{p_n} \qquad (\mathrm{IV.21})$$

em que p_n é o valor estimado para o parâmetro *n* e dp_{p_n} é o desvio padrão associado à estimativa do parâmetro, o valor de *t* depende do nível de confiança requerido e do número de graus de liberdade da estimação e pode ser calculado a partir da distribuição *t* de Student. O desvio padrão associado à estimativa do parâmetro pode ser calculado a partir da matriz de covariância dos parâmetros. Para calcular os erros dos parâmetros em sua forma original, foi utilizada metodologia de propagação de erros utilizando uma aproximação linear apresentada por BRAGGIO (2015).

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Caracterização do catalisador

Na Tabela V.1 estão apresentados os dados referentes à composição nominal e à mensurada pelas técnicas de FRX e ICP.

Tabela V.1: Análises de composição química dos catalisadores calcinados.

Elemento	Nominal (%)	Real (%)		Desvio (%)
		FRX	ICP	
Co	3,5	4,3	4,2	23
Mo	13,3	14,0	14,0	5
P	1,7	2,1	1,9	23

Pode-se observar que os valores mensurados pelas duas técnicas para cada elemento estão próximos dos valores nominais. Sendo o maior desvio relativo proveniente das análises do cobalto e fósforo, referente à análise de FRX. Todos os valores mensurados apresentaram desvios positivos em relação aos nominais, podendo estar associados ao erro da análise.

A Figura V.1. apresenta os difratogramas do catalisador calcinado e do suporte.

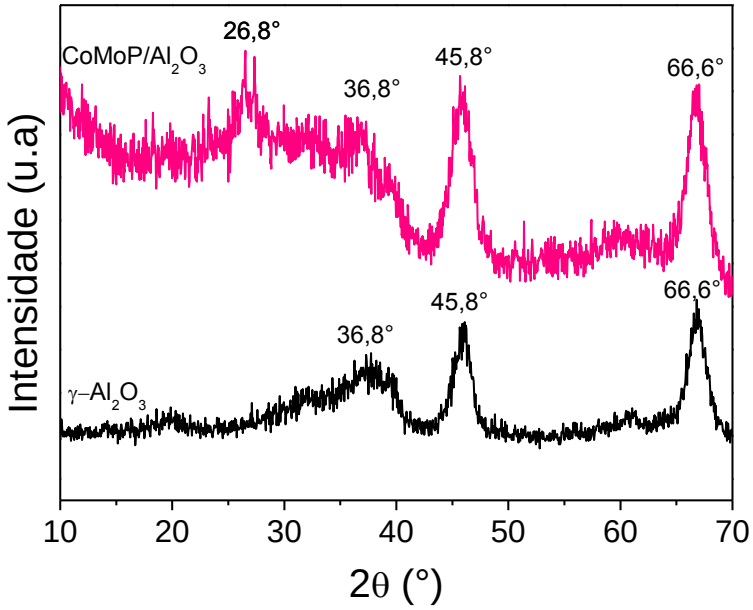

Figura V.1: Difratogramas do catalisador calcinado e do suporte.

Observa-se que as condições de preparo alteraram pouco a estrutura cristalina do material. Verifica-se três picos principais de difração, definidos em 2θ igual a 36,8º, 45,8º e 66,6º, que podem ser atribuídos ao suporte, conforme valores referentes à γ-Al_2O_3 apresentados na literatura 2θ =37,6º, 45,9º e 67,0º (JCPDS-10-0425). Pode-se perceber que a adição dos precursores à alumina causou uma leve alteração na faixa de 15-35º, provavelmente devido ao recobrimento da superfície do suporte pelos metais. Foi também observado um pequeno pico em 2θ=26,8º, podendo ser atribuído ao MoO_3, na região de 2θ=27,4º (JCPDS 35-609), sugerindo uma pequena formação de MoO_3 cristalino. No entanto, este pico também pode ser referente à fase $AlPO_4$ (2θ = 26,4º), indicando que o ácido fosfórico reagiu com a γ-Al_2O_3 durante o processo de impregnação (LI *et al.*, 2015). No trabalho de AL-RASHIDY *et al.* (2015), atribui-se à fase de $CoMoO_4$ o pico de difração em 2θ = 26,2º e ao MoO_3 o pico em 27º. A ausência de picos bem definidos das fases cristalinas de cobalto e molibdênio pode ser um indicativo de pequenos tamanhos de cristais e, consequente, alta dispersão ou de fases amorfas desses compostos.

As propriedades texturais do catalisador calcinado e do suporte são apresentadas na Tabela V.2. É possível perceber que a adição dos elementos (Co, Mo e P) promoveu uma redução do volume de mesoporos. Tal comportamento está de acordo com o observado por AL-RASHIDY *et al.* (2015). Resultado semelhante foi observado por SUN *et al.* (2003), a presença do fósforo ocasionou um decréscimo da área específica do suporte, com concomitante redução na dispersão da fase de sulfeto ativo.

Tabela V.2: Análise textural por adsorção de N_2.

	Área específica[a] (m^2/g)	Área corrigida[b] (m^2/g)	Volume de poros[c] (cm^3/g)	Volume de poros corrigido[d] (cm^3/g)	Diâmetro de poros[e] (Å)
Al_2O_3	191	191	0,5	0,5	80,1
$CoMoP/Al_2O_3$	137	200	0,3	0,4	72,6

[a]Área BET, [b]Área específica normalizada pela massa de suporte na amostra, [c]Dessorção cumulativa pelo método BJH,[d]Volume de poros normalizado pela massa de suporte na amostra, [e]Diâmetro médio pela curva de dessorção por BJH.

As Figuras V.2 e V.3 ilustram os perfis de perda de massa do catalisador antes e após a calcinação, respectivamente. Através da curva que representa a derivada da análise termogravimétrica é possível identificar com maior precisão as temperaturas

em que ocorrem eventos de perda de massa, os quais foram separados por faixas de temperatura. Essas perdas de massa são apresentadas na Tabela V.3.

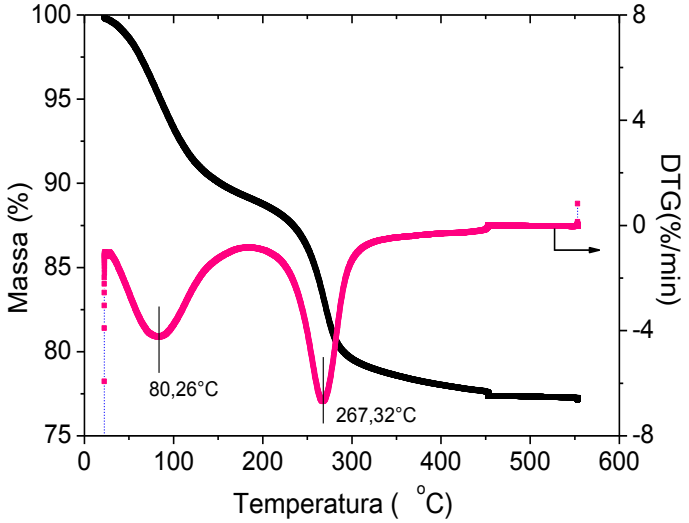

Figura V.2: Análise termogravimétrica antes da calcinação.

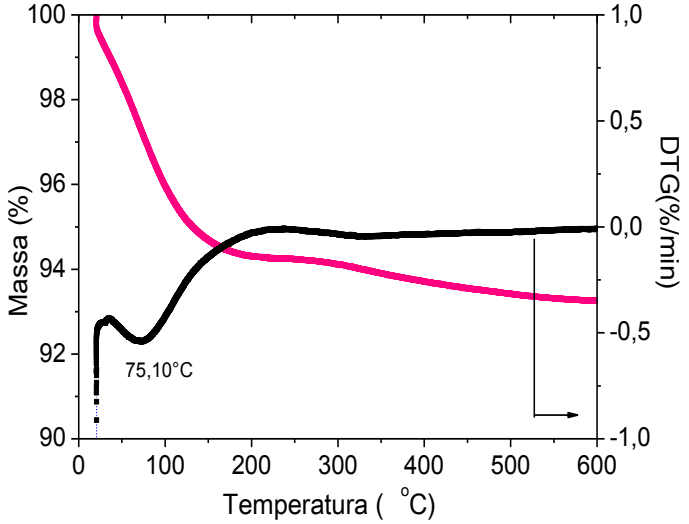

Figura V.3: Análise termogravimétrica após a calcinação.

Tabela V.3: Perdas de massa.

Catalisador	Perda de Massa (%)		
	20 - 200 ºC	200 - 400 ºC	400 - 500 ºC
CoMoP	10,5	11,3	0,7
CoMoP*	6,5	0,0	0,0

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

Analisando a Tabela IV.3, observa-se a existência de duas regiões de perda de massa significativa para o catalisador CoMoP. De acordo com a literatura, a região entre 25 e 200 ºC se refere à dessorção de água e amônia fisissorvidas, enquanto a

região entre 200 e 400ºC representa a degradação dos precursores de cobalto e molibdênio (PASHIGREVA *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2017). A partir das perdas de massa observadas para o catalisador calcinado (Figura IV.3) foi verificado que a calcinação realizada foi eficaz na eliminação dos precursores utilizados. As pequenas perdas de massa observadas abaixo de 200°C referem-se à dessorção de água.

O perfil de redução do catalisador calcinado está apresentado na Figura V.4.

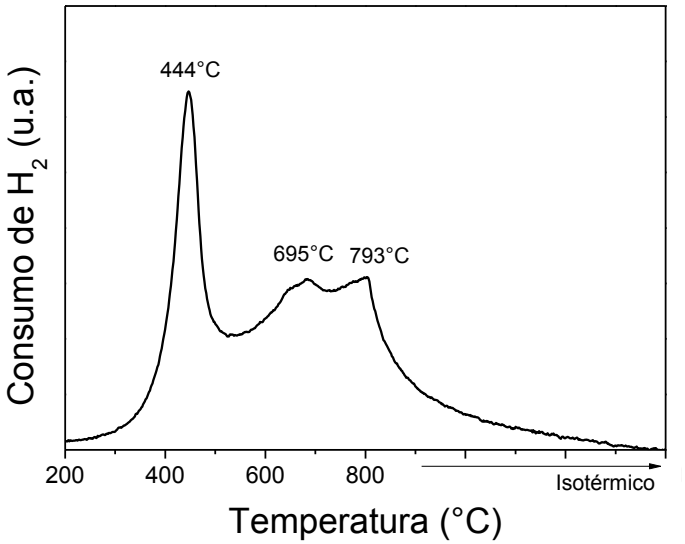

Figura V.4: Perfil de redução do catalisador calcinado.

O perfil de redução apresenta três diferentes picos, o primeiro a 444 ºC, o segundo e terceiro em 695 ºC e 793 ºC, respectivamente, sendo este último provavelmente um artifício tendo em vista que a TPR foi conduzida até 800 °C e mantida isotérmica nesta temperatura até que a taxa de consumo de H_2 fosse muito pequena. O primeiro pico, pode estar associado a formação do $Co_{II,}$ com redução em torno de 477 ºC. Esta fase consiste em íons Co^{3+}, com elevada interação com o suporte na forma de um óxido cristalino de estequiometria Co_3AlO_6. Os picos de redução a 695 e 793 °C podem estar associados à redução de $MoO_3 \rightarrow MoO_2$ e $MoO_2 \rightarrow Mo^0$, respectivamente, essas espécies estão interagindo de forma mais intensa com o suporte. A formação de espécies $CoMoO_4$ não pode ser descartada, devido à forma mais larga dos dois últimos picos. A redução de $CoMoO_4$ ocorre em duas etapas, apresentando picos em 517 e 707 ºC. O formato mais achatado pode, também, indicar a presença de partículas de diferentes tamanhos (ARNOLDY *et al.*, 1985; ARNOLDY e MOULIJN, 1985; RAMIREZ *et al.*, 2000; ZEPEDA *et al.*, 2008; POUR *et al.*, 2010). A partir desta análise pode-se avaliar a temperatura da reação de ativação do

catalisador, neste processo os óxidos presentes não devem se reduzir garantido elevada formação da fase ativa sulfetada. Entretando, deve se destacar que na análise de TPR a corrente de H_2 é diluída o que retarda o aparecendo dos picos de redução.

OLUSOLA e SUDIP (2016) afirmam que a redução do óxido de cobalto é um processo de duas etapas. Primeiro o Co_3O_4 reduz a CoO e, em seguida, o CoO a Co^0 como mostrado a seguir. O grau de redução foi determinado através da razão entre os consumos experimental e teórico, utilizando o teor real de óxidos obtido pela FRX e considerando as reações de redução dos óxidos de Co e Mo, de acordo com a estequiometria apresentada nas Equações V.1 e V.2.

$$Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O \qquad (V.1)$$

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

O consumo de hidrogênio foi avaliado a partir da integração das áreas associadas aos picos de redução, normalizando-o pela massa de catalisador empregada na análise. Os consumos real e teórico foram de 108 e 162 cm^3/gSTP, respectivamente. O grau de redução foi de aproximadamente 67%, percentual menor que o encontrado por RAMIREZ *et al.* (2000) que obtiveram redução total empregando temperaturas mais elevadas (927 °C).

V.2 Testes catalíticos

A partir das condições operacionais estabelecidas em testes preliminares, foi possível avaliar uma ampla faixa de conversão, pois na condição de limite inferior obteve-se uma conversão de DBT de 5% e para a condição de limite superior obteve-se 90% de conversão. Na Tabela V.4 são apresentados os resultados dos testes catalíticos em termos de conversão de DBT e rendimento dos produtos BF e CHB.

Tabela V.4: Resultados dos testes catalíticos.

N° do experimento	T (°C)	P (bar)	WHSV (h^{-1})	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
					BF	CHB
3	210	31	4	5,0	0,3	0,5
4 / 15 / 27	210	31	6	5,5 ± 1,2	3,1 ± 0,8	0,6 ± 0,1
22	210	31	8	4,5	4,3	0,3
7	210	46	4	33,3	25,0	7,3
18	210	46	6	6,0	5,0	0,9
26	210	46	8	7,0	3,9	0,4
12	210	61	4	9,0	6,4	1,8
18	210	61	6	6,7	5,3	1,2
1	210	61	8	7,0	3,4	0,5
34	225	46	6	11,2	9,8	2,1
5	240	31	4	30,1	24,8	5,3
16	240	31	6	22,1	16,7	3,1
23	240	31	8	20,0	17,0	2,6
8	240	46	4	33,4	27,2	7,7
6 / 14 / 24 /32	240	46	6	22,5 ± 2,7	17,9 ± 3,2	4,4 ± 0,6
28	240	46	8	17,1	14,1	3,1
29	240	46	10	14,5	12,3	2,3
36	240	46	12	12,9	11,0	1,8
13	240	61	4	31,9	23,8	8,0
19	240	61	6	24,0	18,5	5,3
33	240	61	8	18,9	15,6	3,8
35	255	46	6	35,9	28,6	7,7
10	270	31	4	87,9	69,3	16,3
17	270	31	6	58,4	47,8	10,6
25	270	31	8	50,0	41,5	8,2
9	270	46	4	83,0	62,7	19,2
19	270	46	6	63,6	49,5	13,6
30	270	46	8	51,8	40,9	10,3
2	270	61	4	86,9	63,5	23,2
20	270	61	6	66,5	50,3	16,3
11 / 21 / 31	270	61	8	57,8 ± 6,0	43,8 ± 3,3	13,0 ± 0,8

Na Figura V.5 são apresentados os efeitos da WHSV na conversão de DBT e na distribuição de produtos.

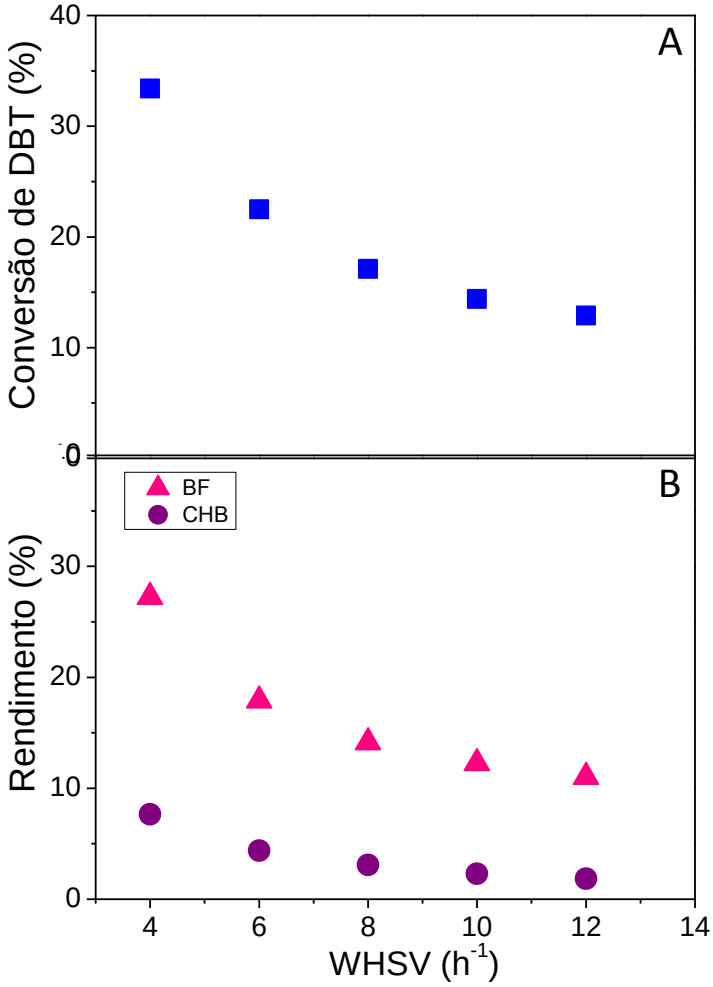

Figura V.5: Efeitos da WHSV na conversão de DBT (A) e no rendimento dos produtos (B) a 240 ºC e 46 bar.

Com o aumento da velocidade espacial horária mássica houve uma redução da conversão de DBT e na distribuição de produtos, como esperado. Esses experimentos foram realizados fixando-se a temperatura e pressão em 240 ºC e 46 bar, respectivamente. Para investigar esses efeitos, utilizou-se um modelo de lei de potências de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT (Figura V.6), a fim de determinar a velocidade específica da reação, mantendo-se fixas pressão e temperatura.

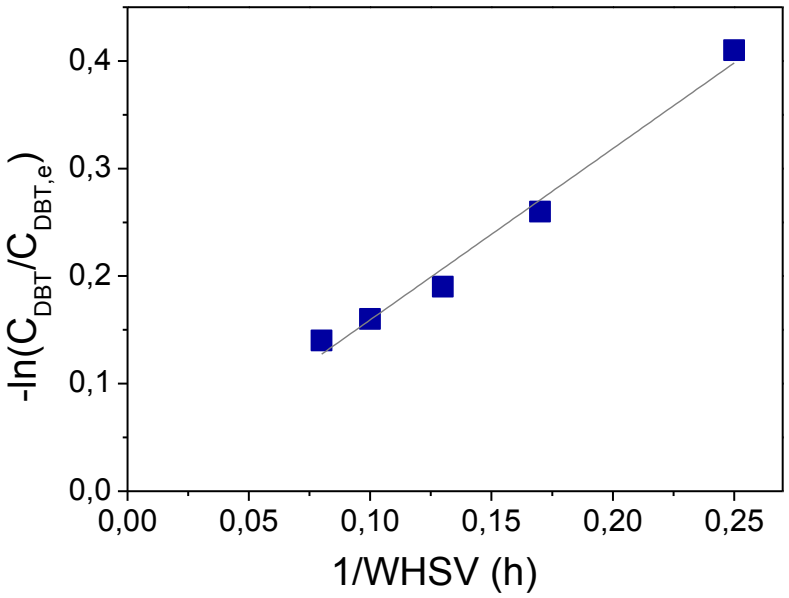

Figura V.6: Ajuste dos pontos experimentais ao modelo de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT (240 ºC e 46 bar).

Houve um bom ajuste aos dados com coeficiente de determinação de 0,997. Desta forma, para as condições avaliadas o modelo de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT foi capaz de representar adequadamente os dados experimentais. A velocidade específica de reação foi estimada em 2,07 (L/kg_{cat} h) a 240 °C.

Os efeitos da pressão de H_2 na conversão de DBT e na distribuição de produtos são apresentados na Figura V.7.

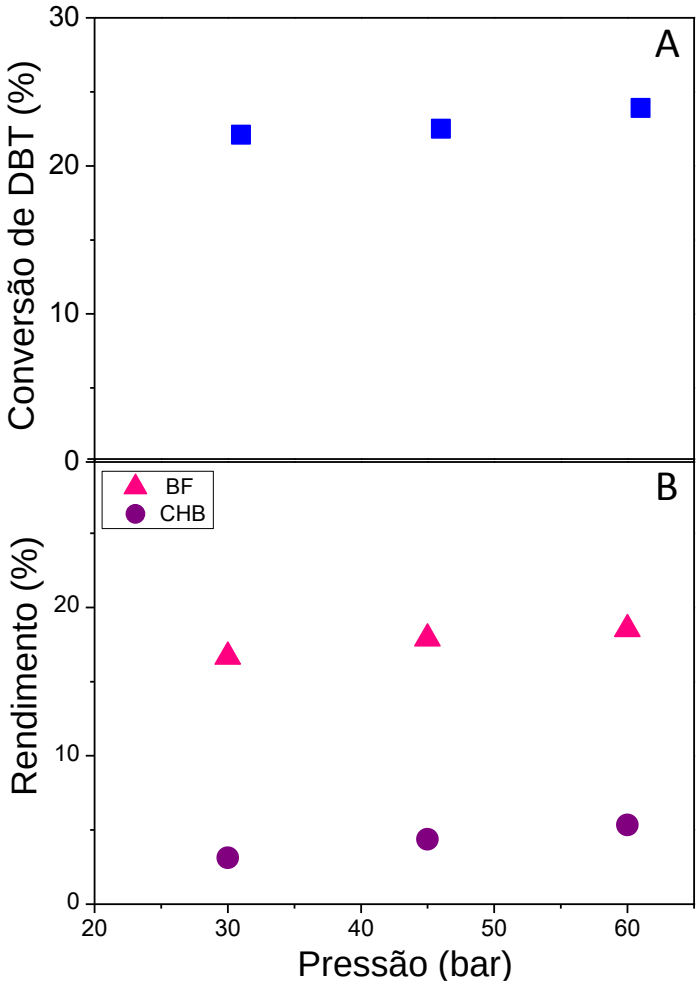

Figura V.7: Efeitos da pressão de H_2 na conversão de DBT (A) e no rendimento dos produtos (B) a 240 ºC e 6 h^{-1}.

Não foi possível observar efeitos significativos da pressão de hidrogênio sobre a conversão de DBT. Para a distribuição de produtos, nota-se que até elevadas pressões de hidrogênio a formação de BF e CHB foi pouco afetada, indicando um pequeno aumento da atividade nas duas rotas. Esse comportamento sugere que a ordem de reação em relação ao hidrogênio é próxima de zero.

Na Figura V.8 são apresentados os efeitos da temperatura na conversão de DBT e na distribuição de produtos.

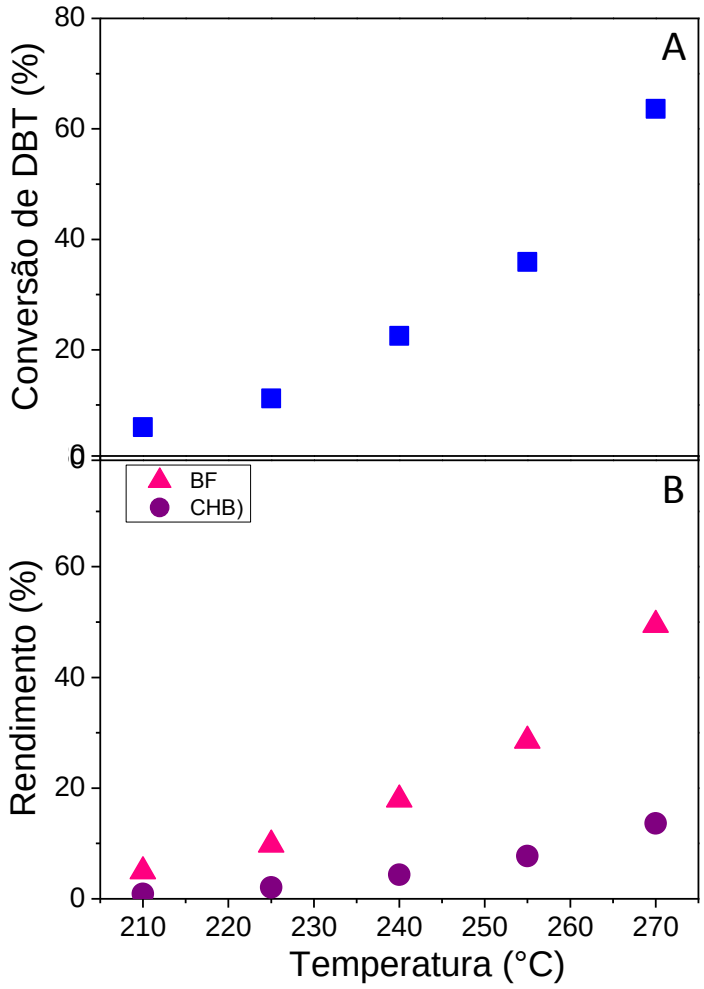

Figura V.8: Efeitos da temperatura na conversão de DBT (A) e no rendimento dos produtos (B) a 46 bar e 6 h^{-1}.

Nota-se que, como esperado, a temperatura apresenta um significativo efeito sobre a conversão e rendimento dos produtos, alcançando conversões superiores a 80% para condições mais severas. Além disso, observa-se que o aumento da temperatura influencia mais significativamente o rendimento de BF do que o de CHB, indicando que há um maior favorecimento da rota DDS, corroborando com a literatura (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; FARAG *et al.*, 2000; EGOROVA e PRINS, 2004; LI *et al.*, 2015).

Para aprofundar a investigação sobre esse efeito, utilizou-se o modelo de pseudoprimeira ordem de modo a determinar as velocidades específicas da reação em diferentes temperaturas, para 46 bar e WHSV de 6 h^{-1} (FARAG *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2010; FARAG, 2010). Foram considerados apenas os pontos experimentais com conversão menor que 90%. Dessa forma, foi possível estimar a energia de

ativação aparente e o fator pré-exponencial a partir da regressão linear da equação de Arrhenius. O ajuste obtido está ilustrado na Figura V.9.

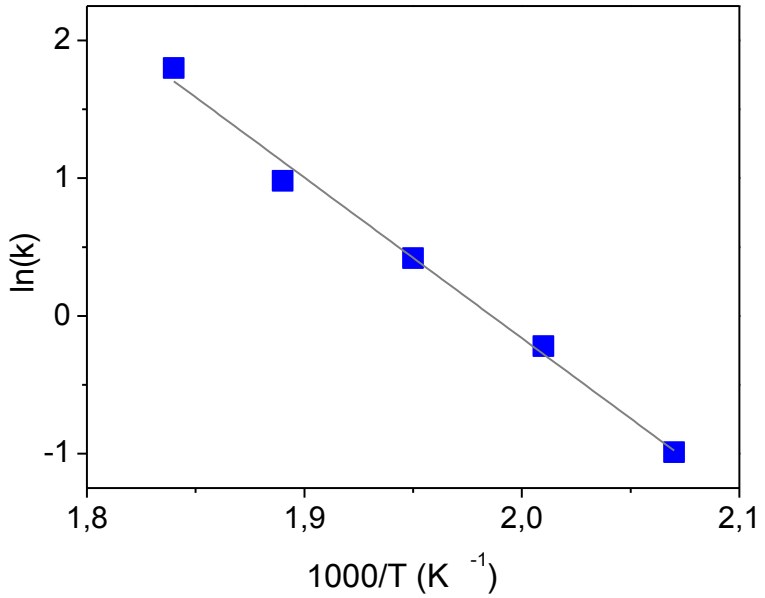

Figura V.9: Regressão linear da equação de Arrhenius (46 bar, 6 h^{-1}).

A energia de ativação aparente obtida foi de 96 kJ/mol e o fator de frequência igual a $1{,}08 \times 10^{10}$ (com coeficiente de determinação 0,99). A energia de ativação aparente foi similar à obtida por KABE *et al.* (1993). Porém ao comparar com o resultado de EGOROVA e PRINS (2004), que obtiveram 24 kJ/mol o valor obtido é cerca de quatro vezes maior.

A Figura V.10 ilustra o comportamento da distribuição de produtos em função da conversão de DBT.

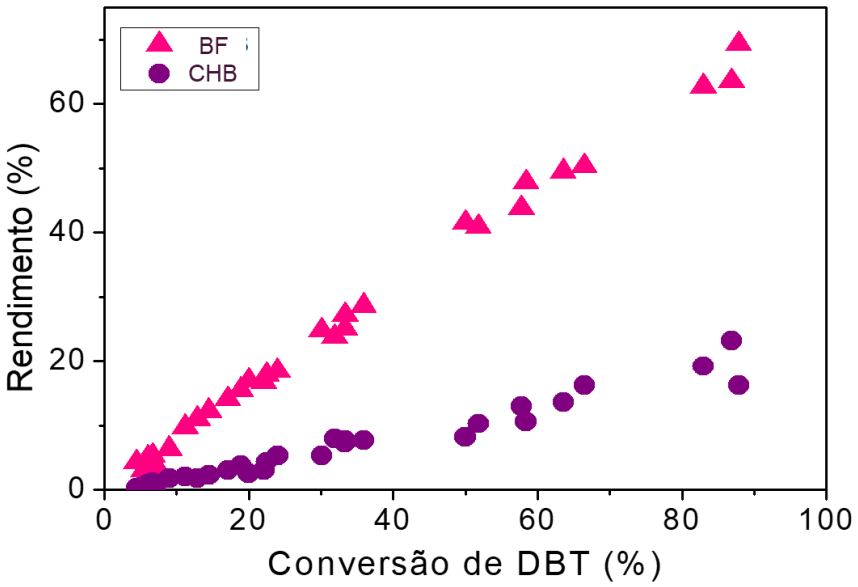

Figura V.10: Distribuição de produtos em função da conversão de DBT (46 bar, 6 h^{-1}).

De forma semelhante ao observado na Figura V.8 (B), o rendimento de BF foi superior ao do CHB, em toda a faixa de conversões indicando que há um favorecimento da rota DDS em relação à rota HID (VANRYSSELBERGHE e FROMENT, 1996; FARAG *et al.*, 2000; EGOROVA e PRINS, 2004; LI *et al.*, 2015). Nota-se que até conversões elevadas (cerca de 90%) não há inflexão da curva de BF, sugerindo que apenas em conversões mais elevadas, ocorre a reação de hidrogenação do BF a CHB. Em trabalho anterior do grupo LDPC, POLCK (2010) verificou que, para seu sistema, essa inflexão na curva do BF aconteceu em conversões de DBT superiores a 95%.

V.3 Efeitos de inibição da HDS de DBT pela quinolina

Os experimentos foram realizados em sequência empregando quatro concentrações de quinolina (50, 100, 200 e 300 mg/kg de N), com a finalidade de avaliar os efeitos de inibição por compostos nitrogenados na HDS de DBT com catalisador CoMoP. Foi realizado um teste adicional na ausência de quinolina e após os experimentos com quinolina para verificar a estabilidade do catalisador após os testes de inibição. Antes do último ensaio (sem quinolina), foi feita uma limpeza do sistema utilizando a carga reacional de DBT até a completa eliminação da quinolina e demais compostos nitrogenados adsorvidos no catalisador.

A Figura V.11 apresenta as conversões e rendimentos dos produtos de HDS de DBT em presença de quinolina. Cabe destacar que os experimentos foram realizados nas seguintes condições: 3.500 mg/kg S na alimentação, 300 ºC, 61 bar e WHSV igual a 10 h^{-1}.

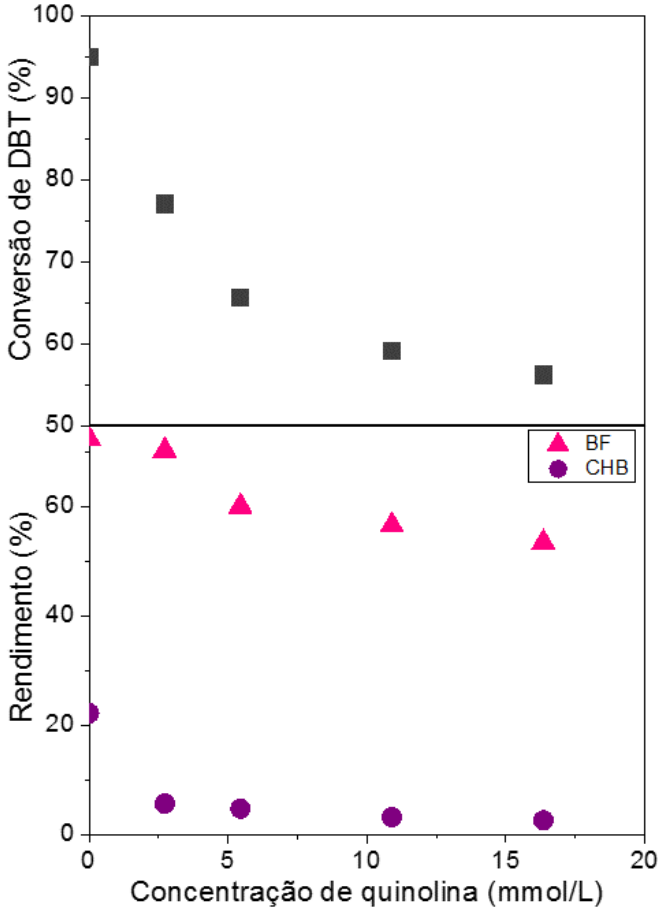

Figura V.11: Efeito da inibição da HDS de DBT pela quinolina.

Observou-se uma diminuição na conversão do DBT conforme a concentração de composto nitrogenado presente no meio reacional aumentou, com consequente alteração na distribuição dos produtos. Os resultados indicam uma competição pelos sítios ativos do catalisador entre o DBT e a quinolina (FARAG *et al.*, 2014; LAREDO *et al.*, 2001). Pode-se verificar que a rota HID foi mais afetada frente à DDS, uma vez que o rendimento de BF sofreu uma menor redução do que o rendimento de CHB. Em termos relativos o CHB reduziu 88%, enquanto o BF 26%. Esse comportamento está de acordo com a literatura (BRODERICK *et al.*, 1982; SATTERFIELD e YANG, 1984; MASSOTH e KIM, 2003; HO e QIAO, 2010). Os autores concluíram que a quinolina se adsorve preferencialmente nos sítios responsáveis pela rota de hidrogenação (HID). Em relação à estabilidade do catalisador, observou-se que a atividade do catalisador se manteve aproximadamente constante após a eliminação da quinolina e dos compostos nitrogenados adsorvidos.

A partir do modelo de pseudoprimeira ordem para taxa de reação do DBT e da Equação III.21, determinou-se os respectivos fatores de inibição (Θ). Os resultados estão apresentados na Tabela V.5.

$$\Theta = \frac{k_{HDS} - k''_{HDS}}{k_{HDS}} \qquad (\text{III.21})$$

Tabela V.5: Inibição da HDS de DBT pela quinolina.

Conc. de N (mg/kg)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)		C_Q (mmol/L)	k (h^{-1})	Θ
		BF	CHB			
0	94,9	72,3	22,1	0	27,3	0
50	77,0	70,2	5,7	2,7	14,7	0,46
100	65,6	60,0	4,8	5,4	10,7	0,61
200	59,1	56,5	3,2	10,9	8,9	0,67
300	56,2	53,3	2,6	16,3	8,2	0,70
0	92,0	76,1	15,6	0	-	-

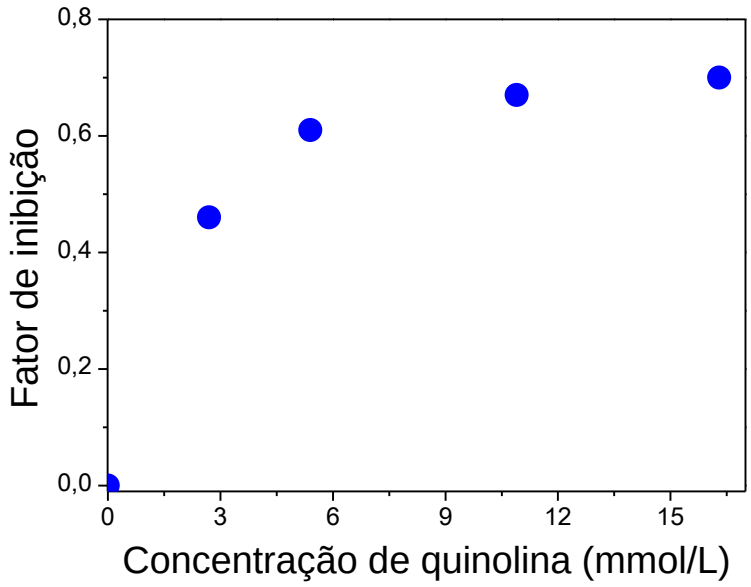

Figura V.12: Comportamento do fator de inibição em função da concentração de compostos nitrogenados.

O comportamento do fator de inibição foi assintótico, corroborando com LA VOPA e SATTERFIELD (1988) e LAREDO *et al.* (2001). O fator de inibição é elevado para a menor concentração de quinolina avaliada (2,7 mmol/L). A elevação da

concentração de quinolina aumenta o fator de inibição, atingindo um valor quase assintótico a partir de 10,9 mmol/L.

Os parâmetros da Eq. III.24, proposta por LAREDO *et al*. (2001) e apresentada no item III.6, foram estimados utilizando o método de Newton-Raphson.

$$\frac{k_{DBT}}{k''_{DBT}} = 1 + K_N{}^{\delta} C_N{}^{\delta} \qquad \text{(III.24)}$$

Foram obtidos valores de K_N igual a 409 L/mol e δ de 0,48, com coeficiente de determinação igual a 0,998. O fator de inibição está próximo de 0,5, podendo estar associado a um fenômeno de adsorção dissociativo. Os resultados apresentaram ajuste melhor do que obtido por LAREDO *et al*. (2001). Os referidos autores ajustaram valores de 661 L/mol para a constante de adsorção aparente do composto nitrogenado e δ de 0,25, com R^2 de 0,958, entretanto a temperatura utilizada foi de 320 ºC.

Os resultados da HDN de quinolina com seus respectivos rendimentos em produtos estão apresentados na Tabela V.6.

Tabela V.6: Rendimento dos produtos da HDN (300 ºC, 61 bar, 10 h^{-1}).

Concentração de N (mg/kg de N)	X_Q (%)	X_{HDN} (%)	R_i (%)						
			1-THQ	DHQ	OPA	PCHA	PCH*	PB*	PCHE*
50	98,5	92,7	0,8	1,3	0	0	83,6	5,5	3,6
100	94,7	79,5	5,9	2,3	10,2	0	68,2	5,4	5,9
200	82,5	57,2	17,2	7,1	12,6	0	46,2	4,7	6,3
300	73,4	45,2	26,2	9,4	13,4	0	35,4	4,1	5,7

*Produtos da HDN

Nota-se uma diminuição das conversões e, consequentemente, dos rendimentos de produtos de HDN (PCH e PB) com o aumento da concentração inicial de nitrogênio. Isso pode ser explicado devido aos efeitos de inibição da própria quinolina e seus intermediários nitrogenados, já que há uma maior adsorção dos compostos nitrogenados nos sítios de hidrogenação (MILLER e HINEMAN, 1984; LAREDO *et al.*, 2001; LAREDO *et al.*, 2004). O produto majoritário foi o PCH, com significativas diferenças para formação dos demais. Este resultado é contrário aos

apresentados por MILLER e HINEMAN (1984), MASSOTH e KIM (2003) e NGUYEN *et al.* (2015) que relataram que o principal produto foi a 1,2,3,4-tetraidroquinolina (1-THQ). Todavia, as condições operacionais utilizadas por esses autores diferem do presente trabalho, principalmente, os quais empregaram temperatura e concentração de compostos nitrogenados mais elevadas e menores vazões de carga reacional, nos trabalhos utilizando reator em modo contínuo.

V.4 Estimação de parâmetros

V.4.1 Modelos de HDS global do DBT

Os resultados das estimações para os modelos globais do tipo lei de potências estão dispostos na Tabela V.7. Foram testados modelos globais de lei de potências com as seguintes particularidades: ordem em relação ao DBT e H_2 foram estimadas (LPGNN), apenas a ordem do DBT foi estimada (LPGN), ordens em relação ao DBT e ao H_2 iguais a 1 (LPGP) e modelo de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT (LPGS).

O erro associado a concentração observada foi calculado a partir da seguinte equação:

$$e = 2dp \qquad (V.3)$$

sendo, *e* o erro da concentração observada e *dp* o desvio padrão. A constante está associada ao valor do teste t para o nível de confiança de 95%.

A comparação entre as concentrações observadas e preditas na HDS de DBT para estes modelos estão apresentadas na Figura V.13.

Tabela V.7: Parâmetros estimados para o modelo global do tipo LP.

Nome	Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
LPGNN	$r_{HDS} = kC_{DBT}{}^{\alpha}C_{H_2}{}^{\beta}$	A_r	(-101 ± 10) x 10^{-2}	1382
		$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	90 ± 2	
		α	0,40 ± 0,04	
		β	0,06 ± 0,03	
		$\ln(k_1^0)$	(-94 ± 8) x 10^{-2}	
LPGN	$r_{HDS} = kC_{DBT}{}^{\alpha}$	A_r	(-102 ± 1) x 10^{-2}	1398
		$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	91 ± 1	
		α	0,37 ± 0,04	
		$\ln(k_1^0)$	(-96 ± 4) x 10^{-2}	
LPGP	$r_{HDS} = kC_{DBT}C_{H_2}$	A_r	(70 ± 2) x 10^{-2}	5228
		$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	108 ± 2	
		$\ln(k_1^0)$	(46 ± 2) x 10^{-2}	
LPGS	$r_{HDS} = kC_{DBT}$	A_r	(61 ± 2) x 10^{-2}	1191
		$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	120 ± 2	
		$\ln(k_1^0)$	(74 ± 6) x 10^{-2}	

α e β são as ordens de reação em relação ao DBT e ao H_2, respectivamente.

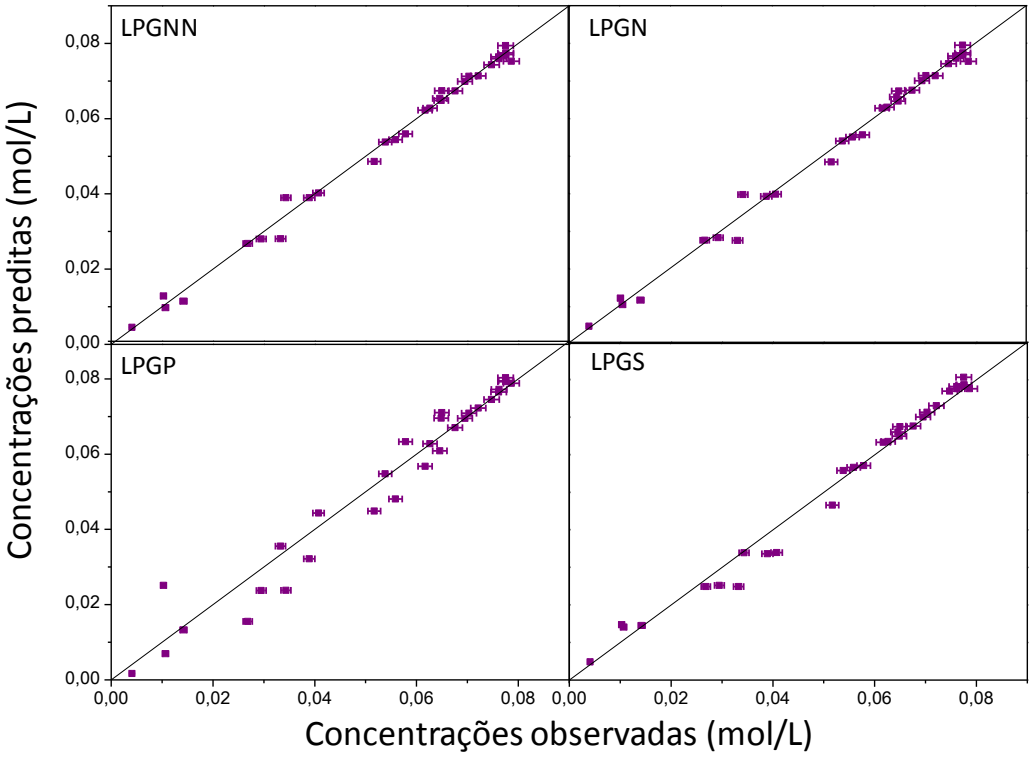

Figura V.13: Qualidade de ajuste dos modelos globais do tipo lei de potências.

Para esses modelos, as energias de ativação aparentes obtidas estão de acordo com as reportadas na literatura (GAO *et al.*, 2011; BRAGGIO, 2015; ESMAEEL *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2017; NOVAES *et al.*, 2017). Estes autores obtiveram valores de energias de ativação de 107 e 121 (kJ/mol), respectivamente, para a HDS de DBT. No modelo LPGNN, a ordem de hidrogênio estimada foi próxima a zero, o que era esperado devido à hipótese de que a concentração de hidrogênio se mantém constante durante a reação, em consequência à elevada concentração de H_2 na alimentação. EDVINSSON e IRANDOUST (1993) obtiveram ordem igual a 0,42 em relação ao DBT similar às estimadas nos modelos LPGNN e LPGN. A correlação paramétrica da maioria destes ajustes foi moderada, chegando ao máximo de 0,86 no modelo LPGS. Com exceção da correlação entre o A_r (Equação IV.9) e a ordem de DBT nos modelos LPGNN e LPGN com valor de 0,99, considerada bastante elevada. As matrizes de covariância e correlação paramétrica de todos os modelos estimados estão apresentadas no Apêndice C. A qualidade do ajuste pôde ser avaliada pelo coeficiente de determinação. Os modelos LPGN e LPGNN apresentaram igualmente o maior valor, a saber 0,90. Adicionalmente, comparando-se os modelos com mesmo número de parâmetros LPGP e LPGS, o segundo apresentou menor valor da função objetivo e maior coeficiente de determinação, 0,95 e 0,98, respectivamente.

Nas Tabelas V.8 e V.9 estão apresentados os resultados da estimação para o modelo global de desaparecimento de DBT do tipo Langmuir-Hinshelwood (LHG) (Equação IV.11), bem como o seus respectivos desvios e função objetivo. As seguintes hipóteses simplificadoras foram adotadas:

- ✓ Reação superficial é a etapa limitante;
- ✓ Adsorção do DBT ocorre no mesmo tipo de sítio nas rotas DDS e HID;
- ✓ Constante de equilíbrio de adsorção do DBT é muito maior que dos demais compostos;
- ✓ Inibição por H_2S é desprezível;
- ✓ Para a estimação dos parâmetros, as constantes multiplicadas no numerador foram agrupadas, resultando no parâmetro κ_{HDS} (κ_{HDS} = k'$K_{H2}K_{DBT}$).

Neste modelo os parâmetros com índice 1 estão associados ao κ_{HDS}, enquanto o índice DBT se refere à constante de equilíbrio de adsorção do dibenzotiofeno, conforme equações de reparametrização apresentadas no item IV.6.

Tabela V.8: Parâmetros estimados para o modelo LHG.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{HDS} = \dfrac{\kappa_{HDS} C_H C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})}$	a_1	(-431 ± 3) x 10^{-2}	7758
	a_{DBT}	(-495 ± 4) x 10^{-2}	
	b_{DBT}	-29 ± 1	

Tabela V.9: Parâmetros para o modelo LHG.

$\ln(k^0)$	$\Delta H_{DBT}\left(\dfrac{kJ}{mol}\right)$	$K_{DBT}{}^0\left(\dfrac{L}{mol}\right)$
1,0 ± 0,1	-125 ± 3	(11 ± 1) x 10^{-13}

Não foi possível a estimação do parâmetro b_1, pois esse se mostrou insensível ao modelo. Portanto, admitiu-se que κ_{HDS} não varia com a temperatura já que a soma $E_i + \Delta H_{H_2} + \Delta H_{DBT}$ pode ser nula. Desta forma b_1 foi assumido como zero. Todos os parâmetros encontrados foram significativos, e valor da constante de equilíbrio de adsorção do DBT foi duas vezes maior que a relatada por KABE *et al*. (1993). A

correlação paramétrica foi moderada, o valor máximo foi de 0,82 entre os parâmetros a_1 e a_{DBT}.

A Figura V.14 exibe a comparação entre as concentrações observadas e preditas na HDS de DBT do modelo LHG.

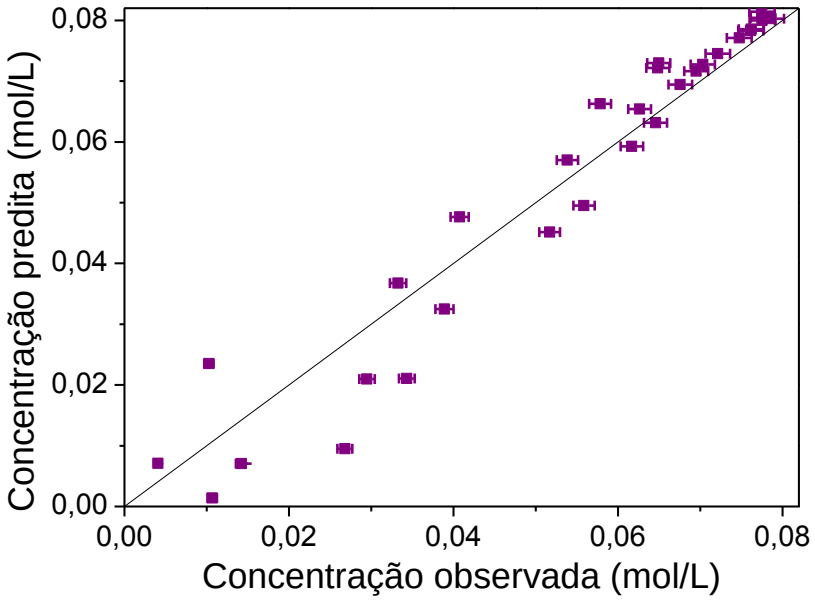

Figura V.14: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHG.

Observa-se que a maioria dos pontos não se encontra sobre a reta identidade, apresentando um ajuste inferior comparado aos demais modelos de lei de potências avaliados. O coeficiente de determinação encontrado foi de 0,940. Assim pode-se considerar que o modelo LHG não representa bem os pontos experimentais.

Dentre todos os modelos globais testados, o LPGS, mais simples, foi o que melhor representou os pontos experimentais. Este resultado corrobora o fato da reação preferencial ser a dessulfurização direta que não é afetada pela pressão de hidrogênio conforme observado na Figura V.13A.

V.4.2 Modelos individuais de HDS de DBT

- Modelos em paralelo

A Figura V.15 exibe o esquema reacional em paralelo para a HDS de DBT.

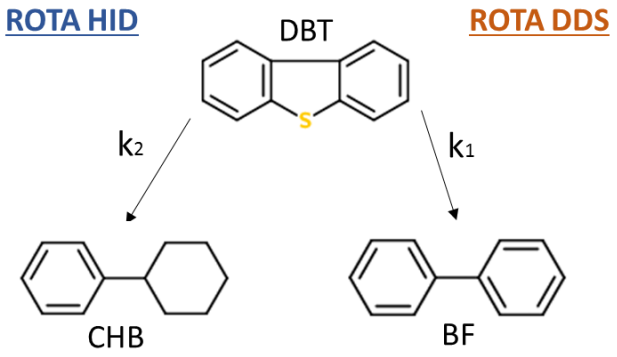

Figura V.15: Esquema simplificado da HDS do DBT (adaptado de BRODERICK e GATES, 1981).

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

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = R_1 + R_2 \tag{V.4}$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = R_1 \tag{V.5}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = R_2 \tag{V.6}$$

Baseado nos modelos de lei de potências globais avaliados e em resultados anteriores do grupo (POLCK, 2010) foram adotadas as seguintes equações para as taxas do modelo LPIP.

$$R_1 = k_2 C_{DBT} \tag{V.7}$$

$$R_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2} \tag{V.8}$$

As Tabelas V.10 e V.11 apresentam os valores dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança e função objetivo.

Tabela V.10: Parâmetros estimados para o modelo LPIP.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -k_1 C_{DBT} - k_2 C_{DBT} C_{H_2}$ $r_{BF} = k_1 C_{DBT}$ $r_{CHB} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}$	a_1	(-26 ± 2) x 10^{-2}	1922
	b_1	29 ± 4	
	a_2	(-381 ± 3) x 10^{-2}	
	b_2	25 ± 1	

Tabela V.11: Parâmetros para o modelo LPIP.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	125 ± 2
$\ln(k_1^0)$	29,3 ± 0,1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	109 ± 2
$\ln(k_2^0)$	25,8 ± 0,1

Todos os parâmetros encontrados foram significativos e as energias de ativação aparentes próximas às encontradas por CHEN *et al.* (2010) e FARAG *et al.* (2000). Em relação à correlação paramétrica, esse modelo apresentou valores moderados com um máximo de 0,84 entre os parâmetros b_1-a_2.

A qualidade do ajuste do modelo LPIP aos dados experimentais é mostrada na Figura V.16. O modelo apresentou um bom ajuste com coeficiente de determinação de 0,993. Ao se comparar este modelo com o LPGNN, ambos possuem valores de R^2 iguais e o LPGNN apresenta um valor um pouco menor para a função objetivo. Este resultado revela que um modelo de natureza puramente empírica é capaz de promover um bom ajuste, na faixa operacional avaliada.

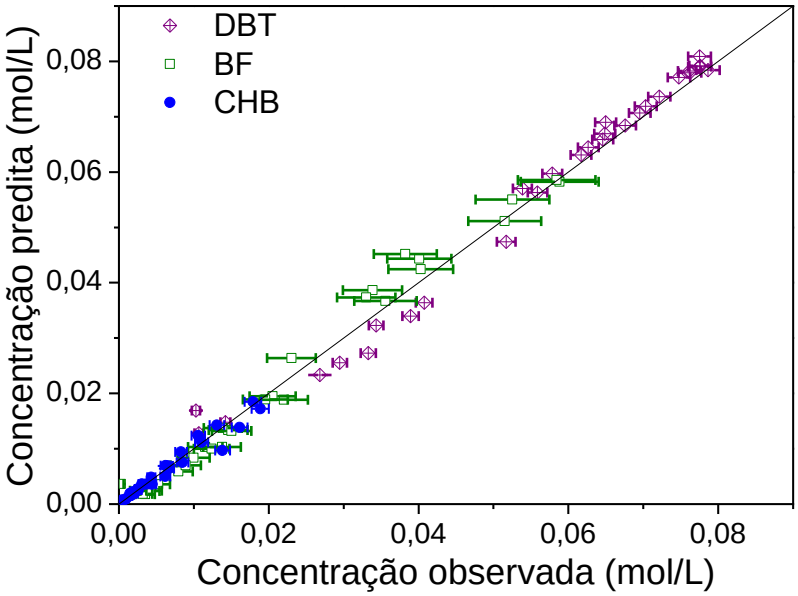

Figura V.16: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LPIP.

Para a próxima abordagem, utilizou-se as seguintes equações:

$$R_1 = \frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} \qquad (V.9)$$

$$R_2 = \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} \qquad (V.10)$$

As Tabelas V.12 e V.13 apresentam os valores dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança e função objetivo.

Tabela V.12: Parâmetros estimados para o modelo LHIP.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -\frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} - \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}}$	a_1	(-190 ± 7) x 10^{-2}	5790
	b_1	25 ± 1	
$r_{BF} = \frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}}$	a_2	(-51 ± 8) x 10^{-2}	
	b_2	25 ± 1	
$r_{CHB} = \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}}$	a_{DBT} *	$(6 \pm 18) \times 10^{-1}$	
	b_{DBT}	-35 ± 2	

***** Parâmetros estatisticamente não significativos com nível de confiança de 95%.

Tabela V.13: Parâmetros para o modelo LHIP.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	106 ± 5
$\ln(k_1^0)$	26 ± 1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	110 ± 6
$\ln(k_2^0)$	26 ± 1
$\Delta H_{DBT}\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	-149 ± 90

O parâmetro a_{DBT} não apresentou significância estatística. A energia de ativação aparente da rota DDS está de acordo com o valor de 123 kJ/mol relatado por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996). Porém, para a rota HID o valor foi bastante distinto. Os valores obtidos são semelhantes aos reportados por AL-RASHIDY *et al.* (2015).

A Figura V.17 exibe a qualidade do ajuste para o modelo LHIP. A maioria dos pontos se localizaram próximos a reta identidade, revelando a boa qualidade do ajuste com R^2 igual a 0,976.

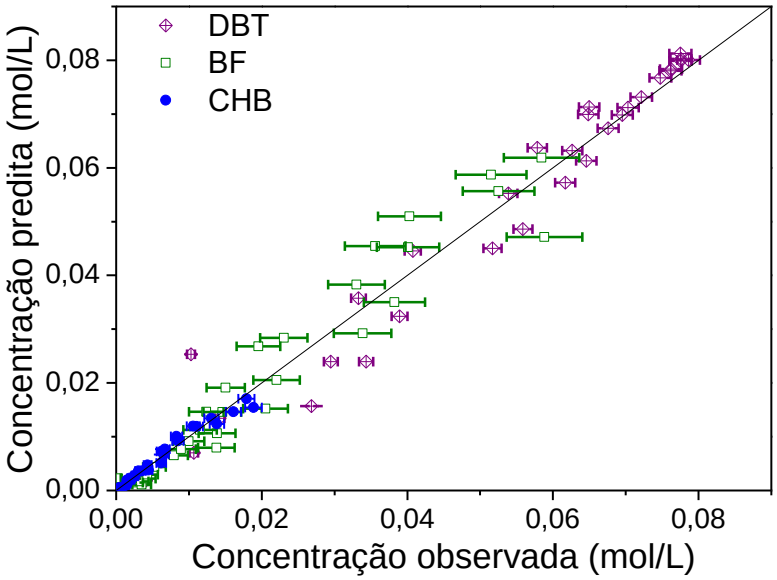

Figura V. 17: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHIP.

Nota-se que os resultados do modelo LPIP indicam que a ordem em relação ao hidrogênio é igual a zero para rota DDS. Desta forma adotou-se a hipótese de $K_{H2}C_{H2}$>>1 para a rota DDS, resultando na anulação dos efeitos desse termo na taxa de reação da rota de dessulfurização direta. Os resultados da estimação para o modelo LHIPH estão apresentados nas Tabelas V.14 e V.15.

Tabela V.14 : Parâmetros estimados para o modelo LHIPH.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -\frac{\kappa_1 C_{DBT}}{1+K_{DBT}C_{DBT}} - \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{1+K_{DBT}C_{DBT}}$	a_1	0,45 ± 0,08	2735
$r_{BF} = \frac{\kappa_1 C_{DBT}}{1+K_{DBT}C_{DBT}}$	b_1	30 ± 1	
$r_{CHB} = \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{1+K_{DBT}C_{DBT}}$	a_2	-1,1 ± 0,1	
	b_2	34 ± 1	
	a_{DBT}	-2,7 ± 0,1	
	b_{DBT}	18 ± 1	

Tabela V.15: Parâmetros para o modelo LHIPH.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	130 ± 4
$\ln(k_1^0)$	30 ± 1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	145 ± 4
$\ln(k_2^0)$	35 ± 1
$\Delta H_{DBT}\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	79 ± 6
$\ln(K_{DBT}^0)$	21 ± 1

Todos os parâmetros encontrados foram significativos, sendo que os valores de energia de ativação aparente são mais próximos dos reportados por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996). A grandeza encontrada para a entalpia de adsorção não possui significado físico, uma vez que entalpia de adsorção do DBT deveria ser negativa (SCHUMAN e SHALIT, 1971; VRINAT, 1983; GIRGIS e GATES, 1991; STANISLAUS *et al.*, 2010). Porém, ao se restringir o intervalo do parâmetro b_2 a rotina não conseguiu uma estimação, informando um erro de faixa de busca

ultrapassada e o parâmetro tendendo a valores maiores que zero. O modelo apresentou elevada correlação entre os parâmetros, apresentando máximo de 0,97 entre a_{DBT}-b_1 e 0,91 entre b_2-b_{DBT}.

A Figura V.18 exibe a qualidade do ajuste para o modelo LHIPH. A maioria dos pontos se localizou próximo à reta identidade, revelando um ajuste melhor que o modelo LHIP, com coeficiente de determinação de 0,985.

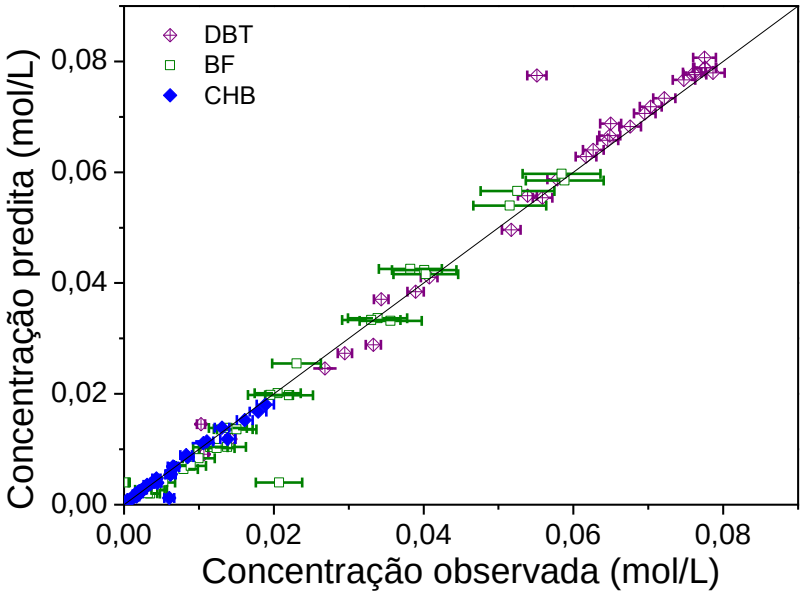

Figura V.18: Avaliação do ajuste do modelo LHIPH.

Considerando o modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood proposto por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) e adotando hipóteses de a constante de equilíbrio de adsorção do DBT é superior às constantes dos produtos, que $K_{H2}C_{H2} << 1$, a inibição por H_2S é desprezível, o DBT se adsorve em um único tipo de sítio e k' está associado aos efeitos cinéticos e de adsorção, têm-se:

$$R_1 = \frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})^3} \qquad (V.11)$$

$$R_2 = \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})^3} \qquad (V.12)$$

As Tabelas V.16 e V.17 apresentam os valores dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança e função objetivo.

Tabela V.16 : Parâmetros estimados para o modelo LHIPF.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -\frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3} - \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3}$	a_1	(-33 ± 6) x 10^{-2}	4877
	b_1	26 ± 1	
$r_{BF} = \frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3}$	a_2	(-31 ± 5) x 10^{-2}	
	b_2	26 ± 5	
$r_{CHB} = \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3}$	a_{DBT} *	32 ± 1x10^7	
	b_{DBT} *	479 ± 1x10^8	

*****Parâmetros estatisticamente não significativos com nível de confiança de 95%.

Tabela V.17: Parâmetros para o modelo LHIPF.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	91 ± 3
$\ln(k_1^0)$	19 ± 1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	112 ± 5
$\ln(k_2^0)$	25,3 ± 0,1

Os parâmetros associados à constante de equilíbrio de adsorção do DBT foram não significativos, com o nível de confiança de 95%. Os valores encontrados para todos os parâmetros são iguais, dentro do intervalo de confiança, aos do modelo LHIF. Este último apresentou menor valor de função objetivo e maior R^2. Na Figura V.19 está ilustrada a comparação entre as concentrações observadas versus preditas para HDS de DBT para o modelo LHIPF, com coeficiente de determinação igual a 0,979.

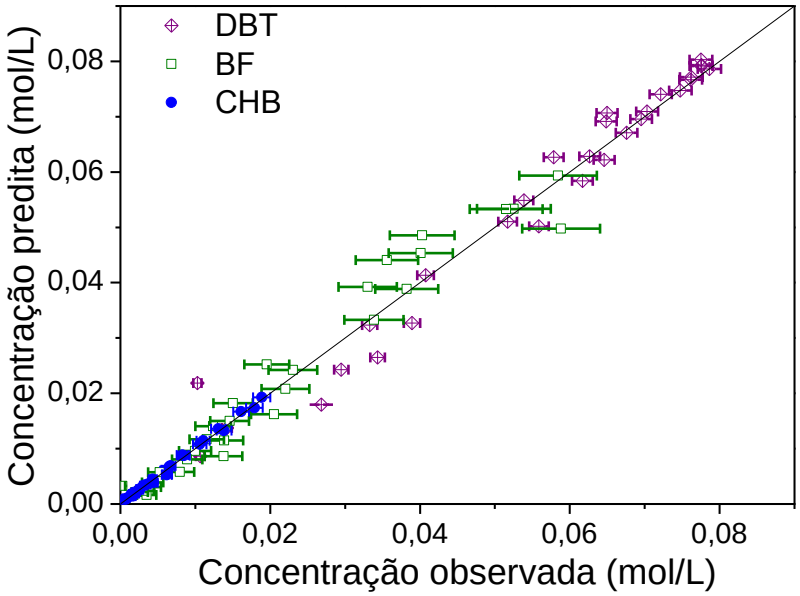

Figura V.19: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHIPF.

❖ Modelos em série-paralelo

O esquema reacional simplificado série-paralelo sem a formação de DCH é apresentado na Figura V.20.

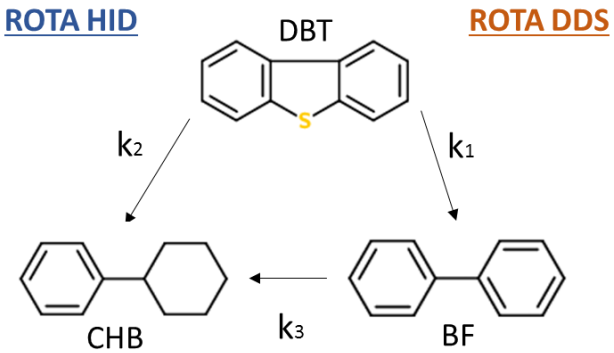

Figura V.20: Esquema simplificado da HDS do DBT (adaptado de BRODERICK e GATES, 1981).

Os balanços molares dos componentes envolvidos nas reações de HDS de DBT são apresentados a seguir:

$$-\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = R_1 + R_2 \qquad (V.13)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = R_1 - R_3 \qquad (V.14)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = R_2 + R_3 \qquad (V.15)$$

Para uma primeira abordagem do modelo de lei de potências foram adotadas as seguintes equações para as taxas de reação:

$$R_1 = k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{\beta_1} \qquad (V.16)$$

$$R_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{\beta_2} \qquad (V.17)$$

$$R_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2}^{\beta_3} \qquad (V.18)$$

Neste modelo cinético foi adotado que a ordem de reação em relação ao DBT é igual a um em todas as reações. As Tabelas V.18 e V.19 exibem os resultados da estimação para o modelo individual de lei de potências (LPIN), bem como os seus respectivos desvios e função objetivo.

Tabela V.18 : Parâmetros estimados para o modelo LPIN.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -k_1 C_{DBT} C_{H_2}{}^{\beta_1} - k_2 C_{DBT} C_{H_2}{}^{\beta_2}$ $r_{BF} = k_1 C_{DBT} C_{H_2}{}^{\beta_1} - k_3 C_{BF} C_{H_2}{}^{\beta_3}$ $r_{CHB} = k_2 C_{DBT} C_{H_2}{}^{\beta_2} + k_3 C_{BF} C_{H_2}{}^{\beta_3}$	a_1	-18 ± 7	1684
	b_1	292 ± 4	
	a_2	(-6 ± 3) x 10^{-1}	
	b_2	24 ± 1	
	a_3	(12 ± 8) x 10^{-1}	
	b_3 *	0 ± 3	
	β_1	-0,11 ± 0,04	
	β_2	1,47 ± 0,27	
	β_3	-0,69 ± 0,45	

*****Parâmetros estatisticamente não significativos com nível de confiança de 95%.

Tabela V.19: Parâmetros para o modelo LPIN.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	126 ± 2
$\ln(k_1^0)$	24 ± 1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	105 ± 6
$\ln(k_2^0)$	20 ± 1

O parâmetro b_3 não apresentou significância estatística, com um nível de confiança de 95%. Este resultado sugere que para o modelo adotado a taxa de reação de hidrogenação do BF a CHB não é sensível ao efeito de temperatura. Os valores de energia de ativação aparente encontrados para as rotas DDS e HID estão de acordo com FARAG *et al*. (2000) e CHEN *et al.* (2010). A ordem estimada em relação ao hidrogênio para a reação de DDS é próxima a zero. Resultado semelhante ao encontrado por BRAGGIO (2015). Os valores estimados para a reação 3, hidrogenação do BF em CHB, podem ser um indicativo de que nas condições experimentais empregadas o esquema de reação seja apenas de formação dos produtos primários a partir das rotas DDS e HID. Como discutido no item V.2, a reação 3 ocorre de maneira mais expressiva em conversões de DBT muito elevadas (acima de 95%), como relatado por Polck (2010). Este modelo apresentou valores elevados de correlação, com um máximo de 0,97 a_3-β_3.

Na Figura V.21 está ilustrada a comparação entre as concentrações observadas e preditas para HDS de DBT para o modelo LPIN.

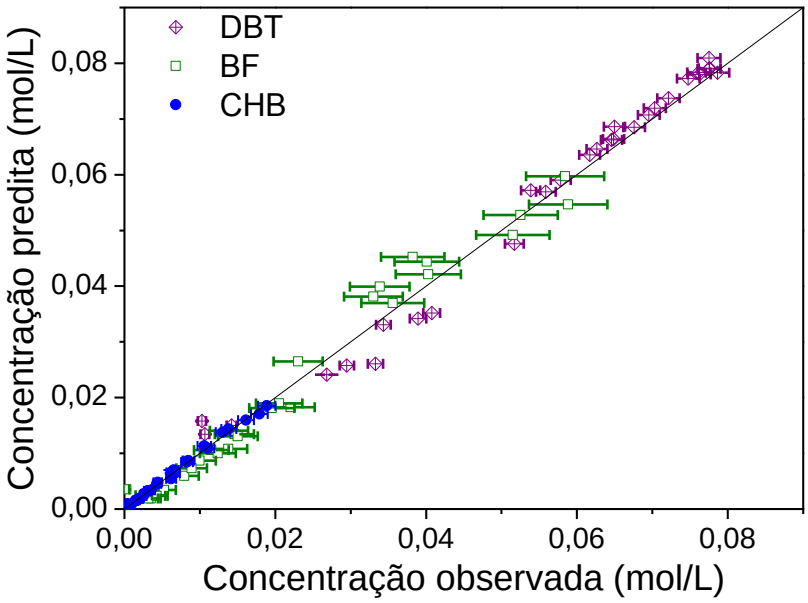

Figura V.21: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LPIN.

Este modelo apresentou um bom ajuste dos dados experimentais com coeficiente de determinação de 0,992.

O segundo modelo tipo lei de potências para as taxas individuais de cada componente está apresentado a seguir.

$$R_1 = k_1 C_{DBT} C_{H_2} \tag{V.19}$$

$$R_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2} \tag{V.20}$$

$$R_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2} \tag{V.21}$$

As Tabelas V.20 e V.21 exibem os resultados da estimação para o modelo individual de pseudoprimeira ordem (LPI) considerando o esquema reacional em série-paralelo apresentado na Figura V.20, bem como os seus respectivos desvios e função objetivo.

Tabela V.20: Parâmetros estimados para o modelo LPI.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -k_1 C_{DBT} C_{H_2} - k_2 C_{DBT} C_{H_2}$ $r_{BF} = k_1 C_{DBT} C_{H_2} - k_3 C_{BF} C_{H_2}$ $r_{CHB} = k_2 C_{DBT} C_{H_2} + k_3 C_{BF} C_{H_2}$	a_1	(31 ± 2) x 10^{-2}	4683
	b_1	24 ± 4	
	a_2	(135 ± 6) x 10^{-2}	
	b_2	21 ± 1	
	a_3	(128 ± 27) x 10^{-2}	
	b_3	13 ± 3	

Tabela V.21: Parâmetros para o modelo LPI.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	103 ± 2
$\ln(k_1^0)$	23 ± 1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	90 ± 5
$\ln(k_2^0)$	20 ± 1
$E_3\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	56 ± 2
$\ln(k_3^0)$	12 ± 1

Todos os parâmetros encontrados foram significativos, os valores de energia de ativação aparente encontrados estão de acordo com FARAG *et al*. (2000) e CHEN *et al.* (2010). Em relação a correlação paramétrica, este modelo apresentou valores moderados com um máximo de 0,81 e 0,80 entre os parâmetros a_2-a_3 e a_3-b_3, respectivamente. Os demais valores não ultrapassaram 0,60, caracterizando, portanto, uma baixa correlação.

Na Figura V.21 está ilustrada a comparação entre as concentrações observadas versus preditas para HDS de DBT para o modelo LPI. Nota-se um bom ajuste dos dados experimentais para o DBT e CHB e uma menor qualidade para o BF.

Para este último houve uma maior quantidade de pontos discrepantes da reta identidade. Este maior desvio pode estar relacionado à consideração de que a ordem do hidrogênio é igual a um em todas as equações de taxa. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,977.

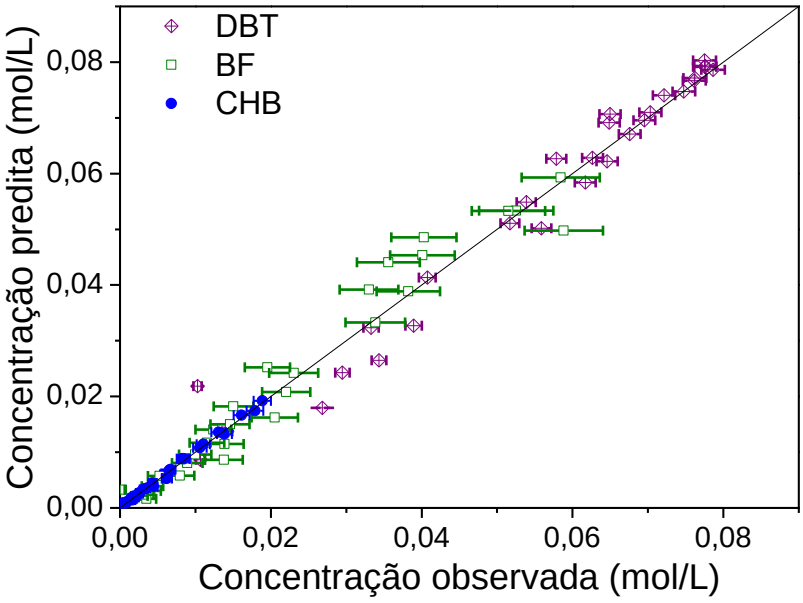

Figura V.22: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LPI.

Considerando o resultado da estimação do modelo LPIN, como indicativo de que a ordem para o hidrogênio para reação DDS é próxima a zero e utilizando o modelo proposto por POLCK (2010). Foram assumidas as seguintes equações de taxa para o modelo tipo lei de potências admitindo que a ordem em relação ao hidrogênio é zero para a rota DDS (LPIZ).

$$R_1 = k_1 C_{DBT} \tag{V.22}$$

$$R_2 = k_2 C_{DBT} C_{H_2} \tag{V.23}$$

$$R_3 = k_3 C_{BF} C_{H_2} \tag{V.24}$$

As Tabelas V.22 e V.23 exibem os resultados da estimação para o modelo individual com ordem zero em relação ao hidrogênio na rota DDS (LPIZ).

Tabela V.22: Parâmetros estimados para o modelo LPIZ.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -k_1 C_{DBT} - k_2 C_{DBT} C_{H_2}$ $r_{BF} = k_1 C_{DBT} - k_3 C_{BF} C_{H_2}$ $r_{CHB} = k_2 C_{DBT} C_{H_2} + k_3 C_{BF} C_{H_2}$	a_1	(-46 ± 2) x 10^{-2}	3268
	b_1	29 ± 4	
	a_2	(136 ± 6) x 10^{-2}	
	b_2	20 ± 1	
	a_3	(123 ± 29) x 10^{-2}	
	b_3	14 ± 3	

Tabela V.23: Parâmetros para o modelo LPIZ.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	125 ± 2
$\ln(k_1^0)$	29,6 ± 0,1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	84 ± 5
$\ln(k_2^0)$	18 ± 1
$E_3\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	57 ± 13
$\ln(k_3^0)$	13 ± 5

As energias de ativação aparentes da rota DDS e da reação de hidrogenação do BF foram bem próximas às reportadas por POLCK (2010), enquanto a energia de ativação aparente para a rota HID foi um pouco inferior. Cabe ressaltar que POLCK utilizou um catalisador comercial do NiMoP/Al_2O_3. As energias de ativação aparente para as rotas DDS e HID do DBT se assemelham com as observadas por CHEN *et al.* (2010), a saber, 130 e 92 kJ/mol, respectivamente, empregando um modelo de lei de potências de pseudoprimeira ordem.

A Figura V.23 exibe a qualidade do ajuste para o modelo LPIZ. A maioria dos pontos se localizou próximo à reta identidade, revelando a boa qualidade do ajuste com R^2 igual a 0,993. A comparação entre os modelos LPI e LPIZ revela que por

possuir menor função objetivo e maior coeficiente de determinação, o modelo LPIZ foi melhor ajustou os dados experimentais. Justificando assim, a hipótese de que a concentração de hidrogênio não afeta a rota DDS nas condições avaliadas.

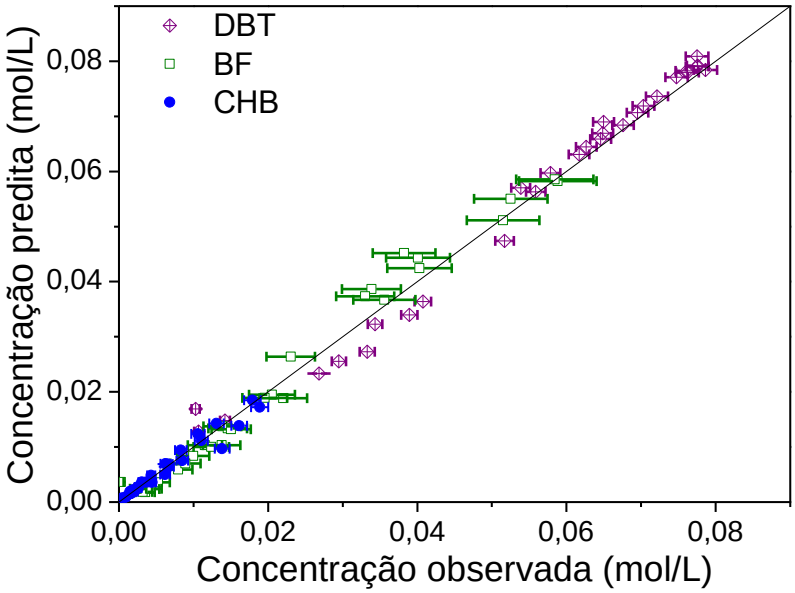

Figura V.23: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LPIZ.

No modelo de Langmuir-Hinshelwood individual foram consideradas as seguintes hipóteses: as reações superficiais das espécies adsorvidas são irreversíveis, o efeito de inibição do H_2S formado foi desprezado, existência de dois tipos de sítios, um em compostos orgânicos e H_2S e outro para o hidrogênio, um único tipo de sítio para a adsorção do DBT na hidrogenólise e na hidrogenação. Para simplificar mais o modelo foi adotada a premissa que a constante de equilíbrio de adsorção do DBT é bem maior do que as demais. Para a estimação dos parâmetros, as constantes multiplicadas no numerador foram agrupadas, resultando no parâmetro κ_i. As equações de taxa simplificadas são apresentadas a seguir:

$$R_1 = \frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} \tag{V.25}$$

$$R_2 = \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} \tag{V.26}$$

$$R_3 = \frac{\kappa_3 C_{BF} C_{H_2}}{1 + K_{DBT} C_{DBT}} \tag{V.27}$$

Nas Tabelas V.24 e V.25 estão disponíveis os valores estimados dos parâmetros do modelo LHI, bem como seus respectivos intervalos de confiança e função objetivo para o modelo série-paralelo.

Tabela V.24: Parâmetros estimados para o modelo LHI.

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -\frac{k_1 C_{DBT} C_{H_2}}{1+K_{DBT}C_{DBT}} - \frac{k_2 C_{DBT} C_{H_2}}{1+K_{DBT}C_{DBT}}$	a_1	(135 ± 6) x 10^{-2}	5803
	b_1	18 ± 1	
$r_{BF} = \frac{k_1 C_{DBT} C_{H_2}}{1+K_{DBT}C_{DBT}} - \frac{k_3 C_{BF} C_{H_2}}{1+K_{DBT}C_{DBT}}$	a_2	(-27 ± 2) x 10^{-2}	
	b_2	23,5 ± 0,3	
$r_{CHB} = \frac{k_2 C_{DBT} C_{H_2}}{1+K_{DBT}C_{DBT}} + \frac{k_3 C_{BF} C_{H_2}}{1+K_{DBT}C_{DBT}}$	a_3	(132 ± 27) x 10^{-2}	
	b_3	12 ± 6	
	a_{DBT} *	30 ± (1 x 10^7)	
	b_{DBT} *	318 ± (1 x 10^8)	

*****Parâmetros estatisticamente não significativos com nível de confiança de 95%.

Tabela V.25: Parâmetros para o modelo LHI.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	88 ± 5
$\ln(k_1^0)$	18 ± 1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	102 ± 3
$\ln(k_2^0)$	23,8 ± 0,3
$E_3\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	61 ± 15
$\ln(k_3^0)$	12 ± 6

As energias aparentes de reação foram próximas às estimadas por CHEN *et al.* (2010) e AL-RASHIDY *et al.* (2015). É possível constatar que os parâmetros associados à constante de adsorção do DBT foram não significativos, revelando que os parâmetros apresentaram baixa sensibilidade em relação ao modelo nas condições

experimentais utilizadas. As possíveis razões para baixa sensibilidade podem estar relacionadas à faixa das condições experimentais utilizadas ou à elevada correlação paramétrica da estrutura matemática do modelo utilizado. Retirando os parâmetros não significativos, a estrutura matemática se iguala ao modelo LPI. Comparando os valores de energia e $\ln(k_i^0)$ entre esses dois modelos, verificou-se que apenas para rota DDS os valores encontrados, com seus respectivos intervalos de confiança, apresentaram grandezas distintas.

Um ponto a ser destacado é que os parâmetros relacionados a constante de adsorção do DBT (a_{DBT} e b_{DBT}) apresentaram correlação de 1,00. Outra correlação elevada foi entre os parâmetros a_2 e b_3.

A Figura V.24 exibe a qualidade do ajuste para o modelo LHI. A maioria dos pontos se localizaram próximos a reta identidade, revelando a boa qualidade do ajuste.

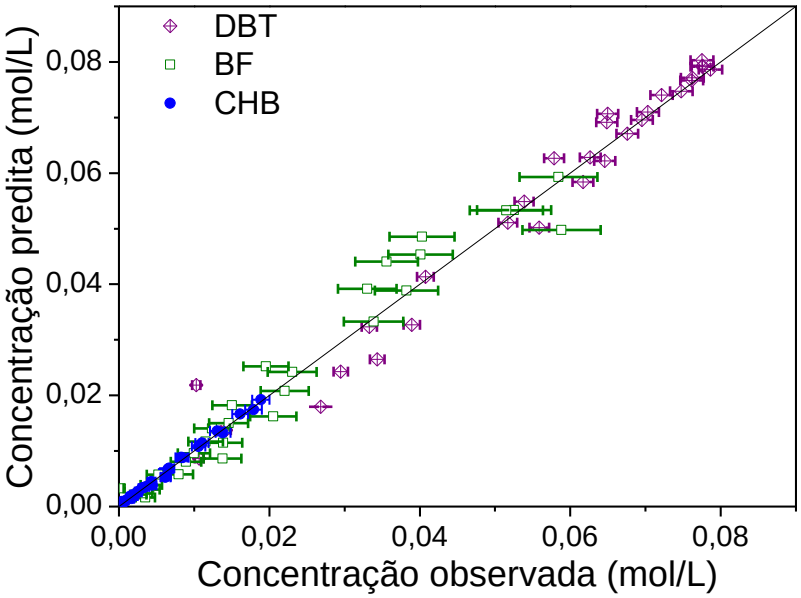

Figura V.24: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHI.

Novamente, observa-se um bom ajuste com coeficiente de determinação de 0,975.

No modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood proposto por VANRYSSELBERGHE e FROMENT (1996) foram adotadas as seguintes hipóteses: a adsorção do H_2 é dissociativa e as reações superficiais das espécies adsorvidas são irreversíveis, o

efeito de inibição do H_2S formado foi desprezado. Para simplificar o modelo foi assumido a existência de um único tipo de sítio para a adsorção do DBT na reação de hidrogenação como na hidrogenólise e que a constante de equilíbrio de adsorção do DBT é superior às demais constantes de equilíbrio de adsorção e k' está associado aos efeitos cinéticos e de adsorção. As equações de taxa simplificadas são apresentadas a seguir:

$$R_1 = \frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})^3} \qquad (V.28)$$

$$R_2 = \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})^3} \qquad (V.29)$$

$$R_3 = \frac{\kappa_3 C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})^3} \qquad (V.30)$$

As Tabelas V.26 e V.27 exibem os resultados da estimação para o modelo individual de LH para o esquema série-paralelo (LHIF), bem como os seus respectivos desvios e função objetivo.

Tabela V.26 : Parâmetros estimados para o modelo LHIF

Modelo	Parâmetro	Valor	F_{obj}
$r_{DBT} = -\frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3} - \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3}$	a_1	(140 ± 6) x 10^{-2}	
	b_1	18 ± 1	
$r_{BF} = \frac{\kappa_1 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3} - \frac{\kappa_3 C_{BF} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3}$	a_2	(-25 ± 2) x 10^{-2}	
$r_{CHB} = \frac{\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3} + \frac{\kappa_3 C_{BF} C_{H_2}}{(1+K_{DBT}C_{DBT})^3}$	b_2	24 ± 1	4894
	a_3	(127 ± 27) x 10^{-2}	
	b_3	12 ± 5	
	a_{DBT} *	66 ± (1 x 10^8)	
	b_{DBT} *	663 ± (1 x 10^9)	

*****Parâmetros estatisticamente não significativos com nível de confiança de 95%.

Tabela V.27: Parâmetros para o modelo LHIF.

Parâmetro	Valor
$E_1\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	86 ± 7
$\ln(k_1^0)$	18 ± 1
$E_2\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	107 ± 3
$\ln(k_2^0)$	$22,8 \pm 0,1$
$E_3\left(\frac{kJ}{mol}\right)$	60 ± 3
$\ln(k_3^0)$	12 ± 5

Os parâmetros associados à constante de equilíbrio de adsorção do DBT foram não significativos, com o nível de confiança de 95%. A mesma justificativa apresentada para o modelo LHI se aplica neste caso. As energias de ativação aparentes de reação foram similares às estimadas por CHEN *et al.* (2010) e AL-RASHIDY *et al.* (2015). Os valores de correlação entre os parâmetros foram moderados com um máximo de 0,86.

Na Figura V.25 está ilustrada a comparação entre as concentrações observadas *versus* preditas para HDS de DBT pelo modelo LHIF.

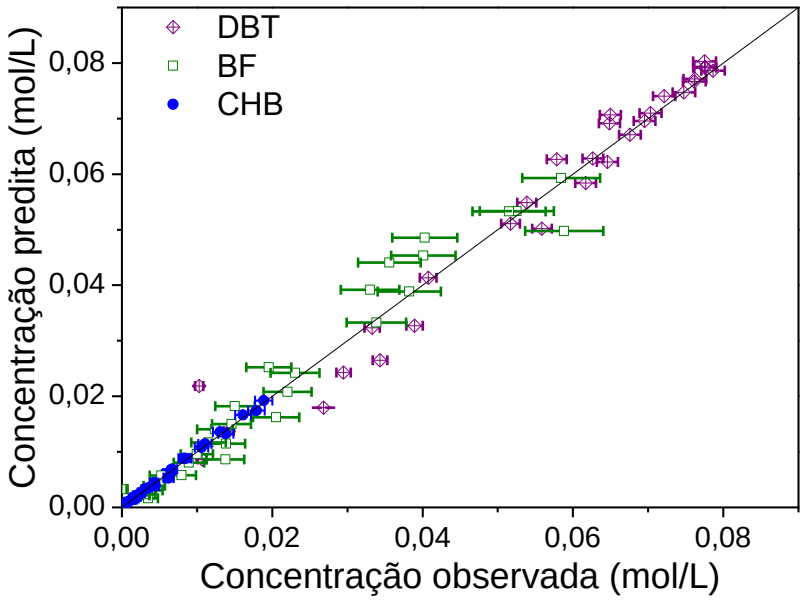

Figura V.25: Concentrações observadas *versus* preditas para o modelo LHIF.

Nota-se um bom ajuste aos dados experimentais para o DBT e CHB e um maior desvio para as concentrações de BF. O coeficiente de determinação foi de 0,975.

O modelo de LH que possibilitou estimar algum parâmetro relacionado à constante de equilíbrio de adsorção do DBT foi o LHIP. Independente das hipóteses envolvidas nos modelos LH não foi possível estimar todos os parâmetros com significância estatística para o esquema série-paralelo. O resultado pode indicar que a inclusão da reação de hidrogenação do BF a CHB pode não ser adequada nas condições avaliadas neste estudo.

VI. CONCLUSÕES

Com base no estudo realizado, foi possível concluir que:

A cinética da reação de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno foi avaliada em um reator catalítico de leito inundado, mediante a avaliação de modelos globais e individuais do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood, considerando esquemas de reação em paralelo e série-paralelo.

A partir das análises de caraterização concluiu-se que o preparo do catalisador $CoMoP/Al_2O_3$ foi satisfatório, garantindo boa atividade e estabilidade. Em relação à distribuição de produtos, o bifenil foi o produto majoritário, corroborando com estudos que afirmam que a rota de dessulfurização direta é a preferencial.

A investigação da inibição da HDS de DBT por compostos nitrogenados revelou que o comportamento do fator de inibição é assintótico em relação à concentração de nitrogenado adicionada, aumentando exponencialmente nas dosagens menores até atingir uma saturação. A rota mais inibida foi a de hidrogenação prévia, resultando em uma redução mais expressiva na concentração de CHB. Entretanto, houve perda de atividade catalítica nas duas rotas. O modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood adotado para representar o efeito não linear de inibição da quinolina apresentou boa capacidade preditiva.

A avaliação cinética revelou um ajuste satisfatório nos modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood, estimando-se energias de ativação na faixa entre 80 e 120 kJ/mol, próximas às reportadas na literatura.

Dentre os modelos globais de lei de potências que estimou ordem 0,37 em relação ao dibenzotiofeno e ordem zero em relação ao hidrogênio foi o que melhor ajustou os dados experimentais.

Para o esquema reacional em paralelo o melhor modelo foi o que assumiu ordem zero em relação ao hidrogênio para rota de dessulfurização prévia e de ordem um em relação ao hidrogênio na rota de hidrogenação prévia.

Para o esquema reacional série-paralelo o modelo de lei de potências que apresentou o melhor ajuste foi o que considerou ordem zero em relação ao hidrogênio

para rota de dessulfurização prévia e de ordem um em relação as reações de hidrogenação.

No entanto, em relação à modelagem de Langmuir-Hinshelwood para a hdrodessulfurização de dibenzotiofeno as constatações mais importantes foram que para este conjunto de dados existe uma dificuldade em estimar parâmetros significativos associados a adsorção do dibenzotiofeno e que a qualidade do ajuste dos modelos testados foi bastante similar.

VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores, sugere-se a realização de um planejamento experimental sequencial, visando avaliar os efeitos de adsorção. Associado ao novo planejamento, sugere-se também, avaliar a influência de condições operacionais distintas das exploradas neste trabalho, como por exemplo a concentração inicial do composto sulfurado.

A adição de ensaios para avaliação cinética e estimação de parâmetros associados às reações de competição empregando compostos sulfurados mais refratários (como por exemplo o 4,6-DMDBT), juntamente com os compostos nitrogenados e aromáticos. Desse modo a mistura modelo representaria melhor a composição existente nas cargas reais das refinarias, bem como a avaliação individual da cinética destes compostos.

Adicionalmente, propõe-se o uso de configurações de duplo leito e de misturas físicas de catalisadores (NiMo e CoMo) para reações de HDT contendo mais de um componente sulfurado, empregando catalisadores NiMo e CoMo, e quinolina para estudar os efeitos de inibição por nitrogenados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ANTUNES, A. Setores da indústria química orgânica. **E-papers LTDA.**, Rio de Janeiro, 2007.

ARNOLDY, P.; FRANKEN, M. C.; SCHEFFER, B.; MOULIJN, A. Temperature-programmed reduction of CoO-$Mo0_3$/Al_2O_3 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 96, p. 381–395, 1985.

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

BRAGGIO, F. A. **Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al_2O_3 para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno**. Dissertação de mestrado, Programa TPQB, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUZA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás. **LTC**, 2011.

BRODERICK, D. H. **High pressure reaction chemistry and kinetics studies of hydrodesulfurization of dihenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO_3/y-Al_2O_3**. Tese de doutorado, University of Delaware, Newark, 1980.

BRODERICK, D. H.; SAPRE, A. V.; GATES, B. C.; KWART, H.; SCHUIT, G. C. Hydrogenation of aromatic compounds catalyzed by sulfided CoO-MoO_3/γ-Al_2O_3. **Journal of Catalysis**, v. 73, p. 45–49, 1982.

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

BROWNING, B.; AFANASIEV, P.; PITAULT, I. COUENNE, F.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M. Detailed kinetic modelling of vacuum gas oil hydrocracking using bifunctional

catalyst: A distribution approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 270–284, 2016.

CHEN, J.; YANG, H.; RING, Z. HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO. **Catalysis Today**, v. 98, p. 227–233, 2004.

CHEN, T. M.; WANG, C. M.; WANG, I.; TSAI, T. C. Promoter effect of vanadia on CoMo/Al_2O_3 catalyst for deep hydrodesulfurization via the hydrogenation reaction pathway. **Journal of Catalysis**, v. 272, p. 28–36, 2010.

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

DEUTSCHMANN, O.; KNÖZINGER, H. KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2009.

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

EGOROVA, M.; 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, p. 417–427, 2004.

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

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-aupported sulfided Mo, Ni and Ni-Mo catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 131, p. 412–432, 1991.

ESMAEEL, S. A.; GHENI, S. A.; JARULLAH, A. T. 5-Lumps kinetic modeling, simulation and optimization for hydrotreating of atmospheric crude oil residue. **Applied**

Petrochemical Research, v. 6, p. 117–133, 2016.

FARAG, H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 219–226, 2010.

FARAG, H.; KISHIDA, M.; AL-MEGREN, H. Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS_2 catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 173–182, 2014.

FARAG, H.; MOCHIDA, I.; SAKANISHI, K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 194, p. 147–157, 2000.

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

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical reactor analysys and design**, 2011.

FROMENT, G. F.; CASTANEDA-LOPEZ, L. C.; MARIN-ROSAS, C. Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil and heavy gas oil using the structural contributions approach. **Catalysis Today**, v. 130, p. 446–454, 2008.

GAO, Q.; OFOSU, T.; MA, S.; KOMVOKIS, V. G.; WILLIAMS, C. T.; SEGAWA, K. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 164, p. 538–543, 2011.

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 $Ni\text{-}Mo\text{-}P/Al_2O_3$ catalyst: Part I. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 53–62, 2012.

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

HO, T. C. A theory of ultradeep hydrodesulfurization of diesel in stacked-bed reactors. **AIChE Journal**, 2017.

HO, T. C.; QIAO, L. Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic characterization of hydrogenation and hydrogenolysis sites. **Journal of Catalysis**, v. 269, p. 2010, 2010.

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. **AIChE Journal**, v. 24, p. 1015–1021, 1978.

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

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, 1998a.

JIAN, M.; PRINS, R. Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al_2O_3 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 179, p. 18–27, 1998b.

JIANG, N.; SONG, H., SONG, H. L., XU, X. W.; ZHANG, F. Y. Kinetic studies of hydrodesulphurization of dibenzothiophen on a Ni_2P/MCM-41 Catalyst. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 90, p. 1883–1891, 2017.

KABE, T.; AOYAMA, Y.; WANG, D.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; HOSOYA, M.; ZHANG, Q. Effects of H_2S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, p. 237–247, 2001.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; ZHANG, Q. Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Applied Catalysis A, General**, v. 97, p. 1–9, 1993.

KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSOE, H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. **Applied Catalysis A, General**, v. 189, p. 205–215, 1999.

LA VOPA, V.; SATTERFIELD, C. N. Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. **Journal of Catalysis**, v. 110, p. 375–387, 1988.

LANDAU, M. V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. **Catalysis Today**, v. 36, p. 393–429, 1997.

LAREDO, G. C.; DE LOS REYES, J. A.; LUIS C. D., CASTILLO, J. J. M. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 103–112, 2001.

LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A.; DE LOS REYES, J. A. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p. 171–183, 2004.

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

LI, P.; CHEN, Y.; ZHANG, C.; HUANG, B.; LIU, X.; LIU, T.; JIANG, Z.; LI, C. Highly selective hydrodesulfurization of gasoline on unsupported Co-Mo sulfide catalysts: Effect of MoS_2 morphology. **Applied Catalysis A: General**, v. 533, p. 99–108, 2017.

LI, X.; QIAO, K.; SUBHAN, F.; XING, W.; LIU, X.; YAN, Z. Preparation and hydrodesulfurization properties of cobalt–molybdenum–phosphorous catalysts for removal of dibenzothiophene. **Applied Petrochemical Research**, v. 5, p. 405–411, 2015.

Liu, B.; Chai, Y.; Li, Y.; Wang, A.; Liu, Y.; Liu, C. Effect of sulfidation atmosphere on the performance of the CoMo/γ-Al_2O_3 catalysts in hydrodesulfurization of FCC gasoline. **Applied Catalysis A: General**, v. 471, p. 70–79, 2014.

MA, X.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various

sulfur compounds in vacuum gas oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2487–2494, 1996.

MAPIOUR, M.; SUNDARAMURTHY, V.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Effects of hydrogen partial pressure on hydrotreating of heavy gas oil derived from oil-sands bitumen: Experimental and kinetics. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 772–784, 2010.

MASSOTH, F. E.; KIM, S. C. Kinetics of the HDN of Quinoline under vapor-phase conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 1011–1022, 2003.

MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; CHEN, J. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 1–19, 2009.

MELLO, M. D. **Hidrodessulfurização de 4,6-dimetildibenzotiofeno: Efeitos do teor de fósforo em catalisadores NiMo/Al_2O_3 e inibição por compostos nitrogenados.** Dissertação de mestrado. EQ-ANP. Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

MELLO, M. D; BRAGGIO, F. A.; MAGALHÃES, B. C.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M. A. P. Effects of phosphorus content on simultaneous ultradeep HDS and HDN reactions over NiMoP/Alumina catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 10287–10299, 2017.

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

NGUYEN, M.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M.; PIRNGRUBER, G. D.; CHAINET, F.; GEANTET, C. Kinetic modeling of Quinoline hydrodenitrogenation over a NiMo(P)/Al_2O_3 catalyst in a batch reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 9278–9288, 2015.

NORONHA, F.B., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L. Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos. **Relatório Técnico PEQ/COPPE**, UFRJ, Rio de Janeiro, 1993.

NOVAES, L. R.; RESENDE, N. S.; SALIM, V. M. M.; SECCHI, A. R. Modeling, simulation and kinetic parameter estimation for diesel hydrotreating. **Fuel**, v. 209, p.

184–193, 2017.

OLUSOLA, O. J.; SUDIP, M. Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in γ-alumina supported cobalt catalysts. **Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels**, v. 7, p. 1–12, 2016.

PASHIGREVA, A. V.; BUKHTIYAROVA, G. A.; KLIMOV, O. V.; CHESALOV, YU A.; LITVAK, G. S.; NOSKOV, A. S. Activity and sulfidation behavior of the $CoMo/Al_2O_3$ hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions. **Catalysis Today**, v. 149, p. 19–27, 2010.

PETZOLD, L. R. A description of DASSL: A Differentia/Algebraic System Solver. **Sandia National Laboratories**, v. Livermore, 1982.

POLCK, D. G. **Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno**. Dissertação de mestrado, TPQB-EQ, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

RAMIREZ, J; CONTRERAS, R.; CASTILLO, P.; KLIMOVA, T.; ZARATE, R.; LUNA, R. Characterization and catalytic activity of CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41. **Applied Catalysis A-general**, v. 197, p. 69–78, 2000.

RANA, M. S.; NAVARRO, R.; LEGLISE, J. Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating $CoMo/Al_2O_3$ catalysts: A batch reactor study. **Catalysis Today**, v. 98, p. 67–74, 2004.

RODRÍGUEZ, M. A.; ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. Comparison of kinetic and reactor models to simulate a trickle-bed bench-scale reactor for hydrodesulfurization of VGO. **Fuel**, v. 100, p. 91–99, 2012.

SÁNCHEZ-MINERO, F.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; FERNÁNDEZ-VARGAS, C.; TORRES-MANCERA, P.; CUEVAS-GARCIA, R. Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over $NiMo/Al_2O_3$-SiO_2(x) catalysts. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 267–276, 2008.

SATTERFIELD, C. N.; YANG, S. H. Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Comparison with vapor phase reaction. **Industrial & Engineering**

Chemistry, v. 23, p. 11–19, 1984.

SCHUMAN, S. C.; SHALIT, H. Hydrodesulfurization. **Catalysis Reviews**, v. 4, p. 245–318, 1971.

SCHWAAB, M.; BISCAIA, E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 1542–1552, 2008.

SCHWAAB, M. .; PINTO, J. C. Análise de Dados Experimentais I Fundamentos de Estatística de Parâmetros. **E-PAPERS, Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ**, 2007.

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, p. 2895–2906, 2008.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reparameterization of power function models. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 4631–4635, 2008.

SOAVE, G. Equilibrium constants frm a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197–1203, 1972.

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, p. 1–68, 2010.

STEINER, P.; BLEKKAN, E. A. Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over a NiMo catalyst: Kinetics of selected sulfur components. **Fuel Processing Technology**, v. 79, p. 1–12, 2002.

SUN, M.; NICOSIA, D.; PRINS, R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. **Catalysis Today**, v. 86, p. 173–189, 2003.

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

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

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.

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, p. 3311–3318, 1996.

VASUDEVAN, P. T.; FIERRO, J. L. G. A Review of deep hydrodesulfurization catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 38, p. 161–188, 1996.

VILLETH, J. A. **Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: avaliação do teor de fósforo em catalisadores $NiMoP/Al_2O_3$**. Dissertação de mestrado, TPQB-EQ, UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

VIVIER, L.; DOMINGUEZ, V.; PEROT, G.; KASZTELAN, S. Mechanism of CN bond scission. Hydrodenitrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 67, p. 267–275, 1991.

VRINAT, M. L. The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review. **Applied Catalysis**, v. 6, p. 137–158, 1983.

WANG, H.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over $Ni–MoS_2/\gamma$-Al_2O_3. **Journal of Catalysis**, v. 264, p. 31–43, 2009.

WEISZ, P. B.; PRATER, C. D. Interpretation of measurements in experimental catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 6, p. 143–196, 1954.

XU, M.; LIU, H.; JI, S.; LI, C. Intensification of deep hydrodesulfurization through a two-stage combination of monolith and trickle bed reactors. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 888–897, 2014.

ZEPEDA, T. A.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; OLIVAS, A.; FUENTES, S.; HALACHEV, T. Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 157–170, 2008.

APÊNDICES

A – Avaliação das limitações difusionais: Critérios de Mears (C_M) e Weisz-Prater (C_{WP})

B – Modelagem do reator de leito fixo

C – Estabilidade do catalisador

D – Matrizes de correlação paramétrica

A - Avaliação das limitações difusionais: Critérios de Mears (C_M) e Weisz-Prater (C_{WP})

Para comprovar a necessidade do uso de um modelo pseudo-homogêneo, onde a resistência a transferência de massa entre as fases pode ser negligenciada, é necessário verificar duas etapas críticas no processo: a transferência de massa externa à partícula (interfacial) e a transferência de massa interna à partícula (intrapartícula). Dessa maneira, foi usado o critério de Mears - C_M (1971) para a verificação da resistência interfacial e o critério de Weisz e Prater - C_{WP} (1954) para verificação quanto à resistência intrapartícula (FROMENT e BISCHOFF, 2011).

$$C_M = \frac{-r_i^{'} \rho_{lc} R_p \alpha}{k_c C_{DBT,f}} << 0{,}15 \qquad (\text{IV}.7)$$

$$C_{WP} = \frac{-r_i^{'} \rho_c R_p^{\ 2}}{D_{e,DBT} C_{DBT,S}} << 1 \qquad (\text{IV}.8)$$

sendo, $-r'_i$ é a taxa de reação para o componente i (kmol/kg s); R_p é o raio da partícula de catalisador (m); n é a ordem da reação; ρ_{lc} é a massa específica do leito catalítico (kg/m^3); $C_{DBT,f}$ é a concentração de DBT na solução (kmol/m^3); k_c é o coeficiente de transferência de massa (m/s); ρ_c é a massa específica do catalisador; $C_{DBT,S}$ é a concentração de DBT na superfície do catalisador (kmol/m^3) e $D_{e,DBT}$ é a difusividade efetiva do DBT (m^2/s).

Os cálculos dos critérios foram realizados considerando a condição de operação (270 ^{o}C, 61 bar e 4 h^{-1}). As informações utilizadas para os cálculos dos dois critérios estão disponíveis na Tabela A.1.

Tabela A.1: Propriedades da reação e do catalisador.

Nome	Símbolo	Valor	Unidade
Maior raio da partícula de catalisador	R_p	1,33 x 10^{-4}	m
Ordem da reação	α	1	-
Porosidade	ε	0,62	-
Taxa de reação para o DBT	$-r'_A$	7,82 x 10^{-5}	$\frac{mol}{kg\ s}$
Massa específica do leito catalítico	ρ_{lc}	1,24 x 10^{3}	$\frac{kg}{m^3}$
Massa específica da carga de reação	ρ_f	7,69 x 10^{2}	$\frac{kg}{m^3}$
Massa específica do catalisador	ρ_c	3,28 x 10^{3}	$\frac{kg}{m^3}$
Diâmetro interno do reator	d_R	0,01	m
Viscosidade	μ	0,187	cP
Velocidade do fluido	u	8,56 x 10^{-5}	$\frac{m}{s}$
Concentração de DBT no fluido	$C_{DBT,f}$	8,11 x 10^{-2}	$\frac{kmol}{m^3}$

Para calcular k_c, foram utilizadas as seguintes equações:

$$k_c = \frac{Sh\,D_{AB}}{d_p} = 9,53\text{x}10^{-3}\,\frac{m}{s} \tag{A.1}$$

$$\mathrm{D_{AB}} = \frac{1,17\text{x}10^{-13} TM_s^{1/2}}{\mu V^{0.6}} = 1,202\text{x}10^{-6}\,\frac{m^2}{s} \tag{A.2}$$

$$Sh = 2 + 0,6\left(Re\right)_{\rho}^{1/2} Sc^{1/3} = 2,109 \tag{A.3}$$

$$Re_p = \frac{d_{cat} u \rho_f}{\mu} = 0,103 \tag{A.4}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{AB}} = 0,183 \tag{A.5}$$

tal que, D_{AB} é o coeficiente de difusão do DBT na carga, T é a temperatura (K); M_S é a massa molecular do solvente (g/mol); V é o volume molar do soluto (cm³/mol); Sh é o número de Sherwood; d_{cat} é o diâmetro da partícula de catalisador (m); Re_p é o número de Reynolds considerando o diâmetro da partícula e Sc é o número de Schmidt.

Assim, pôde-se calcular o C_M .

$$C_M = \frac{\left(3{,}13\text{x}10^{-5}\,\frac{mol}{kg\,s}\right)\left(1{,}24\text{x}10^{3}\,\frac{kg}{m^3}\right)\left(1{,}33\text{x}10^{-4}\,m\right)}{\left(9{,}53\text{x}10^{-3}\,\frac{m}{s}\right)\left(8{,}11\text{x}10^{-5}\,\frac{mol}{m^3}\right)} = 0{,}02 << 0{,}15$$

Com o critério atendido, pôde-se negligenciar as limitações difusionais externas a partícula. Desta forma, pode-se considerar que:

$$C_{DBT,s} \approx C_{DBT,f} \qquad (A.6)$$

Para o cálculo da difusividade efetiva do DBT, aplicou-se a seguinte equação:

$$D_{e,DBT} = \frac{D_{AB}\,\varepsilon}{\tau} = 1{,}502\,\text{x}10^{-7}\,\frac{m^2}{s} \qquad (A.7)$$

sendo, τ a tortuosidade considerada como 4.

Finalmente, calculou-se o critério de Weisz-Prater:

$$C_{WP} = \frac{\left(7{,}33\text{x}10^{-5}\,\frac{mol}{kg\,s}\right)\left(3{,}28\text{x}10^{3}\,\frac{kg}{m^3}\right)\left(1{,}33\text{x}10^{-4}\,m\right)^2}{\left(1{,}50\text{x}10^{-7}\,\frac{m^2}{s}\right)\left(8{,}11\text{x}10^{-2}\,\frac{kmol}{m^3}\right)} = 0{,}002 << 1$$

Desta forma, as limitações difusionais internas nos poros do catalisador foram negligenciadas.

B - Modelagem do reator de leito fixo

Para realizar o balanço material no reator de leito inundado para cada componente da reação considera-se os termos molares para a espécie *i* na reação j no volume de controle (VC), conforme a seguinte equação:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Taxa de}\\ \text{acúmulo de}\\ \text{mols no VC}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Taxa}\\ \text{molar}\\ \text{líquida no VC}\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}\text{Taxa de}\\ \text{geração ou}\\ \text{consumo}\\ \text{de mols no VC}\end{matrix}\right\} \tag{B.1}$$

As primeiras hipóteses adotadas são:

- ✓ Modelo pseudo-homogêneo;
- ✓ Modelo unidimensional;
- ✓ Estado estacionário;
- ✓ Taxa molar difusiva desprezível;
- ✓ Taxa de geração atribuída à reação química;

Desta forma pode-se escrever a equação do balanço de massa como:

$$\frac{d\left(\varepsilon\varphi C_i\right)}{dz}\left(\frac{m\,mol}{s\,m^3\,m}\right) = \left(1-\varepsilon\right) r_i \left(\frac{mol}{m^3\,s}\right) \tag{B.2}$$

sendo que, ε é a porosidade do leito; φ é a velocidade intersticial do fluido $\left(\frac{m}{s}\right)$; C_i é a concentração molar do reagente *i* $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$; z é o comprimento do leito (m) e r_i é a taxa de reação do componente *i* $\left(\frac{mol}{m^3\,s}\right)$.

Sabendo-se que volume do reator é constante e realizando algumas substituições na Equação B.2, têm-se:

$$\frac{d\left(vC_i\right)}{dV}\left(\frac{m^3\ \text{mol}}{s\ m^3\ m^3}\right) = \left(1-\varepsilon\right) r_i \left(\frac{\text{mol}}{m^3\ s}\right) \tag{B.3}$$

tal que:

$$u = \varepsilon\varphi \tag{B.4}$$

$$v = A_T u \tag{B.5}$$

$$V = A_T z \tag{B.6}$$

tal que, u é a velocidade superficial do fluido $\left(\frac{m}{s}\right)$; v é a vazão volumétrica do fluido $\left(\frac{m^3}{s}\right)$ e V o volume do reator (m^3).

Considerando que a vazão volumétrica e a porosidade do leito são constantes e dividindo-se ambos lados da equação pela massa específica do catalisador, pode-se rearranjar a Equação B.3 como:

$$v\frac{dC_i}{dW}\left(\frac{m^3 mol}{s\, m^3\, g}\right) = r_i\left(\frac{mol}{kg_{cat}\, s}\right) \tag{B.7}$$

tal que, W é a massa de catalisador (kg) e $\hat{r}_i$ é a taxa de reação por massa de catalisador $\left(\frac{mol}{kg_{cat}\, s}\right)$.

Multiplicando os dois lados da Equação B.7 pela massa específica do fluido (ρ_f), obtêm-se a seguinte expressão:

$$\dot{m}\frac{dC_i}{dW}\left(\frac{kg_{carga}\, mol}{s\, m^3\, kg_{cat}}\right) = r_i \rho_f \left(\frac{kg_{carga}\, mol}{m^3\, kg_{cat}\, s}\right) \tag{B.8}$$

$$\tau\left(h^{-1}\right) = \frac{W}{\dot{m}}\left(\frac{kg_{cat}}{kg_{carga}\, s}\right) \tag{B.9}$$

Sabendo-se que a vazão mássica é constante, dividindo o numerador e o denominador da Equação B.8 por $\dot{m}$ e substituindo a Equação B.9 na Equação B.8, têm-se:

$$\frac{dC_i}{d\tau}\left(\frac{mol}{m^3\, s}\right) = r_i^*\left(\frac{mol}{m^3\, s}\right) \tag{B.10}$$

sendo, $\dot{m}$ vazão mássica $\left(\frac{kg_{cat}}{s}\right)$, τ o tempo espacial (s) e r_i^* a taxa de reação com dimensão $\left(\frac{mol}{m^3\,s}\right)$.

C – Estabilidade do catalisador

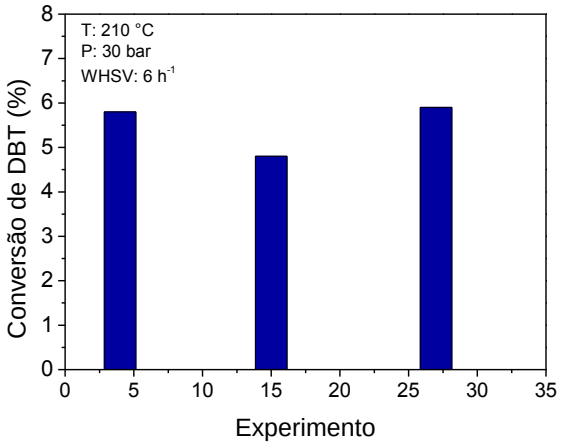

Figura C.1: Estabilidade do catalisador na condição de réplica do ponto de menor temperatura.

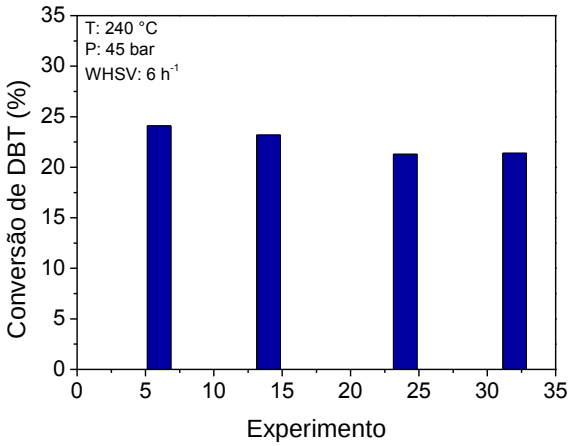

Figura C.2: Estabilidade do catalisador na condição de réplica do ponto central.

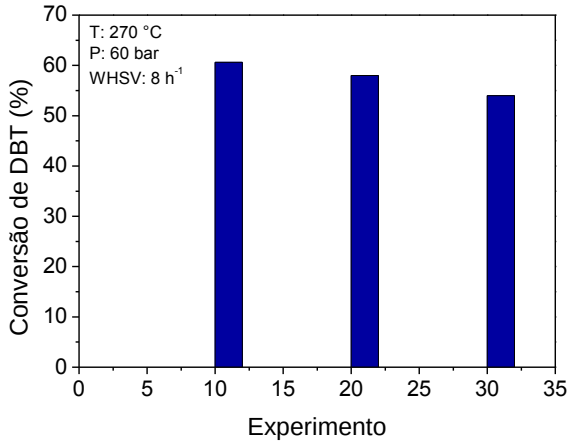

Figura C.3: Estabilidade do catalisador na condição de réplica de maior temperatura.

D – Matrizes de correlação e covariância paramétrica.

Tabela D.1: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPGNN.

	Covariância				Correlação			
Parâmetros	A_r	E_1 (kJ/mol)	n_1	n_2	A_r	E_1 (kJ/mol)	n_1	n_2
A_r	2,38E-03	2,53E-02	8,67E-05	8,44E-04	1,00E+00	7,02E-01	1,28E-01	9,93E-01
E_1 (kJ/mol)	2,53E-02	5,49E-01	-2,87E-03	9,94E-03	7,02E-01	1,00E+00	-2,79E-01	7,70E-01
n_1	8,67E-05	-2,87E-03	1,92E-04	2,67E-05	1,28E-01	-2,79E-01	1,00E+00	1,10E-01
n_2	8,44E-04	9,94E-03	2,67E-05	3,04E-04	9,93E-01	7,70E-01	1,10E-01	1,00E+00

Tabela D.2: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPGN.

	Covariância			Correlação		
Parâmetros	A_r	E_1(kJ/mol)	n	A_r	E_1(kJ/mol)	n
A_r	2,35E-03	2,66E-02	8,36E-04	1,00E+00	7,78E-01	9,93E-01
E_1 (kJ/mol)	2,66E-02	5,00E-01	1,03E-02	7,78E-01	1,00E+00	8,41E-01
N	8,36E-04	1,03E-02	3,02E-04	9,93E-01	8,41E-01	1,00E+00

Tabela D.1: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPGP.

	Covariância		Correlação	
Parâmetros	A_r	E_1(kJ/mol)	A_r	E_1(kJ/mol)
A_r	6,54E-05	-4,61E-03	1,00E+00	-8,52E-01
E_1 (kJ/mol)	-4,61E-03	4,48E-01	-8,52E-01	1,00E+00

Tabela D.2: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPGS.

	Covariância		Correlação	
Parâmetros	A_r	E_1(kJ/mol)	A_r	E_1(kJ/mol)
A_r	6,69E-05	-4,64E-03	1,00E+00	-8,62E-01
E_1 (kJ/mol)	-4,64E-03	4,33E-01	-8,62E-01	1,00E+00

Tabela D.3: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHG.

	Covariância			Correlação		
Parâmetros	a_1	a_2	b_2	a_1	a_2	b_2
a_1	1,19E-03	-4,10E-03	3,48E-02	1,00E+00	-9,85E-01	7,71E-01
a_2	-4,10E-03	1,45E-02	-1,24E-01	-9,85E-01	1,00E+00	-7,89E-01
b_2	1,19E-03	-4,10E-03	3,48E-02	7,71E-01	-7,89E-01	1,00E+00

Tabela C.4: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPIP.

	Covariância				Correlação			
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_1	b_1	a_2	b_2
a_1	9,72E-05	1,56E-03	-2,36E-05	-2,16E-04	1,00E+00	8,47E-01	-1,72E-01	-8,07E-02
b_1	1,56E-03	3,49E-02	-2,67E-04	-6,77E-03	8,47E-01	1,00E+00	-1,03E-01	-1,33E-01
a_2	-2,36E-05	-2,67E-04	1,94E-04	2,60E-03	-1,72E-01	-1,03E-01	1,00E+00	6,87E-01
b_2	-2,16E-04	-6,77E-03	2,60E-03	7,41E-02	-8,07E-02	-1,33E-01	6,87E-01	1,00E+00

Tabela D.5: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHIPH.

	Covariância					
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_{DBT}	b_{DBT}
a_1	1,44E-03	-3,42E-03	1,27E-03	-5,16E-03	2,55E-03	7,92E-04
b_1	-3,42E-03	2,49E-01	-5,11E-03	1,87E-01	-1,01E-02	2,58E-01
a_2	1,27E-03	-5,11E-03	1,40E-03	-2,83E-03	2,62E-03	2,57E-03
b_2	-5,16E-03	1,87E-01	-2,83E-03	2,44E-01	-8,22E-03	2,99E-01
a_{DBT}	2,55E-03	-1,01E-02	2,62E-03	-8,22E-03	5,11E-03	3,45E-03
b_{DBT}	7,92E-04	2,58E-01	2,57E-03	2,99E-01	3,45E-03	4,35E-01
	Correlação					
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_{DBT}	b_{DBT}
a_1	1,00E+00	-1,80E-01	8,96E-01	-2,75E-01	9,39E-01	3,16E-02
b_1	-1,80E-01	1,00E+00	-2,73E-01	7,60E-01	-2,84E-01	7,82E-01
a_2	8,96E-01	-2,73E-01	1,00E+00	-1,53E-01	9,79E-01	1,04E-01
b_2	-2,75E-01	7,60E-01	-1,53E-01	1,00E+00	-2,33E-01	9,17E-01
a_{DBT}	9,39E-01	-2,84E-01	9,79E-01	-2,33E-01	1,00E+00	7,32E-02
b_{DBT}	3,16E-02	7,82E-01	1,04E-01	9,17E-01	7,32E-02	1,00E+00

Tabela D.6: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHIP.

	Covariância					
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_{DBT}	b_{DBT}
a_1	8,65E-04	-5,72E-03	-1,61E-04	2,45E-04	-8,32E+04	-8,51E+05
b_1	-5,72E-03	3,29E-01	1,06E-03	-4,93E-02	-8,28E+05	-8,48E+06
a_2	-1,61E-04	1,06E-03	1,17E-04	1,59E-03	1,51E+04	1,55E+05
b_2	2,45E-04	-4,93E-02	1,59E-03	5,16E-02	1,46E+05	1,49E+06
a_{DBT}	-8,32E+04	-8,28E+05	1,51E+04	1,46E+05	5,50E+15	5,63E+16
b_{DBT}	-8,51E+05	-8,48E+06	1,55E+05	1,49E+06	5,63E+16	5,76E+17
	Correlação					
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_{DBT}	b_{DBT}
a_1	1,00E+00	-3,39E-01	-5,09E-01	3,67E-02	-3,81E-02	-3,81E-02
b_1	-3,39E-01	1,00E+00	1,71E-01	-3,79E-01	-1,95E-02	-1,95E-02
a_2	-5,09E-01	1,71E-01	1,00E+00	6,48E-01	1,89E-02	1,89E-02
b_2	3,67E-02	-3,79E-01	6,48E-01	1,00E+00	8,64E-03	8,64E-03
a_{DBT}	-3,81E-02	-1,95E-02	1,89E-02	8,64E-03	1,00E+00	1,00E+00
b_{DBT}	-3,81E-02	-1,95E-02	1,89E-02	8,64E-03	1,00E+00	1,00E+00

Tabela D.7: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHIPF.

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

Tabela D.8: Matriz de covariância para o modelo LPIN.

Parâmetros	Covariância								
	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	β_1	β_2	β_3
a_1	1,50E-03	5,28E-03	-3,51E-03	-9,61E-03	9,92E-03	1,85E-02	-8,26E-04	1,91E-03	-5,43E-03
b_1	5,28E-03	4,81E-02	-9,11E-03	-6,79E-02	2,52E-02	1,26E-01	-2,09E-03	3,60E-03	-1,19E-02
a_2	-3,51E-03	-9,11E-03	3,00E-02	8,12E-02	-3,58E-02	-8,10E-02	2,44E-03	-2,22E-02	2,44E-02
b_2	-9,61E-03	-6,79E-02	8,12E-02	4,96E-01	-9,70E-02	-6,99E-01	5,47E-03	-5,20E-02	5,43E-02
a_3	9,92E-03	2,52E-02	-3,58E-02	-9,70E-02	1,73E-01	3,39E-01	-4,85E-03	1,48E-02	-9,17E-02
b_3	1,85E-02	1,26E-01	-8,10E-02	-6,99E-01	3,39E-01	2,20E+00	-7,43E-03	2,62E-02	-1,52E-01
β_1	-8,26E-04	-2,09E-03	2,44E-03	5,47E-03	-4,85E-03	-7,43E-03	5,13E-04	-1,61E-03	2,91E-03
β_2	1,91E-03	3,60E-03	-2,22E-02	-5,20E-02	1,48E-02	2,62E-02	-1,61E-03	1,81E-02	-1,32E-02
β_3	-5,43E-03	-1,19E-02	2,44E-02	5,43E-02	-9,17E-02	-1,52E-01	2,91E-03	-1,32E-02	5,15E-02

Tabela D.9: Matriz de correlação para o modelo LPIN.

Parâmetros	Correlação								
	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	β_1	β_2	β_3
a_1	1,00E+00	6,21E-01	-5,23E-01	-3,52E-01	6,16E-01	3,22E-01	-9,41E-01	3,67E-01	-6,17E-01
b_1	6,21E-01	1,00E+00	-2,40E-01	-4,40E-01	2,77E-01	3,87E-01	-4,21E-01	1,22E-01	-2,38E-01
a_2	-5,23E-01	-2,40E-01	1,00E+00	6,66E-01	-4,97E-01	-3,15E-01	6,20E-01	-9,53E-01	6,20E-01
b_2	-3,52E-01	-4,40E-01	6,66E-01	1,00E+00	-3,32E-01	-6,69E-01	3,43E-01	-5,49E-01	3,40E-01
a_3	6,16E-01	2,77E-01	-4,97E-01	-3,32E-01	1,00E+00	5,50E-01	-5,16E-01	2,65E-01	-9,72E-01
b_3	3,22E-01	3,87E-01	-3,15E-01	-6,69E-01	5,50E-01	1,00E+00	-2,21E-01	1,31E-01	-4,51E-01
β_1	-9,41E-01	-4,21E-01	6,20E-01	3,43E-01	-5,16E-01	-2,21E-01	1,00E+00	-5,28E-01	5,65E-01
β_2	3,67E-01	1,22E-01	-9,53E-01	-5,49E-01	2,65E-01	1,31E-01	-5,28E-01	1,00E+00	-4,31E-01
β_3	-6,17E-01	-2,38E-01	6,20E-01	3,40E-01	-9,72E-01	-4,51E-01	5,65E-01	-4,31E-01	1,00E+00

Tabela D.10: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPI.

	Covariância					
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3
a_1	1,03E-04	1,10E-03	-1,60E-04	1,25E-03	6,38E-04	4,77E-03
b_1	1,10E-03	3,40E-02	4,11E-04	-4,15E-02	-1,28E-03	4,75E-02
a_2	-1,60E-04	4,11E-04	8,81E-04	-5,61E-03	-3,23E-03	-2,33E-02
b_2	1,25E-03	-4,15E-02	-5,61E-03	3,25E-01	2,53E-02	-1,57E-01
a_3	6,38E-04	-1,28E-03	-3,23E-03	2,53E-02	1,80E-02	1,72E-01
b_3	4,77E-03	4,75E-02	-2,33E-02	-1,57E-01	1,72E-01	2,59E+00
	Correlação					
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3
a_1	1,00E+00	5,87E-01	-5,30E-01	2,16E-01	4,68E-01	2,92E-01
b_1	5,87E-01	1,00E+00	7,51E-02	-3,95E-01	-5,19E-02	1,60E-01
a_2	-5,30E-01	7,51E-02	1,00E+00	-3,32E-01	-8,10E-01	-4,88E-01
b_2	2,16E-01	-3,95E-01	-3,32E-01	1,00E+00	3,30E-01	-1,72E-01
a_3	4,68E-01	-5,19E-02	-8,10E-01	3,30E-01	1,00E+00	7,98E-01
b_3	2,92E-01	1,60E-01	-4,88E-01	-1,72E-01	7,98E-01	1,00E+00

Tabela D.11: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LPIZ.

	Covariância					
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3
a_1	1,36E-04	1,67E-03	-2,95E-04	-7,05E-04	7,85E-04	7,46E-03
b_1	1,67E-03	4,76E-02	-1,28E-03	-1,04E-01	5,72E-03	2,10E-01
a_2	-2,95E-04	-1,28E-03	1,72E-03	2,36E-03	-4,40E-03	-3,76E-02
b_2	-7,05E-04	-1,04E-01	2,36E-03	6,81E-01	-1,84E-02	-1,16E+00
a_3	7,85E-04	5,72E-03	-4,40E-03	-1,84E-02	1,51E-02	1,72E-01
b_3	7,46E-03	2,10E-01	-3,76E-02	-1,16E+00	1,72E-01	3,75E+00
	Correlação					
Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3
a_1	1,00E+00	6,56E-01	-6,07E-01	-7,32E-02	5,47E-01	3,30E-01
b_1	6,56E-01	1,00E+00	-1,41E-01	-5,79E-01	2,14E-01	4,97E-01
a_2	-6,07E-01	-1,41E-01	1,00E+00	6,88E-02	-8,63E-01	-4,67E-01
b_2	-7,32E-02	-5,79E-01	6,88E-02	1,00E+00	-1,81E-01	-7,25E-01
a_3	5,47E-01	2,14E-01	-8,63E-01	-1,81E-01	1,00E+00	7,25E-01
b_3	3,30E-01	4,97E-01	-4,67E-01	-7,25E-01	7,25E-01	1,00E+00

Tabela D.12: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHI.

Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_{DBT}	b_{DBT}
a_1	9,2E-04	-7,6E-03	-1,2E-04	-2,3E-03	-3,3E-03	-2,8E-02	6,16E+04	6,30E+05
b_1	-7,6E-03	3,8E-01	1,0E-04	1,9E-02	2,8E-02	-4,1E-02	-1,67E+06	-1,71E+07
a_2	-1,2E-04	1,0E-04	1,3E-04	2,7E-04	6,7E-04	4,7E-03	3,21E+04	3,28E+05
b_2	-2,3E-03	1,9E-02	2,7E-04	1,4E-01	4,9E-03	2,8E-01	-2,28E+06	-2,33E+07
a_3	-3,3E-03	2,8E-02	6,7E-04	4,9E-03	1,9E-02	1,9E-01	-7,73E+04	-7,91E+05
b_3	-2,8E-02	-4,1E-02	4,7E-03	2,8E-01	1,9E-01	3,2E+00	-3,89E+06	-3,99E+07
a_{DBT}	6,2E+04	-1,7E+06	3,2E+04	-2,3E+06	-7,7E+04	-3,9E+06	5,56E+13	5,69E+14
b_{DBT}	6,3E+05	-1,7E+07	3,3E+05	-2,3E+07	-7,9E+05	-4,0E+07	5,69E+14	5,82E+15

Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_{DBT}	b_{DBT}
a_1	1,0E+00	-4,1E-01	-3,5E-01	-2,0E-01	-7,9E-01	-5,2E-01	0,271944	0,271944
b_1	-4,1E-01	1,0E+00	1,5E-02	8,3E-02	3,3E-01	-3,8E-02	-0,364816	-0,364816
a_2	-3,5E-01	1,5E-02	1,0E+00	6,2E-02	4,2E-01	2,3E-01	0,370486	0,370486
b_2	-2,0E-01	8,3E-02	6,2E-02	1,0E+00	9,3E-02	4,2E-01	-0,802463	-0,802462
a_3	-7,9E-01	3,3E-01	4,2E-01	9,3E-02	1,0E+00	7,9E-01	-0,075623	-0,075623
b_3	-5,2E-01	-3,8E-02	2,3E-01	4,2E-01	7,9E-01	1,0E+00	-0,29261	-0,29261
a_{DBT}	0,271944	-0,36482	0,370486	-0,802463	-0,075623	-0,29261	1	1
b_{DBT}	3,67E-01	1,22E-01	-9,53E-01	-5,49E-01	2,65E-01	1,31E-01	-5,28E-01	1,00E+00

Tabela D.13: Matrizes de covariância e correlação para o modelo LHIF.

Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_{DBT}	b_{DBT}
a_1	8,65E-04	-5,72E-03	-1,61E-04	2,45E-04	-3,21E-03	-2,40E-02	-8,32E+04	-8,51E+05
b_1	-5,72E-03	3,29E-01	1,06E-03	-4,93E-02	2,50E-02	-1,71E-01	-8,28E+05	-8,48E+06
a_2	-1,61E-04	1,06E-03	1,17E-04	1,59E-03	7,18E-04	6,96E-03	1,51E+04	1,55E+05
b_2	2,45E-04	-4,93E-02	1,59E-03	5,16E-02	1,81E-03	1,24E-01	1,46E+05	1,49E+06
a_3	-3,21E-03	2,50E-02	7,18E-04	1,81E-03	1,86E-02	1,89E-01	8,57E+05	8,77E+06
b_3	-2,40E-02	-1,71E-01	6,96E-03	1,24E-01	1,89E-01	2,96E+00	1,73E+07	1,77E+08
a_{DBT}	-8,32E+04	-8,28E+05	1,51E+04	1,46E+05	8,57E+05	1,73E+07	5,50E+15	5,63E+16
b_{DBT}	-8,51E+05	-8,48E+06	1,55E+05	1,49E+06	8,77E+06	1,77E+08	5,63E+16	5,76E+17

Parâmetros	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_{DBT}	b_{DBT}
a_1	1,00E+00	-3,39E-01	-5,09E-01	3,67E-02	-8,00E-01	-4,73E-01	-3,81E-02	-3,81E-02
b_1	-3,39E-01	1,00E+00	1,71E-01	-3,79E-01	3,20E-01	-1,73E-01	-1,95E-02	-1,95E-02
a_2	-5,09E-01	1,71E-01	1,00E+00	6,48E-01	4,88E-01	3,75E-01	1,89E-02	1,89E-02
b_2	3,67E-02	-3,79E-01	6,48E-01	1,00E+00	5,86E-02	3,18E-01	8,64E-03	8,64E-03
a_3	-8,00E-01	3,20E-01	4,88E-01	5,86E-02	1,00E+00	8,04E-01	8,48E-02	8,48E-02
b_3	-4,73E-01	-1,73E-01	3,75E-01	3,18E-01	8,04E-01	1,00E+00	1,36E-01	1,36E-01
a_{DBT}	-3,81E-02	-1,95E-02	1,89E-02	8,64E-03	8,48E-02	1,36E-01	1,00E+00	1,00E+00
b_{DBT}	-3,81E-02	-1,95E-02	1,89E-02	8,64E-03	8,48E-02	1,36E-01	1,00E+00	1,00E+00