



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

**Avaliação cinética da hidrodessulfurização simultânea de  
dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno e inibição por  
compostos nitrogenados**

Bruno da Costa Magalhães

Dissertação de Mestrado

**Orientadores**

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

José Luiz Zotin, D. Sc.

Novembro de 2019

Bruno da Costa Magalhães

AVALIAÇÃO CINÉTICA DA  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO SIMULTÂNEA  
DE DIBENZOTIOFENO E 4,6-  
DIMETILDIBENZOTIOFENO E INIBIÇÃO POR  
COMPOSTOS NITROGENADOS

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

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

Rio de Janeiro

2019

### CIP - Catalogação na Publicação

d188a da Costa Magalhães, Bruno  
Avaliação cinética da hidrodessulfurização  
simultânea de dibenzotiofeno e 4,6  
dimetildibenzotiofeno e inibição por compostos  
nitrogenados / Bruno da Costa Magalhães. -- Rio  
de Janeiro, 2019.  
192 f.

Orientador: Mônica Antunes Pereira da Silva.  
Coorientador: José Luiz Zotin.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de  
Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

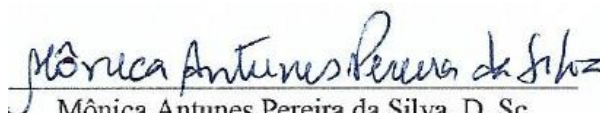
1. hidrodessulfurização. 2. hidrodessnitrogenação.  
3. estimação de parâmetros. 4. reação simultânea DBT e  
4,6-DMDBT. 5. inibição por nitrogenado. I. Antunes  
Pereira da Silva, Mônica, orient. II. Luiz Zotin,  
José, coorient. III. Título.

# **Avaliação cinética da hidrodessulfurização simultânea de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno e inibição por compostos nitrogenados**


*Bruno da Costa Magalhães*

Dissertação submetida ao 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 em 28 de novembro de 2019.

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

  
José Luiz Zofin, D. Sc.  
(orientador)

  
Arnaldo da Costa Faro Junior, D. Sc.

  
José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Novembro de 2019

Dedico este trabalho aos meus pais, Eluelson e Rosele,  
às minhas irmãs, Evelin e Emile,  
ao meu tio Élcio,  
e à minha noiva Taiane.

A tribulação produz a paciência, a paciência prova a fidelidade e a fidelidade, quando comprovada, produz a esperança. E a esperança, não engana. (Rm 5,3-5)

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter tomado para Si todas as dificuldades encontradas por mim ao longo dessa trajetória acadêmica.

A minha Mãe Santíssima pela sua poderosa intercessão e cuidado.

Ao meu santo de devoção, São João Paulo II, por ser o meu maior exemplo de cristão dentro e fora de uma universidade.

Aos meus maiores amores, meu pai Eluelson e minha mãe Rosele. Às minhas irmãs que amo tanto. Ao meu tio, pessoa a qual tenho muito gratidão. Este trabalho pertence muito mais a vocês do que a mim.

À minha noiva Taiane, obrigado por toda compreensão, carinho e incentivo. Você faz toda diferença em minha vida.

Ao meu diretor espiritual e amigo Pe. Cláudio Santana, obrigado por ser um sinal de Deus em minha vida.

Aos meus amigos Alisson, Leonardo, Raphael e Ramon. Obrigado por serem os irmãos que não tive.

A todos os meus amigos, em especial a Thaís Veiga, que compartilhou comigo sua inteligência em muitas disciplinas que cursamos juntos no mestrado.

À minha orientadora Mônica Antunes Pereira da Silva pelos seis anos de aprendizado. A senhora toda minha gratidão. Obrigado por ser meu maior exemplo profissional.

Ao meu orientador José Luiz Zotin pelos seus comentários precisos. Agradeço especialmente pelo seu exemplo de humildade sendo sempre muito acessível.

Aos meus amigos Matheus e Flávia pela amizade e conhecimento transmitido. Tenham certeza de que sempre irei consultá-los.

À minha amiga de HDS Idia que sofreu todas as consequências de ter um amigo desesperado ao seu lado. A você muita gratidão por compartilhar todos os percalços encontrados pelo caminho.

Aos amigos de laboratório William Locatel, Roberta Costa, Anna Danielli, Jéssica Lira, Raquel Massad, Gisele Westphalen, Pedro Maia, Bruno Siqueira, Matheus Cadorini e David Souza pela ajuda, amizade e risadas ao longo dos dias de trabalho.

Ao técnico Rodrigo Chistone pela ajuda na quantificação dos produtos de reação e em alguns problemas encontrados na unidade experimental, se mostrando sempre muito solícito.

Ao Iuri Segtovich por toda ajuda com os códigos de programação. Obrigado por estar sempre pronto para ajudar quem precisasse.

Ao CENPES/PETROBRAS pelo preparo do catalisador, pelas análises de caracterização e apoio financeiro concedido pelo termo de cooperação de nº 0050.0099615.15.9.

A Rosana e à Professora Verônica Calado, do LabTer/EQ/UFRJ, pela realização das análises térmicas.

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

## **AVALIAÇÃO CINÉTICA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO SIMULTÂNEA DE DIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO E INIBIÇÃO POR COMPOSTOS NITROGENADOS**

Bruno da Costa Magalhães

Novembro, 2019

Orientador: Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

José Luiz Zotin, D. Sc.

Efeitos das variáveis de processo na HDS simultânea de dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) utilizando catalisador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e estimação de parâmetros cinéticos utilizando modelo de lei de potências (LP) e Langmuir-Hinshelwood (LH) foram avaliados. Assim como os efeitos da presença de quinolina na HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT. Na avaliação catalítica, o 4,6-DMDBT apresentou menor valor da velocidade específica e energia de ativação aparente maior do que o DBT, indicando ser a molécula mais refratária. Em relação à distribuição de produtos, foi observado que o 4,6-DMDBT reage majoritariamente via rota hidrogenação prévia, enquanto o DBT, em baixas pressões, reage principalmente via rota dessulfurização direta. Na presença de quinolina, a HDS de 4,6-DMDBT foi a mais inibida. O aumento da temperatura do sistema reduziu a inibição causada pelos compostos nitrogenados na HDS de 4,6-DMDBT. Por fim, modelos de LP e LH foram avaliados para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT considerando o consumo de reagentes e as etapas reacionais. Buscou-se também minimizar a correlação paramétrica através da utilização de reparametrizações e otimização da temperatura de referência. Para ambas as reparametrizações utilizadas, a otimização da temperatura de referência minimizou a correlação paramétrica. Além disso, ao considerar modelos de LP pode-se estimar parâmetros com baixa correlação. No entanto, os modelos de LH apresentaram elevadas correlações paramétricas mesmo com a otimização da temperatura de referência. Os modelos de LP considerando o consumo de reagente e a concentração total de enxofre apresentaram valores de energia de ativação similares aos observado na literatura. Os modelos de LP considerando a HDS global de DBT e 4,6-DMDBT apresentaram parâmetros significativos. No entanto, pode-se observar desvios em função dos modelos não considerarem a competição pelos sítios catalíticos. Ao considerar modelos de LH, pode-se estimar a constante de equilíbrio de adsorção para o 4,6-DMDBT e um termo simplificado para o hidrogênio (sem dependência em relação à temperatura). No entanto, foi observado em todos os modelos estudados que a função objetivo foi maior que o qui-quadrado máximo, indicando que os erros experimentais podem estar subestimados e que novos modelos devem ser avaliados. Palavras-chave: hidrodessulfurização; hidrodesnitrogenação; NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; estimação de parâmetros.



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

## **KINETIC EVALUATION OF SIMULTANEOUS HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE AND 4,6-DIMETHYLDIBENZOTHIOPHENE AND INHIBITION BY NITROGEN COMPOUNDS**

Bruno da Costa Magalhães

November, 2019

Advisors: Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

José Luiz Zotin, D. Sc.

Effects of process variables on simultaneous HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and estimation of kinetic parameters using power-law (PL) and Langmuir-Hinshelwood (LH) models were evaluated. Besides, the effects of the presence of quinoline on simultaneous HDS of DBT and 4,6-DMDBT were investigated. In the catalytic evaluation, 4,6-DMDBT presented lower specific velocity value and apparent activation energy higher than DBT, indicating to be the most refractory molecule. Regarding the product distributions, it was observed that 4,6-DMDBT reacts mainly through previous hydrogenation route, while DBT, at low pressures, reacts mainly through direct desulfurization route. In the presence of quinoline, HDS of 4,6-DMDBT was the most inhibited. The increase of temperature reduced inhibition caused by nitrogen compounds in HDS of 4,6-DMDBT. Finally, PL and LH models were evaluated for HDS of DBT and 4,6-DMDBT considering reagent consumption and reactional steps. It was also sought to minimize parametric correlation through the use of reparameterizations and optimization of the reference temperature. For both reparameterizations used, the optimization of the reference temperature minimized the parametric correlation. Also, when considering PL models, parameters with low correlation can be estimated. However, LH models presented high parametric correlations even with the optimization of the reference temperature. PL models considering reagent consumption and total sulfur concentration showed activation energy values similar to those observed in the literature. PL models considering the overall HDS of DBT and 4,6-DMDBT presented significant parameters. However, deviations can be observed since models do not consider competition for catalytic sites. Regarding LH models, it was possible to estimate the adsorption equilibrium constant for 4,6-DMDBT and a simplified term for hydrogen (no temperature dependence). However, it was observed in all studied models that the objective function was higher than the maximum chi-square, indicating that experimental errors may be underestimated, and new models should be evaluated.

Keywords: hydrodesulfurization; hydrodenitrogenation; NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; parameters estimation.

## Sumário

1. Introdução.....	19
2. Revisão bibliográfica.....	22
2.1. Hidrotratamento.....	22
2.1.1. Hidrodessulfurização.....	23
2.1.2. Hidrodesnitrogenação.....	28
2.1.3. Reações simultâneas.....	30
2.2. Catalisadores de HDS e HDN.....	33
2.3. Modelagem cinética.....	34
2.3.1. Modelos de lei de potências.....	35
2.3.2. Modelos de Langmuir-Hinshelwood.....	41
2.3.3. Interpretação estatística dos dados estimados.....	44
2.4. Considerações finais.....	47
3. Objetivos.....	50
3.1. Objetivos gerais.....	50
3.2. Objetivos específicos.....	50
4. Materiais e métodos.....	51
4.1. Preparo do catalisador.....	51
4.2. Avaliação catalítica.....	51
4.2.1. Unidade de testes catalíticos.....	51
4.2.2. Cromatografia gasosa.....	53
4.2.3. Carregamento do reator.....	54
4.2.4. Teste de pressão.....	55
4.2.5. Secagem e sulfetação.....	55
4.2.6. Testes catalíticos.....	56
4.3. Estimação de parâmetros cinéticos.....	62
4.3.1. Otimização da temperatura de referência.....	64
4.3.2. Validação dos modelos.....	64
4.3.3. Planejamento sequencial de experimentos.....	65
4.3.4. HDS global.....	65
4.3.5. Modelagem das etapas reacionais de HDS do DBT e 4,6-DMDBT.....	68

5. Resultados e discussão .....	70
5.1. Caracterização do catalisador .....	70
5.2. HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT .....	70
5.2.1. Estabilização do catalisador .....	70
5.2.2. Efeitos das variáveis de processo na HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT..	71
5.3. HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina .....	80
5.3.1. Inibição causada por compostos nitrogenados .....	80
5.3.2. Estabilização do catalisador .....	83
5.3.3. Efeito temperatura na HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina	84
5.4. Modelagem cinética .....	86
5.4.1. HDS global .....	86
5.4.2. Modelagem das etapas reacionais de HDS do DBT e 4,6-DMDBT .....	125
6. Conclusões .....	142
7. Sugestões para trabalhos futuros .....	145
8. Referências bibliográficas .....	146
Apêndice .....	159
A. Caracterização do catalisador .....	159
A.1. Análise Química .....	159
A.2. Análise Textural .....	159
A.3. Análise Térmica .....	160
A.4. Análise Estrutural .....	161
A.5. Análise das Propriedades de Redução .....	162
B. Avaliação da HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT .....	165
C. Cromatograma típico .....	166
D. Avaliação da HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina .....	167
E. Matrizes de covariância e correlação dos parâmetros .....	169
F. Artigo para submissão em revista .....	180
Anexo .....	193

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Consumo de energia no setor de transportes – matriz (BEN, 2019). .....	19
<b>Figura 1.2:</b> Consumo de energia no setor de transportes ao longo do século XXI.....	20
<b>Figura 2.1:</b> Limite de enxofre permitido no óleo diesel rodoviário mundialmente: (a) Outubro de 2015 e (b) Fevereiro de 2018 (Adaptado com a permissão de TANIMU, 2019. Copyright (2019) American Chemical Society).....	24
<b>Figura 2.2:</b> Esquema em série-paralelo da HDS de DBT (adaptado de VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996). .....	27
<b>Figura 2.3:</b> Esquema em paralelo da HDS de 4,6-DMDBT (adaptado de RABARIHOELARAKOTOVAO <i>et al.</i> , 2004).....	28
<b>Figura 2.4:</b> Esquema reacional para a HDN de quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998). .....	30
<b>Figura 2.5:</b> Esquema reacional para o DBT. ....	36
<b>Figura 2.6:</b> Esquema reacional para HDS de 4,6-DMDBT.....	38
<b>Figura 2.7:</b> Representação esquemática do procedimento de otimização das temperaturas de referência (adaptado de SCHWAAB <i>et al.</i> , 2008). ....	46
<b>Figura 2.8:</b> Algoritmo do planejamento sequencial de experimentos (ALBERTON, 2010). .....	47
<b>Figura 2.9:</b> Estimação de parâmetros para a reação de HDS utilizando carga real.....	48
<b>Figura 2.10:</b> Estimação de parâmetros para a reação de HDS utilizando moléculas modelo. ....	49
<b>Figura 4.1.</b> Preparo do catalisador NiMoP. ....	51
<b>Figura 4.2:</b> Visão geral da unidade <i>Pid Eng &amp;Tech</i> utilizada nos testes catalíticos. ....	52
<b>Figura 4.3:</b> Visão interna da unidade <i>Pid Eng &amp;Tech</i> utilizada nos testes catalíticos. ....	53
<b>Figura 4.4:</b> Carregamento do reator e respectivas camadas. ....	54
<b>Figura 4.5:</b> Etapas de secagem e sulfetação. ....	56
<b>Figura 5.1:</b> Estabilização do catalisador: (a) Conversão de DBT e 4,6-DMDBT ao longo do tempo de campanha; (b) Distribuição de produtos para HDS de DBT e 4,6-DMDBT ao longo do tempo de campanha. Experimentos realizados a 270 °C, 60 bar H <sub>2</sub> , 4 h <sup>-1</sup> , 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT. ....	71
<b>Figura 5.2:</b> Efeito da pressão de H <sub>2</sub> na HDS de DBT e 4,6-DMDBT: (a) Conversão; (b) Distribuição de produtos. Experimentos realizados a 300 °C, 8 h <sup>-1</sup> , 2500 mg/kg S DBT e 2000 mg/kg S 4,6-DMDBT. ....	72
<b>Figura 5.3:</b> Conversão em função da razão de enxofre proveniente de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 290 °C, 45 bar H <sub>2</sub> , 6 h <sup>-1</sup> . ....	73
<b>Figura 5.4:</b> Efeitos da WHSV na conversão de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 270 °C, 30 bar H <sub>2</sub> , 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.....	74
<b>Figura 5.5:</b> Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT. ....	75
<b>Figura 5.6:</b> Efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 60 bar H <sub>2</sub> , 4 h <sup>-1</sup> , 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT. ....	77

<b>Figura 5.7:</b> Rendimento em função da temperatura: (a) HDS de DBT; (b) HDS de 4,6-DMDBT.....	77
<b>Figura 5.8:</b> Linearização da equação de Arrhenius.....	79
<b>Figura 5.9:</b> Fator de inibição para o DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 310 °C, 60 bar H <sub>2</sub> , 10 h <sup>-1</sup> , 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.....	81
<b>Figura 5.10:</b> Rendimento dos produtos da HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT em função da concentração de nitrogênio.....	81
<b>Figura 5.11:</b> Conversão de HDN em função da concentração de nitrogenado. Experimentos realizados a 310 °C, 60 bar H <sub>2</sub> , 10 h <sup>-1</sup> , 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.....	82
<b>Figura 5.12:</b> Conversão de DBT e 4,6-DMDBT antes e após a adição de quinolina.....	83
<b>Figura 5.13:</b> Estabilização do catalisador ao longo do tempo de campanha: (a) Conversão de DBT e 4,6-DMDBT; (b) Distribuição de produtos para HDS de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 290 °C, 60 bar H <sub>2</sub> , 4 h <sup>-1</sup> , 3500 mg/kg S de DBT, 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT e 20 mg/kg N de Q.....	84
<b>Figura 5.14:</b> Efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 60 bar H <sub>2</sub> , 4 h <sup>-1</sup> , 3500 mg/kg S de DBT, 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT e 20 mg/kg de N.....	85
<b>Figura 5.15:</b> Equação de Arrhenius na presença de 20 mg/kg de N.....	85
<b>Figura 5.16:</b> Regiões de confiança dos parâmetros do Modelo II usando a reparametrização A.....	90
<b>Figura 5.17:</b> Regiões de confiança dos parâmetros do Modelo II usando a reparametrização B.....	91
<b>Figura 5.18:</b> Ajuste do Modelo II aos dados experimentais: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento.....	92
<b>Figura 5.19:</b> Simulações utilizando Modelo II: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S de DBT e 1000 ppm S de 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h <sup>-1</sup> , 2500 ppm S de DBT e 2000 ppm S de 4,6-DMDBT.....	94
<b>Figura 5.20:</b> Temperatura de referência ótima ao utilizar a reparametrização B.....	98
<b>Figura 5.21:</b> Regiões de confiança dos parâmetros do Modelo IV usando a reparametrização B.....	99
<b>Figura 5.22:</b> Ajuste do Modelo IV aos dados experimentais: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento.....	99
<b>Figura 5.23:</b> Temperaturas de referências ótimas para as equações do Modelo VI.....	104
<b>Figura 5.24:</b> Ajuste do Modelo VII aos dados experimentais: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento.....	106
<b>Figura 5.25:</b> Ajuste do Modelo VIII aos dados experimentais de DBT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento.....	111
<b>Figura 5.26:</b> Ajuste do Modelo VIII aos dados experimentais de 4,6-DMDBT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento.....	112
<b>Figura 5.27:</b> Simulações utilizando Modelo VIII: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S de DBT e 1000 ppm S de	

4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h <sup>-1</sup> , 2500 ppm S de DBT e 2000 ppm S de 4,6-DMDBT. .....	114
<b>Figura 5.28:</b> Ajuste do Modelo XI aos dados experimentais de DBT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	121
<b>Figura 5.29:</b> Ajuste do Modelo XI aos dados experimentais de 4,6-DMDBT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	122
<b>Figura 5.30:</b> Simulações utilizando Modelo XI: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h <sup>-1</sup> , 2500 ppm S DBT e 2000 ppm S 4,6-DMDBT.....	123
<b>Figura 5.31:</b> Esquema reacional série-paralelo para a HDS de DBT.....	125
<b>Figura 5.32:</b> Esquema reacional em série para a HDS de 4,6-DMDBT. ....	126
<b>Figura 5.33:</b> Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de DBT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	130
<b>Figura 5.34:</b> Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de BF: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	130
<b>Figura 5.35:</b> Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de CHB: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	131
<b>Figura 5.36:</b> Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de 4,6-DMDBT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento.....	131
<b>Figura 5.37:</b> Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de MCHT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	132
<b>Figura 5.38:</b> Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de DMBCH: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	132
<b>Figura 5.39:</b> Simulações utilizando Modelo XIII - DBT: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h <sup>-1</sup> , 2500 ppm S DBT e 2000 ppm S 4,6-DMDBT. ....	133
<b>Figura 5.40:</b> Simulações utilizando Modelo XIII – 4,6-DMDBT: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S de DBT e 1000 ppm S de 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h <sup>-1</sup> , 3500 ppm S de DBT e 1000 ppm S de 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h <sup>-1</sup> , 2500 ppm S de DBT e 2000 ppm S de 4,6-DMDBT. ....	134
<b>Figura 5.41:</b> Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de DBT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	137
<b>Figura 5.42:</b> Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de BF: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	137
<b>Figura 5.43:</b> Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de CHB: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	138
<b>Figura 5.44:</b> Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de 4,6-DMDBT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento.....	138
<b>Figura 5.45:</b> Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de MCHT: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	139
<b>Figura 5.46:</b> Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de DMBCH: (a) predito <i>versus</i> observado; (b) predito e observado <i>versus</i> número do experimento. ....	139

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Reatividade de diferentes compostos sulfurados utilizando catalisador CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * .....	25
<b>Tabela 2.2.</b> Compostos nitrogenados encontrados em frações do petróleo. ....	29
<b>Tabela 2.3.</b> Modelagem cinética de HDS via lei de potências. ....	40
<b>Tabela 2.4.</b> Modelagem cinética de HDS via Langmuir-Hinshelwood. ....	42
<b>Tabela 2.5.</b> Modelagem cinética de HDS via Langmuir-Hinshelwood (continuação). ....	43
<b>Tabela 4.1.</b> Condições experimentais utilizadas: HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT. ....	58
<b>Tabela 4.2.</b> Condições experimentais de réplica: HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT. ....	58
<b>Tabela 4.3.</b> Condições experimentais para avaliação da inibição por quinolina na HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT. ....	61
<b>Tabela 4.4.</b> Condições experimentais utilizadas: .....	61
<b>Tabela 4.5.</b> Condições experimentais utilizadas para validação dos modelos. ....	64
<b>Tabela 4.6.</b> Modelos testados para HDS global: enxofre total. ....	66
<b>Tabela 4.7.</b> Modelos testados para HDS global: DBT e 4,6-DMDBT. ....	67
<b>Tabela 4.8.</b> Modelos testados para HDS do DBT e 4,6-DMDBT considerando as etapas reacionais. ....	68
<b>Tabela 5.1.</b> Concentração e razão de enxofre DBT e 4,6-DMDBT. ....	73
<b>Tabela 5.2.</b> Velocidades específicas para o modelo de pseudoprimeira ordem para HDS de DBT e 4,6-DMDBT. ....	76
<b>Tabela 5.3.</b> Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem. ....	79
<b>Tabela 5.4.</b> Valores de energia de ativação aparente encontrados na literatura para o DBT. ....	79
<b>Tabela 5.5.</b> Valores de energia de ativação aparente encontrados na literatura para o 4,6-DMDBT. ....	80
<b>Tabela 5.6.</b> Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem na presença de 20 mg/kg de N. ....	85
<b>Tabela 5.7.</b> Fatores de inibição para DBT e 4,6-DMDBT em diferentes. ....	86
<b>Tabela 5.8.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo I utilizando a reparametrização A. ....	87
<b>Tabela 5.9.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo I utilizando a reparametrização B. ....	87
<b>Tabela 5.10.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo II utilizando a reparametrização A. ....	88
<b>Tabela 5.11.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo II utilizando a reparametrização B. ....	88
<b>Tabela 5.12.</b> Comparação da ordem da reação e energia de ativação. ....	89
<b>Tabela 5.13.</b> Análise da função objetivo para o Modelo II. ....	94
<b>Tabela 5.14.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo III utilizando a reparametrização A. ....	95
<b>Tabela 5.15.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo III utilizando a reparametrização B. ....	95
<b>Tabela 5.16.</b> Matrizes de covariância e correlação para o Modelo III reparametrização A. ....	96
<b>Tabela 5.17.</b> Matrizes de covariância e correlação para o Modelo III reparametrização B. ....	96
<b>Tabela 5.18.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo IV utilizando a reparametrização A. ....	96

<b>Tabela 5.19.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo IV utilizando a reparametrização B.....	96
<b>Tabela 5.20.</b> Valores de energia de ativação aparente para modelos usando concentração de enxofre total.....	97
<b>Tabela 5.21.</b> Matrizes de covariância e correlação para o Modelo IV reparametrização A.....	98
<b>Tabela 5.22.</b> Matrizes de covariância e correlação para o Modelo IV reparametrização B.....	98
<b>Tabela 5.23.</b> Análise da função objetivo para o Modelo IV.....	100
<b>Tabela 5.24.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo V.....	101
<b>Tabela 5.25.</b> Matriz de covariância para o Modelo V.....	101
<b>Tabela 5.26.</b> Matriz de correlação para o Modelo V.....	101
<b>Tabela 5.27.</b> Matriz de covariância para o Modelo V após otimização da Tref.....	102
<b>Tabela 5.28.</b> Matriz de correlação para o Modelo V após otimização da Tref.....	102
<b>Tabela 5.29.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo VI.....	103
<b>Tabela 5.30.</b> Matriz de covariância para o Modelo VI.....	103
<b>Tabela 5.31.</b> Matriz de correlação para o Modelo VI.....	103
<b>Tabela 5.32.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo VI após otimização da Tref.....	104
<b>Tabela 5.33.</b> Matriz de covariância para o Modelo VI após a otimização da T <sub>ref</sub> .....	105
<b>Tabela 5.34.</b> Matriz de correlação para o Modelo VI após a otimização da Tref.....	105
<b>Tabela 5.35.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo VII.....	105
<b>Tabela 5.36.</b> Matriz de covariância para o Modelo VII.....	106
<b>Tabela 5.37.</b> Matriz de covariância para o Modelo VII.....	106
<b>Tabela 5.38.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo VIII – DBT.....	108
<b>Tabela 5.39.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo VIII – 4,6-DMDBT.....	108
<b>Tabela 5.40.</b> Matrizes de covariância para o Modelo VIII.....	109
<b>Tabela 5.41.</b> Matrizes de correlação para o Modelo VIII.....	109
<b>Tabela 5.42.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo VIII após otimizar a Tref – 4,6-DMDBT.....	110
<b>Tabela 5.43.</b> Matrizes de covariância para o Modelo VIII após otimizar a Tref – 4,6-DMDBT.....	110
<b>Tabela 5.44.</b> Matrizes de correlação para o Modelo VIII após otimizar a Tref – 4,6-DMDBT.....	110
<b>Tabela 5.45.</b> Análise da função objetivo para o Modelo VIII.....	114
<b>Tabela 5.46.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo IX.....	115
<b>Tabela 5.47.</b> Condições experimentais utilizando o critério do traço relativo.....	116
<b>Tabela 5.48.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo X.....	117
<b>Tabela 5.49.</b> Matriz de covariância para o Modelo X.....	118
<b>Tabela 5.50.</b> Matriz de correlação para o Modelo X.....	118
<b>Tabela 5.51.</b> Matriz de covariância para o Modelo X após a otimização da Tref.....	119
<b>Tabela 5.52.</b> Matriz de correlação para o Modelo X após a otimização da Tref.....	119
<b>Tabela 5.53.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo X após otimização da Tref.....	120
<b>Tabela 5.54.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo XI.....	120
<b>Tabela 5.55.</b> Matriz de covariância para o Modelo XI.....	121
<b>Tabela 5.56.</b> Matriz de correlação para o Modelo XI.....	121



<b>Tabela 5.57.</b> Análise da função objetivo para o Modelo XI.....	123
<b>Tabela 5.58.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo XII. ....	127
<b>Tabela 5.59.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo XIII. ....	128
<b>Tabela 5.60.</b> Valores de energia de ativação aparente para modelo de reação individual de DBT. ....	128
<b>Tabela 5.61.</b> Valores de energia de ativação aparente para modelo de reação individual de 4,6-DMDBT. ....	129
<b>Tabela 5.62.</b> Análise da função objetivo para o Modelo XIII. ....	134
<b>Tabela 5.63.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo XIV.....	136
<b>Tabela 5.64.</b> Parâmetros cinéticos para o Modelo XV. ....	136
<b>Tabela 5.65.</b> Análise da função objetivo para o Modelo XV. ....	140

## NOMENCLATURA

4,6-DMDBT → 4,6-dimetildibenzotiofeno

3,3'-DMBF → 3,3-dimetilbifenil

1-THQ → 1,2,3,4-tetrahydroquinolina

5-THQ → 5,6,7,8-tetrahydroquinolina

ANP → Agência Nacional do Petróleo

BF → bifenil

HDS → hidrodessulfurização

CHB → cicloexilbenzeno

DBT → dibenzotiofeno

DCH → dicroloexano

DDS → rota de dessulfurização direta

DHQ → decahydroquinolina

DMBCH → dimetildicroloexano

DRX → difração de raios X

EXP → experimento

HDA → hidrodessaromatização

HDN → hidrodeshidrogenação

HDS → hidrodessulfurização

HDT → hidrotreatamento

HH-DMDBT → hexaidrodimetildibenzotiofeno

HID → rota de hidrogenação prévia

ICP → espectrometria de emissão ótica por plasma

OPA → ortopropilaminilina

P → pressão

PB → propilbenzeno

PCH → propilcicloexano

PCHA → propilcicloexilamina

PCHE → propilcicloexeno

Q → quinolina

R<sub>PCH</sub> → rendimento de propilbenzeno

R<sub>PCH</sub> → rendimento de propilciclohexano

R<sub>PCHE</sub> → rendimento de propilciclohexenoSO<sub>x</sub> → óxidos de enxofre

T → temperatura

TGA → termogravimetria

TPR → redução à temperatura programada

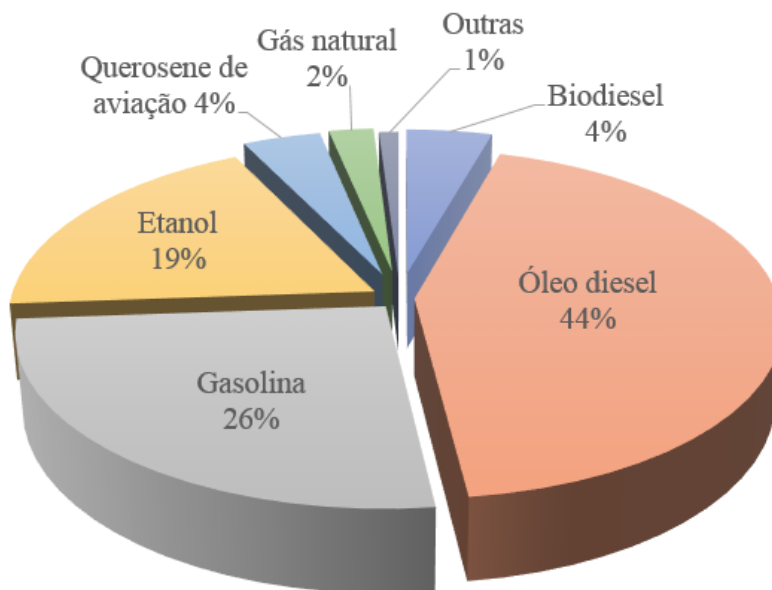
X<sub>HDN</sub> → conversão de quinolina

WHSV → velocidade espacial horária mássica (*weight hourly space velocity*)

## 1. Introdução

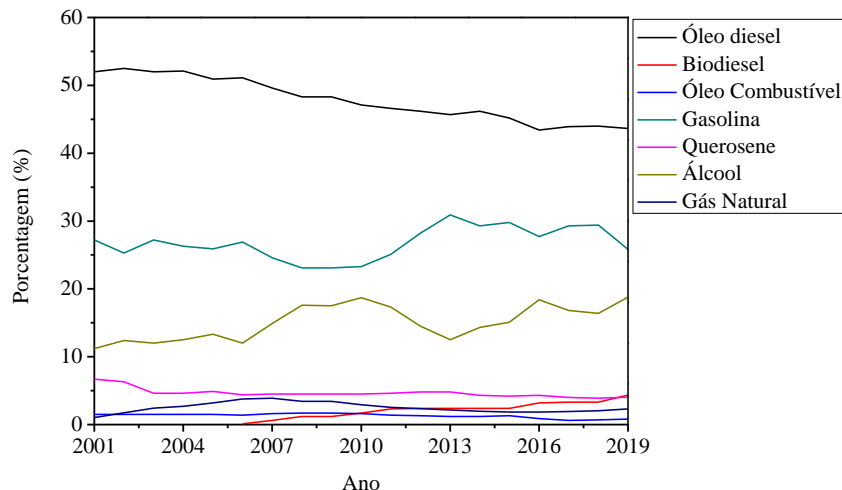
No ano de 2018, segundo o Balanço Energético Nacional (2019), a participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira manteve-se entre as mais altas no mundo. No entanto, as fontes não renováveis correspondem ainda a 54,7% da oferta interna de energia, sendo o petróleo e seus derivados os maiores contribuintes.

O setor de transportes utiliza, aproximadamente, 32,7% da energia produzida no país. Como apresentado na Figura 1.1, o óleo diesel é o combustível mais consumido, devido à matriz de transporte nacional majoritariamente rodoviária.



**Figura 1.1:** Consumo de energia no setor de transportes – matriz (BEN, 2019).

Além disso, com base na Figura 1.2, observa-se que desde o início do século XXI há um progressivo decaimento no consumo de óleo diesel devido ao aumento na produção de fontes de energias renováveis como biodiesel. Contudo, é possível pressupor, através da Figura 1.2, que o óleo diesel ainda será o principal combustível do setor de transportes nos próximos anos, visto que a produção dos combustíveis através de fontes renováveis ainda é muito inferior ao valor utilizado de derivados do petróleo.



**Figura 1.2:** Consumo de energia no setor de transportes ao longo do século XXI (BEN, 2019).

O óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono com faixa de destilação, comumente, situada entre 150 e 400 °C. Além dos hidrocarbonetos, alguns contaminantes também podem estar presentes, como compostos sulfurados e nitrogenados. Estes compostos são causadores da chuva ácida, modificadores da acidez do solo e responsáveis por problemas pulmonares na população, além de serem venenos para catalisadores de diversos processos de refino e para catalisadores automotivos, existentes nos escapamentos dos veículos (DO BRASIL *et al.*, 2014; FARAH, 2012).

Neste contexto, legislações em todo mundo têm exigido a redução da quantidade desses contaminantes no óleo diesel. No Brasil, as fases P7 (para veículos pesados, acima de 3,5 toneladas) e L6 (para veículos leves, até 3,5 toneladas) do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) estabelecem baixos níveis de emissões veiculares que requerem uma tecnologia mais avançada nos motores, como o Sistema de redução catalítica (SRC - *Selective Catalytic Reduction*), o uso do ARLA 32 no sistema catalítico e sistema de recirculação de gases de escapamento (EGR - *Exhaust Gas Recirculation*) como opção ao sistema SRC. Essas inovações para o seu correto funcionamento, implicam que os veículos sejam abastecidos com o óleo diesel com baixíssimo teor de enxofre (<10 mg/kg S).

Industrialmente, o processo mais utilizado para remoção dos contaminantes presentes no combustível é o hidrotreatamento (HDT), que consiste no tratamento de frações de petróleo

com hidrogênio, na presença de um catalisador, buscando melhorar as propriedades do produto final e removendo compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e aromáticos. No caso da remoção dos compostos sulfurados o processo é denominado hidrodessulfurização (HDS).

Uma forma de otimizar o processo de HDS é através da avaliação de modelos cinéticos, como o de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood, frequentemente estudados na literatura. O primeiro é empírico e investiga os efeitos das variáveis de processo na cinética química, enquanto o segundo se baseia no mecanismo de reação e competição pelos sítios ativos do catalisador, avaliando assim os parâmetros cinéticos de reação e adsorção (CHEN; YANG e RING, 2004; DA COSTA *et al.*, 2002).

Dentre os compostos sulfurados presentes no petróleo, os dibenzotiofenos e alquildibenzotiofenos são os mais refratários, ou seja, os menos reativos. Diversos estudos com moléculas modelo isoladas concluíram que o dibenzotiofeno (DBT) reage, preferencialmente, via rota de dessulfurização direta (DDS), enquanto o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) reage majoritariamente via rota de hidrogenação prévia (HID). No entanto, é crucial a avaliação da reação de HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT, para estudar os efeitos das variáveis do processo na atividade catalítica e distribuição de produtos.

O petróleo brasileiro apresenta um elevado teor de contaminantes nitrogenados que inibe a reação de remoção de enxofre, principalmente dos compostos mais refratários, dificultando a obtenção dos teores exigidos pela legislação ( $\leq 10$  mg/kg de S). Sendo assim, primeiramente são removidos os compostos sulfurados mais reativos, em seguida os compostos nitrogenados e, por fim, os compostos sulfurados mais refratários (HSU e ROBINSON, 2017; LIU e NG, 2010).

Neste sentido, a motivação deste trabalho foi a avaliação de modelos cinéticos na HDS simultânea de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. capazes de descrever a competição existente entre as moléculas sulfuradas pelos sítios ativos do catalisador na HDS simultânea de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Além disso, foi investigado o efeito inibitório causado pela quinolina, principalmente quando moléculas sulfuradas que reagem preferencialmente por rotas distintas se encontram presentes na carga.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Hidrotratamento

Hidrotratamento (HDT) é uma tecnologia de refino em que frações do petróleo sofrem reações com hidrogênio na presença de catalisadores em temperatura e pressão elevadas. O HDT é utilizado para aumentar a qualidade do produto sem alteração significativa da faixa de destilação (SPEIGHT, 2019; ROBINSON, 2017; DO BRASIL *et al.*, 2014).

O objetivo do processo de HDT é remover contaminantes como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, uma vez que esses compostos podem acelerar processos de corrosão em tubulações, envenenar catalisadores industriais e automotivos e, também, causar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Além disso, o HDT visa a saturação de olefinas, diolefinas e anéis aromáticos que são estruturas instáveis que podem formar goma ou materiais insolúveis, conferindo maior estabilidade à carga produzida (MELLO *et al.*, 2017; BECKER *et al.*, 2015; JARULLAH *et al.*, 2011).

As condições a serem empregadas no processo de HDT estão diretamente relacionadas com a faixa de destilação da carga a ser hidrotratada e com as especificações do produto formado. Em geral, cargas de maior ponto de ebulição apresentam compostos mais refratários, ou seja, menos reativos, sendo necessárias condições operacionais mais severas. Além disso, normas ambientais recentes exigem a redução significativa de contaminantes, necessitando assim, de condições de processo (temperatura, pressão e velocidade espacial) mais severas para atingir os teores permitidos (SPEIGHT, 2019; DO BRASIL *et al.*, 2014).

As reações de HDT podem ocorrer simultaneamente. Na maioria dos processos, a unidade é denominada em função da reação de maior interesse. Na remoção do enxofre ocorre a reação de hidrodessulfurização (HDS), enquanto na remoção de nitrogênio ocorre a hidrodesnitrogenação (HDN). Há ainda a reação para retirada de oxigênio denominada de hidrodesoxigenação (HDO) e, geralmente, nas frações mais pesadas, ocorre a reação para remoção de metais, conhecida como hidrodesmetalização (HDM). Por fim, ainda existem as reações de saturação de olefinas e diolefinas (HO) e a hidrogenação de anéis aromáticos (HDA).

### 2.1.1. Hidrodessulfurização

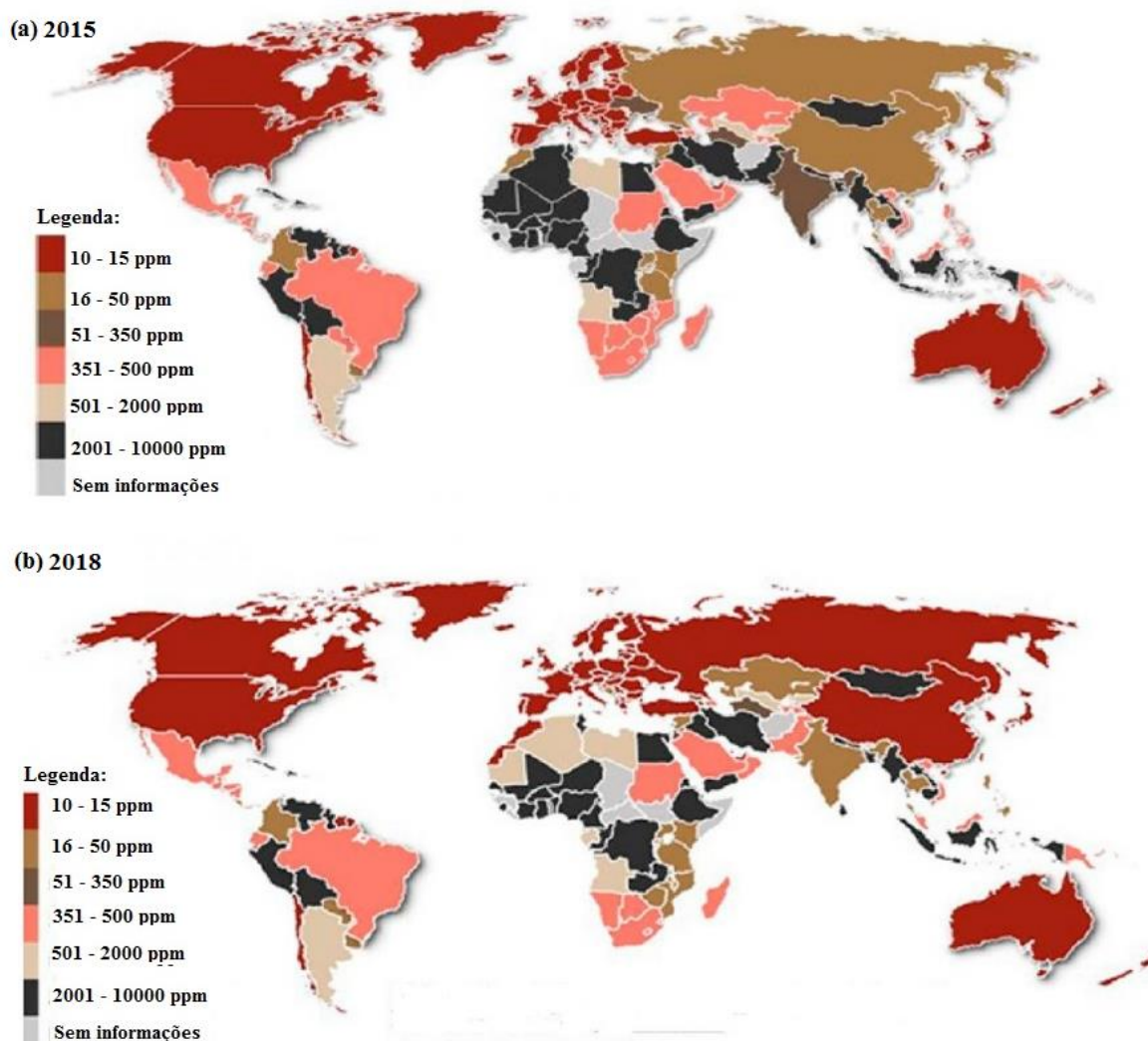
Hidrodessulfurização (HDS) é um processo de refino catalítico na presença de hidrogênio utilizado para a remoção de compostos sulfurados da nafta, querosene e cargas pesadas, formando hidrocarbonetos dessulfurizados e  $H_2S$ . Em geral, é comum em unidades de HDS uma etapa de tratamento do gás resultante do processo, que é convertido, frequentemente, em ácido sulfúrico ou enxofre elementar (SPEIGHT, 2019). Este processo é muito empregado para evitar o envenenamento de catalisadores de processos posteriores, além de adequar o combustível a legislações vigentes que proíbem a comercialização de produtos com altos teores de enxofre, visando a redução da quantidade de  $SO_x$  emitida para a atmosfera (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Legislações ambientais mais rigorosas têm exigido a comercialização de combustíveis, especialmente o óleo diesel, com teores de enxofre abaixo de 15 mg/kg, sendo necessária a produção do diesel de baixíssimo teor de enxofre, o ULSD (*ultra-low sulphur diesel*). No entanto, para se atingir os teores exigidos, é imprescindível a remoção dos compostos sulfurados mais refratários, sendo necessária a utilização do processo de HDS profunda que emprega catalisadores mais ativos e condições de processo mais severas (BRAGGIO *et al.*, 2019; MELLO *et al.*, 2018; BRAGGIO *et al.*, 2017).

Os teores de enxofre especificados no óleo diesel vêm mudando significativamente ao longo dos últimos anos, como apresentado na Figura 2.1. O Japão e a União Europeia (UE) foram os primeiros a adotar o diesel S10 – 10 mg/kg S em 2008 e 2010, respectivamente.

No Brasil, embora ainda seja permitido a utilização do diesel com 500 mg/kg de enxofre, foi criado pelo governo o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos (PROCONVE), a fim de reduzir os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis, atuando a partir da implementação de fases cada vez mais restritivas. De acordo com a resolução aprovada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) em 2013, os veículos novos produzidos na fase mais recente do PROCONVE devem utilizar diesel S10 – 10 mg/kg de enxofre, enquanto os demais veículos deverão substituir, gradativamente, o uso do diesel com maiores quantidades de enxofre pelo diesel S10 – 10 mg/kg de enxofre. Vale mencionar que no Brasil, a redução da lubrificidade do combustível devido à diminuição do teor de enxofre é compensada pela adição do biodiesel que desde setembro de 2019

corresponde a 11%, em volume, do diesel vendido nos postos de combustível e deverá ser igual a 15% em março de 2023, segundo a norma vigente.



**Figura 2.1:** Limite de enxofre permitido no óleo diesel rodoviário mundialmente: (a) Outubro de 2015 e (b) Fevereiro de 2018 (Adaptado com a permissão de TANIMU, 2019. Copyright (2019) American Chemical Society).


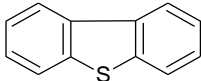
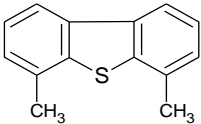
Diferentes compostos sulfurados podem ser encontrados nas frações do petróleo. No óleo diesel, as moléculas sulfuradas podem ser divididas em dois grupos: o primeiro composto por benzotiofenos, substituídos ou não com radicais alquilas entre um e sete carbonos, e o segundo por dibenzotiofenos, podendo ter substituições também com radicais alquilas contendo de um a cinco átomos de carbono. Os tiofenos, sulfetos, dissulfetos e mercaptanas



também podem ser encontrados, porém, geralmente, em menor quantidade nesta fração do petróleo (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Em geral, faixas de destilação mais pesadas apresentam compostos sulfurados mais refratários, ou seja, menos reativos (DO BRASIL *et al.*, 2014). Na Tabela 2.1 são apresentadas três moléculas sulfuradas, em que os valores da reatividade foram normalizados em relação ao dibenzotiofeno, que possui valor igual a 100 (HSU e ROBINSON, 2017; MA *et al.*, 1994).

**Tabela 2.1.** Reatividade de diferentes compostos sulfurados utilizando catalisador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*

Compostos	Estruturas típicas	Reatividade relativa
Tiofeno		2250
Dibenzotiofeno		100
4,6-dimetildibenzotiofeno		11

\*Condições reacionais: Reator batelada usando n-hexadecano como solvente (concentração do reagente igual 0,25 % mol), 300 °C e 71 atm.

Moléculas sulfuradas que apresentam anéis aromáticos tendem a ser mais estáveis e apresentam maior impedimento estérico, sendo assim, compostos menos reativos (HSU e ROBINSON, 2017). No entanto, compostos como o 4,6-DMDBT apresentam, além dos anéis aromáticos, dois radicais alquilas que dificultam ainda mais sua adsorção nos sítios ativos do catalisador, sendo este o principal motivo para que o 4,6-DMDBT apresente uma reatividade bem menor do que o DBT.

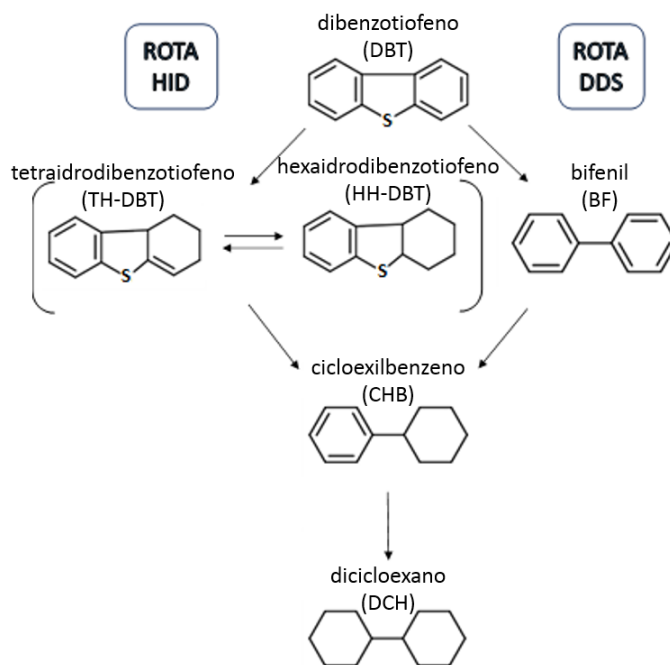
É conhecido que a reação de HDS ocorre por duas rotas principais: dessulfurização direta (DDS) ou hidrogenólise, na qual há a quebra da ligação C-S, ou hidrogenação prévia (HID) que promove a formação de intermediários parcialmente hidrogenados, seguida pela dessulfurização, formando cicloexilbenzenos e bicicloexano (MELLO *et al.*, 2017; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; KNUDSEN *et al.*, 1999).

Os catalisadores de HDT, em geral, apresentam dois tipos de sítios: os de hidrogenólise e os de hidrogenação (GAO *et al.*, 2011; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2009). A rota preferencial depende da forma como a molécula sulfurada se adsorve na superfície do sítio catalítico. Quando a adsorção ocorre através do átomo de enxofre no sítio de hidrogenólise, a rota preferencial é a DDS. Caso a adsorção ocorra através da ligação  $\pi$  no sítio de hidrogenação, a rota principal é a HID (GAO *et al.*, 2011; LANDAU, 1997).

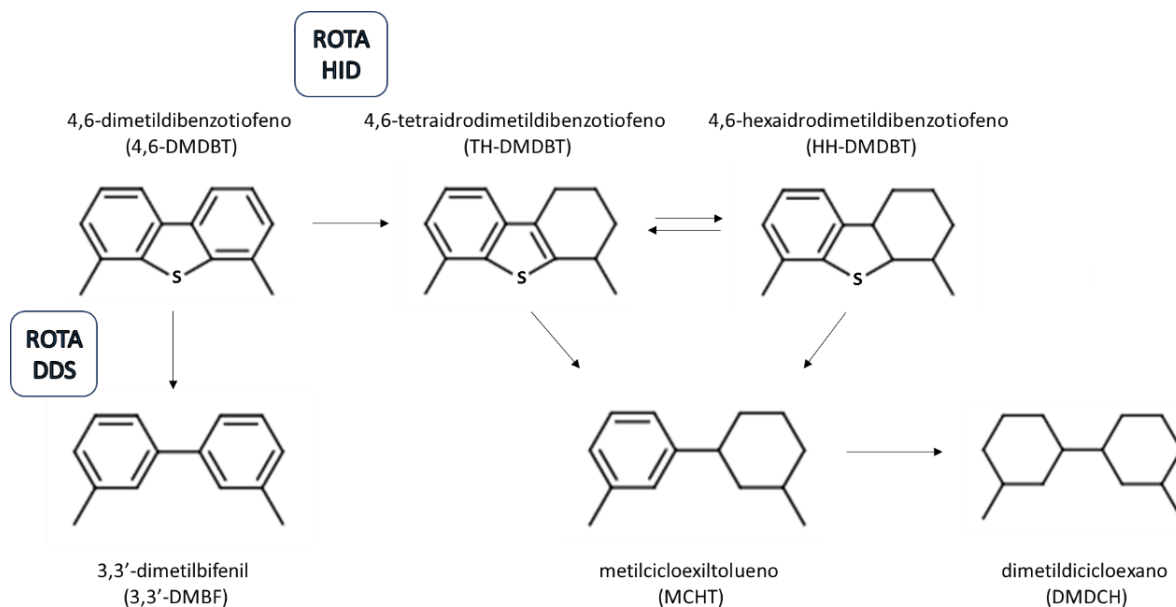
O DBT reage majoritariamente através da rota DDS, enquanto o 4,6-DMDBT se adsorve nos sítios catalíticos através da ligação  $\pi$ , reagindo preferencialmente via rota HID (EGOROVA e PRINS, 2004a; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; MELLO *et al.*, 2017, 2018; SÁNCHEZ-MINERO *et al.*, 2008; STANISLAUS; MARAFI e RANA, 2010). Isso ocorre devido à presença dos radicais alquilas presentes nas posições 4 e 6, o que dificulta a adsorção da molécula nos sítios responsáveis pela hidrogenólise, visto que tais radicais aumentam o impedimento estérico para a ligação com o átomo de enxofre. No entanto, não impede a sua adsorção nos sítios de hidrogenação. Sendo assim, primeiro ocorre a hidrogenação prévia do anel aromático, o que faz com que a molécula deixe de ser planar, reduzindo o efeito estérico causado pelos grupamentos metila, possibilitando a coordenação no sítio ativo de hidrogenólise. Assim, em seguida, ocorre a dessulfurização, com a quebra da ligação C-S. Desta forma, os substituintes presentes no anel aromáticos influenciam na reatividade e na distribuição de produtos (SHAFI e HUTCHINGS, 2000; LANDAU, 1997).

Nas Figuras 2.2 e 2.3 são apresentadas as principais rotas de reação de DBT e 4,6-DMDBT, respectivamente. O DBT reage majoritariamente via rota DDS, formando bifenil (BF), que pode ser hidrogenado a cicloexilbenzeno (CHB). No entanto, a reação pode ocorrer também via rota HID, dando origem a intermediários instáveis que rapidamente formam CHB. O CHB, oriundo das duas rotas, pode ser hidrogenado a dicicloexano (DCH). Apesar disso, foi relatado na literatura que esta reação ocorre lentamente, sendo observada somente

na presença de catalisadores muito hidrogenantes ou em condições severas de temperatura e pressão (GATES e TOPSOE, 1997; VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996). O 4,6-DMDBT reage preferencialmente via rota HID produzindo intermediários instáveis que são dessulfurizados formando metilcicloexiltolueno (MCHT), podendo ser ainda hidrogenado à dimetildicicloexano (DMDCH). A reação pode ocorrer também via rota DDS formando o 3,3'-dimetilbifenil (3,3'-DMBF) (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; MELLO *et al.*, 2018; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2004).



**Figura 2.2:** Esquema em série-paralelo da HDS de DBT (adaptado de VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996).



**Figura 2.3:** Esquema em paralelo da HDS de 4,6-DMDBT (adaptado de RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2004).


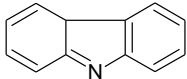
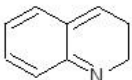
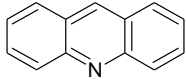
### 2.1.2. Hidrodesnitrogenação

Nos reatores de HDT, o processo de hidrodesnitrogenação (HDN) ocorre simultaneamente ao processo de hidrodessulfurização, consistindo na reação entre compostos nitrogenados e hidrogênio, formando moléculas não nitrogenadas e amônia.

Devido à elevada demanda do óleo diesel no Brasil é necessário o craqueamento de frações do petróleo mais pesadas como as processadas por craqueamento catalítico e coqueamento retardado. No entanto, estas frações apresentam um elevado teor de compostos nitrogenados que inibe fortemente as reações de HDS, dificultando a produção do combustível com os teores de enxofre especificados (MELLO *et al.*, 2017; LIU e NG, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010).

As moléculas nitrogenadas encontradas nas frações do petróleo estão principalmente na forma de compostos heterocíclicos. São também encontradas moléculas não heterocíclicas como as aminas alifáticas, geralmente em quantidades muito menores. Contudo, tais compostos são mais reativos, não apresentando dificuldades para o processo de HDN, diferente das moléculas heterocíclicas. Na Tabela 2.2 são apresentados compostos nitrogenados típicos encontrados nas frações do petróleo.

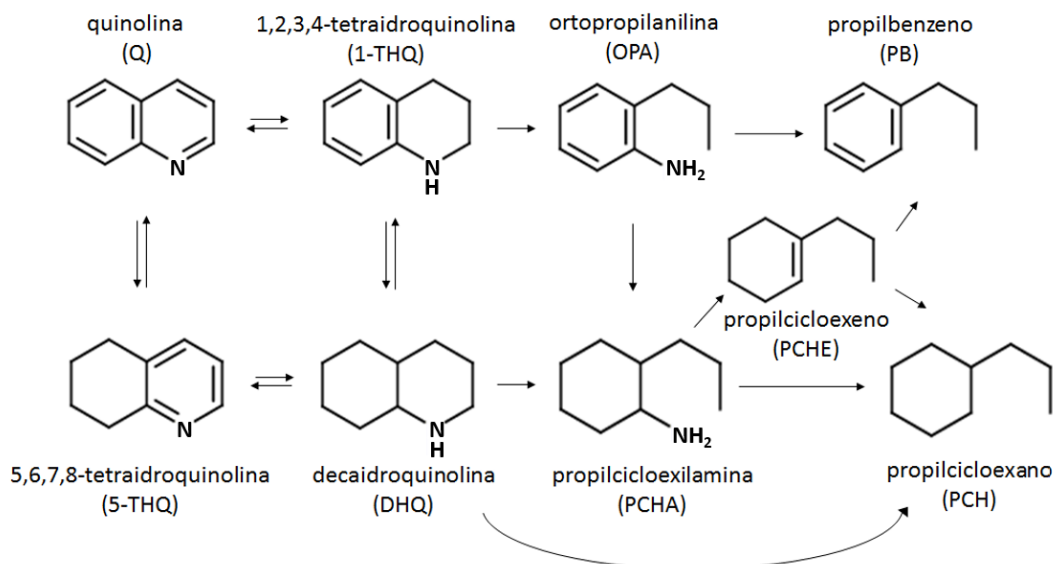
**Tabela 2.2.** Compostos nitrogenados encontrados em frações do petróleo.

Composto	Estrutura
Aminas	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}$
Piridina	
Carbazol	
Quinolina	
Acridina	

Os compostos nitrogenados heterocíclicos com anéis de seis átomos, como a quinolina e a acridina, são considerados básicos, uma vez que possuem um par de elétrons livres no átomo de nitrogênio. Por sua vez, as moléculas com cinco átomos de carbono, como o carbazol e indol, são consideradas neutras. As moléculas básicas são as maiores responsáveis pelos efeitos de inibição em reações de HDS devido à sua forte interação com os sítios ativos do catalisador (LIU e NG, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010).

O carbazol é a molécula mais refratária do processo de HDN e está presente em maior quantidade no óleo diesel (LAREDO *et al.*, 2001; LIU e NG, 2010). No entanto, diversos estudos relataram que moléculas básicas, como a quinolina, embora sejam mais reativas que o carbazol, apresentam maior efeito de inibição as reações de HDT (MELLO *et al.*, 2017; FARAG *et al.*, 2014; STANISLAUS *et al.*, 2010; LAREDO *et al.*, 2004). Além disso, em sua rede reacional ocorrem todas as reações existentes no processo industrial de HDN e , portanto, a quinolina é altamente utilizada em estudo com molécula modelo (MELLO *et al.*, 2017).

A Figura 2.4 apresenta o esquema reacional para a HDN de quinolina (Q).



**Figura 2.4:** Esquema reacional para a HDN de quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998).

Primeiramente têm-se a hidrogenação de um dos anéis aromáticos formando 1,2,3,4-tetraidroquinilina (1-THQ) e 5,6,7,8-tetraidroquinilina (5-THQ). Segue-se a hidrogenação com a formação de decaidroquinolina (DHQ) e abertura do primeiro anel aromático à 2-ortopropilanilina (OPA). Por fim, têm-se então a formação de propilcicloexilamina (PCHA) a partir da DHQ e OPA e, posteriormente, a quebra da ligação C-N e a obtenção do propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH).

### 2.1.3. Reações simultâneas

Diversos trabalhos foram realizados utilizando as moléculas de DBT e 4,6-DMDBT individualmente como representativas dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel (DING *et al.*, 2018; MELLO *et al.*, 2018; FARAG, 2010; EGOROVA e PRINS, 2004a; MEILLE *et al.*, 1997; KABE *et al.*, 1993). Contudo, é conhecido que ambas as moléculas estão presentes durante a reação de HDS em processos de HDT industriais. Sendo assim, nos últimos anos, após um maior entendimento da HDS de DBT e 4,6-DMDBT de forma isolada, têm-se estudado reações de hidrodessulfurização simultânea, onde ambas as moléculas são adicionadas à carga estudada (ALI *et al.*, 2018; KLIMOVA *et al.*, 2013 ALI *et al.*, 2012; GUTIÉRREZ e KLIMOVA, 2011). No entanto, poucos estudos investigaram a cinética das reações de HDS simultâneas de DBT e 4,6-DMDBT, assim como o efeito da competição entre as moléculas sulfuradas, conversão e distribuição de produtos.

Como mencionado anteriormente, a existência de dois tipos de sítios catalíticos em catalisadores de HDT é bem estabelecida na literatura, sendo um responsável pela hidrogenação e outro pela hidrogenólise. O 4,6-DMDBT, devido ao impedimento estérico causado pelos radicais alquilas, reage preferencialmente via rota HID, sendo previamente hidrogenado e, em seguida, dessulfurizado. O DBT reage majoritariamente via rota DDS, se coordenando aos sítios de hidrogenólise.

Ambas as moléculas podem se adsorver nos sítios de hidrogenação. Contudo, o 4,6-DMDBT possui maior constante de equilíbrio de adsorção do que o DBT nos sítios de HID e reage mais rapidamente na rota de hidrogenação, formando intermediários como 4,6-dimetiltetraidro-dibenzotiofeno e 4,6-hexaidro-dibenzotiofeno (KABE *et al.*, 1993). Desse modo, a hidrogenação do 4,6-DMDBT ocorre de forma duas vezes mais rápida do que a do DBT (EGOROVA e PRINS, 2004b). No entanto, a dessulfurização do 4,6-dimetiltetraidro-dibenzotiofeno ocorre mais lentamente do que a do tetraidro-dibenzotiofeno. Em relação à reação via rota de dessulfurização direta, EGOROVA e PRINS (2004b) relataram que a DDS do 4,6-DMDBT é de 12 a 17 vezes mais lenta do que a do DBT, sendo a velocidade de dessulfurização global (HID + DDS) do DBT de 5 a 6 vezes maior do que a do 4,6-DMDBT (MEILLE *et al.*, 1997; HOUALLA *et al.*, 1980).

Por fim, vale ressaltar que durante as reações de HDT, além dos compostos sulfurados, diferentes moléculas presentes na fração do petróleo (nitrogenadas, aromáticas e olefinas) interagem com os sítios ativos do catalisador, podendo ocorrer reações simultâneas, em diferentes graus de avanço. Além disso, intermediários e produtos oriundos dessas reações também podem competir com os reagentes pelos sítios catalíticos. A presença desses contaminantes afeta de forma significativa a produção de diesel de baixíssimo teor de enxofre. Sendo assim, é importante o estudo sobre a inibição causada por essas moléculas.

Dentre os compostos que mais afetam a reação de HDS, destacam-se os compostos nitrogenados que devido à sua elevada constante de equilíbrio de adsorção, competem com as moléculas sulfuradas pelos sítios ativos do catalisador (LIU e NG, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010; GIRGIS e GATES, 1991).

Na HDS ambas as rotas, DDS e HID, são afetadas pelo composto nitrogenado. No entanto, na presença de moléculas como a quinolina, a rota HID é mais suscetível à inibição, uma vez que primeiramente parte do anel aromático deste composto deve ser hidrogenado,

diminuindo a conversão de HDS e modificando a distribuição de produtos (BRAGGIO *et al.*, 2019; MELLO *et al.*, 2017; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; STANISLAUS *et al.*, 2010).

Além disso, é importante ressaltar que as moléculas formadas a partir da hidrogenação da quinolina, aminas saturadas, como a DHQ e a PCHA apresentam maiores constantes de equilíbrio de adsorção do que as aminas aromáticas, inibindo assim severamente as reações de HDS. Além disso, a amônia formada a partir da reação de HDN também pode contribuir para o envenenamento do catalisador (NGUYEN *et al.*, 2015; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012). Dessa forma, para que a HDS ocorra na presença de compostos nitrogenados é necessária a utilização de variáveis de processo que permitam a hidrogenação dos compostos insaturados como a dessorção dos compostos saturados que possuem elevada constante de equilíbrio de adsorção.

Poucos trabalhos na literatura investigaram a cinética da inibição da HDS por compostos nitrogenados, sendo na grande maioria, estudos qualitativos, sem avaliação de taxas cinéticas ou velocidades específicas da reação (STANISLAUS *et al.*, 2010; MURTI *et al.*, 2003). LAREDO *et al.* (2001) avaliaram simultaneamente a HDS de DBT e HDN de quinolina. Os autores adotaram um modelo de Langmuir-Hinshelwood para a HDS admitindo a reação superficial como etapa limitante e que compostos orgânicos e H<sub>2</sub>S, produtos da reação de HDS, se adsorvem em um tipo de sítio ativo, enquanto o hidrogênio se adsorve em um segundo tipo de sítio ativo. Em seguida, foi assumido que a HDS de DBT segue um comportamento de primeira ordem, resultando nas Equações 3.1 e 3.2, após simplificações na equação de Langmuir-Hinshelwood sugeridas na literatura (LA VOPA e SATTERFIELD, 1988). A Equação 2.1 expressa a taxa de HDS sem inibição, enquanto a Equação 2.2 se refere à taxa de HDS na presença do composto nitrogenado.

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} \quad (2.1)$$

$$r_{\text{HDS}} = k'_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} \quad (2.2)$$

onde:

$k_{\text{DBT}}$ : velocidade específica de reação global sem inibição.

$k'_{\text{DBT}}$ : velocidade específica de reação global com inibição.

$C_{\text{DBT}}$ : concentração de saída do DBT (mol/L).



A partir das constantes de reação global para a HDS de DBT com inibição e sem inibição, LAREDO *et al.* (2001) calcularam um fator de inibição ( $\phi$ ), a fim de determinar o grau de inibição de cada experimento. O fator de inibição pode ser determinado pela Equação 2.3, assumindo valores entre 0 e 1, sendo o valor mínimo correspondente à reação na ausência de compostos inibidores e o valor máximo para a reação completamente inibida.

$$\phi = \frac{k_{\text{DBT}} - k'_{\text{DBT}}}{k_{\text{DBT}}} \quad (2.3)$$

Por fim, os autores rearranjaram o modelo de Langmuir-Hinshelwood proposto, obtendo a Equação 2.4 a fim de representar a constante cinética da HDS de DBT na presença de quinolina e calcular a constante de equilíbrio de adsorção da quinolina.

$$\frac{k_{\text{DBT}}}{k'_{\text{DBT}}} = 1 + (K_{\text{N}} C_{\text{N}})^n \quad (2.4)$$

onde:

$K_{\text{N}}$ : constante de equilíbrio de adsorção do composto nitrogenado.

$C_{\text{N}}$ : concentração inicial do composto nitrogenado.

$n$ : fator exponencial ajustável.

## 2.2. Catalisadores de HDS e HDN

Os catalisadores utilizados industrialmente no processo de HDT, em geral, são formados por metais como molibdênio e tungstênio. O suporte mais utilizado é a  $\gamma$ -alumina, uma vez que apresenta área específica elevada, distribuição de tamanhos de poros e interação com os precursores da fase ativa adequadas, integridade mecânica e térmica, além de baixo custo (FERRAZ, 2007; BREYSSE *et al.*, 2003; CHIANELLI e GAAGE, 1989).

Para aumentar a atividade catalítica, são adicionados promotores como o cobalto e níquel. A escolha do promotor a ser utilizado está associada à reação de maior interesse. Comumente, é utilizado catalisador de molibdênio promovido por cobalto (CoMo) quando se busca maximizar as reações de HDS via rota de dessulfurização direta, enquanto o níquel (NiMo) é usado quando é necessária uma maior atividade para a rota de hidrogenação. Sendo

assim, catalisadores promovidos por Ni favorecem as reações de HDN, HDA e rota HID na reação de HDS, aumentando a conversão de compostos mais refratários que reagem por essa via, como o 4,6-DMDBT (MOHANTY, 2011; CASTELLANOS, 2002; KNUDSEN *et al.*, 1999). No entanto, os catalisadores NiMo sofrem maior inibição nas reações de HDS na presença de compostos nitrogenados e aromáticos devido à maior quantidade de sítios de hidrogenação (STANISLAUS *et al.*, 2010).

A composição química dos catalisadores de HDT varia de acordo com a aplicação, sendo comum uma formulação de 15 a 25 % m/m de MoO<sub>3</sub> e 2 a 6% m/m do óxido do promotor (NiO ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Apesar de as composições variarem de acordo com a aplicação dos catalisadores, a relação atômica entre os metais varia numa faixa estreita. Níveis máximos de atividade catalítica para relações atômicas Co (Ni)/[Co (Ni) + Mo (W)] aproximadamente iguais a 0,3, independente do promotor utilizado e da reação de HDT, foram observados na literatura (GRANGE e VANHAEREN, 1997). GAO *et al.* (2011) reportaram um máximo de atividade catalítica para reação na HDS de DBT e 4,6-DMDBT utilizando catalisador NiMo para a razão Ni/(Ni+Mo) igual a 0,3.

Após a calcinação os catalisadores de HDT estão na forma óxido, sendo necessário realizar uma etapa de ativação, que é feita através da sulfetação. Tal etapa visa converter totalmente os óxidos metálicos em sulfetos, através do contato do catalisador com hidrogênio e uma carga contendo compostos sulfurados, garantindo a maior formação de fase ativa possível. A sulfetação ocorre *in situ* no reator de hidrotratamento (DO BRASIL *et al.*, 2014).

### 2.3. Modelagem cinética

O conhecimento da cinética da reação é importante no projeto e na simulação de reatores. Entretanto, modelos cinéticos capazes de descrever reações de hidrotratamento são muito difíceis de serem obtidos, devido à grande complexidade da carga alimentada, formada por inúmeros compostos.

Sendo assim, diversos modelos vêm sendo investigados para uma melhor compreensão da cinética da reação de HDS. Em geral, são utilizadas carga reais que apresentam diferentes compostos sulfurados ou cargas contendo moléculas modelo, onde costuma-se utilizar os compostos sulfurados mais refratários. Os modelos frequentemente estudados na literatura

são o de lei de potências e o do Langmuir-Hinshelwood, sendo esse último mais complexo permitindo observar os efeitos de inibição e/ou competição das espécies presentes pelos sítios catalíticos

Além disso, é necessária a interpretação estatística dos dados estimados, verificando assim a qualidade dos parâmetros e dos ajustes obtidos. Sendo uma grande deficiência da literatura de HDS, onde poucos trabalhos avaliam a significância estatística dos dados estimados.

### 2.3.1. Modelos de lei de potências

Para os modelos de lei de potências pode-se utilizar duas abordagens: a HDS global e as etapas reacionais. A HDS global considera somente a conversão de reagente, sendo bastante usual na presença de uma carga com diferentes compostos sulfurados, a identificação e quantificação dos compostos é difícil. Sendo assim, pode-se utilizar a concentração de enxofre total e estimar os parâmetros desejados. Além disso, é comum encontrar na literatura uma aproximação que considera a reação de pseudoprimeira ordem em relação ao composto sulfurado, facilitando a estimação a ser realizada. Assim, é geralmente adotada a Equação 2.5 para determinação da taxa global de reação, obtida a partir do balanço molar do composto sulfurado para o reator em fluxo empistonado, operando em modo estacionário e isotérmico.

$$\frac{-dC_s}{d\tau} = r_{HDS} \quad (2.5)$$

onde:

$\tau$  : tempo espacial.

$r_{HDS}$ : taxa global de reação.

$C_s$ : concentração do composto sulfurado (mol/L).

Para a estimação dos parâmetros globais de reação utilizando o modelo de lei de potências, a Equação 3.5 deve ser substituída na equação do balanço, representada pela Equação 2.6.

$$r_{\text{HDS}} = \rho k_{\text{global}} C_S C_{\text{H}_2}^n \quad (2.6)$$

onde:

$\rho$  : densidade da carga (kg/L).

$k_{\text{global}}$ : velocidade específica da reação global.

$C_{\text{H}_2}$ : concentração de hidrogênio (mol/L).

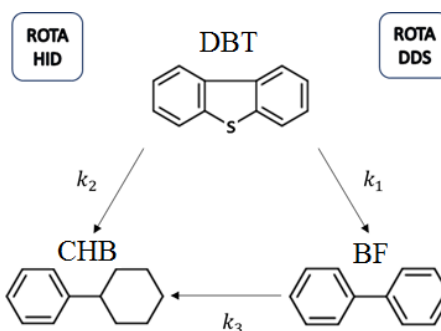
$n$ : ordem da reação em relação ao hidrogênio.

Resultando no modelo proposto para a HDS global de qualquer composto sulfurado ou enxofre total, apresentado na Equação 2.7.

$$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{\text{global}} C_S C_{\text{H}_2}^n \quad (2.7)$$

Para os modelos que consideram as etapas reacionais, diferentemente do que ocorre para a HDS global, deve-se quantificar todos os compostos sulfurados e seus produtos, uma vez que essa abordagem irá analisar a quantidade de reagente convertida e de produto formado, sendo possível obter constantes cinéticas para diferentes rotas reacionais.

Como mencionado anteriormente, é bem estabelecido na literatura que o DBT pode reagir pela rota DDS e HID, formando BF e CHB, respectivamente. Sendo que o BF ainda pode ser hidrogenado a CHB. No entanto, essa reação só ocorre quando a concentração de DBT no meio reacional é baixa, uma vez que esta molécula apresenta maior constante de equilíbrio de adsorção do que o BF (NAGAI; SATO e AIBA, 1986). Sendo assim, um esquema muito comum utilizado para representar a HDS individual de DBT é apresentado na Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Esquema reacional para o DBT.

Para determinar as velocidades específicas de cada rota de reação individualmente, o balanço molar é resolvido para os reagentes e produtos. Admitindo-se somente a presença de DBT, BF e CHB no meio reacional, têm-se as seguintes equações:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -r_1 - r_2 \quad (2.8)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = r_1 - r_3 \quad (2.9)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = r_2 + r_3 \quad (2.10)$$

Sendo  $r_1$  a reação de hidrogenólise do DBT resultando em BF,  $r_2$  a reação de hidrogenação do DBT formando CHB e  $r_3$  a reação de hidrogenação do BF em CHB.

Para o modelo de lei de potências individual para o DBT, as taxas reacionais propostas são baseadas no esquema reacional apresentado na Figura 2.5, considerando a ordem parcial em relação ao DBT e BF igual a um. Desse modo, as taxas podem ser apresentadas pelas Equações 2.11 a 2.13.

$$r_1 = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} \quad (2.11)$$

$$r_2 = \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (2.12)$$

$$r_3 = \rho k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \quad (2.13)$$

Resultando nos modelos apresentados nas Equações 2.14 a 2.16.

$$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} + \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (2.14)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} - \rho k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \quad (2.15)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} + \rho k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \quad (2.16)$$

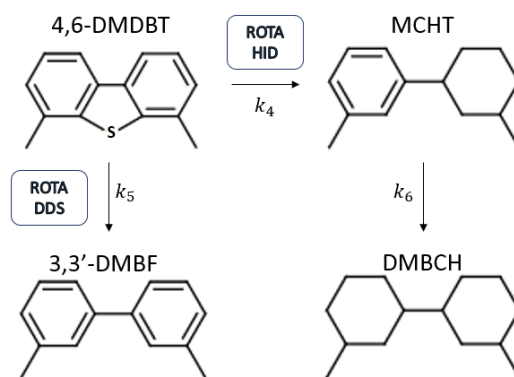
onde:

$\rho$  : densidade da carga (kg/L).

$k_i$ : velocidades específicas das reações individuais.

$n_i$ : expoentes fracionários ajustáveis relacionados às ordens parciais em relação ao hidrogênio.

Em relação à HDS de 4,6-DMDBT, sabe-se que assim como o DBT, esse composto pode reagir pelas rotas DDS e HID. Neste sentido, é proposto um esquema reacional que considera a rota DDS resultando em 3,3'-DMBF e a rota HID formando MCHT que, em seguida, pode ser hidrogenado a DMBCH, como apresentado na Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Esquema reacional para HDS de 4,6-DMDBT.

Para determinar as velocidades específicas de cada rota de reação individualmente, resolve-se o balanço molar para os reagentes e produtos. Admitindo-se somente a presença de 4,6-DMDBT, MCHT e DMBCH, têm-se as seguintes equações:

$$\frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{d\tau} = -r_4 - r_5 \quad (2.17)$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{d\tau} = r_4 - r_6 \quad (2.18)$$

$$\frac{dC_{3,3'\text{-DMBF}}}{d\tau} = r_5 \quad (2.19)$$

$$\frac{dC_{\text{DMBCH}}}{d\tau} = r_6 \quad (2.20)$$

Sendo  $r_4$  a reação de hidrogenólise do 4,6-DMDBT resultando em MCHT,  $r_5$  a reação do 4,6-DMDBT via rota DDS formando 3,3'-DMBF e  $r_6$  a reação de hidrogenação do MCHT formando DMBCH.

Para o modelo de lei de potências individual para o 4,6-DMDBT, as taxas reacionais propostas são baseadas no esquema reacional apresentado na Figura 2.6, considerando a ordem parcial em relação ao 4,6-DMDBT e MCHT igual a um. Desse modo, as taxas podem ser apresentadas pelas Equações 2.21 a 2.23.

$$r_4 = \rho k_4 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{H_2}^{n_1} \quad (2.21)$$

$$r_5 = \rho k_5 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{H_2}^{n_1} \quad (2.22)$$

$$r_6 = \rho k_6 C_{MCHT} C_{H_2}^{n_2} \quad (2.23)$$

Resultando nos modelos apresentados nas Equações 2.24 a 2.27.

$$\frac{-dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{d\tau} = \rho k_4 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{H_2}^{n_1} + \rho k_5 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{H_2}^{n_1} \quad (2.24)$$

$$\frac{dC_{3,3'\text{-DMBF}}}{d\tau} = \rho k_5 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{H_2}^{n_1} \quad (2.25)$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{d\tau} = \rho k_4 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{H_2}^{n_1} - \rho k_6 C_{MCHT} C_{H_2}^{n_2} \quad (2.26)$$

$$\frac{dC_{DMBCH}}{d\tau} = \rho k_6 C_{MCHT} C_{H_2}^{n_2} \quad (2.27)$$

onde:

$\rho$  : densidade da carga (kg/L).

$k_i$ : velocidades específicas das reações individuais.

$n_i$ : expoentes fracionários ajustáveis relacionados às ordens parciais em relação ao hidrogênio.

Na Tabela 2.3 são apresentadas as equações utilizadas por alguns autores que adotaram o modelo de lei de potências para fins de comparação.

Tabela 2.3. Modelagem cinética de HDS via lei de potências.

Referência	Catalisador	Modelo	Ordem	Moléculas
ABID <i>et al.</i> (2017)	CoNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r = kC_s$	1	Carga real
FENG <i>et al.</i> (2018)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	$r_{HDS} = k_{HDS}(C_s)^n(P_{H_2})^m$	m = 1,1 n = 1,5	Carga real
ABID <i>et al.</i> (2019)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r = kC_s$	1	Carga real
FARAG <i>et al.</i> (2000)	CoMo/C (impregnação) CoMo/C (impregnação sucessiva) CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Comercial	pseudoprimeira ordem	1	DBT 4,6-DMDBT
VARGA <i>et al.</i> (2007)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pseudoprimeira ordem	1	DBT 4,6-DMDBT
POLCK (2010)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_i = k_i C_i P_{H_2}^\beta$  $r_i = k_{DDS} C_i + k_{HID} C_i C_{H_2}$	$\beta_{DBT} = 0$ $\beta_{DMDBT} = 0,7$  H <sub>2,DDS</sub> : 0 H <sub>2,HID</sub> : 1	DBT 4,6-DMDBT
MELLO <i>et al.</i> (2018)	NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_i = k_i C_i C_{H_2}^n$	n <sub>DBT</sub> = 0 n <sub>4,6-DMDBT</sub> = 1	DBT 4,6-DMDBT



### 2.3.2. Modelos de Langmuir-Hinshelwood

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood são bastantes utilizados em estudos cinéticos uma vez que, como já mencionado, consideram os fenômenos de adsorção das moléculas nos sítios ativos do catalisador assim como o efeito de competição existente entre elas, sendo empregados para avaliação da HDS simultânea, da inibição causada por compostos nitrogenados, aromáticos e do próprio  $H_2S$  produzido na reação de HDS (ALI *et al.*, 2018; ALI *et al.*, 2012; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012). Considerando estes modelos, é possível descrever os diferentes tipos de adsorção dos compostos nos sítios (dissociativa ou não dissociativa) e a presença ou não de mais de um tipo de sítio ativo, sendo, geralmente, um deles responsável pela rota de hidrogenação e o outro pela hidrogenólise (VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996). No entanto, devido à complexidade desses modelos, alguns autores consideram que todas as moléculas se adsorvem em um único tipo de sítio catalítico. Além disso, assim como nos modelos de lei de potências, os modelos de Langmuir-Hinshelwood podem ser divididos em duas categorias, uma delas sendo a avaliação da cinética de HDS global, considerando a conversão do composto sulfurado em produtos de forma geral, e a outra avaliando a cinética das etapas reacionais.

Nos estudos que empregam carga real têm-se que a concentração total de enxofre presente no meio reacional é muito elevada, sendo assim, uma grande concentração de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) é formada o que pode inibir a reação de HDS. Dessa forma, o efeito inibitório causado pela presença do  $H_2S$  é considerado na taxa de reação (KORSTEN e HOFFMANN, 1996; RODRÍGUEZ e ANCHEYTA, 2004; NOVAES *et al.*, 2017). No entanto, ao utilizar moléculas modelo verifica-se que este efeito inibitório é muito inferior, uma vez que a concentração de enxofre presente na carga é menor, e, conseqüentemente, o modelo pode ser simplificado, desprezando a inibição causada pelo  $H_2S$  (AL-RASHIDY *et al.*, 2015; LAREDO *et al.*, 2001).

Nas Tabelas 2.4 e 2.5 são apresentadas as equações utilizadas por alguns autores que adotaram o modelo de Langmuir-Hinshelwood para fins de comparação.

**Tabela 2.4.** Modelagem cinética de HDS via Langmuir-Hinshelwood.

Referência	Catalisador	Modelo	Moléculas
Broderick e Gates (1981)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_{\sigma} = \frac{k_{\sigma} K_{DBT\sigma} K_{H\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left( (1 + K_{DBT\sigma} C_{DBT} + K_{H_2S\sigma} C_{H_2S})^2 \times (1 + K_{H\sigma} C_{H_2}) \right)}$ $r_{\tau} = \frac{k_{\tau} K_{DBT\tau} K_{H\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT\tau} C_{DBT})}$	DBT
Edvinsson <i>et al.</i> (1993)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_a = \frac{k_a K_{ij} K_{Hj} C_i C_{H_2}}{\left( (1 + \sum_i K_{ij} C_i + \sqrt{K_{Hj} C_{H_2}})^3 + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S} \right)}$ <p>(a = 1, 2, 3; i = DBT, BF; j = σ, τ)</p>	DBT
Ishihara <i>et al.</i> (1993)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r = \frac{k K_{DBT} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT})}$	DBT
Korsten e Hoffmann (1996)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial	$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} (C_S^S)^{m_{HDS}} (C_{H_2}^S)^{n_{HDS}}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2}$ <p>(m = 1; n = 0,45)</p>	Carga real
Vanrysselberghe e Froment (1996)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_{ji} = \frac{k_{ji} K_{ij} K_{Hj} C_i C_{H_2}}{\left( (1 + \sum_i K_{ij} C_i + \sqrt{K_{Hj} C_{H_2}})^3 + K_{H_2S\sigma} C_{H_2S} \right)}$ <p>(i = DBT, BF, CHB; j = σ, τ)</p>	DBT
Rodríguez e Ancheyta (2004)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{C_S C_{H_2}^{0,45}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^2}$	Carga real
Sánchez-Minero <i>et al.</i> (2009)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_j = \frac{k_j C_i}{\left( (1 + K_{DMDBT} C_{DMDBT})^2 + K_{H_2S} C_{H_2S} \right)}$ <p>(j = 1, 2, 3; i = 4,6-DMDBT, MCHT)</p>	4,6-DMDBT

**Tabela 2.5.** Modelagem cinética de HDS via Langmuir-Hinshelwood (continuação).

Referência	Catalisador	Modelo	Moléculas
Bastos (2011)	NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_1 = \frac{k_1 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H\sigma} C_{H_2}})^3}$ $r_2 = \frac{k_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT\tau} C_{DBT})^3}$ $r_3 = \frac{k_3 C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT\tau} C_{DBT})^3}$	DBT
Jarullah <i>et al.</i> (2011)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_S^m C_{H_2}^n}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^2}$ <p>(m = 1,2; n = 0,5)</p>	Carga real
Rodríguez <i>et al.</i> (2012)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} C_S}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^2}$	Carga real
Al-Rashidy <i>et al.</i> (2015)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_{ji} = \frac{k_j C_i}{(1 + \sum_i K_i C_i)^2}$ <p>(j = DDS, HID; i = DBT, 4-MDBT)</p>	DBT e 4-MDBT
Novaes <i>et al.</i> (2017)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} (C_S^S)^{m_{HDS}} (C_{H_2}^S)^{n_{HDS}}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2}$	Carga real
Ali <i>et al.</i> (2018)	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{(k_1 + k_2) K_A C_A}{(1 + \sum K_i C_i)^2}$ $\frac{dC_B}{dt} = \frac{k_1 K_A C_A}{(1 + \sum K_i C_i)^2}$ $\frac{dC_C}{dt} = \frac{k_2 K_A C_A}{(1 + \sum K_i C_i)^2}$ <p>(A = DBT, 4-MDBT ou 4,6-DMDBT; B = BF, MBFo ou 3,3'-DMBF; C = CHB, MCHB ou MCHT)</p>	DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT

### 2.3.3. Interpretação estatística dos dados estimados

A qualidade do ajuste obtido pode ser observada por diversas ferramentas da estatística descritiva, como apresentado por SCHWAAB e PINTO (2007):

#### *Teste Chi-quadrado ( $\chi^2$ )*

O teste qui-quadrado consiste em avaliar se o valor mínimo da função objetivo está entre os valores de qui-quadrado mínimo e máximo, que podem ser calculados a partir da probabilidade acumulada da distribuição qui-quadrado para um dado nível de confiança. Caso contrário, dois cenários são possíveis:

$F_{obj} > \chi_{max}^2$  : “O modelo não é capaz de explicar os dados experimentais a contento, pois os erros de predição são significativamente maiores que os erros experimentais. Logo, esforços devem ser feitos para aperfeiçoar o modelo. Não deve também ser descartada a possibilidade de os erros experimentais estarem subestimados.”

$F_{obj} > \chi_{min}^2$ : “O modelo reproduz os dados experimentais muito melhor do que esperado. Portanto, é bastante provável que o modelo esteja sobre parametrizado, indicando que talvez possa ser simplificado. Não deve também ser descartada a possibilidade de os erros experimentais estarem superestimados.”

#### *Coefficiente de correlação (R)*

O coeficiente de correlação, que relaciona os valores experimentais e preditos, também pode ser usado para avaliar a adequação dos modelos aos dados experimentais. Esse coeficiente indica quão proximamente os dados calculados acompanham os dados experimentais. Usualmente, se o coeficiente de correlação é superior a 0,9, o modelo é considerado satisfatório, indicando que os valores preditos pelo modelo variam de forma aproximadamente linear e proporcional com as medidas experimentais. Contudo, valores inferiores a 0,9 podem indicar tanto desajuste do modelo quanto a existência de erros experimentais excessivos. O coeficiente de correlação foi calculado a partir do *software* Excel com base na Equação 2.28.

$$\rho^m = \frac{\sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - \bar{y}_i^e)(y_i^m - \bar{y}_i^m)}{\sqrt{[\sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - \bar{y}_i^e)^2][\sum_{i=1}^{NE} (y_i^m - \bar{y}_i^m)^2]}} \quad (2.28)$$

Já a qualidade dos parâmetros obtidos pode ser avaliada através de duas ferramentas que utilizam informações da matriz de covariância dos parâmetros, sendo elas:

#### *Intervalo de confiança dos parâmetros*

Admitindo-se a distribuição normal e conhecendo-se as incertezas paramétricas, é possível construir o intervalo de confiança dos parâmetros, apresentado na Equação 2.29.

$$p_n - t\sigma_{p,n} < p_n < p_n + t\sigma_{p,n} \quad (2.29)$$

onde:

$p_n$ : é o valor estimado para o parâmetro n.

$\sigma_{p,n}$ : é o desvio padrão associado à estimativa do parâmetro.

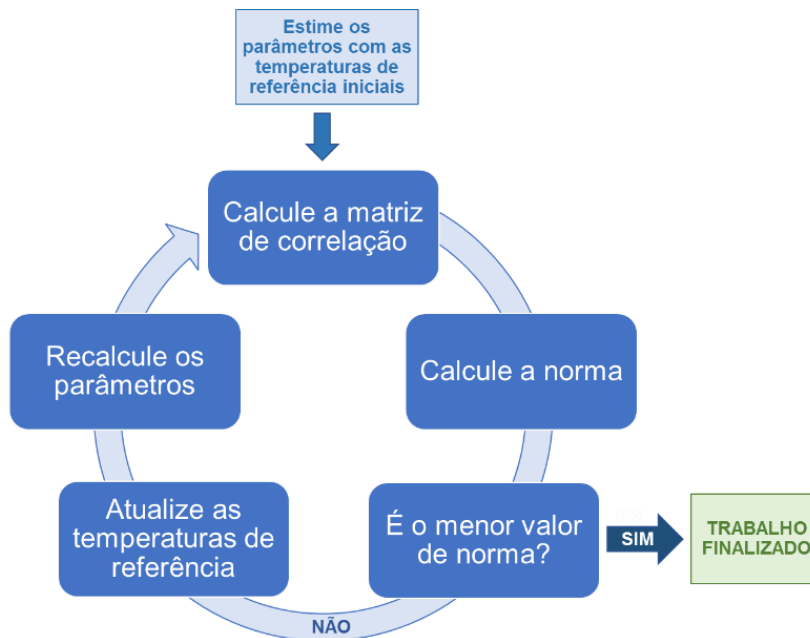
t: depende do nível de confiança requerido e do número de graus de liberdade da estimação e pode ser calculado a partir da distribuição t de Student.

O desvio padrão associado à estimativa do parâmetro pode ser calculado a partir da matriz de covariância dos parâmetros.

#### *Correlação paramétrica*

Outra análise estatística quanto à qualidade dos parâmetros estimados é obtida através da verificação da matriz de correlação paramétrica. Quanto mais próximos de zero estiverem os coeficientes de correlação paramétrica, mais eficientes serão os procedimentos de estimação dos parâmetros e mais precisa será a identificação dos diferentes efeitos no modelo. Dessa forma, são reportados na literatura algumas reparametrizações que buscam minimizar a correlação paramétrica, especialmente quando se utiliza modelos cinéticos que são altamente não lineares e apresentam altos valores de correlação entre o fator exponencial, energia de ativação e ordem de reação (SCHWAAB e PINTO, 2007a, 2008).

Além disso, SCHWAAB *et al.* (2008) reportaram uma metodologia para otimizar as temperaturas de referências utilizadas nas reparametrizações a fim de zerar a correlação paramétrica. Na Figura 2.7 é apresentado o esquema utilizado pelos autores.



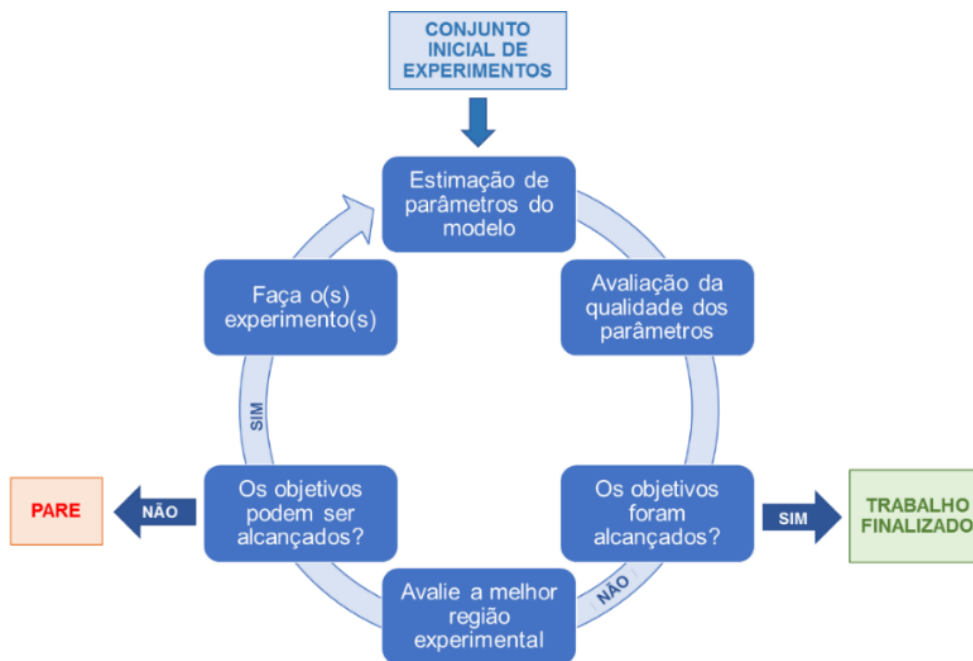
**Figura 2.7:** Representação esquemática do procedimento de otimização das temperaturas de referência (adaptado de SCHWAAB *et al.*, 2008).

No entanto, com o objetivo de estimar os parâmetros mais precisos, isto é, independentes, também é utilizado o planejamento sequencial de experimentos (PSE). Este método consiste em atualizar constantemente o valor dos parâmetros do modelo, à medida que os experimentos são realizados.

Entretanto, nos modelos utilizados para descrever as taxas de reação dos componentes, devido à alta correlação paramétrica o experimentador deve informar ao procedimento de planejamento os valores dos parâmetros dos modelos. Contudo, esta é exatamente uma das informações que o experimentador está interessado (SCHWAAB e PINTO, 2007). Para resolução deste impasse deve-se realizar um conjunto inicial de experimentos, que pode ser escolhido arbitrariamente ou utilizando-se um planejamento fatorial.

Uma vez estimados os parâmetros, é possível identificar quais as regiões experimentais são mais adequadas para atingir os objetivos desejados. Assim, o próximo experimento pode ser realizado nessas condições. Os valores dos parâmetros podem ser reestimados após a adição do(s) novo(s) ponto(s) experimental(is) e as regiões experimentais mais adequadas para atingir o objetivo desejado podem ser reavaliadas. O procedimento pode ser repetido até que os objetivos sejam atingidos ou até o momento que se verifique que os objetivos não

poderão ser atingidos (ALBERTON, 2010). Um algoritmo genérico para o Planejamento Sequencial de Experimentos está apresentado na Figura 2.8.

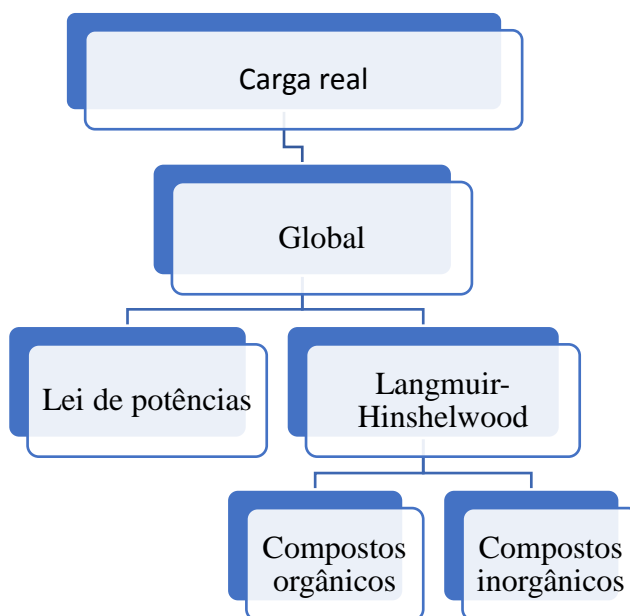


**Figura 2.8:** Algoritmo do planejamento sequencial de experimentos (ALBERTON, 2010).

## 2.4. Considerações finais

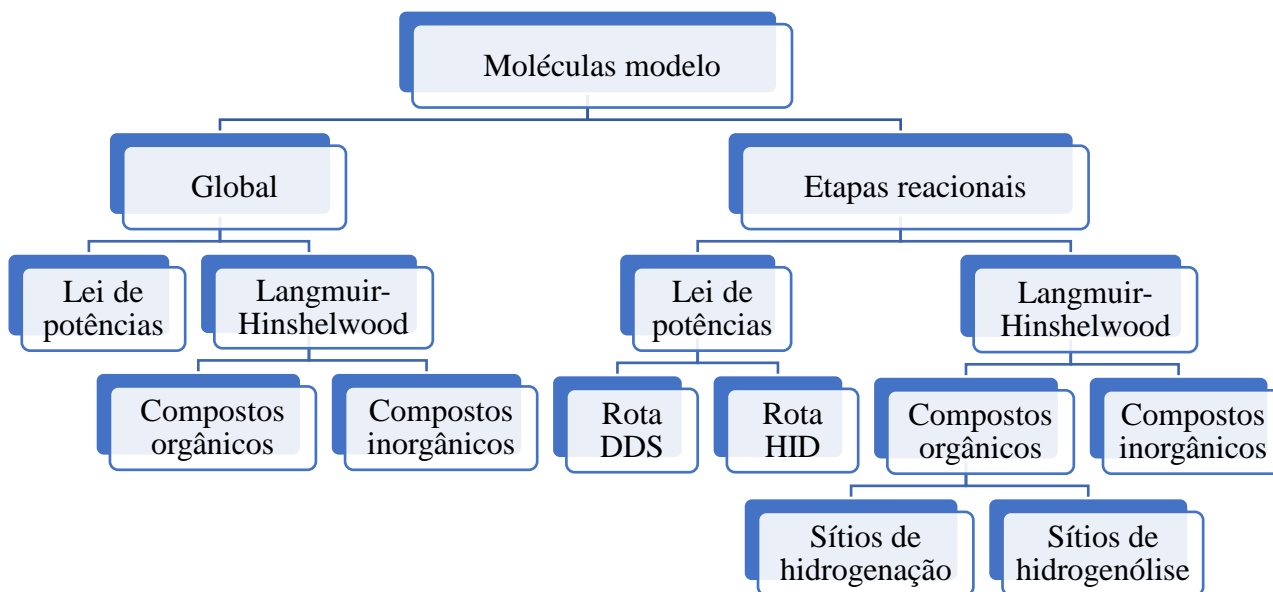
Como relatado ao longo da revisão bibliográfica, diversos estudos avaliariam, de forma isolada, a reação de HDS utilizando moléculas modelo, em sua grande maioria, as mais refratárias como o DBT e o 4,6-DMDBT. No entanto, é conhecido que estes compostos reagem majoritariamente por rotas diferentes, sendo importante o estudo das reações de HDS simultânea a fim de verificar o efeito da competição existente entre as moléculas pelos sítios ativos do catalisador e também os efeitos de inibição causados por outros contaminantes presentes no petróleo, como os compostos nitrogenados, que inibem de forma diferente a HDS de DBT e 4,6-DMDBT. Em relação aos compostos nitrogenados, pode-se verificar que o carbazol é a molécula presente em maior concentração no petróleo e a mais refratária do processo. No entanto, a quinolina apresenta uma elevada constante de equilíbrio de adsorção, além de possuir em sua rede reacional todas as etapas do processo de HDN, sendo assim amplamente utilizada como representativa dos compostos nitrogenados.

Além disso, ao avaliar a modelagem cinética para as reações de HDS nota-se a adoção de duas abordagens: a primeira considera a utilização de carga real sendo difícil discriminar todos os compostos sulfurados presentes na carga, bem como os produtos da reação de HDS. Dessa forma, é usual avaliar modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood que consideram a HDS global, isto é, o consumo de reagente. A segunda abordagem considera a modelagem cinética utilizando moléculas modelo, podendo assim avaliar as etapas reacionais. Dessa forma, ao considerar modelos de lei de potências observa-se a distinção entre as rotas DDS e HID, enquanto em relação modelos de Langmuir-Hinshelwood são reportados trabalhos que avaliaram a adsorção das moléculas em sítios de hidrogenação e de hidrogenólise. Nas Figuras 2.9 e 2.10 são apresentados dois esquemas que resumem as abordagens estudadas na literatura.



**Figura 2.9:** Estimação de parâmetros para a reação de HDS utilizando carga real.





**Figura 2.10:** Estimação de parâmetros para a reação de HDS utilizando moléculas modelo.

Apesar da extensa literatura referente à modelagem de HDS, não foi verificado nenhum estudo que tenha avaliado a HDS simultânea de duas moléculas que reagem por diferentes rotas reacionais e o efeito inibitório causado por compostos nitrogenados. Além disso, também não foram encontrados estudos que avaliassem a estimação de parâmetros cinéticos para as reações de HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT considerando a significância estatística dos dados preditos por meio da qualidade dos parâmetros e dos modelos.

### **3. Objetivos**

#### **3.1. Objetivos gerais**

Avaliar os efeitos das variáveis de processo e realizar a modelagem cinética da hidrodessulfurização simultânea de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno utilizando modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Otimização da temperatura de referência utilizada nas equações reparametrizadas.
- Avaliar a inibição de quinolina na cinética de hidrodessulfurização simultânea de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Preparo do catalisador

Um catalisador convencional de HDT contendo molibdênio, níquel e fósforo suportado em alumina (NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi preparado através da técnica de impregnação ao ponto úmido para ser usado nos testes catalíticos (Figura 4.1). O catalisador foi caracterizado na forma óxida por meio das técnicas de espectrometria de emissão ótica por plasma (ICP), adsorção física de N<sub>2</sub>, termogravimetria (TGA), difração de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (TPR).

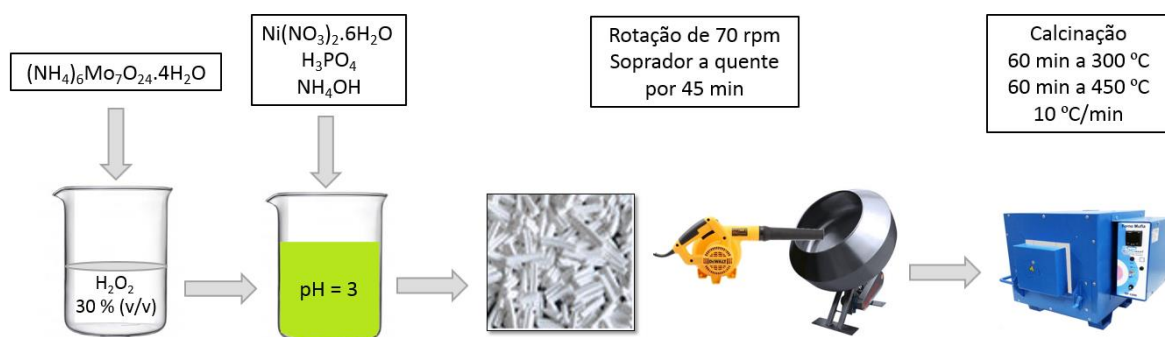


Figura 4.1. Preparo do catalisador NiMoP.

### 4.2. Avaliação catalítica

#### 4.2.1. Unidade de testes catalíticos

Para a realização dos experimentos, utilizou-se uma unidade *Pid Eng & Tech* que pode ser controlada manualmente ou através do sistema supervisor. A unidade é equipada com controladores de temperatura, pressão e nível da marca TOHO modelo TTM-005, medidores de vazão mássica da marca Bronkhorst High-Tech B.V modelo EL-FLOW F-211C, termopar (tipo K) e medidor de pressão.

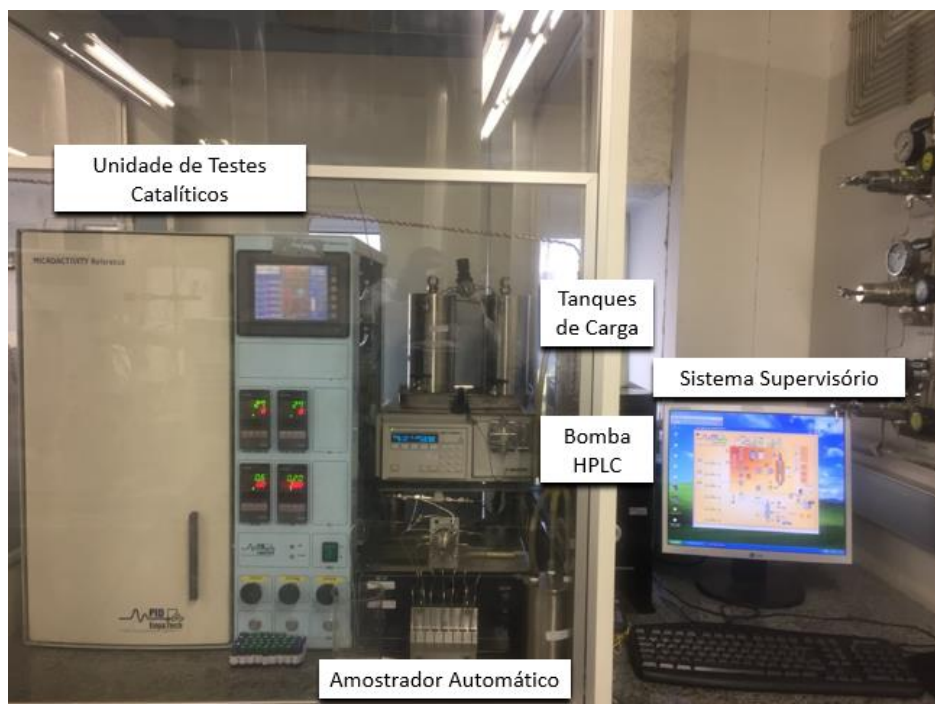
A carga é armazenada em dois tanques de aço inox com capacidade de 1,5 L. Em um tanque é adicionada a solução dos reagentes e no outro a solução de sulfetação. Ambos os

tanques são pressurizados com nitrogênio de forma a garantir o escoamento da solução para a bomba a fim de evitar a formação de bolhas de ar e eventual cavitação.

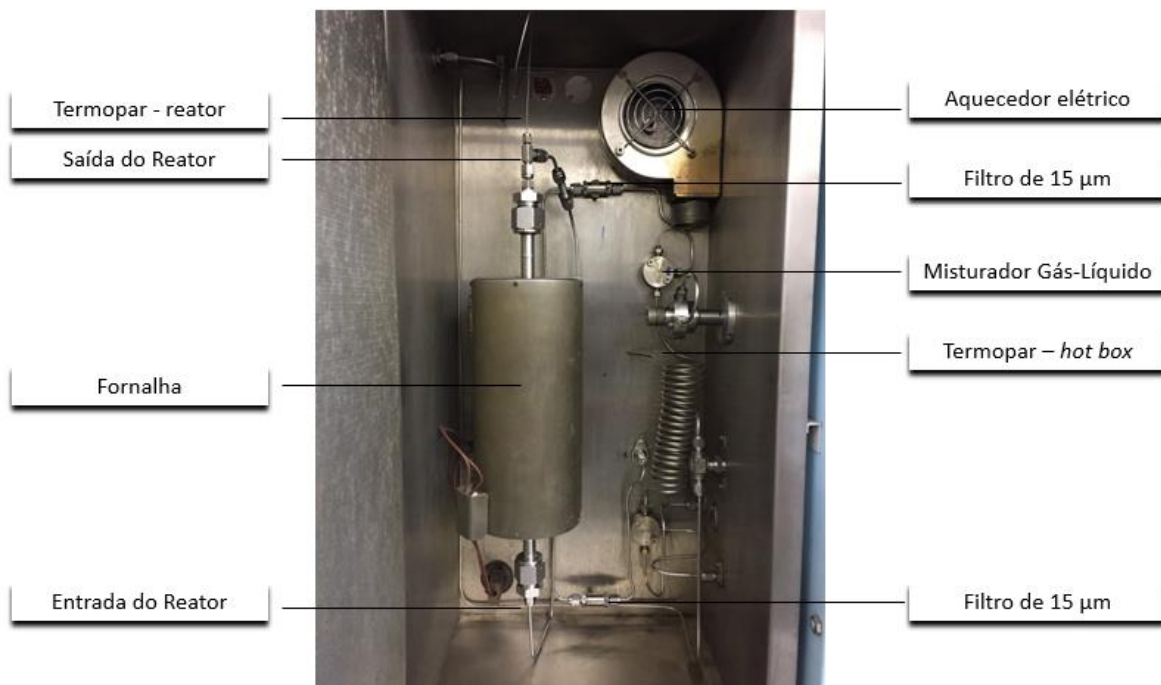
A escolha da carga a ser utilizada é feita através de uma válvula três vias. A solução escolhida é, então, alimentada para a unidade de testes catalíticos através de uma bomba HPLC de deslocamento positivo alternativo da Gilson, Inc (modelo 307) e, em seguida, entra em contato com o gás  $H_2$  no misturador, formando então, um sistema bifásico (gás-líquido). A mistura bifásica é inserida na parte inferior do reator tubular no sentido *upflow*, e a saída dos produtos na parte superior.

Após a saída do reator, a mistura bifásica é enviada a um separador gás-líquido, que é acoplado a um medidor de nível. Esse medidor é calibrado de modo que, quando o volume de líquido no separador é equivalente a 20% da capacidade total, a válvula é aberta, permitindo a saída do líquido que é então coletado através de um amostrador automático e, posteriormente, analisado através de cromatografia gasosa.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentadas, respectivamente, uma visão geral e interna da unidade de testes catalíticos.



**Figura 4.2:** Visão geral da unidade *Pid Eng &Tech* utilizada nos testes catalíticos.



**Figura 4.3:** Visão interna da unidade *Pid Eng &Tech* utilizada nos testes catalíticos.

#### 4.2.2. Cromatografia gasosa

As amostras coletadas ao longo da reação foram analisadas em um cromatógrafo a gás da marca Agilent Technologies (modelo 6890N), dotado de amostrador automático (modelo 7683B), detector de ionização de chamas (300 °C) e coluna capilar DB-1 (60 m x 320 µm x 0,5 µm).

A quantificação dos compostos foi feita através da área obtida no cromatograma e do fator de resposta para cada composto, previamente definido, a partir de soluções de concentrações conhecidas.

Não foram encontrados padrões comerciais dos compostos MCHT, DMBCH, PCHA, PCHE. Sendo assim, o fator de resposta utilizado para a quantificação dos compostos sulfurados foi o mesmo do composto 3,3'-DMBF. Para os compostos nitrogenados, foi utilizado, respectivamente, o fator de resposta da OPA e PCH.

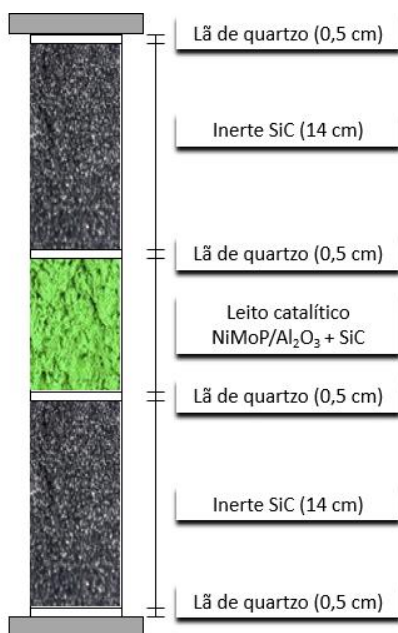
### 4.2.3. Carregamento do reator

Durante a carregamento do reator foi utilizado um inerte (carbeto de silício – SiC) a fim de manter a isothermicidade do sistema e o preenchimento total do reator.

O catalisador e o inerte foram macerados e peneirados utilizando a mesma faixa granulométrica (-60 +100 mesh) com o objetivo de evitar a formação de caminhos preferenciais.

Antes do carregamento do reator, cerca de 1,5 g de catalisador foi seco em mufla a 300 °C (taxa de aquecimento igual a 2 °C/min) por 1 h para remoção de água. Após o resfriamento em dessecador, 1,14 g de catalisador foi pesado e misturado com 1,5 g de carbeto de silício.

Para o carregamento do reator, foi adicionado 0,5 cm de lã de quartzo ao fundo do reator de forma a evitar que qualquer material particulado pudesse escoar para a tubulação da unidade. Em seguida, foi adicionado o carbeto de silício, de forma que atingisse a altura de 14 cm dentro do reator, e mais uma camada de 0,5 cm de lã de quartzo. Depois, foi inserido a mistura de catalisador e carbeto de silício. A altura referente ao leito catalítico foi medida e mais uma camada de lã de 0,5 cm foi adicionada. Para completar o volume do reator, foi inserido mais carbeto de silício. Por fim, adicionou-se uma última camada de lã de 0,5 cm. A Figura 4.4 apresenta o carregamento do reator, com as suas respectivas camadas.



**Figura 4.4:** Carregamento do reator e respectivas camadas.

#### 4.2.4. Teste de pressão

O hidrogênio é o principal gás utilizado na unidade de testes catalíticos. Por se tratar de um gás altamente inflamável, o teste de pressão é uma etapa importante, pois busca eliminar qualquer ponto de vazamento de gás da unidade, especialmente, nas conexões em que houve alguma intervenção no carregamento do leito, minimizando, assim, os riscos operacionais.

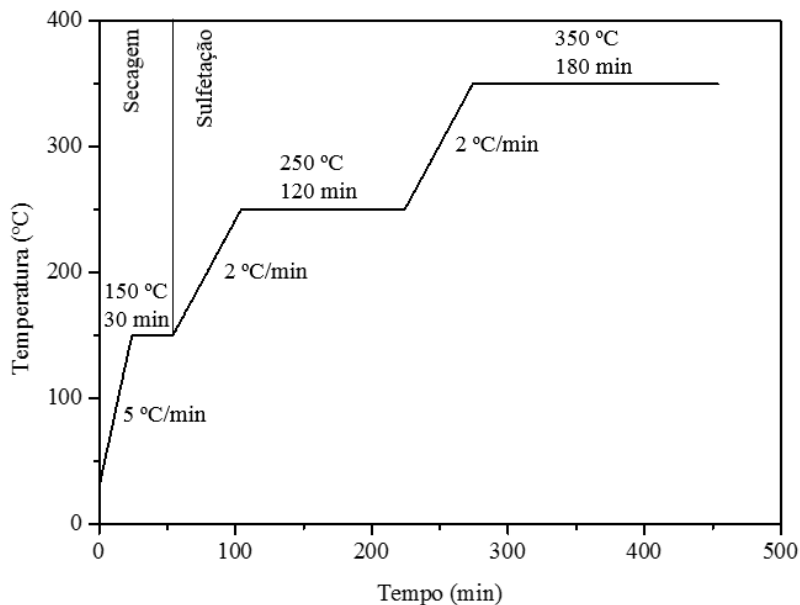
Além disso, a ausência de vazamentos de gás na unidade auxilia no controle da pressão durante todo o experimento realizado.

O teste foi realizado a uma pressão de 70 bar, 15% acima da maior pressão utilizada durante os experimentos (60 bar). A unidade é considerada segura para iniciar os testes catalíticos se houver uma variação menor ou igual a 0,3 bar em 1 h.

#### 4.2.5. Secagem e sulfetação

Após o teste de pressão, foi realizada a secagem do leito catalítico a fim de eliminar água adsorvida pelo catalisador durante a etapa de carregamento do leito. Este procedimento tem duração de 30 min com a unidade aquecida a 150 °C (taxa de aquecimento de 5°C/min) e uma corrente de gás N<sub>2</sub> de vazão igual a 30 mL/min.

Em seguida, foi realizada a sulfetação, que é a etapa de ativação do catalisador. Primeiramente, a unidade foi pressurizada com H<sub>2</sub> a 30 bar e a vazão de gás ajustada em 40 mL/min. Logo depois, iniciou-se a passagem da carga de sulfetação (5% m/m de CS<sub>2</sub> em n-hexano) a uma vazão de 0,1 mL/min pelo leito catalítico. Após verificar a saída de líquido na unidade, isto é, garantindo a total molhabilidade do leito catalítico, foi ajustada a temperatura de 250 °C (taxa de aquecimento de 2 °C/min). Depois de atingir a temperatura desejada, realizou-se um patamar de 2 h. Em seguida, a temperatura foi ajustada em 350 °C (taxa de aquecimento 2 °C/min) e realizou-se um segundo patamar de 3 h. A Figura 4.5 resume a etapa de secagem e sulfetação.



**Figura 4.5:** Etapas de secagem e sulfetação.

#### 4.2.6. Testes catalíticos

##### *HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT*

Para as reações de HDS foram preparadas soluções com diferentes concentrações de enxofre proveniente de duas moléculas modelo, dibenzotiofeno (DBT – 98% Boc Sciences) e 4,6-dimeltidibenzotiofeno (4,6-DMDBT – 95% Boc Sciences), sendo a concentração total de enxofre sempre igual a 4500 mg/kg (4500 ppm S). Os compostos sulfurados foram solubilizados em n-hexadecano (C16 – 99% Sigma-Aldrich).

Depois da etapa de ativação do catalisador, o sistema é pressurizado com hidrogênio até o valor determinado e, após a estabilização da pressão do sistema, inicia-se a passagem de solução por toda a unidade. Em seguida, o sistema é aquecido até a temperatura de trabalho, considerando-se o início da reação quando tal temperatura é atingida. Após 5 h de reação, inicia-se a coleta dos pontos experimentais a cada 30 min para a avaliação da conversão e distribuição de produtos. Os pontos coletados são analisados via cromatografia gasosa. O regime estacionário é alcançado em, aproximadamente, 9 h de reação quando se observa uma variação menor ou igual a 0,2% na conversão e na distribuição de produtos.



As conversões de DBT ( $X_{\text{DBT}}$ ) e 4,6-DMDBT ( $X_{4,6\text{-DMDBT}}$ ) foram calculadas através da Equação 4.1, enquanto o rendimento ( $R_i$ ) dos produtos através da Equação 4.2.

$$X_i(\%) = \left( \frac{C_{i,0} - C_i}{C_{i,0}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

$$R_i(\%) = \left( \frac{C_j}{C_{i,0}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

onde:

$C_{i,0}$  e  $C_i$ : concentração inicial e final, respectivamente, de DBT ou 4,6-DMDBT (mol/L).

$C_j$ : concentrações de produtos da HDS de DBT ou 4,6-DMDBT (mol/L),  $j = \text{BF, CHB, DCH, 3,3'-DMBF, MCHT e DMBC}$ .

A estabilidade do catalisador foi investigada ao longo de 56 h empregando 270 °C, 60 bar de  $\text{H}_2$ ,  $4\text{h}^{-1}$  e uma carga contendo 3500 mg/kg S de DBT e 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT. Foi observada uma rápida desativação dos sítios catalíticos nas primeiras horas de campanha. Sendo assim, após a montagem de cada leito catalítico, foram realizadas 4 reações de 8 h de duração a fim de estabilizar o catalisador.

A Tabela 4.1 apresenta as condições experimentais utilizadas para as reações de HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT. Os efeitos da temperatura, pressão, velocidade espacial horária mássica (*weight hourly space velocity* – WHSV) e concentração de enxofre proveniente de diferentes moléculas foram investigados na conversão e distribuição de produtos de HDS. Vale ressaltar que os dados obtidos para a análise dos efeitos das variáveis de processo também foram utilizados para a estimação de parâmetros cinéticos. Dessa forma, em cada um dos blocos experimentais propostos procurou-se modificar a variável em estudo e as demais variáveis quando comparadas ao bloco anterior. Buscando assim com que as condições experimentais propostas fossem dispersas e não concentradas em uma única condição experimental onde somente a variável em estudo fosse alterada.

**Tabela 4.1.** Condições experimentais utilizadas: HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT.

Exp	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S</sub> , DBT (mg/kg)	C <sub>S</sub> , 4,6-DMDBT (mg/kg)
4	230	60	4	3500	1000
3	250	60	4	3500	1000
2	270	60	4	3500	1000
1	290	60	4	3500	1000
9	310	60	4	3500	1000
18	270	30	4	3500	1000
5	270	30	6	3500	1000
7	270	30	8	3500	1000
8	270	30	8	3500	1000
6	270	30	10	3500	1000
13	290	45	6	2500	2000
17	290	45	6	2500	2000
16	290	45	6	3000	1500
11	290	45	6	3500	1000
15	300	30	8	2500	2000
12	300	45	8	2500	2000
14	300	60	8	2500	2000
10	310	30	8	2500	2000
19	310	60	8	2500	2000
20	240	45	6	3500	1000

Além da rápida desativação dos sítios catalíticos logo após a montagem do reator, foi observada também uma pequena desativação durante as reações de avaliação das variáveis de processo. Sendo assim, cada leito catalítico foi utilizado para a realização de, aproximadamente, dez experimentos, sendo as quatro primeiras reações de estabilização e as seis seguintes utilizadas para as análises das variáveis em estudo. Dessa forma, foram montados no total quatro leitos catalíticos a fim de obter todos os pontos experimentais apresentados na Tabela 4.1.

Com objetivo de garantir a reprodutibilidade entre os leitos catalíticos, foram obtidos dois pontos de réplicas, um de elevada conversão e outro de média conversão, em cada um dos leitos. As condições utilizadas são apresentadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Condições experimentais de réplica: HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S</sub> , DBT (mg/kg)	C <sub>S</sub> , 4,6-DMDBT (mg/kg)
270	60	4	3500	1000
290	60	4	3500	1000

Vale ressaltar que a análise de difusão extra e intrapartícula foi realizada em trabalho anterior (LOCATEL, 2018) observando-se que nas condições operacionais utilizadas a reação é a etapa limitante.

#### *HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e Quinolina*

Para a avaliação da inibição causada pela presença dos compostos nitrogenados, foram preparadas soluções com concentração de 20, 50, 100, 200 e 300 mg/kg de nitrogênio provenientes da quinolina (Q – 96% Acros Organic), mantendo a concentração de enxofre total constante (3500 mg/kg S de DBT e 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT). Os compostos sulfurados e nitrogenados foram solubilizados em n-hexadecano. O procedimento experimental foi semelhante ao reportado anteriormente para a HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT.

Para os experimentos com quinolina, é conhecido que a saturação do primeiro anel aromático da molécula nitrogenada ocorre rapidamente, de forma que há um equilíbrio entre a quinolina e a 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1-THQ) e 5,6,7,8-tetrahydroquinolina (5-THQ) (NGUYEN *et al.*, 2015; MASSOTH e KIM, 2003; MILLER e HINEMAN, 1984; SATTERFIELD e YANG, 1984). Sendo assim, a conversão de quinolina ( $X_Q$ ), é calculada considerando também as concentrações de 1-THQ e 5-THQ, como apresentado na Equação 4.3.

$$X_Q(\%) = \left( \frac{C_{Q_0} - C_Q - C_{1-THQ} - C_{5-THQ}}{C_{Q_0}} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

onde:

$C_{Q_0}$  e  $C_Q$ : concentração inicial e final de quinolina (mol/L), respectivamente.

$C_{1-THQ}$  e  $C_{5-THQ}$ : concentração de 1-THQ e 5-THQ (mol/L), respectivamente.

Os rendimentos ( $R_i$ ) dos produtos da reação de HDN foram calculados com base na concentração inicial de quinolina ( $C_{Q_0}$ ), como apresentado na Equação 4.4.

$$R_i(\%) = \left( \frac{C_i}{C_{Q,0}} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

onde:

$C_i$ : concentração dos produtos na HDN (mol/L),  $i=1$ -THQ, 5-THQ, ortopropilanilina (OPA), decahidroquinolina (DCH), propilcicloexilamina (PCHA), propilcicloexano (PCH), propilbenzeno (PB) e propilcicloexeno (PCHE).

A conversão da quinolina em produtos de HDN ( $X_{HDN}$ ), isto é, moléculas que não apresentem nitrogênio, foi calculada com base no somatório do rendimento ( $R_i$ ) dos três produtos da reação não nitrogenados: PCH, PB e PCHE, como apresentado na Equação 4.5.

$$X_{HDN}(\%) = R_{PCH} + R_{PB} + R_{PCHE} \quad (4.5)$$

Seguindo a abordagem relatada na literatura por LAREDO *et al.* (2001), o fator de inibição causado pelos compostos nitrogenados na HDS foi calculado a partir das equações 4.6 a 4.8.

$$r_{HDS} = k_i C_i \quad (4.6)$$

$$r_{HDS} = k'_i C_i \quad (4.7)$$

$$\Phi = \frac{k_i - k'_i}{k_i} \quad (4.8)$$

onde:

$k_i$ : velocidade específica de reação global sem inibição.

$k'_i$ : velocidade específica de reação global com inibição.

$C_i$ : concentração de saída do DBT ou do 4,6-DMDBT (mol/L).

$\Phi$ : fator de inibição

Na Tabela 4.3 são apresentadas as condições experimentais para avaliação da inibição da hidrodessulfurização na presença de quinolina. Vale ressaltar que também foram realizadas reações antes e após adição da quinolina, visando investigar a estabilidade do catalisador de HDS após a total eliminação da quinolina no sistema.

**Tabela 4.3.** Condições experimentais para avaliação da inibição por quinolina na HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT.

Exp	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S, DBT</sub> (mg/kg)	C <sub>S, 4,6-DMDBT</sub> (mg/kg)	C <sub>N, Q</sub> (mg/kg)
21	310	60	10	3500	1000	0
22	310	60	10	3500	1000	20
23	310	60	10	3500	1000	50
24	310	60	10	3500	1000	100
25	310	60	10	3500	1000	200
26	310	60	10	3500	1000	300
27	310	60	10	3500	1000	0

A estabilidade do catalisador na presença de quinolina foi investigada ao longo de 104 h empregando 290 °C, 60 bar de H<sub>2</sub>, 4h<sup>-1</sup> e uma carga contendo 3500 mg/kg S de DBT, 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT e 20 mg/kg de N quinolina. Novamente, foi observado uma rápida desativação dos sítios catalíticos nas primeiras horas de campanha. Sendo assim, após a montagem de cada leito catalítico, foram realizadas 4 reações de 8 h de duração a fim de estabilizar o catalisador.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as condições experimentais utilizadas para avaliar a HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina.

**Tabela 4.4.** Condições experimentais utilizadas: HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e Q.

Exp	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S, DBT</sub> (mg/kg)	C <sub>S, 4,6-DMDBT</sub> (mg/kg)	C <sub>N, Q</sub> (mg/kg)
28	290	60	4	3500	1000	20
31	290	60	6	3500	1000	20
29	290	60	8	3500	1000	20
30	300	60	8	3500	1000	20
34	280	60	8	3500	1000	20

Com objetivo de garantir a reprodutibilidade entre os leitos catalíticos, realizou-se uma réplica em cada um dos leitos catalíticos montados utilizando 290 °C, 60 bar de H<sub>2</sub>, 4h<sup>-1</sup> e uma carga contendo 3500 mg/kg S de DBT, 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT e 20 mg/kg de N quinolina.

### 4.3. Estimação de parâmetros cinéticos

A variância utilizada na estimação de parâmetros cinéticos foi obtida a partir da Equação 4.9.

$$\text{VAR} = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{(n-1)} \quad (4.9)$$

onde:

VAR: variância

x : concentração molar (mol/L)

$\bar{x}$  : média da concentração molar da amostra (mol/L)

n: tamanho da amostra

Para a estimação de parâmetros foi utilizado o maior valor de variância encontrado para cada um dos compostos a partir das réplicas realizadas. O valor de variância foi extrapolado para as demais condições onde não foram realizadas réplicas, sendo assim um valor absoluto. Considerando que os erros seguem distribuição normal e o nível de confiança de 95%, os erros das concentrações observadas foram obtidos com base na Equação 4.10.

$$\text{Erro} = 2 \times \text{VAR}^{0,5} \quad (4.10)$$

O intervalo de confiança adotado para a estimação de parâmetros foi de 95%. O procedimento numérico utilizado foi híbrido, realizando, primeiramente, a estimação através do método de Enxame de Partículas para a busca global, seguido de método determinístico de Gauss-Newton a partir da estimativa inicial obtida pelo Enxame, a fim de acelerar a convergência e obter os valores mais precisos. No procedimento de estimação foi utilizado fator de inércia  $w_0 = 0,75$  e constante ao longo do cálculo e os parâmetros cognitivo e social,  $c_1$  e  $c_2$ , respectivamente, iguais a 1,5. A rotina numérica de integração das equações de balanço utilizada foi a Dassl (PETZOLD, 1982). A tolerância do passo foi de  $10^{-8}$  e a tolerância da função objetivo foi igual a  $10^{-10}$ . A função objetivo ( $F_{\text{obj}}$ ) utilizada foi a de mínimos quadrados ponderados (Equação 4.11). Foi considerado um único valor de variância para todos os pontos experimentais, obtido a partir das réplicas realizadas. A concentração de hidrogênio dissolvido na fase líquida foi determinada a partir de um cálculo de flash

realizado no programa HYSYS, utilizando a equação de estado SRK. A temperatura de referência inicial e a concentração de hidrogênio de referência foram, respectivamente, as médias das faixas de temperatura e a concentração de hidrogênio utilizadas nos testes catalíticos.

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^{\text{NE}} \sum_{j=1}^{\text{NY}} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(x_i, \alpha))^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \quad (4.11)$$

Duas reparametrizações propostas na literatura foram adotadas visando minimizar a correlação paramétrica (SCHWAAB e PINTO, 2007a, 2008). A primeira, denominada reparametrização A, é apresentada nas Equações 4.12 a 4.15.

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{global}} C_i C_{\text{H}_2}^n \quad (4.12)$$

$$r_{\text{HDS}} = \exp \left( A_{\text{ref}} - \frac{E_1}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) + n \ln \left( \frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2, \text{ref}}} \right) \right) C_i \quad (4.13)$$

$$A_{\text{ref}} = a - \frac{E_1}{RT_{\text{ref}}} + n \ln(C_{\text{H}_2, \text{ref}}) \quad (4.14)$$

$$\ln(k_0) = a \quad (4.15)$$

onde:

$C_i$ : concentração total de enxofre ou DBT ou 4,6-DMDBT (mol/L).

$C_{\text{H}_2, \text{ref}}$ : concentração de hidrogênio de referência considerando todos os valores utilizados nos experimentos realizados (mol/L).

$E_1$ : energia de ativação aparente, parâmetro do modelo (J/mol).

$R$ : constante universal dos gases (J/molK).

$T$ : temperatura (K).

$T_{\text{ref}}$ : temperatura de referência.

$A_{\text{ref}}$  e  $n$ : parâmetros do modelo.

$k_0$ : fator pré-exponencial da equação de Arrhenius.

A segunda, denominada de reparametrização B, é apresentada nas Equações 4.16 a 4.18.

$$k_i = \exp \left( -a_i + b_i \left( 1 - \frac{T_{\text{ref}}}{T} \right) \right) \quad (4.16)$$

$$E_i = RT_{\text{ref}} b_i \quad (4.17)$$

$$\ln k_{0,i} = b_i - a_i \quad (4.18)$$

onde:

$a_i$  e  $b_i$ : parâmetros do modelo.

#### 4.3.1. Otimização da temperatura de referência

Quando se utilizou a reparametrização B buscou-se minimizar a correlação entre os parâmetros  $a_j$  e  $b_j$  por meio da otimização das temperaturas de referência para cada reação. Sendo assim, foi definida uma norma visando reduzir o grau de correlação entre cada par de parâmetros. A otimização das temperaturas de referência minimiza a norma proposta, e, portanto, a minimização da correlação de parâmetros. A norma utilizada pode ser definida como a soma dos quadrados de todas as correlações de parâmetros, calculada de acordo com a Equação 4.19.

$$N = \sum_{i=1}^{n_p-1} \sum_{j=i+1}^{n_p} \rho_{ij}^2 \quad (4.19)$$

onde:

N: norma a ser minimizada.

$n_p$ : número de parâmetros.

$\rho_{ij}$ : correlação entre os parâmetros  $i$  e  $j$ .

#### 4.3.2. Validação dos modelos

As condições experimentais utilizadas em três experimentos de validação estão listadas na Tabela 4.5. Vale a pena ressaltar que esses resultados não foram utilizados para a estimação dos parâmetros. Desta forma, para avaliar a qualidade das estimações, uma simulação das concentrações de produtos e reagentes obtidas a partir dos modelos pode ser comparada com os resultados experimentais.

**Tabela 4.5.** Condições experimentais utilizadas para validação dos modelos.

Exp	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S</sub> , DBT (mg/kg)	C <sub>S</sub> , 4,6-DMDBT (mg/kg)
18	270	30	4	3500	1000
19	310	60	8	2500	2000
20	240	45	6	3500	1000



### 4.3.3. Planejamento sequencial de experimentos

Este planejamento foi realizado utilizando rotina Estima\_Planeja. Esta possui um modulo complementar (Planeja), que a partir dos resultados do módulo de estimação (Estima) utiliza o método de enxame de partículas juntamente com um critério de otimização para a determinação das condições experimentais a serem realizadas. Como critério de otimização foi utilizada a minimização da soma da diagonal principal da matriz de covariância paramétrica (critério do traço relativo), diminuindo assim o eixo da região de confiança elíptica. Segundo SCHWAAB e PINTO (2007b) o critério do traço relativo permite obter melhores resultados quando o objetivo do planejamento é aumentar a precisão dos parâmetros estimados e, conseqüentemente, melhorar as predições obtidas com o modelo.

### 4.3.4. HDS global

#### *HDS Global de Enxofre Total*

Primeiramente buscou-se estimar os parâmetros cinéticos referentes à reação de HDS considerando a concentração total de enxofre, isto é, somando-se a concentração de enxofre proveniente do DBT e do 4,6-DMDBT. Foram avaliados quatros modelos de lei de potências (I -IV) e modelos de Langmuir-Hinshelwood (V - VII), considerando a reação superficial como etapa limitante, compostos orgânicos e inorgânicos se adsorvem em diferentes sítios e a adsorção do hidrogênio ocorre de forma não dissociativa. Em geral, foram propostos modelos mais complexos que foram simplificados, em função dos resultados encontrados. Dessa forma, vale ressaltar que no modelo VII o termo referente à variação da temperatura na constante de equilíbrio de adsorção dos compostos sulfurados ( $b_s$ ) foi considerado igual a zero. A Tabela 4.6 resume os modelos testados para a HDS global considerando a concentração total de enxofre.

**Tabela 4.6.** Modelos testados para HDS global: enxofre total.

Modelo	Equação	Reparametrização
I	$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{\text{global}} C_S^{n_1} C_{H_2}^{n_2}$	A e B
II	$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{\text{global}} C_S^{n_2}$	A e B
III	$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{\text{global}} C_S C_{H_2}^{n_2}$	A e B
IV	$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{\text{global}} C_S$	A e B
V	$\frac{-dC_S}{d\tau} = \frac{\rho K C_S C_{H_2}}{(1 + K_S C_S)(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$ $K = k_{\text{global}} K_S K_{H_2}$	B
VI	$\frac{-dC_S}{d\tau} = \frac{\rho K C_S}{(1 + K_S C_S)}$ $K = k_{\text{global}} K_S$	B
VII	$\frac{-dC_S}{d\tau} = \frac{\rho K C_S}{(1 + K_S C_S)}$ $K = k_{\text{global}} K_S$ $b_S = 0$	B

#### *HDS Global de DBT e 4,6-DMDBT*

Novamente foram avaliados modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood adotando-se as mesmas considerações apresentadas anteriormente. Contudo, foram consideradas as concentrações de DBT e 4,6-DMDBT separadamente. Vale ressaltar que no modelo XI o termo referente à variação da temperatura na constante de equilíbrio de adsorção do 4,6-DMDBT ( $b_{4,6\text{-DMDBT}}$ ) foi considerado igual a zero. A Tabela 4.7 resume os modelos testados para a HDS global considerando a concentração de DBT e 4,6-DMDBT.

**Tabela 4.7.** Modelos testados para HDS global: DBT e 4,6-DMDBT.

Modelo	Equação	Reparametrização
VIII	$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \rho k_{\text{global,DBT}} C_{DBT} C_{H_2}^{n_1}$ $\frac{-dC_{4,6-DMDBT}}{d\tau} = \rho k_{\text{global},4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}^{n_2}$	A
IX	$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$ $\frac{-dC_{4,6-DMDBT}}{d\tau} = \frac{\rho K_2 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})(1 + K_{H_2} C_{H_2})}$ $K_1 = k_{\text{global,DBT}} K_{DBT} K_{H_2}$ $K_2 = k_{\text{global},4,6-DMDBT} K_{4,6-DMDBT} K_{H_2}$	B
X	$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})}$ $K_2 = k_{\text{global},4,6-DMDBT} K_{4,6-DMDBT}$ $\frac{-dC_{4,6-DMDBT}}{d\tau} = \frac{\rho K_2 C_{4,6-DMDBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})}$ $K_1 = k_{\text{global,DBT}} K_{DBT}$ $K_2 = k_{\text{global}} K_{4,6-DMDBT}$	B
XI	$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{DBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})}$ $K_2 = k_{\text{global},4,6-DMDBT} K_{4,6-DMDBT}$ $\frac{-dC_{4,6-DMDBT}}{d\tau} = \frac{\rho K_2 C_{4,6-DMDBT}}{(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})}$ $K_1 = k_{\text{global,DBT}} K_{DBT}$ $K_2 = k_{\text{global}} K_{4,6-DMDBT}$ $b_{4,6-DMDBT} = 0$	B

### 4.3.5. Modelagem das etapas reacionais de HDS do DBT e 4,6-DMDBT

Ao considerar a modelagem das etapas reacionais, foi possível por meio dos modelos de lei de potências fazer a distinção entre as rotas DDS e HID. No modelo XII foi considerado o esquema série-paralelo para a HDS do DBT e em série para a HDS do 4,6-DMDBT. O modelo XIII considerou somente a reação em paralelo para o DBT e, novamente, as reações em série para o 4,6-DMDBT. Além disso, a energia de ativação aparente da reação de formação do DMBCB a partir do MCHT (Ea5) foi considerada igual a zero. Em relação aos modelos de Langmuir-Hinshelwood, algumas hipóteses foram adotadas: a reação superficial é a etapa limitante, compostos orgânicos e inorgânicos se adsorvem em sítios diferentes e o hidrogênio se adsorve na forma não dissociativa. Por fim, vale ressaltar que, devido à dificuldade na estimação de parâmetros utilizando estes modelos, apenas um único tipo de sítio catalítico para os compostos orgânicos foi considerado. A Tabela 4.8 resume os modelos testados para a HDS do DBT e 4,6-DMDBT considerando as etapas reacionais.

**Tabela 4.8.** Modelos testados para HDS do DBT e 4,6-DMDBT considerando as etapas reacionais.

Modelo	Equação	Reparametrização
XII	$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n_1} + \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n_2}$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n_1} - \rho k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n_3}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n_2} + \rho k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n_3}$ $\frac{-dC_{4,6DMDBT}}{d\tau} = \rho k_4 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}^{n_4}$ $\frac{dC_{MCHT}}{d\tau} = \rho k_4 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}^{n_4} - \rho k_5 C_{MCHT} C_{H_2}^{n_5}$ $\frac{dC_{DMBCB}}{d\tau} = \rho k_5 C_{MCHT} C_{H_2}^{n_5}$	A
XIII	$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n_1} + \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n_2}$ $\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n_1}$ $\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n_2}$ $\frac{-dC_{4,6DMDBT}}{d\tau} = \rho k_4 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}^{n_4}$ $\frac{dC_{MCHT}}{d\tau} = \rho k_4 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}^{n_4} - \rho k_5 C_{MCHT} C_{H_2}^{n_5}$	A

$$\frac{dC_{\text{DMBCH}}}{d\tau} = \rho k_5 C_{\text{MCHT}} C_{\text{H}_2}^{n_5}$$

$$Ea_5 = 0$$

$$\frac{-dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2} + \rho K_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$\frac{dC_{\text{BF}}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{d\tau} = \frac{\rho K_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$K_1 = k_{\text{DBT,DDS}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2}$$

$$K_2 = k_{\text{DBT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2}$$

XIV

$$\frac{-dC_{4,6\text{DMDBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_3 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_3 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{\text{H}_2} - \rho K_4 C_{\text{MCHT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$\frac{dC_{\text{DMBCH}}}{d\tau} = \frac{\rho K_4 C_{\text{MCHT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$K_3 = k_{4,6\text{-DMDBT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2}$$

$$K_4 = k_{\text{MCHT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2}$$

B

$$\frac{-dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2} + \rho K_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$\frac{dC_{\text{BF}}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{d\tau} = \frac{\rho K_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$K_1 = k_{\text{DBT,DDS}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2}$$

$$K_2 = k_{\text{DBT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2}$$

XV

$$b_{\text{H}_2} = 0$$

$$\frac{-dC_{4,6\text{DMDBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_3 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_3 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{\text{H}_2} - \rho K_4 C_{\text{MCHT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$\frac{dC_{\text{DMBCH}}}{d\tau} = \frac{\rho K_4 C_{\text{MCHT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$K_3 = k_{4,6\text{-DMDBT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2}$$

$$K_4 = k_{\text{MCHT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2}$$

B

## **5. Resultados e discussão**

### **5.1. Caracterização do catalisador**

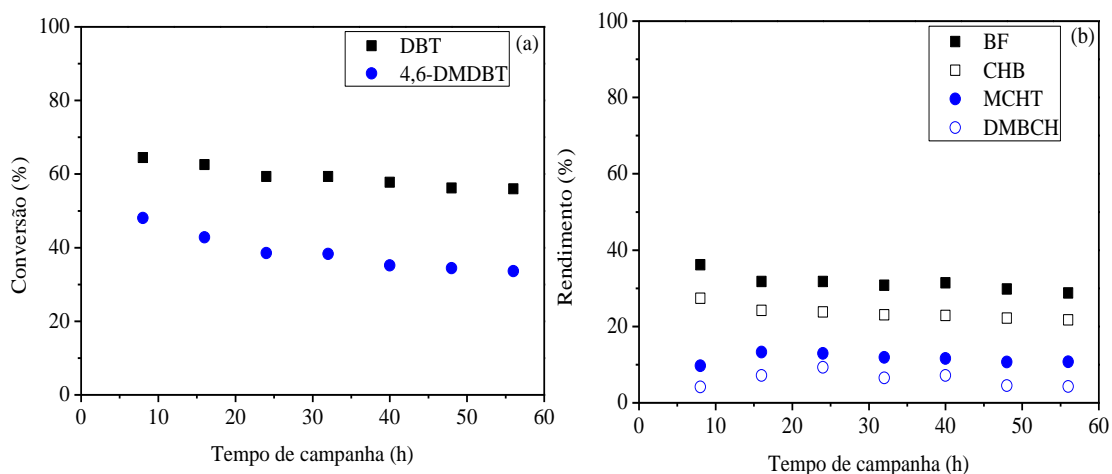
A partir da técnica de ICP verificou-se que os teores mássicos medidos de Mo (12 %), Ni (3,4%) e P (1,8%) estão de acordo com os nominais. A área específica e o volume de mesoporos corrigidos do catalisador foram semelhantes ao do suporte. Por meio da técnica de TGA foi verificado que as condições de calcinação foram satisfatórias, pois para o catalisador calcinado só foi observada a perda de água. Utilizando a técnica de DRX foi possível constatar que a adição dos sais precursores ao suporte não resultou em alterações significativas na distribuição e na forma dos picos do suporte, como sugerido na literatura. Por fim, pela técnica de TPR, foi possível verificar um grau de redução igual a 96% nas condições empregadas. Um maior detalhamento dos resultados das técnicas de caracterização é apresentado no Apêndice A.

### **5.2. HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT**

Os valores de conversão e distribuição de produtos para a HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT são apresentados no Apêndice B.

#### **5.2.1. Estabilização do catalisador**

Na Figura 5.1 é apresentada, respectivamente, a conversão de DBT e 4,6-DMDBT e distribuição de produtos ao longo do tempo de campanha.



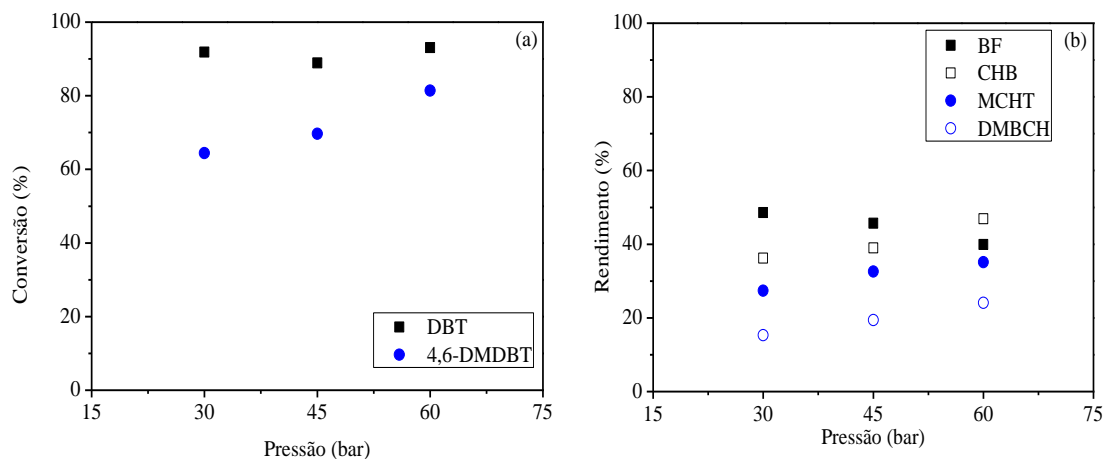
**Figura 5.1:** Estabilização do catalisador: (a) Conversão de DBT e 4,6-DMDBT ao longo do tempo de campanha; (b) Distribuição de produtos para HDS de DBT e 4,6-DMDBT ao longo do tempo de campanha. Experimentos realizados a 270 °C, 60 bar H<sub>2</sub>, 4 h<sup>-1</sup>, 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.

Como pode ser observado, o catalisador apresentou uma maior redução na conversão nas primeiras horas de campanha para ambas as moléculas sulfuradas. Sendo assim, foi adotado um procedimento de estabilização do leito catalítico para cada montagem do reator, em que, primeiramente, foram realizadas 32 h de campanha para a estabilização do catalisador e, então, as condições operacionais foram alteradas para avaliação catalítica.

### 5.2.2. Efeitos das variáveis de processo na HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT

#### *Pressão*

Os perfis de conversão e distribuição de produtos para diferentes pressões são mostrados na Figura 5.2. Temperatura, WHSV e concentração de enxofre foram mantidas constantes a 300 °C, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 mg/kg de S DBT e 2000 mg/kg de S 4,6-DMDBT, respectivamente.



**Figura 5.2:** Efeito da pressão de H<sub>2</sub> na HDS de DBT e 4,6-DMDBT: (a) Conversão; (b) Distribuição de produtos. Experimentos realizados a 300 °C, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 mg/kg S DBT e 2000 mg/kg S 4,6-DMDBT.

Para o DBT não foi observado um efeito significativo da pressão de hidrogênio na conversão de DBT. Já para o 4,6-DMDBT a elevação da pressão de 30 para 60 bar resultou em um aumento de 26 % na conversão.

Na HDS de DBT até 45 bar o principal produto foi o BF, sugerindo que a rota DDS é majoritária. No entanto, a 60 bar o CHB foi o produto principal, o que pode estar associado ao favorecimento da rota HID devido à maior concentração de hidrogênio disponível na fase líquida. Outra possibilidade é que em pressões elevadas possa ocorrer a reação de hidrogenação do BF a CHB como observado por POLCK (2010).

Para a HDS de 4,6-DMDBT pode-se perceber que o produto majoritário foi o MCHT em toda a faixa de pressão avaliada. Vale ressaltar que o rendimento a 3,3'-DMBF, produto da rota DDS, foi menor do que 5%, não sendo significativo. Sendo assim, é sugerido que o 4,6-DMDBT reage preferencialmente via rota HID, como esperado e já relatado anteriormente na literatura (MELLO *et al.*, 2018; STANISLAUS *et al.*, 2010; EGOROVA e PRINS, 2004a).

### **Concentração de DBT e 4,6-DMDBT**

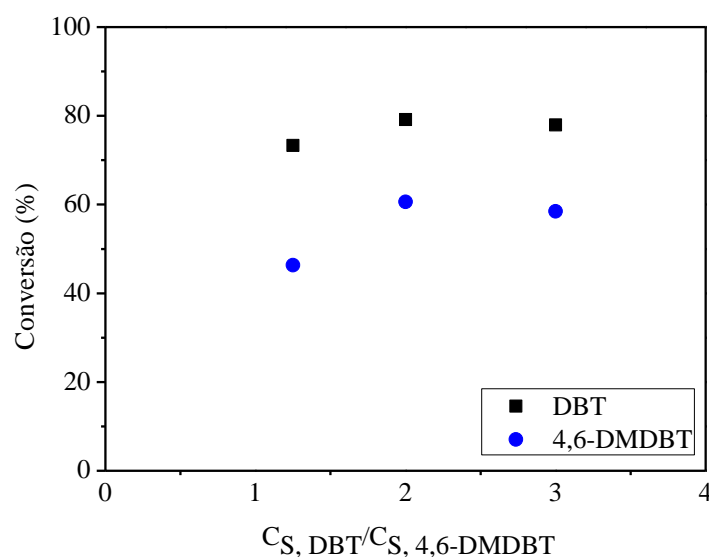
Os efeitos da concentração de DBT e 4,6-DMDBT foram avaliados na conversão e distribuição de produtos. A concentração de enxofre total foi mantida constante a 4500 mg/kg. A Tabela 5.1 apresenta a concentração e a razão entre as concentrações de enxofre



proveniente de cada molécula. Temperatura, pressão e WHSV foram mantidas constantes e iguais a 290 °C, 45 bar e 6 h<sup>-1</sup>, respectivamente. O perfil de conversão por razão de enxofre DBT e 4,6-DMDBT é apresentado na Figura 5.3.

**Tabela 5.1.** Concentração e razão de enxofre DBT e 4,6-DMDBT.

$C_{S, DBT}$ (mg/kg)	$C_{S, 4,6-}$ DMDBT (mg/kg)	$C_{S, DBT}/ C_{S, 4,6-DMDBT}$
2500	2000	1,25
3000	1500	2
3500	1000	3,5

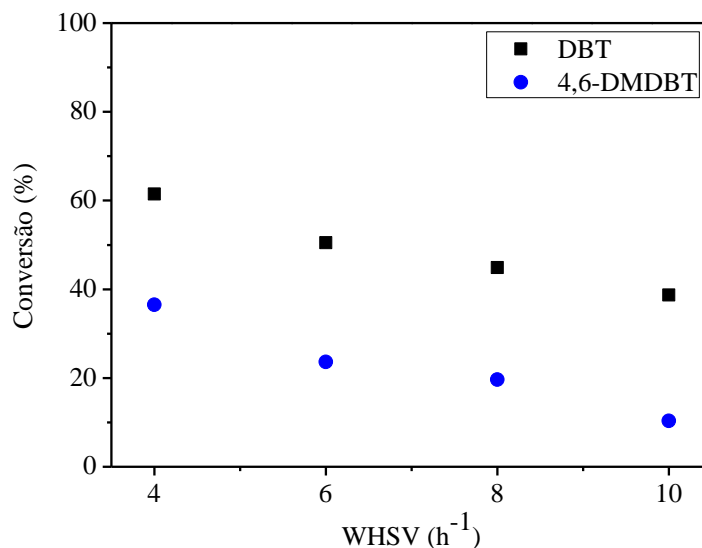


**Figura 5.3:** Conversão em função da razão de enxofre proveniente de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 290 °C, 45 bar H<sub>2</sub>, 6 h<sup>-1</sup>.

Os valores de conversão de ambos os compostos para as razões 2 e 3,5 foram relativamente próximos. No entanto, ao aumentar a concentração de S 4,6-DMDBT para 2000 mg/kg, pode-se observar uma diminuição na conversão, especialmente para o 4,6-DMDBT. Os valores encontrados sugerem que a HDS de DBT ocorre mais rapidamente, sendo esse um dos motivos pelos quais o DBT é pouco afetado pela maior concentração de 4,6-DMDBT. Além disso, devido à cinética de HDS mais lenta do 4,6-DMDBT, é observado uma diminuição na conversão deste composto para maiores concentrações, indicando que em maiores concentrações de 4,6-DMDBT, os efeitos de competição entre as moléculas sulfuradas são mais significativos.

## WHSV

Os efeitos da velocidade espacial horária mássica na conversão de DBT e 4,6-DMDBT são apresentados na Figura 5.4. Pressão, temperatura e concentração de enxofre foram mantidas constantes a 30 bar, 270 °C, 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT, respectivamente. Conforme esperado, ocorreu a diminuição da conversão com o aumento da WHSV.



**Figura 5.4:** Efeitos da WHSV na conversão de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 270 °C, 30 bar H<sub>2</sub>, 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.

Para avaliar os efeitos da WHSV na HDS de DBT e 4,6-DMDBT, foi utilizado um modelo simplificado de lei de potências de pseudoprimeira para ambas as moléculas sulfuradas e ordem zero em relação ao hidrogênio. As velocidades específicas da reação foram determinadas, mantendo-se fixas temperatura, pressão e concentração de enxofre.

Utilizando este modelo proposto no balanço de molar em um reator tubular ideal operando de modo isotérmico em regime permanente, conforme apresentado nas Equações 5.1 a 5.4, têm-se:

$$\frac{-dF_{HDS}}{dW} = (-r_{HDS}) = k_{HDS}C_i \quad (5.1)$$

$$-\frac{d(C_i v)}{dW} = k_{HDS}C_i \quad (5.2)$$

$$-\frac{dC_i}{C_i} = k_{\text{HDS}} \times \frac{dW}{v} \quad (5.3)$$

$$-\ln\left(\frac{C_i}{C_{i,0}}\right) = k_{\text{HDS}} \times \frac{W}{v} = k_{\text{HDS}} \times \frac{\rho}{\text{WHSV}} \quad (5.4)$$

onde:

$C_{i,0}$  e  $C_i$ : conversão inicial e final de DBT ou 4,6-DMDBT (mol/L), respectivamente.

$W$ : massa de catalisador (g).

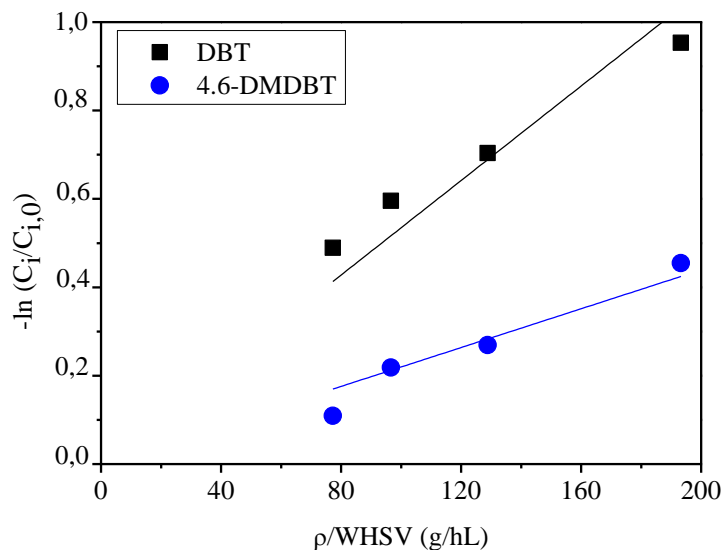
$\rho$ : densidade da carga (g/L).

WHSV: velocidade espacial horária mássica ( $\text{h}^{-1}$ ).

$v$ : vazão volumétrica de carga (L/h).

$k_{\text{HDS}}$ : velocidade específica da reação de HDS (L/gh).

Os ajustes obtidos pela regressão linear para ambas as moléculas, considerando a densidade da carga ( $\rho$ ) igual a 773 g/L, estão apresentados na Figura 5.5 e na Tabela 5.2.



**Figura 5.5:** Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT.

**Tabela 5.2.** Velocidades específicas para o modelo de pseudoprimeira ordem para HDS de DBT e 4,6-DMDBT

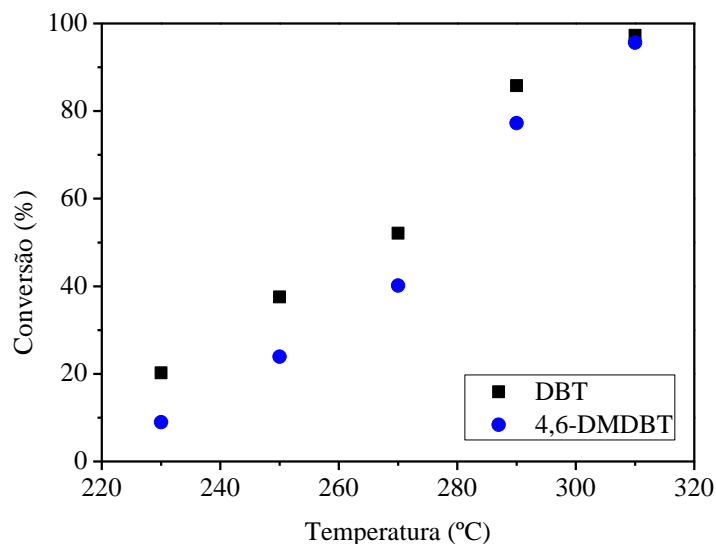
Molécula	$k_{HDS}$ [ $\times 10^3$ ] (L/gh)
DBT	3,91
4,6-DMDBT	2,81

Vale ressaltar que o modelo de lei de potências não considera a competição dos compostos sulfurados pelos sítios catalíticos. Sendo assim, um modelo mais indicado para a avaliação cinética seria o de Langmuir-Hinshelwood que considera a constante de equilíbrio de adsorção de cada uma das moléculas. Contudo, a partir do modelo de lei de potências, dentro das suas limitações, foi possível obter valores de velocidades específicas de reação de acordo com o esperado. Foi observado que o DBT apresentou maior velocidade específica do que o 4,6-DMDBT, corroborando a hipótese de que o 4,6-DMDBT é a molécula mais refratária, reagindo assim, de forma mais lenta que o DBT (STANISLAUS *et al.*, 2010; GATES e TOPSØE, 1997).

### **Temperatura**

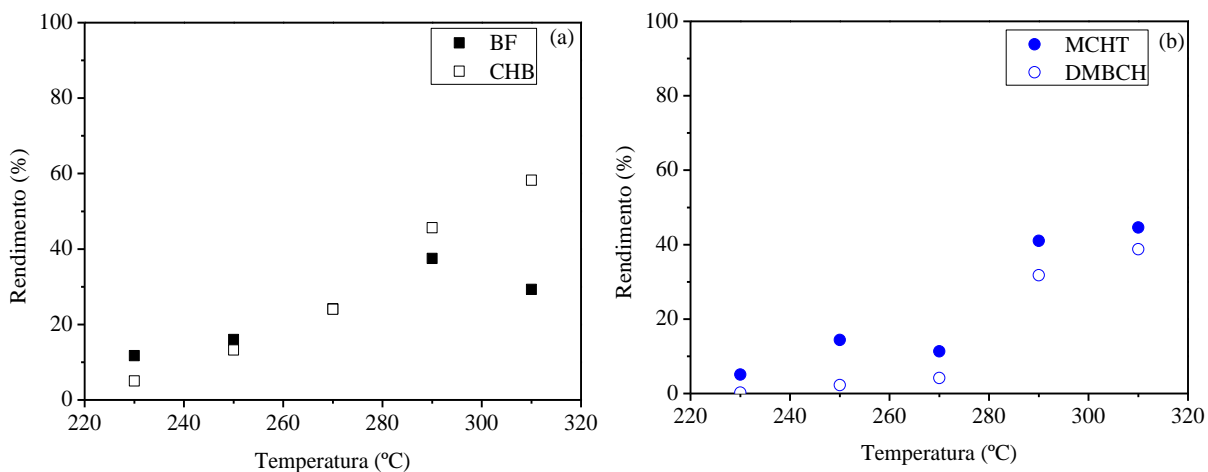
Os efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT estão ilustrados na Figura 5.6. Pressão, WHSV e concentração de enxofre foram mantidas constantes e iguais a 60 bar,  $4h^{-1}$ , 3500 mg/kg S de DBT e 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT, respectivamente.

O aumento da temperatura favoreceu a conversão de DBT e 4,6-DMDBT, como esperado. Além disso, pode-se observar que a conversão de DBT foi maior que a do 4,6-DMDBT em quase toda a faixa de temperatura analisada, exceto a 310 °C. Nessa condição, a conversão de DBT foi próxima de 100%, sugerindo que, devido à baixa concentração de DBT no meio reacional, o 4,6-DMDBT não sofre os efeitos da competição causado pelo DBT e, assim, reage mais facilmente, resultando em uma conversão próxima a do DBT.



**Figura 5.6:** Efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 60 bar  $H_2$ ,  $4\text{ h}^{-1}$ , 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.

A Figura 5.7 apresenta os rendimentos dos produtos da HDS de DBT e 4,6-DMDBT em função da temperatura, respectivamente.

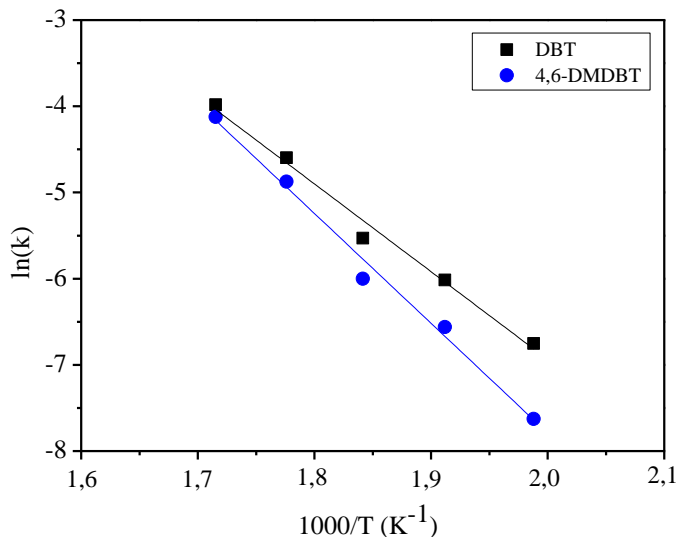


**Figura 5.7:** Rendimento em função da temperatura: (a) HDS de DBT; (b) HDS de 4,6-DMDBT.

Com o aumento da temperatura observa-se o favorecimento da rota HID da HDS de DBT, resultando em um progressivo aumento do rendimento do CHB, sendo, inclusive, maior que o do BF a partir do experimento realizado a 270 °C. Além disso, a 310 °C, foi observado uma redução no rendimento do BF, enquanto o CHB continuou aumentando. Esse comportamento corrobora a hipótese discutida na avaliação catalítica em diferentes pressões, onde foi sugerido que em condições mais severas é favorecida a hidrogenação do BF formando CHB.

Avaliando os rendimentos dos produtos da HDS de 4,6-DMDBT, notou-se um progressivo aumento nos rendimentos de MCHT e DMBCH com a elevação da temperatura. No entanto, no experimento realizado a 270 °C foi observado uma diminuição no rendimento para ambos os compostos, o que não era esperado. Tal resultado afetou o balanço de carbono que foi de 77%, inferior aos demais balanços encontrados para os experimentos realizados em outras temperaturas ( $\geq 92\%$ ). Como esta condição experimental (270 °C, 60 bar, 4h<sup>-1</sup>, 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT) foi utilizada também para análise de réplica, esse experimento foi realizado nos quatro leitos montados, sendo em todos observado este valor de rendimento para o MCHT e DMBCH e, conseqüentemente, balanço de carbono próximo de 80%. Tal resultado pode estar relacionado à formação de intermediários da HDS de 4,6-DMDBT, uma vez que, com o auxílio do espectrômetro de massas, foi possível observar a presença de TH-DMDBT e HH-DMDBT nas amostras coletadas ao longo da reação. No entanto, a área encontrada para estes compostos foi muito inferior às dos demais produtos. Uma outra hipótese seria um erro na quantificação dos produtos da reação. Como apresentado no Apêndice C no método utilizado, é necessário realizar a integração manual dos produtos da reação de HDS de 4,6-DMDBT o que pode acarretar maiores erros nas áreas obtidas. Vale ressaltar que não foram encontrados padrões comerciais dos compostos MCHT e DMBCH, sendo utilizado o fator de resposta do 3,3'-DMBF para quantificação destas moléculas.

Os valores de velocidade específica da reação para as duas moléculas foram determinados em diferentes temperaturas, foi utilizado novamente o modelo de pseudoprimeira ordem, uma vez que esse se ajustou bem aos dados observados na análise da WHSV. As demais variáveis, como pressão, WHSV e concentração de enxofre, foram mantidas constantes. Dessa forma, foi possível obter os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação aparente a partir da linearização da equação de Arrhenius. Os ajustes obtidos são apresentados na Figura 5.8 e na Tabela 5.3.



**Figura 5.8:** Linearização da equação de Arrhenius.

**Tabela 5.3.** Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem.

Molécula	Ea (kJ/mol)	ln k <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
DBT	85	13,4	0,985
4,6-DMDBT	106	17,7	0,988

O modelo proposto ajustou bem os dados experimentais, apresentando fator de determinação maior que 0,9. Além disso, observa-se que o 4,6-DMDBT apresentou maior energia de ativação aparente do que o DBT, o que está de acordo com os resultados apresentados anteriormente, em que foi verificado que o 4,6-DMDBT é a molécula mais refratária. Por fim, os valores de energia de ativação aparentes encontrados estão de acordo com os observados na literatura, apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5 para o DBT e o 4,6-DMDBT, respectivamente.

**Tabela 5.4.** Valores de energia de ativação aparente encontrados na literatura para o DBT.

Catalisador	Ea (kJ/mol)	Referência
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86	(LOCATEL, 2018)
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	(MELLO <i>et al.</i> , 2018)
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	(VARGA <i>et al.</i> , 2007)

**Tabela 5.5.** Valores de energia de ativação aparente encontrados na literatura para o 4,6-DMDBT.

Catalisador	Ea (kJ/mol)	Referência
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	109	(MELLO <i>et al.</i> , 2018)
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121	(VARGA <i>et al.</i> , 2007)
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	129	(YANG <i>et al.</i> , 2006)

### 5.3. HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina

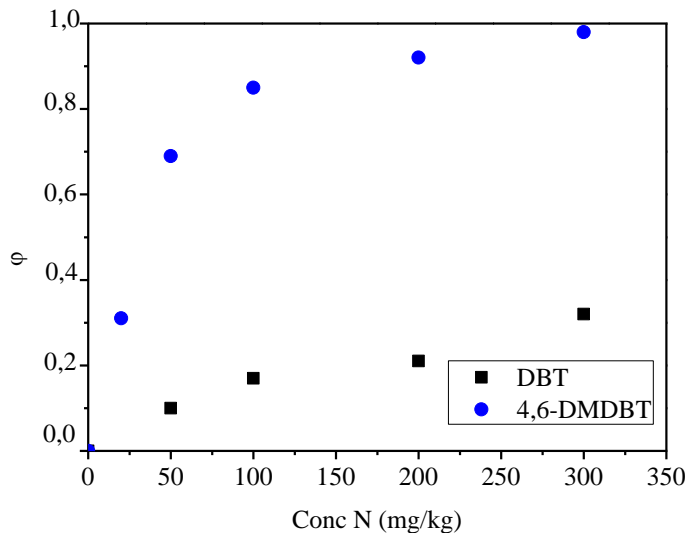
Os valores de conversão e distribuição de produtos para a HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina são apresentados no Apêndice D.

#### 5.3.1. Inibição causada por compostos nitrogenados

Com o objetivo de avaliar os efeitos dos compostos nitrogenados na HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT foram realizados sete experimentos, sendo o primeiro (pré-quinolina) e o último (pós-quinolina) sem adição de composto nitrogenado. Nos demais, foram utilizadas as concentrações 20, 50, 100, 200 e 300 mg/kg N de quinolina, respectivamente. Temperatura, pressão, WHSV e concentração de enxofre foram mantidas constantes e iguais a 310 °C, 60 bar, 10 h<sup>-1</sup>, 3500 mg/kg S de DBT e 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT, respectivamente.

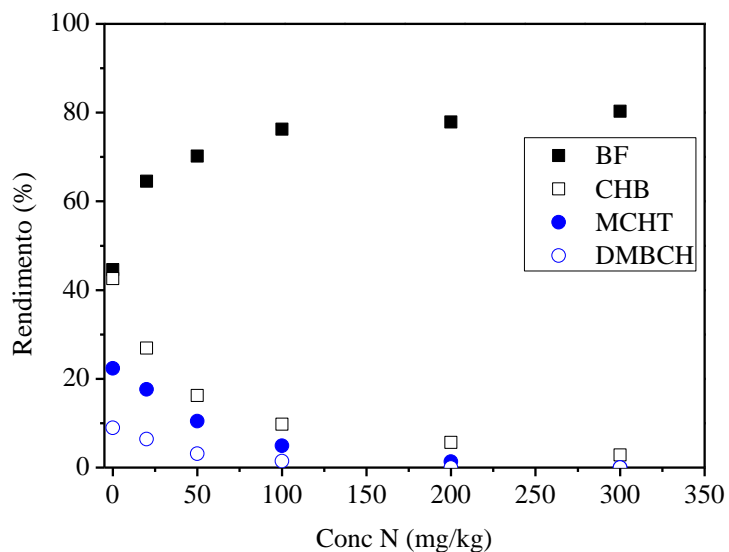
O fator de inibição em função da concentração de quinolina para o DBT e 4,6-DMDBT é mostrado na Figura 5.9. Foi observado que o 4,6-DMDBT é mais inibido pela adição do composto nitrogenado, apresentando um maior fator de inibição para todas as concentrações de nitrogênio investigadas. Vale ressaltar que na maior concentração, 300 mg/kg N, o fator de inibição é aproximadamente um, indicando que, em maiores concentrações de compostos nitrogenados, não ocorre a HDS de 4,6-DMDBT nas condições estudadas. Sendo assim, para se obter os baixíssimos teores de enxofre exigidos pela legislação, é sugerida a remoção primeiramente dos compostos nitrogenados, para que, só então, possa ocorrer a HDS de compostos mais refratários como o 4,6-DMDBT, uma vez que essa molécula é altamente inibida pela presença de compostos nitrogenados (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; STANISLAUS *et al.*, 2010).





**Figura 5.9:** Fator de inibição para o DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 310 °C, 60 bar H<sub>2</sub>, 10 h<sup>-1</sup>, 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.

Os rendimentos dos produtos da HDS simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina em função da concentração de nitrogênio são apresentados na Figura 5.10.

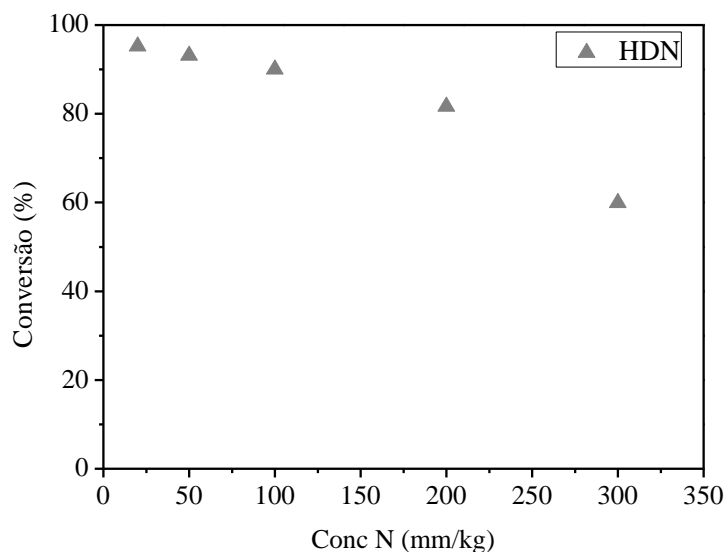


**Figura 5.10:** Rendimento dos produtos da HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT em função da concentração de nitrogênio.

Pode-se observar uma redução nos rendimentos dos produtos da HDS de 4,6-DMDBT, com o aumento da concentração de quinolina. Além disso, foi notada uma diminuição no rendimento de CHB e um incremento no rendimento de BF ao aumentar a concentração de nitrogênio no meio, o que corrobora a hipótese de que compostos nitrogenados, como a quinolina, inibem principalmente a rota HID. Esse comportamento já foi observado por

outros autores na literatura (MELLO *et al.*, 2017; HO e QIAO, 2010; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; BEJ; MAITY e TURAGA, 2004), que relataram que a quinolina compete principalmente pelos sítios de hidrogenação uma vez que para que ocorra a quebra da ligação C-N, primeiramente o anel aromático e, em seguida, o heteroanel precisam ser hidrogenados. Como as alquilas presentes na molécula de 4,6-DMDBT dificultam a sua adsorção no sítio de hidrogenólise, pouco afetado pela adição do composto nitrogenado, é observada uma contínua e elevada inibição para o 4,6-DMDBT quando comparado a do DBT.

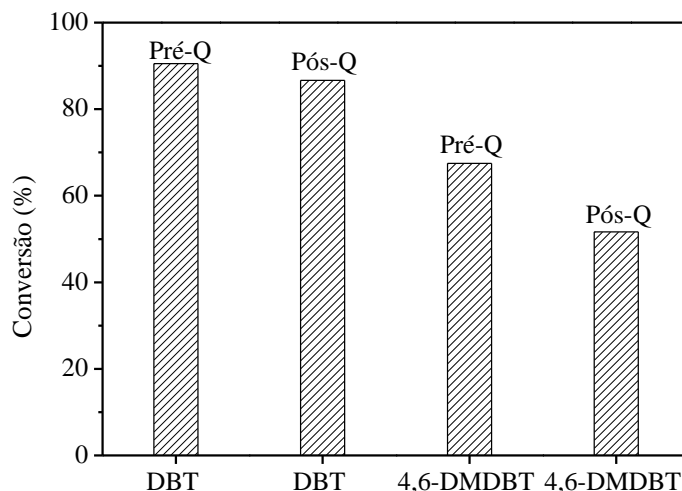
A Figura 5.11 mostra a conversão de HDN em função da concentração de nitrogenado. Vale ressaltar que para o cálculo da conversão em produtos de HDN soma-se os rendimentos das moléculas que não apresentam compostos nitrogenados em sua estrutura, como o propilcicloexano, propilbenzeno e propilcicloexeno, como apresentado na Equação 4.5.



**Figura 5.11:** Conversão de HDN em função da concentração de nitrogenado. Experimentos realizados a 310 °C, 60 bar H<sub>2</sub>, 10 h<sup>-1</sup>, 3500 mg/kg S DBT e 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.

O aumento da concentração de quinolina diminui a formação de compostos não nitrogenados. Tal fato indica que ao aumentar a concentração de quinolina na alimentação, grande parte de quinolina é convertida em moléculas nitrogenadas que, segundo a literatura (NGUYEN *et al.*, 2015; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012), possuem constantes de equilíbrio de adsorção ainda maiores do que a quinolina, inibindo de forma mais significativa a reação de HDS.

A Figura 5.12 apresenta as conversões de DBT e 4,6-DMDBT antes e após a adição de quinolina.

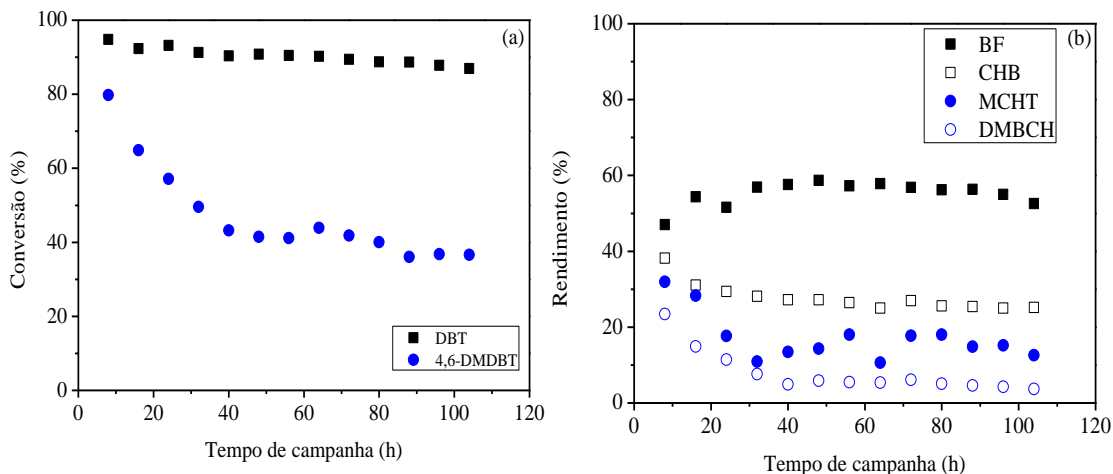


**Figura 5.12:** Conversão de DBT e 4,6-DMDBT antes e após a adição de quinolina.

Foi observado que a conversão de DBT manteve-se aproximadamente a mesma antes e após a adição de quinolina ao sistema. No entanto, observou-se uma diminuição na conversão de 4,6-DMDBT. Tal resultado pode ser atribuído a dois fatores. Um deles seria a dessorção parcial da quinolina adicionada ao sistema do catalisador, afetando majoritariamente a HDS de 4,6-DMDBT, visto que essa molécula se adsorve preferencialmente nos sítios de hidrogenação. O outro fator seria a formação de coque, que afeta principalmente os sítios ácidos do catalisador, que também influenciam na reação de HDS de 4,6-DMDBT, participando, especialmente, das reações de isomerização desse composto (FURIMSKY, 1978).

### 5.3.2. Estabilização do catalisador

A Figura 5.13 ilustra as conversões de DBT e 4,6-DMDBT e distribuição de produtos ao longo do tempo de campanha na presença de quinolina, respectivamente. Temperatura, pressão, WHSV e concentração de enxofre e nitrogênio foram mantidas constantes a 290 °C, 60 bar, 4 h<sup>-1</sup>, 3500 mg/kg S de DBT 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT e 20 mg/kg N de Q.



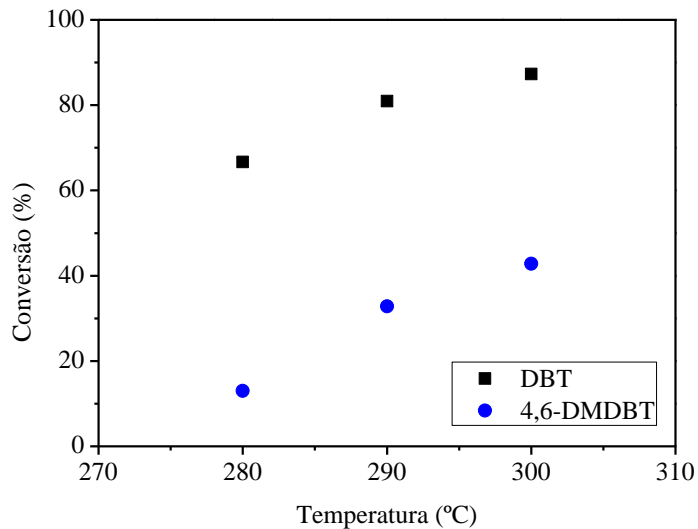
**Figura 5.13:** Estabilização do catalisador ao longo do tempo de campanha: (a) Conversão de DBT e 4,6-DMDBT; (b) Distribuição de produtos para HDS de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 290 °C, 60 bar H<sub>2</sub>, 4 h<sup>-1</sup>, 3500 mg/kg S de DBT, 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT e 20 mg/kg N de Q.

Semelhante ao verificado na HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT, foi observada uma diminuição na conversão dos compostos nas primeiras horas de campanha na presença de quinolina. No entanto, é possível verificar uma maior redução para o 4,6-DMDBT. Esse comportamento pode ser atribuído à adsorção dos compostos nitrogenados nos sítios de hidrogenação, afetando mais severamente a HDS do 4,6-DMDBT. Tal observação é corroborada pela distribuição dos produtos, onde nota-se uma redução no rendimento do CHB e um pequeno aumento de BF nas primeiras horas de campanha.

Dessa forma, nos demais leitos catalíticos montados, foram realizadas 32 h de reação nas condições experimentais apresentadas para a estabilização do catalisador antes da avaliação das variáveis de processo.

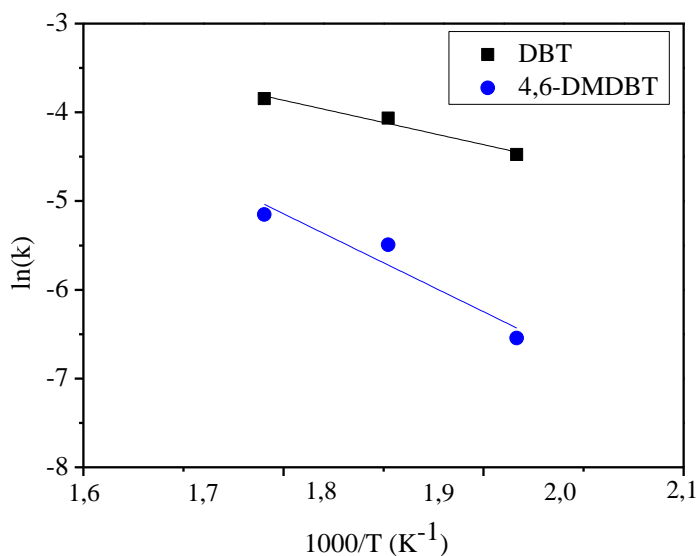
### 5.3.3. Efeito temperatura na HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina

Os efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT na presença de quinolina estão ilustrados na Figura 5.14. Pressão, WHSV e concentração de enxofre e nitrogênio foram mantidas constantes e iguais a 60 bar, 4h<sup>-1</sup>, 3500 mg/kg S DBT, 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT e 20 mg/kg, respectivamente.



**Figura 5.14:** Efeitos da temperatura na conversão de DBT e 4,6-DMDBT. Experimentos realizados a 60 bar  $H_2$ , 4  $h^{-1}$ , 3500 mg/kg S de DBT, 1000 mg/kg S de 4,6-DMDBT e 20 mg/kg de N.

Como esperado, o aumento da temperatura favoreceu a HDS de DBT e 4,6-DMDBT. De forma similar ao mencionado anteriormente, os valores de velocidade específica da reação para as duas moléculas foram determinados em diferentes temperaturas na presença de 20 mg/kg de N. Os ajustes obtidos são apresentados na Figura 5.15 e na Tabela 5.6.



**Figura 5.15:** Equação de Arrhenius na presença de 20 mg/kg de N.

**Tabela 5.6.** Energias de ativação aparentes e fatores pré-exponenciais para o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem na presença de 20 mg/kg de N.

Molécula	Ea (kJ/mol)	ln k <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
DBT	83	13,7	0,973
4,6-DMDBT	184	33,5	0,926

Com base nos valores apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.6 é possível calcular os valores de velocidade específica para o DBT e 4,6-DMDBT na ausência e na presença de 20 mg/kg de quinolina e assim avaliar a inibição do composto nitrogenado em diferentes temperaturas. A Tabela 5.7 apresenta o fator de inibição para ambas as moléculas.

**Tabela 5.7.** Fatores de inibição para DBT e 4,6-DMDBT em diferentes Temperaturas na presença de 20 mg/kg de N Q.

Temperatura (°C)	Inibição (DBT)	Inibição (4,6-DMDBT)
280	0,0	0,69
290	0,0	0,58
300	0,0	0,44

Como já mencionado neste trabalho, a HDS de 4,6-DMDBT foi mais inibida pela presença do composto nitrogenado. No entanto, nota-se que o aumento da temperatura diminui a inibição causada na HDS de 4,6-DMDBT. Esse resultado pode ser em função do aumento da temperatura favorecer a dessorção das moléculas nitrogenadas presentes nos sítios ativos do catalisador como também devido ao incremento na cinética de reações de HDN, convertendo os produtos nitrogenados em hidrocarbonetos. Dessa forma, para que se possa atingir os baixíssimos teores de enxofre na presença de compostos nitrogenados deve-se aumentar a temperatura do sistema, a fim de minimizar a inibição.

## 5.4. Modelagem cinética

### 5.4.1. HDS global

#### *HDS Global de Enxofre Total*

O Modelo I avalia os parâmetros cinéticos para a HDS global empregando a concentração de enxofre total (Equação 5.5). Como já mencionado é a abordagem comumente adotada na indústria com carga real, onde a presença de diversos compostos sulfurados dificulta a adoção de um modelo cinético para cada molécula presente no meio. Neste trabalho a concentração de enxofre total é a soma da concentração de enxofre proveniente do DBT e 4,6-DMDBT.

$$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{\text{global}} C_S^{n1} C_{H_2}^{n2} \quad (5.5)$$

Duas reparametrizações, A e B, foram adotadas visando minimizar a correlação paramétrica conforme apresentado no item 4.4. Os parâmetros estimados estão listados nas Tabelas 5.8 e 5.9, respectivamente. Os valores dos parâmetros sem significância estatística foram destacados em negrito.

**Tabela 5.8.** Parâmetros cinéticos para o Modelo I utilizando a reparametrização A.

Parâmetros	Modelo I	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher
$A_{\text{ref}}$	-1,05	-1,22	-0,90
$E_a$ (kJ/mol)	91	81	110
n1	0,65	0,63	0,99
n2	<b>-0,15</b>	<b>-0,20</b>	<b>0,05</b>

**Tabela 5.9.** Parâmetros cinéticos para o Modelo I utilizando a reparametrização B.

Parâmetros	Modelo I	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher
a1	-1,01	-2,33	-0,95
b1	19,80	19,29	24,17
n1	0,66	0,65	1,08
n2	<b>-0,13</b>	<b>-0,20</b>	<b>0,03</b>

A estimação dos parâmetros do Modelo I foi realizada utilizando somente o método de enxame de partículas, uma vez que o método Gauss-Newton não convergiu. Pode-se observar que em ambas as reparametrizações adotadas os parâmetros apresentaram significância estatística, com exceção do n2, que pode possuir valor igual a zero considerando os limites

inferiores e superiores de Fisher. Esse parâmetro corresponde a ordem em relação ao hidrogênio ( $n_2$ ), que está relacionado à composição da carga. Como o DBT é o componente majoritário da solução reagente e sua principal rota é a dessulfurização direta (DDS), é esperado que a ordem em relação ao hidrogênio seja zero (LAREDO *et al.*, 2001; MELLO *et al.*, 2018). Dessa forma, foi realizada uma nova estimação, Modelo II, apresentado na Equação 5.6, considerando o parâmetro  $n_2$  igual a zero.

$$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{\text{global}} C_S^{n_1} \quad (5.6)$$

As Tabelas 5.10 e 5.11 apresentam os parâmetros obtidos empregando as reparametrizações A e B.

**Tabela 5.10.** Parâmetros cinéticos para o Modelo II utilizando a reparametrização A.

Parâmetros	Modelo I	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher
$A_{\text{ref}}$	-0,87	-0,99	-0,83
$E_a$ (kJ/mol)	91	84	109
$n_1$	0,68	0,67	0,94

**Tabela 5.11.** Parâmetros cinéticos para o Modelo II utilizando a reparametrização B.

Parâmetros	Modelo I	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher
$a_1$	-1,24	-2,34	-1,19
$b_1$	19,86	18,44	24,0
$n_1$	0,69	0,68	1,09

Apesar da exclusão do parâmetro  $n_2$ , o método de Gauss-Newton também não convergiu. No entanto, observa-se que os parâmetros estimados apresentaram significância estatística considerando os limites inferiores e superiores de Fisher. A Tabela 5.12 apresenta uma comparação entre os parâmetros estimados e a literatura. Vale ressaltar que os valores de energia de ativação aparente encontrados para ambas as reparametrizações utilizadas foram iguais. Verifica-se que a ordem em relação ao reagente sulfurado foi inferior à observada na literatura, enquanto a energia de ativação aparente foi similar.

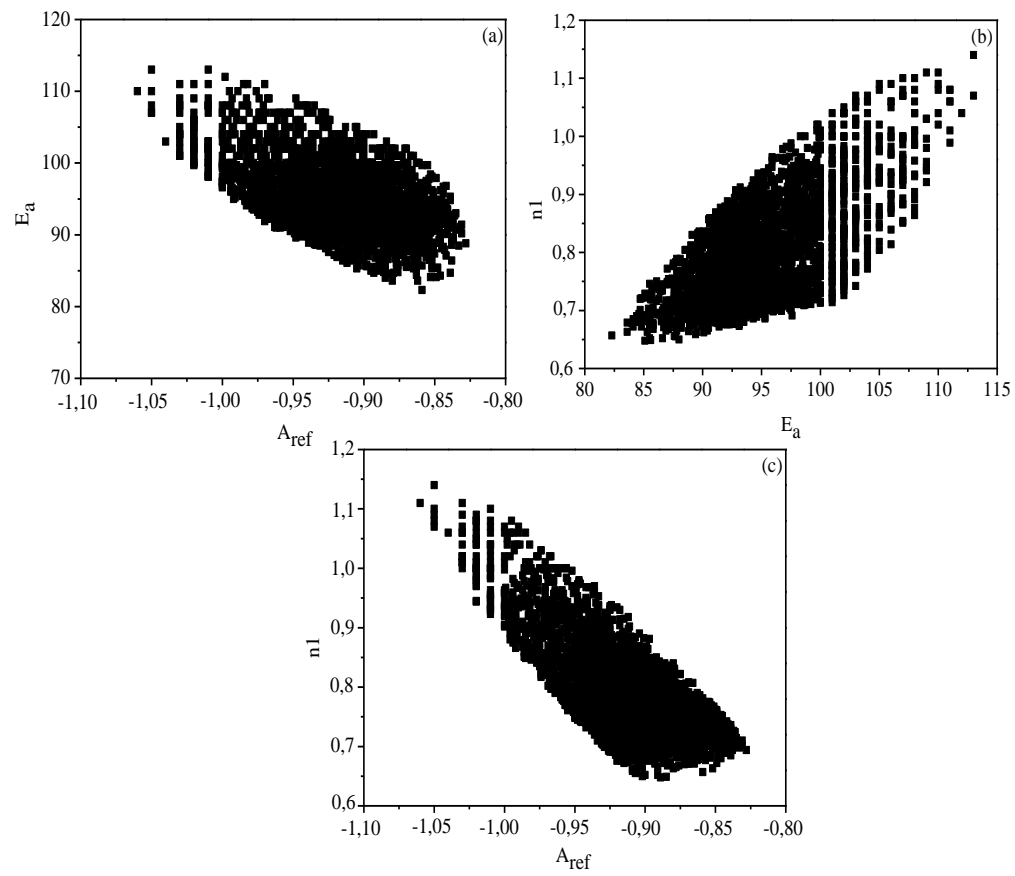


**Tabela 5.12.** Comparação da ordem da reação e energia de ativação.

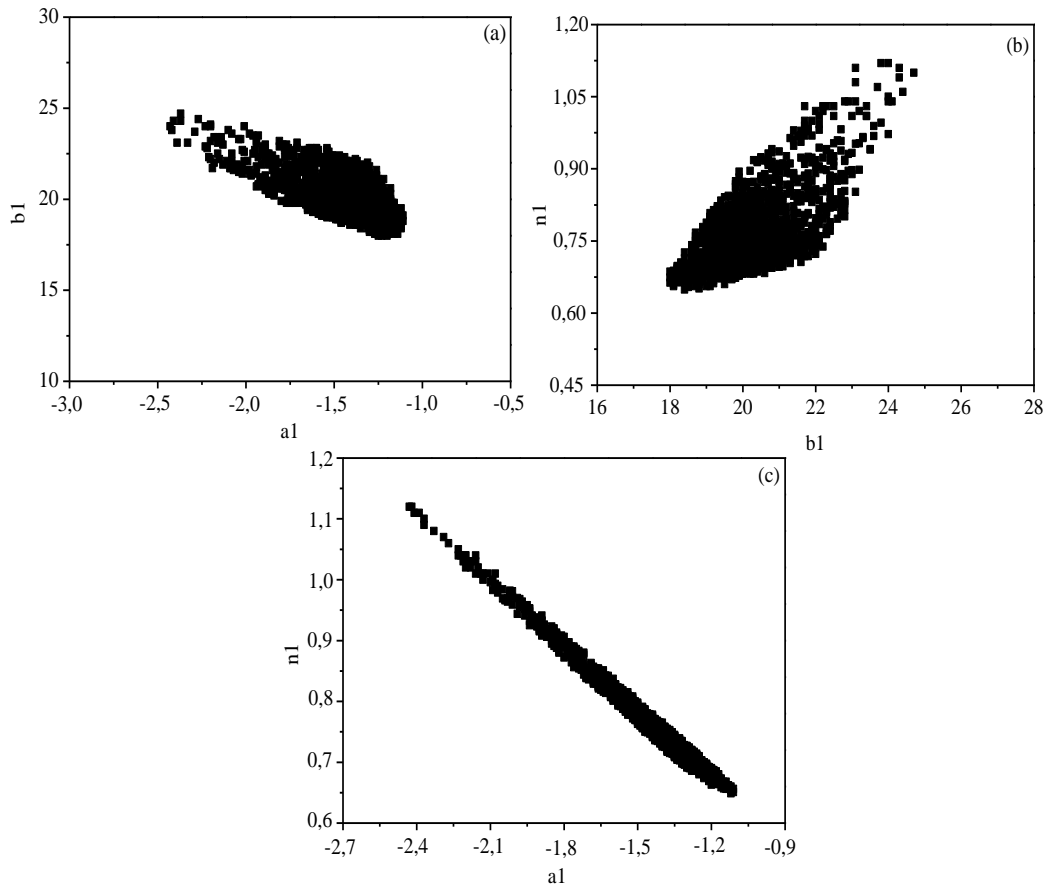
Carga	Concentração de enxofre (mg/kg)	Ordem da reação	Energia de ativação (kJ/mol)	Referência
DBT + 4,6-DMDBT	4.500	0,68	91	Neste estudo
Resíduo de vácuo	57.500	1,50	105	(BAHZAD <i>et al.</i> , 2010)
Resíduo atmosférico	43.000	1,74	106	(MARAFI <i>et al.</i> , 2003)

Como apresentado na Tabela 5.12, a concentração de enxofre utilizada neste trabalho é muito menor do que a relatada na literatura, isso ocorre uma vez que estes estudos foram realizados utilizando carga real. Sendo assim, a discrepância entre os valores de ordem de reação pode ser atribuída à composição da carga, que pode apresentar várias moléculas sulfuradas distintas em comparação com as empregadas neste trabalho. Dessa forma, foram investigados estudos que avaliassem a cinética da hidrodessulfurização de DBT e 4,6-DMDBT. No entanto, todos modelos de lei de potências reportados adotaram pseudoprimeira ordem em relação ao composto sulfurado, tornando inviável a comparação.

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam as regiões de confiança dos parâmetros do Modelo II para ambas as reparametrizações utilizadas, respectivamente.



**Figura 5.16:** Regiões de confiança dos parâmetros do Modelo II usando a reparametrização A.

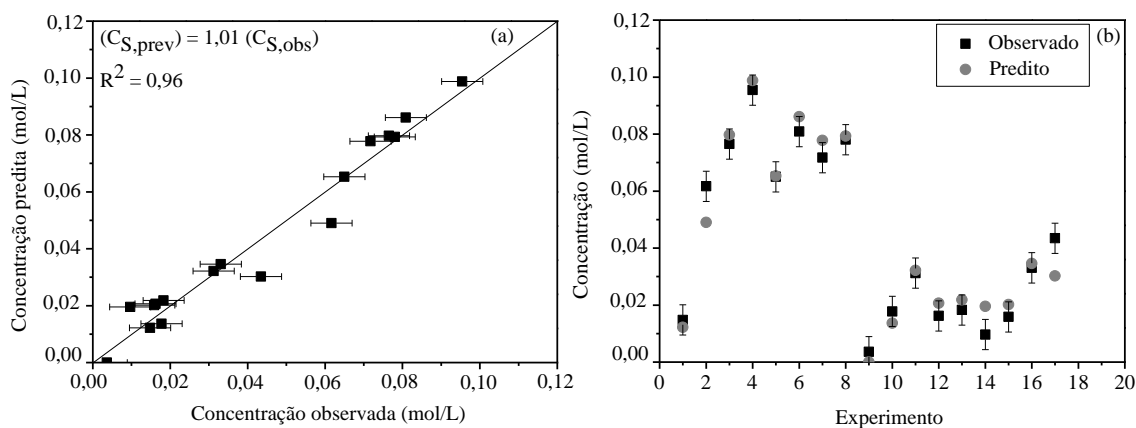


**Figura 5.17:** Regiões de confiança dos parâmetros do Modelo II usando a reparametrização B.

A partir das regiões de confiança dos parâmetros observa-se uma correlação entre os parâmetros analisados, especialmente entre os parâmetros  $n_1$  e  $a_1$  (Figura 5.17 (c)), o que dificulta a análise dos parâmetros de forma independente. Segundo SCHWAAB e PINTO (2007), correlações elevadas indicam problemas de estimação, que devem ser evitados e avaliados. Os autores ainda reportam que uma das consequências práticas da existência de correlações é o mau condicionamento da matriz Hessiana, podendo esta ser não inversível ou difícil de inverter numericamente. Assim, a invertibilidade da matriz Hessiana pode ser utilizada como ferramenta para identificação da existência de correlações paramétricas inaceitáveis no modelo. Com já relatado, para os Modelos I e II não foi possível realizar a estimação utilizando o método de Gauss-Newton, devido ao problema de matriz não inversível, sendo esta uma das hipóteses para a elevada correlação paramétrica obtida. Uma forma de minimizar a correlação seria a adoção de temperaturas de referências otimizadas

nas reparametrizações utilizadas ou até mesmo o desenvolvimento de uma nova reparametrização. Sendo assim, foram testadas algumas temperaturas de referência, entre 535,15 K e 575,15 K, empregando a reparametrização A e, mesmo assim, o método de Gauss-Newton não convergiu.

A Figura 5.18 apresenta o ajuste do Modelo II aos dados experimentais. Vale ressaltar que ambas as reparametrizações adotadas resultaram na mesma qualidade de ajuste. Como já mencionado não foi possível a utilização do método de Gauss-Newton nesta estimação, e, portanto, o erro da concentração predita não pode ser calculado.

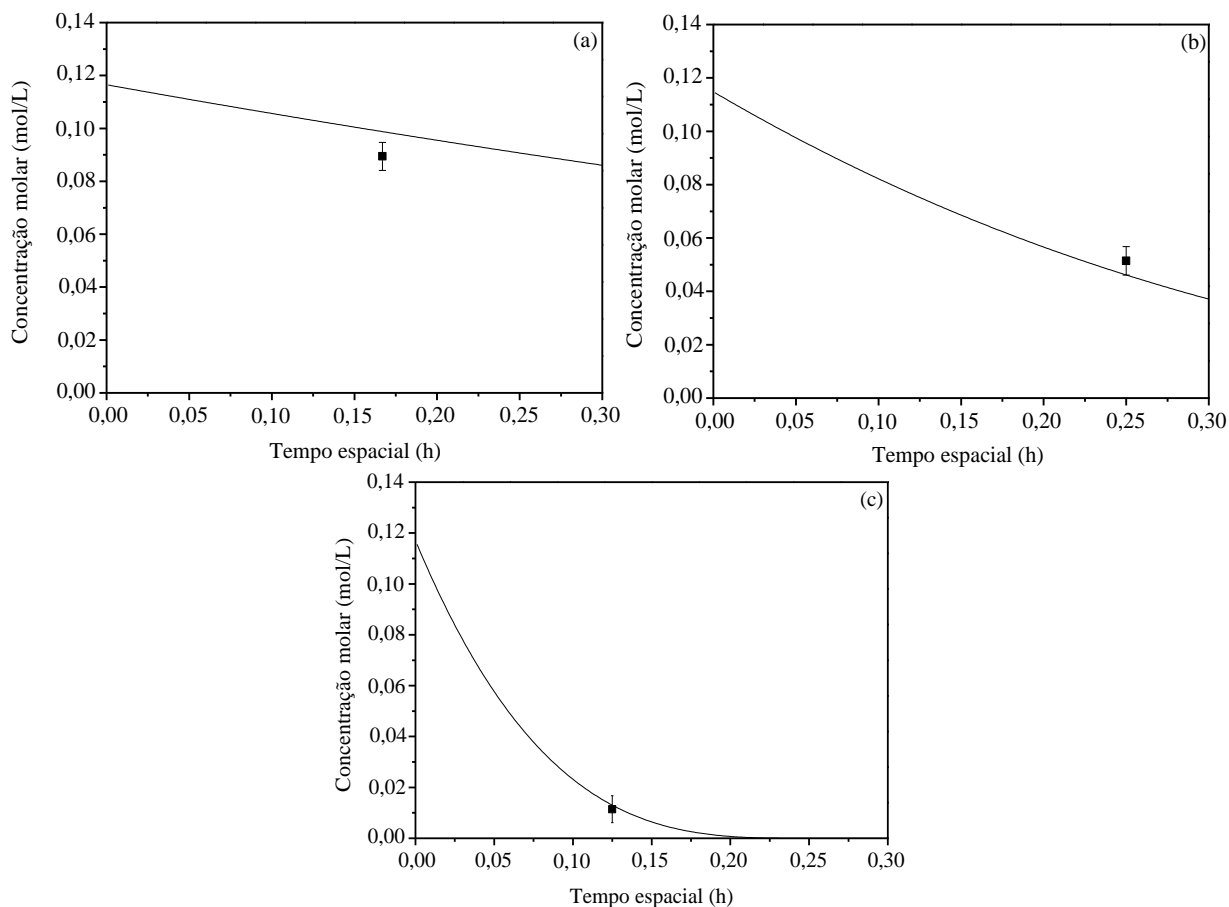


**Figura 5.18:** Ajuste do Modelo II aos dados experimentais: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.

A partir da Figura 5.18 (a) pode-se verificar um coeficiente de determinação maior que 0,9, indicando que o modelo se adequou de forma satisfatória aos dados experimentais. No entanto, através da Figura 5.18 (b) foi verificado que os experimentos 2, 14 e 17 apresentaram valores diferentes quando comparado ao predito pelo modelo. Vale destacar que essas diferenças nas concentrações observada e predita poderiam não existir se fosse possível calcular o erro da concentração predita. Contudo, ao avaliar as condições dos experimentos, 1, 2, 3, 4 e 9 observa-se que somente a temperatura foi variada. No entanto, a partir de 270 °C, experimento 2, observa-se um aumento significativo na conversão de DBT e 4,6-DMDBT, sendo a conversão próxima de 100% para ambos os compostos a 310 °C. Como o Modelo II não faz distinção entre as moléculas sulfuradas, não foi possível avaliar os efeitos da temperatura na cinética de cada um dos compostos, o que pode ter ocasionado uma tentativa do ajuste de adequação aos dados experimentais de maiores temperaturas, resultando assim em uma concentração predita para o experimento 2 menor que a observada.

Além disso, ao comparar os experimentos 14 e 15 observa-se que a única variação existente na condição experimental foi a pressão de hidrogênio. No entanto, uma vez que no Modelo I o parâmetro ( $n_2$ ), ordem do hidrogênio, não apresentou significância estatística, este foi considerado igual a zero no Modelo II. Desta forma, a pressão de hidrogênio não afetou a cinética de reação, o que pode explicar a proximidade dos valores preditos para os experimentos 14 e 15. Embora, a elevação da pressão de hidrogênio não tenha afetado diretamente a cinética do DBT, ocorreu um aumento significativo da HDS do 4,6-DMDBT, uma vez que este reage majoritariamente pela rota HID. Sendo assim, houve um maior consumo de reagente no experimento 14 do que no experimento 15 em função do aumento da pressão de  $H_2$ , não sendo possível captar esse efeito no modelo proposto. Por fim, ao avaliar os experimentos 16 e 17 pode-se observar que a única variação do sistema foi a proporção de enxofre DBT e 4,6-DMDBT, sendo a concentração de enxofre total constante. Novamente, o modelo não faz distinção entre as moléculas sulfuradas, sendo assim, as duas condições são exatamente iguais. No entanto, o 4,6-DMDBT é mais refratário que o DBT e, portanto, possui uma cinética mais lenta. Desta forma, o valor predito pelo modelo no experimento 17 foi próximo ao predito para o experimento 16, sendo que, devido à maior concentração de 4,6-DMDBT no experimento 17 do que no 16, o valor observado experimentalmente foi menor.

Na Figura 5.19 são apresentadas três simulações em diferentes condições experimentais. Pode-se observar que, na condição de menor conversão, o modelo não se adequou de forma satisfatória ao dado experimental. No entanto, para os experimentos de média e alta conversão, os valores preditos foram mais próximos aos observados experimentalmente.



**Figura 5.19:** Simulações utilizando Modelo II: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S de DBT e 1000 ppm S de 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 ppm S de DBT e 2000 ppm S de 4,6-DMDBT.

A fim de analisar a qualidade do modelo proposto, foi avaliado também o valor da função objetivo apresentado na Tabela 5.13.

**Tabela 5.13.** Análise da função objetivo para o Modelo II.

Modelo	F <sub>obj</sub>	$\chi^2_{\min}$	$\chi^2_{\max}$
II	86,8	5,6	26,1

É possível notar que o valor da função objetivo calculado é maior que o qui-quadrado máximo, o que pode estar relacionado a uma limitação do modelo ou ainda, os erros experimentais podem estar subestimados (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Uma abordagem muito comum na literatura é a adoção de um modelo de pseudoprimeira ordem em relação ao composto sulfurado (FARAG, 2010; LAREDO *et al.*, 2001; MELLO *et al.*, 2018). Dessa forma, visando comparar os valores obtidos neste estudo com os reportados na literatura, foi proposto o Modelo III, apresentado na Equação 5.7:

$$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{\text{global}} C_S C_{H_2}^{n_2} \quad (5.7)$$

Semelhante ao realizado para os Modelos I e II, foram utilizadas duas reparametrizações, A e B. No entanto, ao considerar a ordem do composto sulfurado igual a 1, pode-se estimar utilizando o procedimento numérico híbrido de enxame de partículas e Gauss-Newton. As Tabelas 5.14 e 5.15 resumem os valores estimados.

**Tabela 5.14.** Parâmetros cinéticos para o Modelo III utilizando a reparametrização A.

Parâmetros	Modelo III	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
$A_{\text{ref}}$	2,15	2,08	2,21	2,10	2,19
$E_a$ (kJ/mol)	105	95	117	98	112
$n_2$	<b>-0,05</b>	<b>-0,28</b>	<b>0,19</b>	<b>-0,21</b>	<b>0,10</b>

**Tabela 5.15.** Parâmetros cinéticos para o Modelo III utilizando a reparametrização B.

Parâmetros	Modelo III	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
$a_1$	-2,02	-2,20	-1,82	-2,23	-1,81
$b_1$	22,8	21,0	25,2	21,3	24,4
$n_2$	<b>-0,05</b>	<b>-0,20</b>	<b>0,09</b>	<b>-0,21</b>	<b>0,10</b>

Pode ser observado que, novamente, a ordem para o hidrogênio pode ser zero considerando os limites inferiores e superiores dos testes de Fisher e t-Student.

Nas Tabelas 5.16 e 5.17 são apresentadas as matrizes de covariância e correlação para ambas as reparametrizações utilizadas. Observa-se para a reparametrização B a correlação entre os parâmetros  $a_1$  e  $n_1$  foi alta, apresentando valor próximo de -0,98. Já para a reparametrização A as correlações foram baixas. No entanto, em ambas as reparametrizações é necessário adotar uma temperatura de referência ( $T_{\text{ref}}$ ) onde primeiramente foi utilizada a média aritmética da faixa de temperaturas utilizadas nos experimentos. Contudo, elevadas correlações foram encontradas para ambas as reparametrizações. Assim, a  $T_{\text{ref}}$  foi sendo modificada de forma aleatória até se conseguir um baixo valor de correlação paramétrica para a reparametrização A. No entanto, para a reparametrização B não foi possível minimizar o

valor de correlação entre o parâmetro  $a_1$  e  $n_1$ , indicando que para modelos de lei de potências onde a ordem é estimada, a reparametrização A pode ser mais adequada.

**Tabela 5.16.** Matrizes de covariância e correlação para o Modelo III reparametrização A.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	$A_{ref}$	$E_a$ (kJ/mol)	$n_1$	$A_{ref}$	$E_a$ (kJ/mol)	$n_1$
$A_{ref}$	4,09E-04	1,76E-03	3,77E-04	1,00E+00	2,68E-02	2,58E-01
$E_a$ (kJ/mol)	1,76E-03	1,06E+01	-4,40E-02	2,68E-02	1,00E+00	-1,87E-01
$n_1$	3,77E-04	-4,40E-02	5,25E-03	2,58E-01	-1,87E-01	1,00E+00

**Tabela 5.17.** Matrizes de covariância e correlação para o Modelo III reparametrização B.

Parâmetros	Covariância			Correlação		
	$a_1$	$b_1$	$n_1$	$a_1$	$b_1$	$n_1$
$a_1$	9,45E-03	1,27E-02	-6,90E-03	1,00E+00	1,86E-01	<b>-9,80E-01</b>
$b_1$	1,27E-02	4,96E-01	-9,52E-03	1,86E-01	1,00E+00	-1,87E-01
$n_1$	-6,90E-03	-9,52E-03	5,25E-03	<b>-9,80E-01</b>	-1,87E-01	1,00E+00

Uma vez que o parâmetro  $n_1$  não apresentou significância estatística, foi proposto o Modelo IV considerando este parâmetro igual a zero, apresentado na Equação 5.8.

$$\frac{-dC_S}{d\tau} = \rho k_{global} C_S \quad (5.8)$$

Os valores estimados utilizando as reparametrizações A e B são apresentados Tabelas 5.18 e 5.19.

**Tabela 5.18.** Parâmetros cinéticos para o Modelo IV utilizando a reparametrização A.

Parâmetros	Modelo IV	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
$A_{ref}$	2,15	2,10	2,20	2,11	2,19
$E_a$ (kJ/mol)	105	97	114	98	112

**Tabela 5.19.** Parâmetros cinéticos para o Modelo IV utilizando a reparametrização B.

Parâmetros	Modelo IV	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
$a_1$	-2,09	-2,14	-2,04	-2,13	-2,05
$b_1$	22,73	20,86	24,60	21,27	24,20

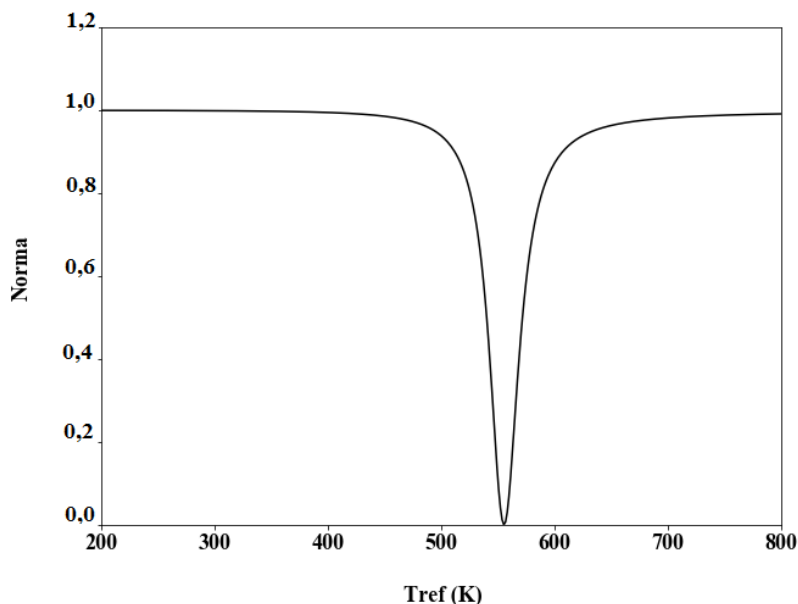


Com base nos parâmetros obtidos é possível observar que todos apresentaram significância estatística. A energia de ativação aparente encontrada, parâmetro  $E_a$ , está de acordo com a literatura, como apresentado na Tabela 5.20. Vale ressaltar, novamente, que os valores de energia de ativação aparente encontrados pelas duas reparametrizações foram iguais.

**Tabela 5.20.** Valores de energia de ativação aparente para modelos usando concentração de enxofre total.

<b>Catalisador</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>	<b>Referência</b>
<b>NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>105</b>	<b>Neste estudo</b>
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98	(ABID <i>et al.</i> , 2019)
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	(FENG <i>et al.</i> , 2018)

Empregando a metodologia descrita por SCHWAAB, LEMOS e PINTO (2008), a partir da matriz de covariância paramétrica foi calculada uma norma de modo a minimizar o seu valor a partir de uma temperatura de referência ótima para a reparametrização B. A Figura 5.20 apresenta a temperatura de referência ótima, isto é, aquela que proporciona o menor valor de norma, e, portanto, da correlação paramétrica. O valor otimizado foi igual a média aritmética entre as temperaturas utilizada nos experimentos, 555,50 K, sugerindo que, neste caso, é interessante utilizar a média da temperatura dos experimentos como temperatura de referência. Além disso, como pode ser observado, nesta Tref ótima a norma é praticamente zero, minimizando a correlação existente entre os parâmetros. Por fim, é válido destacar o quão estreita é a região em que a norma é nula, sendo de grande importância a otimização da Tref.



**Figura 5.20:** Temperatura de referência ótima ao utilizar a reparametrização B.

Nas Tabelas 5.21 e 5.22 são apresentadas as matrizes de correlação e covariância para o Modelo IV.

**Tabela 5.21.** Matrizes de covariância e correlação para o Modelo IV reparametrização A.

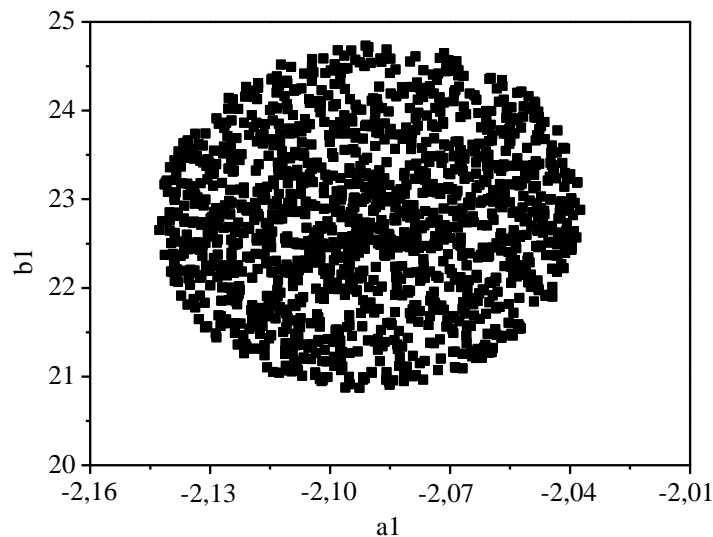
Parâmetros	Covariância		Correlação	
	$A_{ref}$	$E_a$ (kJ/mol)	$A_{ref}$	$E_a$ (kJ/mol)
$A_{ref}$	3,83E-04	4,79E-03	1,00E+00	7,70E-02
$E_a$ (kJ/mol)	4,79E-03	1,01E+01	7,70E-02	1,00E+00

**Tabela 5.22.** Matrizes de covariância e correlação para o Modelo IV reparametrização B.

Parâmetros	Covariância		Correlação	
	a1	b1	a1	b1
a1	3,81E-04	2,36E-04	1,00E+00	1,76E-02
b1	2,36E-04	4,74E-01	1,76E-02	1,00E+00

Pode-se observar que a correlação paramétrica foi baixa utilizando a reparametrização A e  $T_{ref}$  de 555,50 K. Para a reparametrização B verifica-se que a temperatura média dos experimentos foi um bom valor inicial para a temperatura de referência, o que foi corroborado a partir da otimização realizada (Figura 5.19).

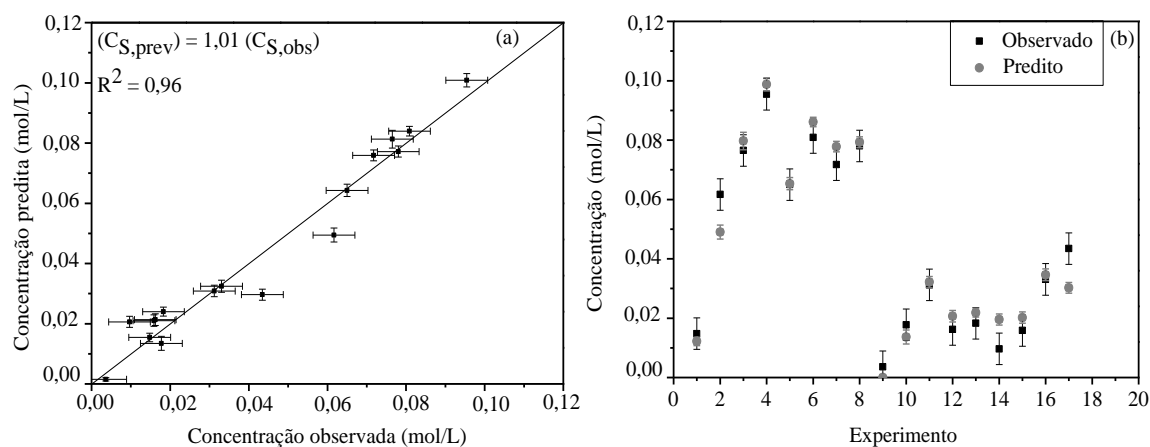
A Figura 5.21 ilustra a região de confiança obtida a partir do Exame de Partículas com a reparametrização B.



**Figura 5.21:** Regiões de confiança dos parâmetros do Modelo IV usando a reparametrização B.

Pela Figura 5.21 é possível observar o formato da região de confiança quando a correlação entre os parâmetros é baixa, bem distinto dos apresentados anteriormente nas Figuras 5.16 e 5.17 referente ao Modelo I, onde foi estimada a ordem em relação ao composto sulfurado. Foi verificada uma elevada correlação paramétrica vide a inclinação da região de confiança.

A qualidade do ajuste do Modelo IV aos dados experimentais está ilustrada na Figura 5.22.



**Figura 5.22:** Ajuste do Modelo IV aos dados experimentais: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.

Vale ressaltar que os valores encontrados são bem próximos aos reportados para o Modelo II. Dessa forma, o erro calculado para os valores preditos não alterou a discussão

realizada anteriormente para o Modelo II, sendo os valores observados dos experimentos 2, 14 e 17 distintos dos valores preditos pelo Modelo IV.

Além disso, a aproximação da ordem para o enxofre igual a 1 é adequada, como reportado largamente na literatura, uma vez que assim foi possível estimar os parâmetros utilizando também o método de Gauss-Newton, reduzir a correlação paramétrica e realizar uma análise estatística mais precisa, considerando também os valores do teste de t-Student.

A qualidade do modelo também foi avaliada em relação ao valor da função objetivo apresentado na Tabela 5.23.

**Tabela 5.23.** Análise da função objetivo para o Modelo IV.

Modelo	F <sub>obj</sub>	$\chi_{\min}^2$	$\chi_{\max}^2$
IV	92,2	3,8	21,9

Novamente a função objetivo apresentou valor maior que o qui-quadrado máximo. Dessa forma, a discussão realizada anteriormente para a função objetivo do Modelo II é válida para o Modelo IV.

Além dos modelos de lei de potências apresentados, uma abordagem utilizada na literatura são os modelos de Langmuir-Hinshelwood que consideram além dos parâmetros cinéticos da reação a adsorção dos compostos nos sítios catalíticos. Dessa forma, foi proposto o Modelo V considerando a reação química como a etapa limitante, com adsorção dos compostos sulfurados e hidrogênio em sítios diferentes e o hidrogênio se adsorvendo de forma não dissociativa. O Modelo V é apresentado nas Equações 5.9 e 5.10:

$$K = k_{\text{global}} K_S K_{H_2} \quad (5.9)$$

$$\frac{-dC_S}{d\tau} = \frac{\rho K C_S}{(1 + K_S C_S)(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (5.10)$$

A Tabela 5.24 apresenta os parâmetros estimados. Vale ressaltar que nos modelos de Langmuir-Hinshelwood foi somente adotada a reparametrização B.

**Tabela 5.24.** Parâmetros cinéticos para o Modelo V.

Parâmetros	Modelo V	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-14,31	-15,90	-12,50	<b>-0,47x10<sup>4</sup></b>	<b>0,47x10<sup>4</sup></b>
b1	23,49	22,54	25,85	<b>-0,19x10<sup>4</sup></b>	<b>0,19x10<sup>6</sup></b>
a <sub>s</sub>	-2,46	-4,39	-1,09	-3,71	-1,21
b <sub>s</sub>	10,24	5,33	13,61	<b>-19,06</b>	<b>39,55</b>
a <sub>H2</sub>	-11,64	-13,26	-9,88	<b>-0,47x10<sup>4</sup></b>	<b>0,47x10<sup>4</sup></b>
b <sub>H2</sub>	0,75x10 <sup>-4</sup>	0,10x10 <sup>-4</sup>	1,95	<b>-1,94x10<sup>6</sup></b>	<b>1,94x10<sup>6</sup></b>

Como pode ser observado, quase todos os parâmetros apresentados não possuem significância estatística considerando os limites inferiores e superiores do teste t-Student. Além disso, foi observado uma elevada correlação entre os parâmetros (Tabela 5.26), calculada a partir da matriz de covariância (Tabela 5.25).

**Tabela 5.25.** Matriz de covariância para o Modelo V.

Parâmetros	Covariância					
	a1	b1	a <sub>s</sub>	b <sub>s</sub>	a <sub>H2</sub>	b <sub>H2</sub>
a1	4,66E+06	-5,97E+06	5,91E+02	1,75E+03	4,66E+06	-5,97E+06
b1	-5,97E+06	7,97E+09	1,13E+03	7,73E+05	-5,97E+06	7,97E+09
a <sub>s</sub>	5,91E+02	1,13E+03	3,21E-01	-1,40E+00	5,91E+02	1,13E+03
b <sub>s</sub>	1,75E+03	7,73E+05	-1,40E+00	1,75E+02	1,75E+03	7,73E+05
a <sub>H2</sub>	4,66E+06	-5,97E+06	5,91E+02	1,75E+03	4,66E+06	-5,97E+06
b <sub>H2</sub>	-5,97E+06	7,97E+09	1,13E+03	7,73E+05	-5,97E+06	7,97E+09

**Tabela 5.26.** Matriz de correlação para o Modelo V.

Parâmetros	Correlação					
	a1	b1	a <sub>s</sub>	b <sub>s</sub>	a <sub>H2</sub>	b <sub>H2</sub>
a1	1,00E+00	-3,10E-02	4,83E-01	6,12E-02	<b>1,00E+00</b>	-3,10E-02
b1	-3,10E-02	1,00E+00	2,24E-02	6,54E-01	-3,10E-02	<b>1,00E+00</b>
a <sub>s</sub>	4,83E-01	2,24E-02	1,00E+00	-1,86E-01	4,83E-01	2,24E-02
b <sub>s</sub>	6,12E-02	6,54E-01	-1,86E-01	1,00E+00	6,12E-02	6,54E-01
a <sub>H2</sub>	<b>1,00E+00</b>	-3,10E-02	4,83E-01	6,12E-02	<b>1,00E+00</b>	-3,10E-02
b <sub>H2</sub>	-3,10E-02	<b>1,00E+00</b>	2,24E-02	6,54E-01	-3,10E-02	1,00E+00

Sendo assim, a fim de minimizar a correlação entre os parâmetros, a partir da matriz de covariância foi realizada a otimização da temperatura de referência. Os valores encontrados para as temperaturas de referências foram 556,51 K, 560,68 K e 556,51 K. Valores distintos da temperatura média utilizada nos experimentos, 555,50 K.

Os novos parâmetros estimados apresentaram praticamente o mesmo valor da estimação anterior. Além disso, a partir da nova matriz de covariância (Tabela 5.28) foi possível calcular as novas correlações paramétricas apresentadas na Tabela 5.27.

**Tabela 5.27.** Matriz de covariância para o Modelo V após otimização da Tref.

Parâmetros	Covariância					
	a1	b1	a <sub>S</sub>	b <sub>S</sub>	a <sub>H2</sub>	b <sub>H2</sub>
a1	4,66E+06	-5,97E+06	5,91E+02	1,75E+03	4,66E+06	-5,97E+06
b1	-5,97E+06	7,97E+09	1,13E+03	7,73E+05	-5,97E+06	7,97E+09
a <sub>S</sub>	5,91E+02	1,13E+03	3,21E-01	-1,40E+00	5,91E+02	1,13E+03
b <sub>S</sub>	1,75E+03	7,73E+05	-1,40E+00	1,75E+02	1,75E+03	7,73E+05
a <sub>H2</sub>	4,66E+06	-5,97E+06	5,91E+02	1,75E+03	4,66E+06	-5,97E+06
b <sub>H2</sub>	-5,97E+06	7,97E+09	1,13E+03	7,73E+05	-5,97E+06	7,97E+09

**Tabela 5.28.** Matriz de correlação para o Modelo V após otimização da Tref.

Parâmetros	Correlação					
	a1	b1	a <sub>S</sub>	b <sub>S</sub>	a <sub>H2</sub>	b <sub>H2</sub>
a1	1,00E+00	-3,10E-02	4,83E-01	6,12E-02	<b>1,00E+00</b>	-3,10E-02
b1	-3,10E-02	1,00E+00	2,24E-02	6,54E-01	-3,10E-02	<b>1,00E+00</b>
a <sub>S</sub>	4,83E-01	2,24E-02	1,00E+00	-1,86E-01	4,83E-01	2,24E-02
b <sub>S</sub>	6,12E-02	6,54E-01	-1,86E-01	1,00E+00	6,12E-02	6,54E-01
a <sub>H2</sub>	<b>1,00E+00</b>	-3,10E-02	4,83E-01	6,12E-02	1,00E+00	-3,10E-02
b <sub>H2</sub>	-3,10E-02	<b>1,00E+00</b>	2,24E-02	6,54E-01	-3,10E-02	1,00E+00

Pode-se observar que os valores de correlação entre os parâmetros foram exatamente os mesmos antes de otimizar a temperatura de referência. Desta forma, é possível concluir que, para este modelo, a norma utilizada não foi capaz de minimizar a correlação entre os parâmetros estimados, sendo necessário assim avaliar outras normas, ou até mesmo utilizar uma reparametrização, que considere equações semelhantes à proposta para os modelos de Langmuir-Hinshelwood. Vale ressaltar que até a elaboração deste trabalho não foi encontrada uma reparametrização específica para o modelo apresentado.

Seguindo a abordagem adotada por LAREDO *et al.*, (2001), pode-se considerar, nas condições experimentais realizadas, o valor de  $K_{H_2} C_{H_2} \gg 1$ , de forma a simplificar o Modelo V obtendo assim o Modelo VI que é representado pelas Equações 5.11 e 5.12.

$$K = k_{\text{global}}K_S \quad (5.11)$$

$$\frac{-dC_S}{d\tau} = \frac{\rho K C_S}{(1+K_S C_S)} \quad (5.12)$$

Na Tabela 5.29. são apresentados os valores estimados para os parâmetros do Modelo VI, onde a1 e b1 são referentes à constante K, enquanto a<sub>S</sub> e b<sub>S</sub> à constante de equilíbrio de adsorção do sulfurado, K<sub>S</sub>.

**Tabela 5.29.** Parâmetros cinéticos para o Modelo VI.

Parâmetros	Modelo VI	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-3,00	-3,40	-2,41	-3,48	-2,51
b1	23,18	20,72	25,46	14,53	31,84
a <sub>S</sub>	-2,50	<b>-3,22</b>	<b>15,00</b>	-3,60	-1,14
b <sub>S</sub>	10,23	3,25	19,84	<b>-11,20</b>	<b>31,67</b>

É possível observar que os parâmetros a<sub>S</sub> e b<sub>S</sub> não apresentaram significância estatística considerando os testes de Fisher e t-Student, respectivamente. Além disso, através das matrizes de covariância e correlação, Tabelas 5.30 e 5.31, é possível observar uma elevada correlação entre os parâmetros.

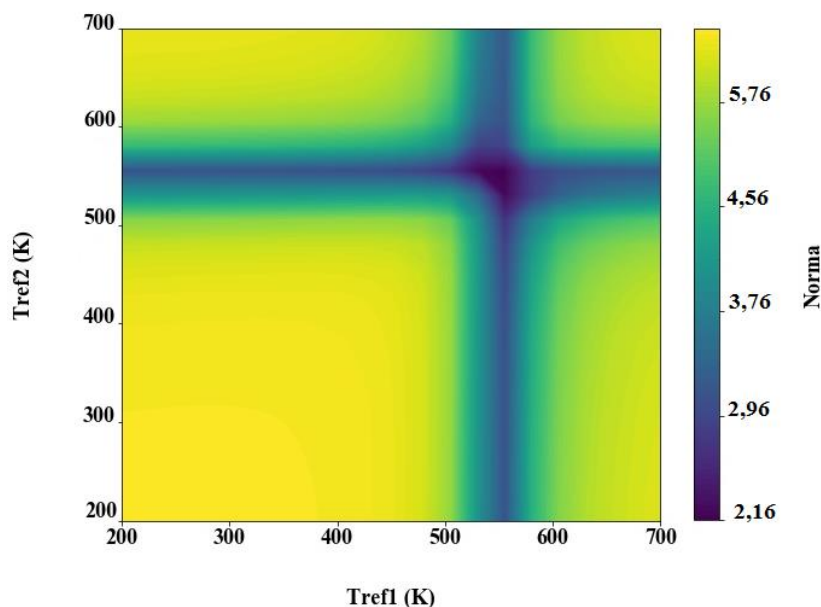
**Tabela 5.30.** Matriz de covariância para o Modelo VI.

Parâmetros	Covariância			
	a1	b1	a <sub>S</sub>	b <sub>S</sub>
a1	5,03E-02	-4,57E-01	1,14E-01	-1,03E+00
b1	-4,57E-01	1,61E+01	-9,57E-01	3,93E+01
a <sub>S</sub>	1,14E-01	-9,57E-01	2,60E-01	-2,15E+00
b <sub>S</sub>	-1,03E+00	3,93E+01	-2,15E+00	9,85E+01

**Tabela 5.31.** Matriz de correlação para o Modelo VI.

Parâmetros	Covariância			
	a1	b1	a <sub>S</sub>	b <sub>S</sub>
a1	1,00E+00	5,09E-01	<b>9,89E-01</b>	-4,64E-01
b1	5,09E-01	1,00E+00	-4,68E-01	<b>9,89E-01</b>
a <sub>S</sub>	<b>9,96E-01</b>	-4,68E-01	1,00E+00	4,25E-01
b <sub>S</sub>	-4,64E-01	<b>9,89E-01</b>	4,25E-01	1,00E+00

A temperatura de referência foi otimizada visando minimizar a correlação paramétrica, os valores encontrados foram 547,86 K e 551,20 K, e são apresentados na Figura 5.23.



**Figura 5.23:** Temperaturas de referências ótimas para as equações do Modelo VI.

Após realizar uma nova estimativa, foi observada uma variação nos parâmetros calculados. Os novos valores são apresentados na Tabela 5.32.

**Tabela 5.32.** Parâmetros cinéticos para o Modelo VI após otimização da Tref.

Parâmetros	Modelo VI	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-2,31	-3,03	-1,72	-2,73	-1,89
b1	23,87	21,45	26,82	14,96	32,79
as	-2,29	<b>-3,51</b>	<b>35,90</b>	-3,28	-1,29
bs	10,44	1,48	17,65	<b>-11,40</b>	<b>32,34</b>

Os parâmetros  $a_s$  e  $b_s$  continuaram apresentando valores não significativos considerando os testes mencionados. No entanto, a partir das matrizes de covariância e correlação, Tabelas 5.33 e 5.34, respectivamente, pode-se observar uma redução na correlação entre alguns parâmetros. Contudo, os elevados valores de correlação não puderam ser minimizados com a temperatura de referência ótima calculada a partir da norma usada.



**Tabela 5.33.** Matriz de covariância para o Modelo VI após a otimização da  $T_{ref}$ .

Parâmetros	Covariância			
	a1	b1	a <sub>s</sub>	b <sub>s</sub>
a1	3,73E-02	2,16E-02	8,84E-02	1,42E-01
b1	2,16E-02	1,70E+01	-1,40E-01	4,13E+01
a <sub>s</sub>	8,84E-02	-1,40E-01	2,13E-01	-9,79E-02
b <sub>s</sub>	1,42E-01	4,13E+01	-9,79E-02	1,03E+02

**Tabela 5.34.** Matriz de correlação para o Modelo VI após a otimização da  $T_{ref}$ .

Parâmetros	Correlação			
	a1	b1	a <sub>s</sub>	b <sub>s</sub>
a1	1,00E+00	2,71E-02	<b>9,91E-01</b>	7,24E-02
b1	2,71E-02	1,00E+00	-7,33E-02	<b>9,89E-01</b>
a <sub>s</sub>	<b>9,91E-01</b>	-7,33E-02	1,00E+00	-2,09E-02
b <sub>s</sub>	7,24E-02	<b>9,89E-01</b>	-2,09E-02	1,00E+00

Por fim, foi proposto o Modelo VII considerando o parâmetro **bs** igual a zero, indicando assim que, nas condições experimentais utilizadas, o modelo não foi capaz de captar o efeito da temperatura na constante de equilíbrio de adsorção do teor de sulfurado.

Os valores estimados são apresentados na Tabela 5.35.

**Tabela 5.35.** Parâmetros cinéticos para o Modelo VII.

Parâmetros	Modelo VII	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-2,54	-2,89	-2,06	-2,97	-2,12
b1	19,69	17,23	24,40	17,14	22,24
a <sub>s</sub>	-2,12	<b>-2,88</b>	<b>9,85</b>	-3,27	-0,97

Pode-se verificar que os parâmetros estimados apresentaram significância estatística considerando o teste de t-Student. No entanto, o parâmetro a<sub>s</sub> continua não significativo pelo teste de Fisher. Nas Tabelas 5.36 e 5.37 são apresentadas as matrizes de covariância e correlação para o Modelo VII, respectivamente.

**Tabela 5.36.** Matriz de covariância para o Modelo VII.

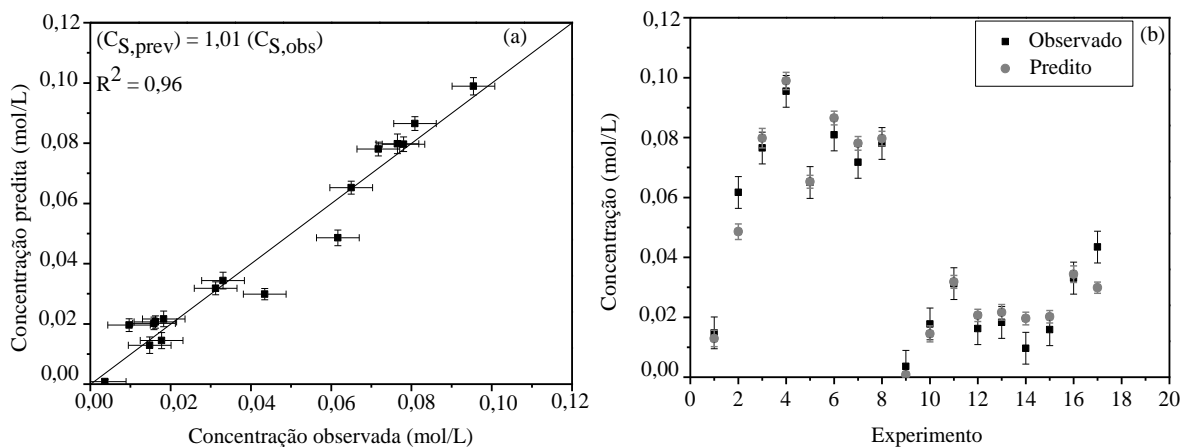
Parâmetros	Covariância		
	a1	b1	a <sub>s</sub>
a1	4,44E-02	2,25E-01	1,13E-01
b1	2,25E-01	1,45E+00	5,59E-01
a <sub>s</sub>	1,13E-01	5,59E-01	2,88E-01

**Tabela 5.37.** Matriz de covariância para o Modelo VII.

Parâmetros	Correlação		
	a1	b1	a <sub>s</sub>
a1	1,00E+00	<b>8,86E-01</b>	<b>9,96E-01</b>
b1	<b>8,86E-01</b>	1,00E+00	<b>8,66E-01</b>
a <sub>s</sub>	<b>9,96E-01</b>	<b>8,66E-01</b>	1,00E+00

A partir da análise das Tabelas 5.36 e 5.37 é possível observar a elevada correlação existente entre os parâmetros estudados. Vale ressaltar que neste caso onde  $b_s$  não foi estimado, não foi possível otimizar a temperatura de referência a partir do código utilizado, uma vez que a matriz de covariância deve possuir dimensões 2x2, 4x4, 6x6, 8x8 e 10x10 no caso de uma, duas, três, quatro e cinco equações, respectivamente (SCHWAAB; LEMOS e PINTO, 2008).

Na Figura 5.24 são apresentados os ajustes do Modelo VII aos dados experimentais.



**Figura 5.24:** Ajuste do Modelo VII aos dados experimentais: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.

É possível verificar que o coeficiente de determinação é exatamente igual aos reportados para os Modelos II e IV. Além disso, observa-se que os experimentos 2, 14 e 17 não se adequaram ao observado experimentalmente. Tal resultado é coerente uma vez que, apesar

do Modelo VII considerar a adsorção das moléculas sulfuradas nos sítios ativos do catalisador, ele não considera a variação da pressão do hidrogênio e não faz distinção entre as moléculas sulfuradas.

### *Considerações sobre a modelagem global de enxofre total*

Dessa forma, foi possível verificar que os modelos de HDS global utilizando a concentração total de enxofre, metodologia bastante usual com carga real onde não se faz a distinção entre as moléculas sulfuradas presentes no meio, se mostrou razoável, uma vez que os ajustes propostos se adequaram de forma satisfatória aos dados experimentais. Além disso, a energia de ativação aparente encontrada está de acordo com a reportada na literatura. No entanto, vale ressaltar o desvio desses modelos especialmente por não fazer distinção entre os compostos sulfurados presentes no meio, de forma que, uma variação na carga de alimentação pode ser extremamente prejudicial e levar a conclusões equivocadas. Além disso, foi possível verificar que a ordem em relação ao hidrogênio para os modelos de lei de potências pode ser igual a zero, possivelmente pela maior presença de DBT na carga. Contudo, tal premissa afetou os valores preditos pelo modelo para os testes onde a pressão de  $H_2$  foi variada e, para os quais, se observou variação da conversão de 4,6-DMDBT. Vale ressaltar também a dificuldade encontrada na estimação da ordem do composto sulfurado nos Modelos I e II, onde, mesmo utilizando dois tipos de reparametrizações, foi possível observar a partir da região de confiança gerada pelo método de Enxame de Partículas, que havia uma correlação entre os parâmetros estudados. Além disso, o método de Gauss-Newton não convergiu para os dois primeiros modelos testados, dificultando o refinamento dos parâmetros encontrados e a análise estatística. Através da metodologia descrita na literatura para a otimização da temperatura de referência quando se utilizou a reparametrização B foi possível observar que para o sistema com somente uma equação, utilizar a temperatura de referência como a média das temperaturas em que foram realizados os experimentos foi satisfatório, uma vez que nesta temperatura a norma utilizada apresentou um menor valor. Contudo, em modelos como o de Langmuir-Hinshelwood, não foi possível reduzir os maiores valores de correlação paramétrica. A próxima abordagem a ser reportada é a HDS global considerando a concentração de cada uma das moléculas sulfuradas.

### HDS Global de DBT e 4,6-DMDBT

A fim de avaliar a HDS global para o DBT e 4,6-DMDBT separadamente foi proposto o Modelo VIII. Vale ressaltar que como foi observado anteriormente, a reparametrização A apresentou menores valores de correlação paramétrica quando buscou-se estimar as ordens dos reagentes. Dessa forma, para este modelo, somente foi utilizada a reparametrização A. As equações utilizadas e os parâmetros estimados são apresentados para o DBT e 4,6-DMDBT, respectivamente, nas Equações 5.13 e 5.14 e nas Tabelas 5.38 e 5.39.

$$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \rho k_{global} C_{DBT} C_{H_2}^n \quad (5.13)$$

$$\frac{-dC_{4,6-DMDBT}}{d\tau} = \rho k_{global} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}^n \quad (5.14)$$

**Tabela 5.38.** Parâmetros cinéticos para o Modelo VIII – DBT

Parâmetros	Modelo VIII DBT	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
$A_{ref}$	2,26	2,19	2,32	2,20	2,31
$E_a$ (kJ/mol)	111	104	122	102	120
$n$	-0,24	-0,39	-0,07	-0,42	-0,06

**Tabela 5.39.** Parâmetros cinéticos para o Modelo VIII – 4,6-DMDBT

Parâmetros	Modelo VIII 4,6-DMDBT	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
$A_{ref}$	1,59	1,47	1,70	1,46	1,71
$E_a$ (kJ/mol)	126	107	138	104	148
$n$	0,65	0,44	0,89	0,21	1,09

Pode-se observar que todos os parâmetros apresentaram significância estatística considerando os testes de Fisher e t-Student. Como já mencionado, os valores de energia de ativação aparente para duas moléculas sulfuradas estão de acordo com os observados na

literatura (MELLO *et al.*, 2018; VARGA *et al.*, 2007). A ordem em relação ao hidrogênio foi maior para o 4,6-DMDBT, o que está de acordo com o observado experimentalmente. Como já reportado anteriormente, o 4,6-DMDBT reage majoritariamente pela rota HID, apresentando uma maior dependência em relação à concentração de hidrogênio presente na fase líquida. Entretanto, vale ressaltar que a ordem negativa em relação ao hidrogênio para o DBT pode indicar que o modelo de lei de potências não é adequado para representar os dados experimentais.

Na Tabelas 5.40 e 5.41 são apresentadas as matrizes de covariância e correlação para o Modelo VIII.

**Tabela 5.40.** Matrizes de covariância para o Modelo VIII.

Parâmetros	Covariância					
	$A_{ref, DBT}$	$Ea_{DBT}$ (kJ/mol)	$n_{DBT}$	$A_{ref, 4,6-DMDBT}$	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ/mol)	$n_{4,6-DMDBT}$
$A_{ref, DBT}$	7,26E-04	2,11E-02	6,96E-04	8,34E-11	-2,64E-08	-2,73E-10
$Ea_{DBT}$ (kJ/mol)	2,11E-02	1,84E+01	-9,34E-02	-3,80E-09	1,38E-07	-1,74E-08
$n_{DBT}$	6,96E-04	-9,34E-02	7,61E-03	1,57E-10	-4,77E-08	-3,96E-10
$A_{ref, 4,6-DMDBT}$	8,34E-11	-3,80E-09	1,57E-10	3,96E-03	-4,39E-01	-7,44E-04
$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ/mol)	-2,64E-08	1,38E-07	-4,77E-08	-4,39E-01	1,11E+02	7,58E-01
$n_{4,6-DMDBT}$	-2,73E-10	-1,74E-08	-3,96E-10	-7,44E-04	7,58E-01	4,61E-02

**Tabela 5.41.** Matrizes de correlação para o Modelo VIII.

Parâmetros	Correlação					
	$A_{ref, DBT}$	$Ea_{DBT}$ (kJ/mol)	$n_{DBT}$	$A_{ref, 4,6-DMDBT}$	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ/mol)	$n_{4,6-DMDBT}$
$A_{ref, DBT}$	1,00E+00	1,83E-01	2,96E-01	4,92E-08	-9,30E-08	-4,72E-08
$Ea_{DBT}$ (kJ/mol)	1,83E-01	1,00E+00	-2,49E-01	-1,41E-08	3,05E-09	-1,89E-08
$n_{DBT}$	2,96E-01	-2,49E-01	1,00E+00	2,86E-08	-5,19E-08	-2,12E-08
$A_{ref, 4,6-DMDBT}$	4,92E-08	-1,41E-08	2,86E-08	1,00E+00	<b>-6,63E-01</b>	-5,51E-02
$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ/mol)	-9,30E-08	3,05E-09	-5,19E-08	<b>-6,63E-01</b>	1,00E+00	3,35E-01
$n_{4,6-DMDBT}$	-4,72E-08	-1,89E-08	-2,12E-08	-5,51E-02	3,35E-01	1,00E+00

É possível observar que quase todos os parâmetros apresentaram baixa correlação paramétrica. No entanto, os parâmetros  $A_{ref, 4,6-DMDBT}$  e  $Ea_{4,6-DMDBT}$  apresentaram correlação, em módulo, igual a 0,7, o que pode ser considerado uma correlação moderada. Dessa forma,

aleatoriamente, foram testados alguns valores de Tref (560,50 K e 565,50 K) para a equação do 4,6-DMDBT. Pode-se observar uma variação no valor de  $A_{ref, 4,6-DMDBT}$ , os demais parâmetros mantiveram-se constantes. O novo valor de  $A_{ref, 4,6-DMDBT}$ , quando se utilizou a Tref igual 565,50 K para equação do 4,6-DMDBT, e os limites inferiores e superiores de Fisher e t-Student são apresentados na Tabela 5.42.

**Tabela 5.42.** Parâmetros cinéticos para o Modelo VIII após otimizar a Tref – 4,6-DMDBT.

Parâmetros	Modelo VIII 4,6-DMDBT	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
$A_{ref}$	2,07	1,95	2,19	1,97	2,16
$E_a$ (kJ/mol)	126	107	138	104	148
n	0,65	0,44	0,89	0,21	1,09

Os novos valores de covariância e correlação quando se utilizou a Tref para a equação do 4,6-DMDBT igual 565,50 K são apresentados nas Tabelas 5.43 e 5.44.

**Tabela 5.43.** Matrizes de covariância para o Modelo VIII após otimizar a Tref – 4,6-DMDBT.

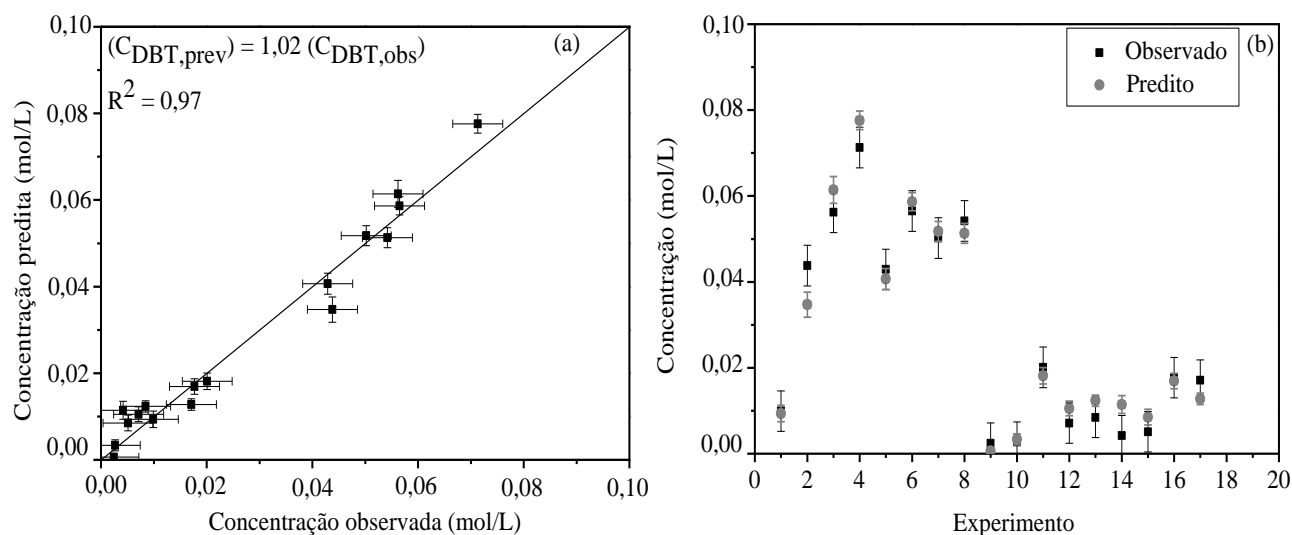
Parâmetros	Covariância					
	$A_{ref, DBT}$	$E_a$ DBT (kJ/mol)	n DBT	$A_{ref, 4,6-DMDBT}$	$E_a$ 4,6-DMDBT (kJ/mol)	n 4,6-DMDBT
$A_{ref, DBT}$	7,26E-04	2,11E-02	6,96E-04	-2,28E-11	3,40E-09	-6,12E-11
$E_a$ DBT (kJ/mol)	2,11E-02	1,84E+01	-9,34E-02	-4,09E-09	3,44E-06	1,51E-08
n DBT	6,96E-04	-9,34E-02	7,61E-03	-2,04E-11	-7,13E-08	-6,00E-10
$A_{ref, 4,6-DMDBT}$	-2,28E-11	-4,09E-09	-2,04E-11	2,22E-03	-1,44E-02	2,16E-03
$E_a$ 4,6-DMDBT (kJ/mol)	3,40E-09	3,44E-06	-7,13E-08	-1,44E-02	1,11E+02	7,58E-01
n 4,6-DMDBT	-6,12E-11	1,51E-08	-6,00E-10	2,16E-03	7,58E-01	4,61E-02

**Tabela 5.44.** Matrizes de correlação para o Modelo VIII após otimizar a Tref – 4,6-DMDBT.

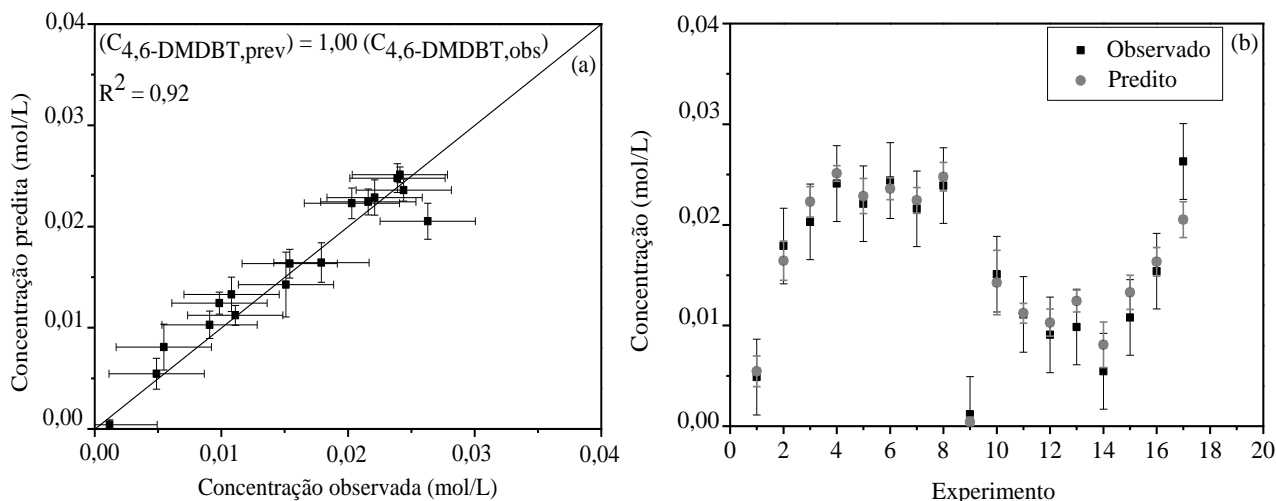
Parâmetros	Correlação					
	$A_{ref, DBT}$	$E_a$ DBT (kJ/mol)	n DBT	$A_{ref, 4,6-DMDBT}$	$E_a$ 4,6-DMDBT (kJ/mol)	n 4,6-DMDBT
$A_{ref, DBT}$	1,00E+00	1,83E-01	2,96E-01	-1,79E-08	1,20E-08	-1,06E-08
$E_a$ DBT (kJ/mol)	1,83E-01	1,00E+00	-2,49E-01	-2,02E-08	7,60E-08	1,64E-08
n DBT	2,96E-01	-2,49E-01	1,00E+00	-4,95E-09	-7,76E-08	-3,21E-08
$A_{ref, 4,6-DMDBT}$	-1,79E-08	-2,02E-08	-4,95E-09	1,00E+00	<b>-2,91E-02</b>	2,13E-01
$E_a$ 4,6-DMDBT (kJ/mol)	1,20E-08	7,60E-08	-7,76E-08	<b>-2,91E-02</b>	1,00E+00	3,35E-01
n 4,6-DMDBT	-1,06E-08	1,64E-08	-3,21E-08	2,13E-01	3,35E-01	1,00E+00

É possível observar que houve uma redução na correlação paramétrica, indicando assim que ao variar a temperatura de referência pode-se obter menores valores de correlação, estimando os parâmetros de forma mais independente. Neste sentido, vale ressaltar também que, como já mencionado anteriormente, a reparametrização A apresentou menores valores de correlação do que a reparametrização B para sistemas onde busca-se estimar as ordens dos compostos sulfurados. Contudo, mesmo assim, ainda foi possível observar uma correlação moderada entre dois parâmetros no caso anterior, o que sugere que uma metodologia, semelhante ao que foi implementada para a reparametrização B, seja proposta para a reparametrização A, de forma a também obter um valor de Tref ótimo quando se utilizar esta reparametrização.

Nas Figuras 5.25 e 5.26 são apresentados os ajustes do Modelo VIII para o DBT e para o 4,6-DMDBT, respectivamente.



**Figura 5.25:** Ajuste do Modelo VIII aos dados experimentais de DBT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



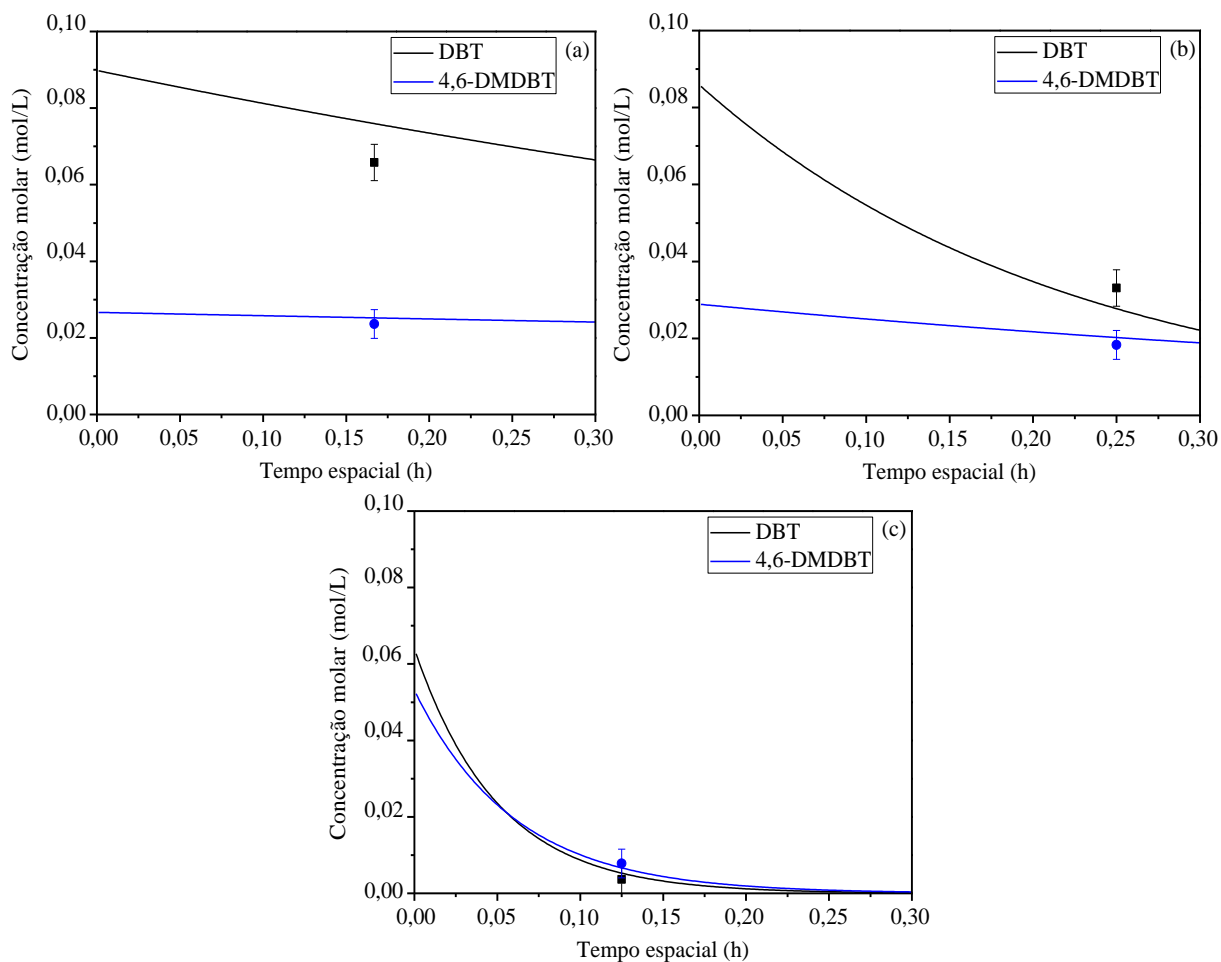
**Figura 5.26:** Ajuste do Modelo VIII aos dados experimentais de 4,6-DMDBT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.

Verifica-se que para ambos os compostos o coeficiente de determinação obtido foi maior que 0,9, indicando que o modelo se adequou de forma satisfatória aos dados experimentais. No entanto, é possível verificar que, para o DBT, os experimentos 2 e 14 apresentaram valores distintos dos observados experimentalmente, enquanto pelo ajuste do 4,6-DMDBT, nota-se apenas uma diferença entre o valor predito e observado no experimento 17. Uma possível justificativa para os resultados encontrados seria o modelo não considerar a competição existente entre as moléculas sulfuradas pelos sítios ativos, assim como a adsorção dos reagentes. Como já mencionado, nos experimentos em que se variou a temperatura foi observado um elevado aumento na conversão a partir de 270 °C (experimento 2). Contudo, o Modelo VIII não considera a diferença de reatividade e competitividade das moléculas, podendo não captar essa variação existente. Além disso, no experimento 17 foi utilizada uma maior concentração de enxofre proveniente do 4,6-DMDBT, 2000 mg S kg<sup>-1</sup>, e 2500 mg S kg<sup>-1</sup> proveniente do DBT. Observa-se, nesta condição, uma redução na conversão de 4,6-DMDBT de forma mais significativa do que nos outros dois casos onde a razão entre a concentração de enxofre proveniente das duas moléculas sulfuradas foi alterada. Assim, para maiores concentrações de 4,6-DMDBT, os efeitos de competição entre as moléculas sulfuradas foram mais significativos. No entanto, o Modelo VIII não foi capaz de captar a competição entre os reagentes sulfurados e os sítios ativos. Por fim, vale ressaltar que a única diferença entre os experimentos 14 e 15 foi a pressão de hidrogênio. No entanto, foi



verificado para a ordem em relação ao hidrogênio, no Modelo VIII para o DBT, um valor negativo, sugerindo que o modelo de lei de potências não representa de forma correta os dados experimentais, como ocorreu para o experimento 14 ao verificar o ajuste para o DBT.

Na Figura 5.27 são apresentadas três simulações em diferentes condições experimentais para o DBT e o 4,6-DMDBT. Pode-se observar que na condição de menor conversão para o DBT, o modelo não se ajustou de forma satisfatória ao dado experimental, sendo o valor predito diferente do valor observado. Esta constatação já foi mencionada anteriormente para os modelos que consideraram a concentração total de enxofre. No entanto, as simulações considerando o 4,6-DMDBT se mostraram satisfatórias. Todos os valores simulados estão de acordo com os dados experimentais. Além disso, pode-se observar através da simulação algumas informações relevantes como a reportada na Figura 5.27 (a), onde verifica-se uma diminuição muito tênue da concentração de 4,6-DMDBT na condição experimental proposta em função do tempo espacial, indicando que o valor final observado praticamente independe do tempo espacial de trabalho. Tal resultado pode ser devido à alta concentração de DBT presente no meio, uma vez que este composto é mais reativo que o 4,6-DMDBT, dificultado assim a sua HDS. Dessa forma, para obter os baixíssimos teores de enxofre, são necessárias condições mais severas do que a estudada. Por fim, na Figura 5.27 (c) nota-se uma maior redução na concentração de DBT do que de 4,6-DMDBT em função do tempo espacial, corroborando os resultados obtidos que mostraram que o 4,6-DMDBT apresenta uma cinética mais lenta do que o DBT (STANISLAUS *et al.*, 2010; GATES e TOPSOE, 1997).



**Figura 5.27:** Simulações utilizando Modelo VIII: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S de DBT e 1000 ppm S de 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 ppm S de DBT e 2000 ppm S de 4,6-DMDBT.

For fim, avaliou-se a função objetivo do Modelo VIII. O valor encontrado é apresentado na Tabela 5.45.

**Tabela 5.45.** Análise da função objetivo para o Modelo VIII.

Modelo	F <sub>obj</sub>	$\chi_{\min}^2$	$\chi_{\max}^2$
VIII	70,6	15,3	44,5

Novamente pode-se observar uma função objetivo maior que o qui-quadrado máximo. Sendo assim, o modelo avaliado pode ser aperfeiçoado. Além disso, deve-se ressaltar a necessidade de um maior número de réplicas de forma a melhor avaliar os erros experimentais.

De forma a abordar a competição entre as moléculas sulfuradas foi proposto o Modelo IX onde foi considerada a adsorção das moléculas em dois tipos de sítios catalíticos, um para

adsorção dos compostos orgânicos e outro para o hidrogênio na forma não dissociativa. O Modelo IX é apresentado nas Equações 5.15 a 5.18.

$$K_1 = k_{\text{global,DBT}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2} \quad (5.15)$$

$$\frac{-dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6-\text{DMDBT}} C_{4,6-\text{DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (5.16)$$

$$K_2 = k_{\text{global},4,6-\text{DMDBT}} K_{4,6-\text{DMDBT}} K_{\text{H}_2} \quad (5.17)$$

$$\frac{-dC_{4,6-\text{DMDBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_2 C_{4,6-\text{DMDBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6-\text{DMDBT}} C_{4,6-\text{DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (5.18)$$

Na Tabela 5.46 são apresentados os valores dos parâmetros estimados para o Modelo IX.

**Tabela 5.46.** Parâmetros cinéticos para o Modelo IX.

Parâmetros	Modelo IX	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-9,10	-9,10	-8,13	<b>-58,84</b>	<b>40,65</b>
b1	14,07	14,07	25,88	<b>-0,13x10<sup>4</sup></b>	<b>0,13x10<sup>4</sup></b>
a2	-8,36	-8,36	-7,34	<b>-58,10</b>	<b>41,39</b>
b2	18,19	18,19	34,50	<b>-0,13x10<sup>4</sup></b>	<b>0,13 x10<sup>4</sup></b>
a <sub>DBT</sub>	-0,35	<b>-1,67</b>	<b>40,00</b>	<b>-11,26</b>	<b>10,56</b>
b <sub>DBT</sub>	8,49	<b>-5,00</b>	<b>70,00</b>	<b>-0,32 x10<sup>3</sup></b>	<b>0,34 x10<sup>3</sup></b>
a <sub>4,6-DMDBT</sub>	-3,26	-3,70	-2,46	-6,05	-0,48
b <sub>4,6-DMDBT</sub>	3,35	1,43	5,80	<b>-94,85</b>	<b>0,10 x10<sup>3</sup></b>
a <sub>H2</sub>	-6,50	-6,50	-5,73	<b>-55,58</b>	<b>42,58</b>
b <sub>H2</sub>	-10,00	<b>-10,00</b>	<b>2,17</b>	<b>-0,13 x10<sup>4</sup></b>	<b>0,13 x10<sup>4</sup></b>

Com exceção do parâmetro a<sub>4,6-DMDBT</sub>, todos os demais não apresentaram significância estatística considerando os dois testes. Além disso, foi observada uma elevada correlação entre os parâmetros. Segundo SCHWAAB e PINTO (2007), a correlação paramétrica indica que flutuações de alguns parâmetros podem ser acomodadas por variações de outros parâmetros, de forma que talvez seja possível reduzir o número de parâmetros do modelo. Além disso, os autores ainda relatam que correlações paramétricas elevadas às vezes são geradas por planejamento experimental ineficiente. Neste caso, vale ressaltar que o planejamento experimental utilizado visou a análise das variáveis de processo na presença de duas moléculas sulfuradas sendo cada uma das variáveis analisadas de forma independente, isto é, não sendo possível captar efeitos de sinergia. Dessa forma, é essencial

destacar a importância do planejamento ótimo de experimentos que neste caso, poderia ser utilizado para a obtenção de parâmetros mais precisos. A partir dos parâmetros estimados e da matriz de covariância do Modelo IX, o critério do traço relativo foi utilizado a fim de obter três condições experimentais a serem realizadas (Tabela 5.47).

**Tabela 5.47.** Condições experimentais utilizando o critério do traço relativo.

Experimento	Tempo espacial (h)	Temperatura (K)	Concentração de hidrogênio (mol/L)	Concentração de DBT (mol/L)	Concentração de 4,6-DMDBT (mol/L)
1	0,01	624,00	0,01	0,15	0,05
2	0,02	483,00	0,12	0,15	0,05
3	0,21	483,00	0,01	0,15	0,05

Não foi possível realizar tais experimentos até o término deste trabalho. No entanto, as condições obtidas serão realizadas futuramente.

Além disso, a fim de simplificar o modelo, foi considerado que, nas condições experimentais utilizadas,  $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$  obtendo-se assim o Modelo X, apresentado nas Equações 5.19 a 5.22.

$$K_1 = k_{\text{global,DBT}}K_{\text{DBT}} \quad (5.19)$$

$$\frac{-dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{\text{DBT}}}{(1 + K_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}}C_{4,6\text{-DMDBT}})} \quad (5.20)$$

$$K_2 = k_{\text{global,4,6-DMDBT}}K_{4,6\text{-DMDBT}} \quad (5.21)$$

$$\frac{-dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_2 C_{4,6\text{-DMDBT}}}{(1 + K_{\text{DBT}}C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}}C_{4,6\text{-DMDBT}})} \quad (5.22)$$

Na Tabela 5.48 são apresentados os valores dos parâmetros estimados para o Modelo X.

**Tabela 5.48.** Parâmetros cinéticos para o Modelo X.

Parâmetros	Modelo X	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-2,51	-2,64	-2,37	-3,02	-2,00
b1	24,10	21,07	25,94	9,88	38,31
a2	-1,78	-1,92	-1,65	-2,34	-1,22
b2	28,02	27,61	29,53	10,82	45,29
a <sub>DBT</sub>	22,52	17,82	22,52	<b>-0,23x10<sup>9</sup></b>	<b>0,23x10<sup>9</sup></b>
b <sub>DBT</sub>	47,61	46,03	54,47	<b>-0,79x10<sup>9</sup></b>	<b>0,79 x10<sup>9</sup></b>
a <sub>4,6-DMDBT</sub>	-3,17	-3,45	-2,85	-4,62	-1,71
b <sub>4,6-DMDBT</sub>	3,45	<b>-1,61</b>	<b>7,40</b>	<b>-39,00</b>	<b>45,90</b>

Os parâmetros  $a_{DBT}$  e  $b_{DBT}$ , referentes à constante de equilíbrio de adsorção do DBT, não apresentaram significância estatística segundo o teste de t-Student. Dessa forma, é possível que nas condições em que foram realizados os experimentos não seja possível captar os efeitos da adsorção deste composto. Além disso, o parâmetro  $b_{4,6-DMDBT}$  referente à constante de equilíbrio de adsorção do 4,6-DMDBT não apresentou significância estatística considerando os dois testes apresentados. Os resultados indicam os efeitos de temperatura na constante de equilíbrio de adsorção do 4,6-DMDBT não foram captados pelo modelo nas condições avaliadas.

Nas Tabelas 5.49 e 5.50 são apresentados os valores de covariância e correlação paramétrica para o Modelo X. É possível observar valores de correlação entre alguns parâmetros acima de 0,7, indicando uma correlação de moderada a alta. Para minimizar essa correlação foi otimizada o valor da temperatura de referência. Os valores de temperatura de referência otimizados foram iguais a 573,35 K, 568,13 K, 595,03 K e 572,12 K para as respectivas equações utilizadas.

As novas matrizes de covariância e correlação são apresentadas nas Tabelas 5.51 e 5.52. Todos os valores de correlação moderada, isto é, em módulo, entre 0,7 e 0,9, foram minimizados pela otimização da temperatura. No entanto, os elevados valores de correlação, em módulo, acima de 0,9, não foram minimizados, corroborando o que já havia sido mencionado anteriormente. Embora a otimização da temperatura de referência minimize a correlação entre alguns parâmetros, não foi possível reduzir todos os valores de correlação com a norma utilizada nos modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood.

Tabela 5.49. Matriz de covariância para o Modelo X.

Parâmetros	Covariância							
	a1	b1	a2	b2	a <sub>DBT</sub>	b <sub>DBT</sub>	a <sub>4,6-DMDBT</sub>	b <sub>4,6-DMDBT</sub>
a1	6,21E-02	1,32E+00	6,54E-02	1,56E+00	6,93E+06	1,51E+07	1,75E-01	4,09E+00
b1	1,32E+00	4,78E+01	1,45E+00	5,57E+01	3,14E+07	9,98E+07	3,83E+00	1,41E+02
a2	6,54E-02	1,45E+00	7,49E-02	1,82E+00	8,07E+06	1,32E+07	1,87E-01	4,47E+00
b2	1,56E+00	5,57E+01	1,82E+00	7,01E+01	8,61E+07	2,03E+08	4,53E+00	1,68E+02
a <sub>DBT</sub>	6,93E+06	3,14E+07	8,07E+06	8,61E+07	1,26E+16	-2,44E+15	1,89E+07	1,75E+08
b <sub>DBT</sub>	1,51E+07	9,98E+07	1,32E+07	2,03E+08	-2,44E+15	1,49E+17	3,72E+07	5,89E+08
a <sub>4,6-DMDBT</sub>	1,75E-01	3,83E+00	1,87E-01	4,53E+00	1,89E+07	3,72E+07	5,01E-01	1,18E+01
b <sub>4,6-DMDBT</sub>	4,09E+00	1,41E+02	4,47E+00	1,68E+02	1,75E+08	5,89E+08	1,18E+01	4,27E+02

Tabela 5.50. Matriz de correlação para o Modelo X.

Parâmetros	Correlação							
	a1	b1	a2	b2	a <sub>DBT</sub>	b <sub>DBT</sub>	a <sub>4,6-DMDBT</sub>	b <sub>4,6-DMDBT</sub>
a1	1,00E+00	<b>7,67E-01</b>	<b>9,58E-01</b>	<b>7,49E-01</b>	2,48E-01	1,57E-01	<b>9,94E-01</b>	<b>7,95E-01</b>
b1	<b>7,67E-01</b>	1,00E+00	<b>7,64E-01</b>	<b>9,63E-01</b>	4,05E-02	3,74E-02	<b>7,83E-01</b>	<b>9,90E-01</b>
a2	<b>9,58E-01</b>	<b>7,64E-01</b>	1,00E+00	<b>7,94E-01</b>	2,63E-01	1,25E-01	<b>9,68E-01</b>	<b>7,91E-01</b>
b2	<b>7,49E-01</b>	<b>9,63E-01</b>	<b>7,94E-01</b>	1,00E+00	9,18E-02	6,30E-02	<b>7,66E-01</b>	<b>9,74E-01</b>
a <sub>DBT</sub>	2,48E-01	4,05E-02	2,63E-01	<b>9,18E-02</b>	1,00E+00	-5,63E-02	2,38E-01	7,56E-02
b <sub>DBT</sub>	1,57E-01	3,74E-02	1,25E-01	6,30E-02	-5,63E-02	1,00E+00	1,36E-01	7,38E-02
a <sub>4,6-DMDBT</sub>	<b>9,94E-01</b>	<b>7,83E-01</b>	<b>9,68E-01</b>	<b>7,66E-01</b>	2,38E-01	1,36E-01	1,00E+00	<b>8,10E-01</b>
b <sub>4,6-DMDBT</sub>	<b>7,95E-01</b>	<b>9,90E-01</b>	<b>7,91E-01</b>	<b>9,74E-01</b>	7,56E-02	7,38E-02	<b>8,10E-01</b>	1,00E+00

**Tabela 5.51.** Matriz de covariância para o Modelo X após a otimização da Tref.

Parâmetros	Covariância							
	a1	b1	a2	b2	a <sub>DBT</sub>	b <sub>DBT</sub>	a <sub>4,6-DMDBT</sub>	b <sub>4,6-DMDBT</sub>
<b>a1</b>	4,07E-02	-5,90E-01	3,67E-02	-7,48E-01	6,92E+06	7,38E+06	9,76E-02	-1,55E+00
<b>b1</b>	-5,90E-01	5,57E+01	-1,90E-01	6,35E+01	1,09E+07	1,68E+08	-1,47E+00	1,60E+02
<b>a2</b>	3,67E-02	-1,90E-01	3,94E-02	-3,35E-01	6,63E+06	9,38E+06	9,32E-02	-4,78E-01
<b>b2</b>	-7,48E-01	6,35E+01	-3,35E-01	7,72E+01	-8,88E+06	1,33E+08	-1,95E+00	1,84E+02
<b>a<sub>DBT</sub></b>	6,92E+06	1,09E+07	6,63E+06	-8,88E+06	6,85E+15	2,61E+15	1,36E+07	5,07E+07
<b>b<sub>DBT</sub></b>	7,38E+06	1,68E+08	9,38E+06	1,33E+08	2,61E+15	9,33E+15	1,72E+07	5,23E+08
<b>a<sub>4,6-DMDBT</sub></b>	9,76E-02	-1,47E+00	9,32E-02	-1,95E+00	1,36E+07	1,72E+07	2,48E-01	-4,07E+00
<b>b<sub>4,6-DMDBT</sub></b>	-1,55E+00	1,60E+02	-4,78E-01	1,84E+02	5,07E+07	5,23E+08	-4,07E+00	4,64E+02

**Tabela 5.52.** Matriz de correlação para o Modelo X após a otimização da Tref.

Parâmetros	Correlação							
	a1	b1	a2	b2	a <sub>DBT</sub>	b <sub>DBT</sub>	a <sub>4,6-DMDBT</sub>	b <sub>4,6-DMDBT</sub>
<b>a1</b>	1,00E+00	-3,92E-01	<b>9,17E-01</b>	-4,22E-01	4,15E-01	3,79E-01	<b>9,71E-01</b>	-3,56E-01
<b>b1</b>	-3,92E-01	1,00E+00	-1,28E-01	<b>9,68E-01</b>	1,77E-02	2,33E-01	-3,94E-01	<b>9,93E-01</b>
<b>a2</b>	<b>9,17E-01</b>	-1,28E-01	1,00E+00	-1,92E-01	4,04E-01	4,90E-01	<b>9,42E-01</b>	-1,12E-01
<b>b2</b>	-4,22E-01	<b>9,68E-01</b>	-1,92E-01	1,00E+00	-1,22E-02	1,56E-01	-4,44E-01	<b>9,74E-01</b>
<b>a<sub>DBT</sub></b>	4,15E-01	1,77E-02	4,04E-01	-1,22E-02	1,00E+00	3,27E-01	3,30E-01	2,84E-02
<b>b<sub>DBT</sub></b>	3,79E-01	2,33E-01	4,90E-01	1,56E-01	3,27E-01	1,00E+00	3,58E-01	2,51E-01
<b>a<sub>4,6-DMDBT</sub></b>	<b>9,71E-01</b>	-3,94E-01	<b>9,42E-01</b>	-4,44E-01	3,30E-01	3,58E-01	1,00E+00	-3,79E-01
<b>b<sub>4,6-DMDBT</sub></b>	-3,56E-01	<b>9,93E-01</b>	-1,12E-01	<b>9,74E-01</b>	2,84E-02	2,51E-01	-3,79E-01	1,00E+00

Após realizar uma nova estimação com as temperaturas de referência otimizadas, pode-se observar que alguns parâmetros variaram. Os novos parâmetros são apresentados na Tabela 5.53.

**Tabela 5.53.** Parâmetros cinéticos para o Modelo X após otimização da Tref.

Parâmetros	Modelo X	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-3,49	-3,62	-3,36	-3,90	-3,07
b1	23,09	21,55	25,86	7,74	38,43
a2	-2,66	-2,80	-2,47	-3,07	-2,26
b2	27,29	24,32	31,27	9,23	45,35
a <sub>DBT</sub>	18,68	15,35	24,30	<b>-0,17x10<sup>9</sup></b>	<b>0,17x10<sup>9</sup></b>
b <sub>DBT</sub>	0,15	0,15	2,30	<b>-0,20 x10<sup>9</sup></b>	<b>0,20 x10<sup>9</sup></b>
a <sub>4,6-DMDBT</sub>	-3,33	-3,54	-2,70	-4,36	-2,31
b <sub>4,6-DMDBT</sub>	3,04	0,26	5,17	<b>-41,24</b>	<b>47,32</b>

Por fim, foi proposto o Modelo XI, onde foram considerados somente os parâmetros do Modelo X que apresentaram significância estatística segundo os testes estatísticos utilizados. Dessa forma, os parâmetros a<sub>DBT</sub>, b<sub>DBT</sub> e b<sub>4,6-DMDBT</sub> foram considerados iguais a zero. Os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 5.54.

**Tabela 5.54.** Parâmetros cinéticos para o Modelo XI.

Parâmetros	Modelo XI	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-3,51	-3,66	-3,27	-3,81	-3,21
b1	21,65	20,63	22,35	19,90	23,41
a2	-2,70	-2,82	-2,49	-3,02	-2,38
b2	25,82	23,35	28,56	22,18	29,47
a <sub>4,6-DMDBT</sub>	-3,35	-3,57	-2,74	-4,13	-2,57

Todos os parâmetros apresentaram significância estatística considerando os dois testes utilizados. A correlação paramétrica foi de moderada a alta, como pode ser observado a partir das Tabelas 5.55 e 5.56.



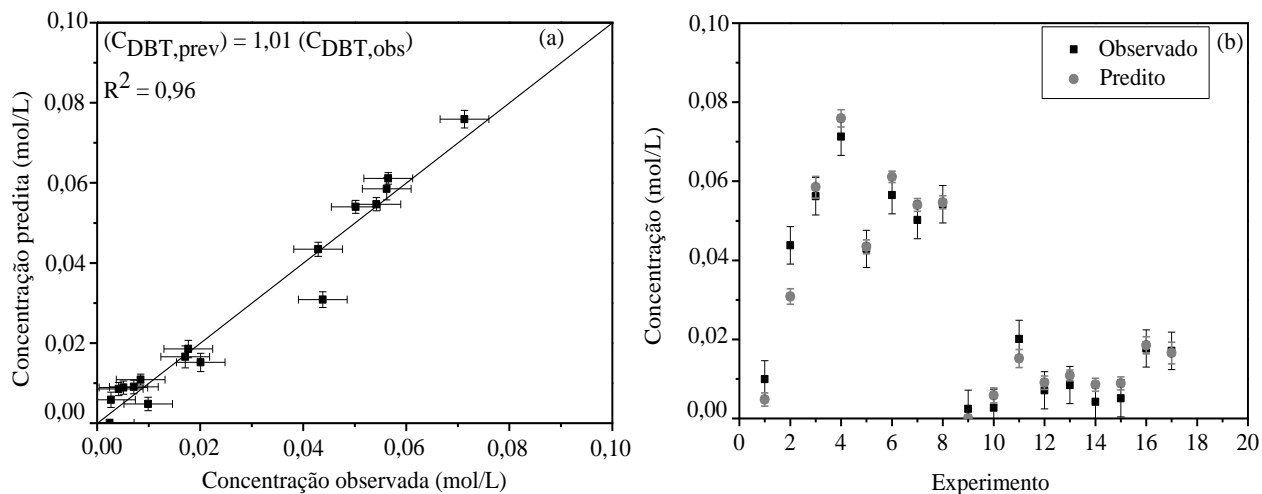
**Tabela 5.55.** Matriz de covariância para o Modelo XI.

Parâmetros	Covariância				
	a1	b1	a2	b2	a <sub>4,6</sub> -DMDBT
a1	2,17E-02	-9,59E-03	2,12E-02	-1,36E-02	5,36E-02
b1	-9,59E-03	7,33E-01	2,49E-02	-1,68E-01	5,40E-02
a2	2,12E-02	2,49E-02	2,48E-02	-1,79E-02	5,82E-02
b2	-1,36E-02	-1,68E-01	-1,79E-02	3,18E+00	-4,01E-02
a <sub>4,6</sub> -DMDBT	5,36E-02	5,40E-02	5,82E-02	-4,01E-02	1,45E-01

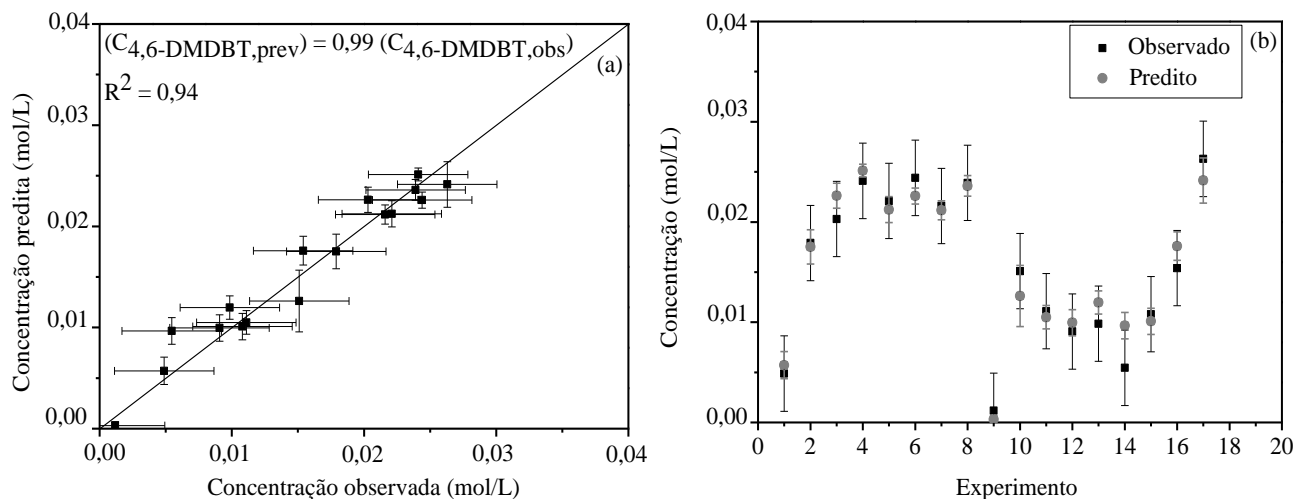
**Tabela 5.56.** Matriz de correlação para o Modelo XI.

Parâmetros	Correlação				
	a1	b1	a2	b2	a <sub>4,6</sub> -DMDBT
a1	1,00E+00	-7,60E-02	<b>9,14E-01</b>	-5,18E-02	<b>9,56E-01</b>
b1	-7,60E-02	1,00E+00	1,85E-01	-1,10E-01	1,66E-01
a2	<b>9,14E-01</b>	1,85E-01	1,00E+00	-6,38E-02	<b>9,70E-01</b>
b2	-5,18E-02	-1,10E-01	-6,38E-02	1,00E+00	-5,90E-02
a <sub>4,6</sub> -DMDBT	<b>9,56E-01</b>	1,66E-01	<b>9,70E-01</b>	-5,90E-02	1,00E+00

Nas Figuras 5.28 e 5.29 são apresentados os ajustes do Modelo XI para o DBT e o 4,6-DMDBT, respectivamente.



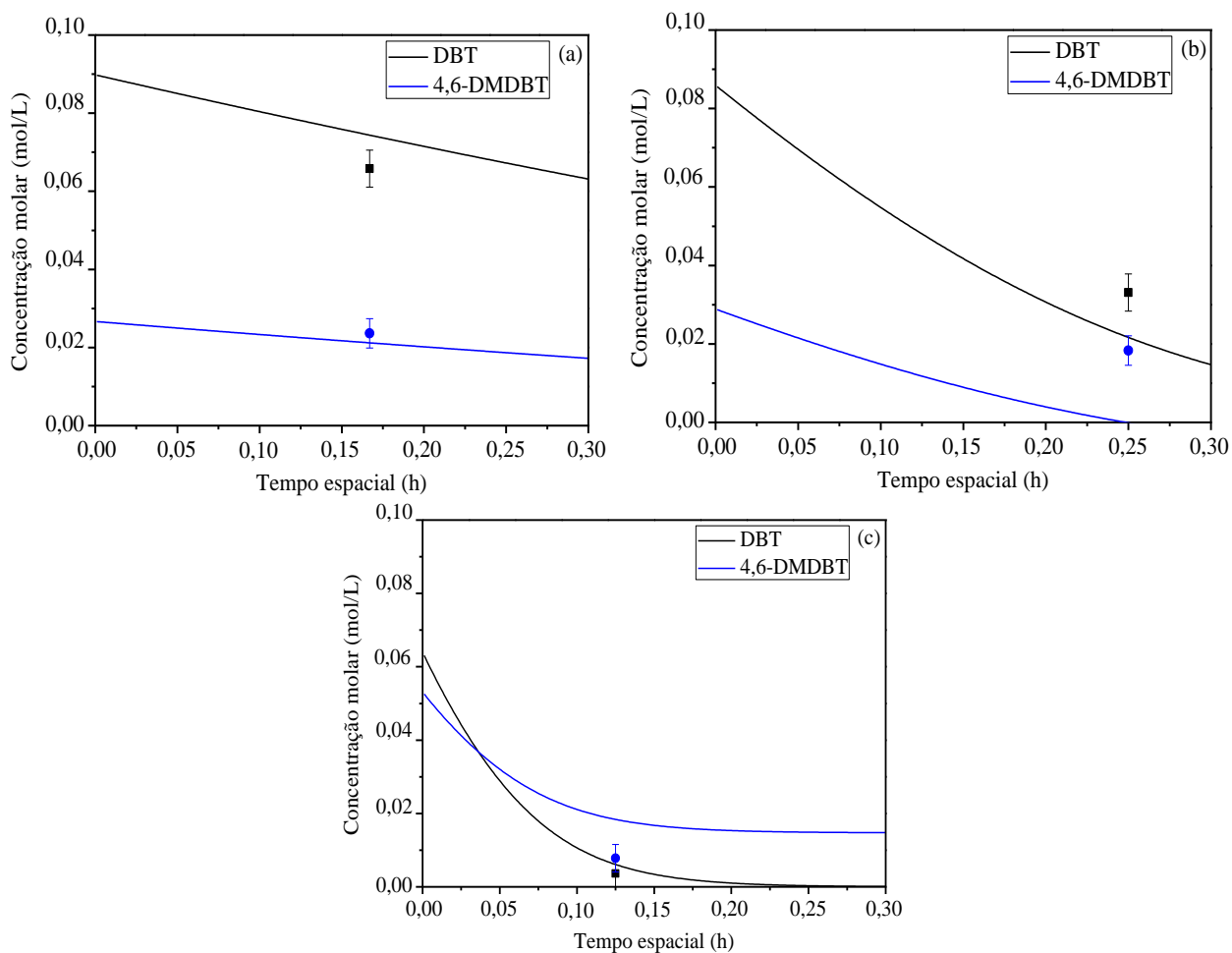
**Figura 5.28:** Ajuste do Modelo XI aos dados experimentais de DBT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



**Figura 5.29:** Ajuste do Modelo XI aos dados experimentais de 4,6-DMDBT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.

Ambos os ajustes apresentaram coeficiente de determinação maior que 0,9. Além disso, pode-se observar que o único experimento que apresentou valor diferente do predito foi o experimento 2 para o DBT. Vale ressaltar que, nas condições experimentais utilizadas, não foi possível verificar os parâmetros de adsorção do DBT. No entanto, para o 4,6-DMDBT verifica-se que todas as concentrações preditas estão de acordo com as observadas, especialmente, os experimentos 16 e 17, onde a concentração de 4,6-DMDBT foi alterada e o modelo foi capaz de captar o efeito da concentração.

Na Figura 5.30 são apresentadas as simulações realizadas em três diferentes condições. É possível observar que o único experimento com 4,6-DMDBT que apresentou valor igual ao simulado foi o exibido na Figura 5.30 (a), enquanto para o DBT foi o apresentado na Figura 5.30 (c). Dessa forma, é possível observar um desvio do modelo na previsão de pontos que não foram utilizados na estimação de parâmetros.



**Figura 5.30:** Simulações utilizando Modelo XI: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 ppm S DBT e 2000 ppm S 4,6-DMDBT.

Por fim, é apresentando o valor da função objetivo para o Modelo XI na Tabela 5.57, onde novamente foi verificado um valor maior que o qui-quadrado máximo.

**Tabela 5.57.** Análise da função objetivo para o Modelo XI.

Modelo	F <sub>obj</sub>	$\chi^2_{\min}$	$\chi^2_{\max}$
XI	75,6	16,0	45,7

### ***Considerações sobre a modelagem global de DBT e 4,6-DMDBT***

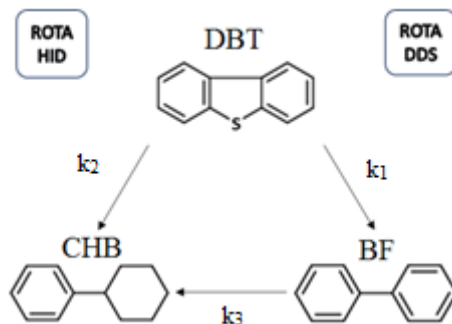
Os modelos de HDS global considerando a concentração de DBT e 4,6-DMDBT separadamente foram avaliados. No Modelo VIII foi observado que a ordem em relação ao hidrogênio para o 4,6-DMDBT foi maior do que para o DBT, o que está de acordo com o observado experimentalmente, uma vez que o 4,6-DMDBT reage preferencialmente pela rota HID (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2004). Além disso, os valores de energia de ativação aparente estimados, para os compostos sulfurados, foram semelhantes aos reportados na literatura (MELLO *et al.*, 2018; VARGA *et al.*, 2007). Verificou-se uma correlação moderada ao utilizar a reparametrização A. Contudo, após alterar a temperatura de referência utilizada de 555,50 K para 565,50 K foi possível obter uma baixa correlação paramétrica, indicando que otimizar a temperatura de referência quando se utiliza esta reparametrização é interessante, em alguns casos. De forma geral, foi observado um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. Entretanto, alguns dados preditos pelo modelo apresentaram valor bem distinto do observado experimentalmente. Posteriormente, foi proposto um modelo de Langmuir-Hinshelwood que considerou a adsorção dos compostos sulfurados e hidrogênio em sítios diferentes, sendo a adsorção do hidrogênio de forma não dissociativa. No entanto, quase todos os parâmetros não apresentaram significância estatística, além de possuírem uma elevada correlação paramétrica. Tal resultado pode estar relacionado às faixas das variáveis empregadas no planejamento experimental que não possibilitaram captar os efeitos de adsorção. Dessa forma, foram propostos dois experimentos utilizando o planejamento sequencial e o critério do traço relativo. Além disso, de forma a simplificar o Modelo IX, considerou-se que  $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$  nas condições experimentais utilizadas. Sendo assim, foi verificado que, novamente, os parâmetros relativos à adsorção do DBT não apresentaram significância estatística, assim como o parâmetro  $b_{4,6-DMDBT}$ . Os resultados sugerem que na faixa de temperaturas empregada (230 a 310 °C), o modelo não foi capaz de captar os efeitos da variação de temperatura na constante de equilíbrio de adsorção do 4,6-DMDBT, corroborando a hipótese de que a ampliação na faixa das variáveis é necessária para viabilizar a estimação de parâmetros. Ao analisar a correlação paramétrica nos modelos de Langmuir-Hinshelwood foi observado que a otimização da temperatura de referência possibilitou a

redução de correlações moderadas para baixas. Contudo, os valores de correlação superiores a 0,9 não foram minimizados. Ao avaliar a qualidade do ajuste do Modelo XI foi observado que todos os valores preditos foram semelhantes aos observados, inclusive quando a concentração de 4,6-DMDBT foi alterada. No entanto, ao realizar a simulação com pontos que não foram utilizados na estimação de parâmetros pode-se observar que o modelo não se adequou de forma satisfatória para o DBT e 4,6-DMDBT. Por fim, todas as funções objetivos calculadas apresentaram valores maiores que o qui-quadrado máximo podendo indicar que os erros podem estar subestimados. Assim, será necessário a realização de um maior número de réplicas em diferentes condições para avaliar se o valor de variância utilizado está condizente com o observado experimentalmente. Dessa forma, foi possível observar que através do modelo de HDS global não foi possível estimar as constantes de equilíbrio de adsorção do DBT e hidrogênio, assim como o termo referente a variação de temperatura para a adsorção do 4,6-DMDBT, impossibilitando a análise mais precisa do fenômeno de competição entre as moléculas presentes no meio reacional.

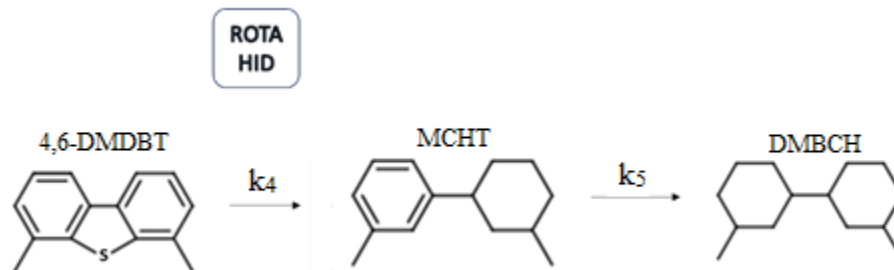
Em seguida, será abordado a HDS individual considerando a formação dos produtos e o esquema reacional para HDS de DBT e 4,6-DMDBT.

#### 5.4.2. Modelagem das etapas reacionais de HDS do DBT e 4,6-DMDBT

O Modelo XII avaliou um esquema reacional série-paralelo de HDS do DBT (Figura 5.31), enquanto para a HDS do 4,6-DMDBT, somente a rota de HID, reação em série formando MCHT e DMBCH (Figura 5.32) foi considerada. A rota DDS da HDS de 4,6-DMDBT não foi considerada, pois o rendimento a 3,3'-DMBF foi inferior a 5% nas condições experimentais utilizadas, sendo menor que o erro cromatográfico.



**Figura 5.31:** Esquema reacional série-paralelo para a HDS de DBT.



**Figura 5.32:** Esquema reacional em série para a HDS de 4,6-DMDBT.

As Equações 5.23 a 5.28 do Modelo XII são apresentadas a seguir:

$$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} + \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} \quad (5.23)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \rho k_1 C_{DBT} C_{H_2}^{n1} - \rho k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \quad (5.24)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \rho k_2 C_{DBT} C_{H_2}^{n2} + \rho k_3 C_{BF} C_{H_2}^{n3} \quad (5.25)$$

$$\frac{-dC_{4,6DMDBT}}{d\tau} = \rho k_4 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}^{n4} \quad (5.26)$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{d\tau} = \rho k_4 C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}^{n4} - \rho k_5 C_{MCHT} C_{H_2}^{n5} \quad (5.27)$$

$$\frac{dC_{DMBCH}}{d\tau} = \rho k_5 C_{MCHT} C_{H_2}^{n5} \quad (5.28)$$

Na Tabela 5.58 são apresentados os parâmetros cinéticos para o Modelo XII. Como mencionado na seção anterior, a reparametrização A é mais indicada para estimar ordens de reação. As matrizes de covariância e correlação para o Modelo XII e demais modelos discutidos nesta seção são apresentados no Anexo E. Cabe destacar que a correlação paramétrica foi baixa adotando como temperatura de referência a média das temperaturas usadas nos experimentos.

**Tabela 5.58.** Parâmetros cinéticos para o Modelo XII.

Parâmetros	Modelo XII	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
A <sub>ref 1</sub>	1,72	1,60	1,79	1,60	1,84
Ea1 (kJ/mol)	97	94	101	88	108
n1	-0,78	-0,98	-0,62	-1,01	-0,56
A <sub>ref 2</sub>	1,17	1,11	1,29	0,98	1,35
Ea2 (kJ/mol)	130	121	134	113	146
n2	0,58	0,30	0,68	0,24	0,92
A <sub>ref 3</sub>	0,23	<b>-0,37</b>	<b>0,44</b>	<b>-0,91</b>	<b>1,38</b>
Ea3 (kJ/mol)	0,17x10 <sup>-6</sup>	0,0	22,3	<b>-64,2</b>	<b>64,2</b>
n3	-2,0	-2,0	-0,94	<b>-4,13</b>	<b>0,13</b>
A <sub>ref 4</sub>	1,13	1,10	1,33	1,03	1,22
Ea4 (kJ/mol)	135	116	144	119	150
n4	0,80	0,58	0,92	0,53	1,08
A <sub>ref 5</sub>	1,84	1,71	1,98	1,56	1,91
Ea5 (kJ/mol)	1,87	0,0	33,3	<b>-15,5</b>	<b>19,26</b>
n5	-0,63	-0,70	-0,42	-0,89	-0,38

Como pode ser observado os parâmetros A<sub>ref 3</sub>, Ea3 e n3 não apresentaram valores estatisticamente significativos, uma vez que os limites inferior e superior passaram pelo zero. Dessa forma, a partir das condições experimentais utilizadas, não foi possível estimar os valores referentes à hidrogenação de BF a CHB. Tal resultado é coerente, uma vez que, como já mencionado neste trabalho, o DBT possui uma maior constante de equilíbrio de adsorção do que o BF. Dessa forma, a hidrogenação de BF a CHB só ocorre quando a concentração de DBT no meio reacional é muito baixa ou nula, ou seja, em altas conversões de DBT ou na sua ausência. No entanto, avaliando os resultados obtidos, é possível observar que em pouquíssimas condições a conversão de DBT foi igual a 100% ou próxima a este valor, sendo difícil estimar os parâmetros referentes à hidrogenação de BF. Além dos parâmetros mencionados, o parâmetro Ea5, referente à energia de ativação aparente da hidrogenação do MCHT formando DMBC, também não apresentou significância estatística. Indicando que, nas condições operacionais realizadas, não foi possível captar o efeito da temperatura na taxa reacional.

Dessa forma, um modelo mais simples, Modelo XIII, foi proposto, considerando somente os valores que apresentaram significância estatística. Os valores estimados são apresentados na Tabela 5.59.

**Tabela 5.59.** Parâmetros cinéticos para o Modelo XIII.

Parâmetros	Modelo XIII	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
A <sub>ref 1</sub>	1,60	1,54	1,66	1,55	1,65
Ea1 (kJ/mol)	96	95	101	88	104
n1	-0,74	-1,00	-0,47	-0,90	-0,59
A <sub>ref 2</sub>	1,34	1,28	1,40	1,31	1,38
Ea2 (kJ/mol)	123	113	132	117	129
n2	0,19	0,08	0,30	0,07	0,32
A <sub>ref 4</sub>	1,12	1,11	1,24	1,04	1,21
Ea4 (kJ/mol)	136	114	137	123	149
n4	0,81	0,30	0,12	0,54	0,11
A <sub>ref 5</sub>	1,86	1,79	1,98	1,79	1,93
n5	-0,64	-0,84	-0,37	-0,89	-0,39

É possível observar que, como esperado, todos os parâmetros continuaram apresentando significância estatística. Além disso, nota-se que o valor de n2 foi maior que n1, indicando uma maior dependência da pressão de hidrogênio na reação de formação de CHB, a partir da hidrogenação do DBT a intermediários que são rapidamente dessulfurizados a CHB. Para a formação de BF foi encontrado um valor de ordem negativo sugerindo que o modelo de lei de potências não é adequado para representar as concentrações observadas experimentalmente. Na Tabela 5.60 são comparados os valores de energia de ativação encontrados para a rota DDS e HID, formação de BF e CHB, respectivamente.

**Tabela 5.60.** Valores de energia de ativação aparente para modelo de reação individual de DBT.

Catalisador	Ea <sub>DDS</sub> (kJ/mol)	Ea <sub>HID</sub> (kJ/mol)	Referência
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96	123	Neste estudo
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	109	103	(MELLO <i>et al.</i> , 2018)
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	111	(POLCK, 2010)

Nota-se que os valores obtidos apresentaram a mesma ordem de grandeza. No entanto, considerando os limites inferiores e superiores de Fisher e t-Student o resultado obtido é diferente do apresentado na literatura. Contudo, vale ressaltar que ambos os trabalhos citados não avaliaram a reação simultânea de DBT e 4,6-DMDBT, e sim a HDS de cada composto individualmente.



Analisando os valores obtidos para a HDS de 4,6-DMDBT é observado que a ordem para a reação referente à formação do MCHT foi igual a 0,81, indicando que, o aumento da pressão de hidrogênio favorece a formação do MCHT. Contudo, o valor encontrado para a ordem de hidrogênio para a reação de formação de DMBCCH foi igual a -0,64, o que não está de acordo com o observado experimentalmente. Neste trabalho observou-se que um incremento na pressão de hidrogênio resultou em um aumento na conversão de 4,6-DMDBT e nos rendimentos de MCHT e DMBCCH, ambos produtos da rota de hidrogenação. Indicando assim, um desvio do modelo de lei de potências proposto para obter os parâmetros referente à formação de DMBCCH. Vale ressaltar que este modelo não considera a competição das moléculas pelos sítios ativos do catalisador, podendo ser este um dos motivos pelos quais o valor obtido para a ordem de hidrogênio para a reação de formação de DMBCCH ser negativo.

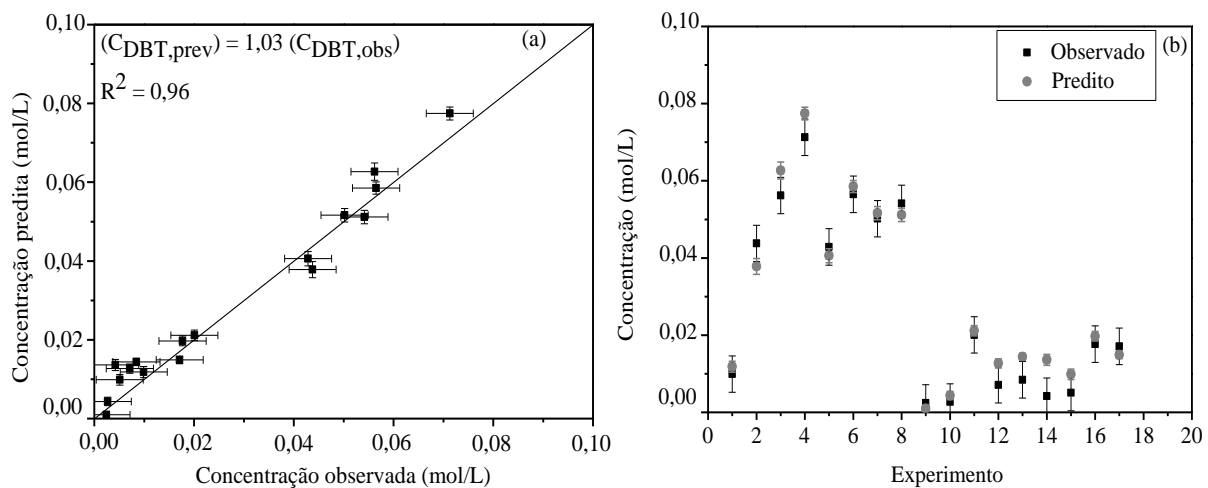
Na Tabela 5.61 é apresentado o valor de energia de ativação aparente para a reação de formação de MCHT.

**Tabela 5.61.** Valores de energia de ativação aparente para modelo de reação individual de 4,6-DMDBT.

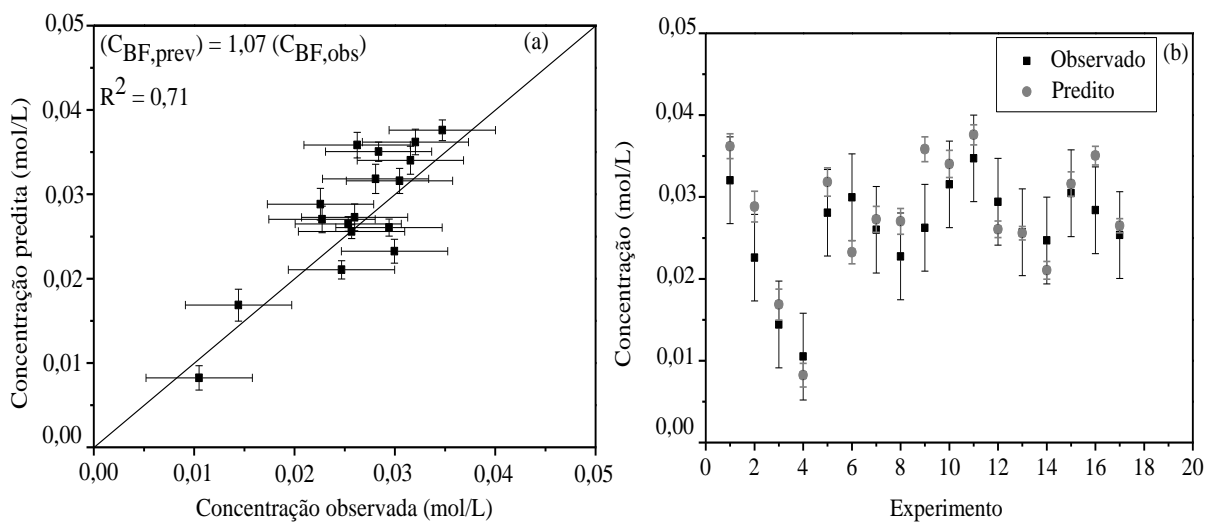
Catalisador	Ea (kJ/mol)	Fonte
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	136	Neste estudo
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	(MELLO <i>et al.</i> , 2018)
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108	(POLCK, 2010)

A energia de ativação aparente encontrada neste estudo foi maior do que a reportada na literatura. Cabe destacar que as referências citadas avaliaram apenas a HDS de 4,6-DMDBT. GUTIÉRREZ e KLIMOVA (2011) avaliaram a HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT utilizando um modelo de lei de potências. No entanto, os autores não apresentam os valores de energia de ativação encontrados.

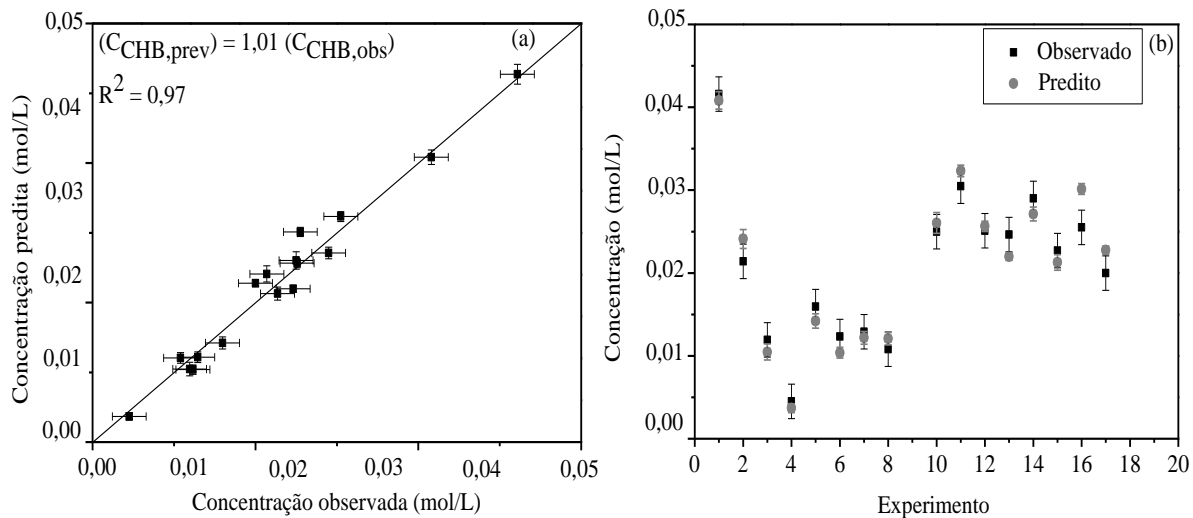
Os ajustes do Modelo XIII aos dados experimentais são apresentados nas Figuras 5.33 a 5.38. Nota-se que o valor do coeficiente de determinação somente para o DBT, CHB e MCHT foi maior que 0,9, indicando que o modelo se adequou de forma satisfatória para estes compostos. No entanto, ao observar os gráficos de ajuste do modelo *versus* número do experimento, é possível verificar que somente para o CHB as concentrações preditas pelo modelo foram iguais as observadas experimentalmente.



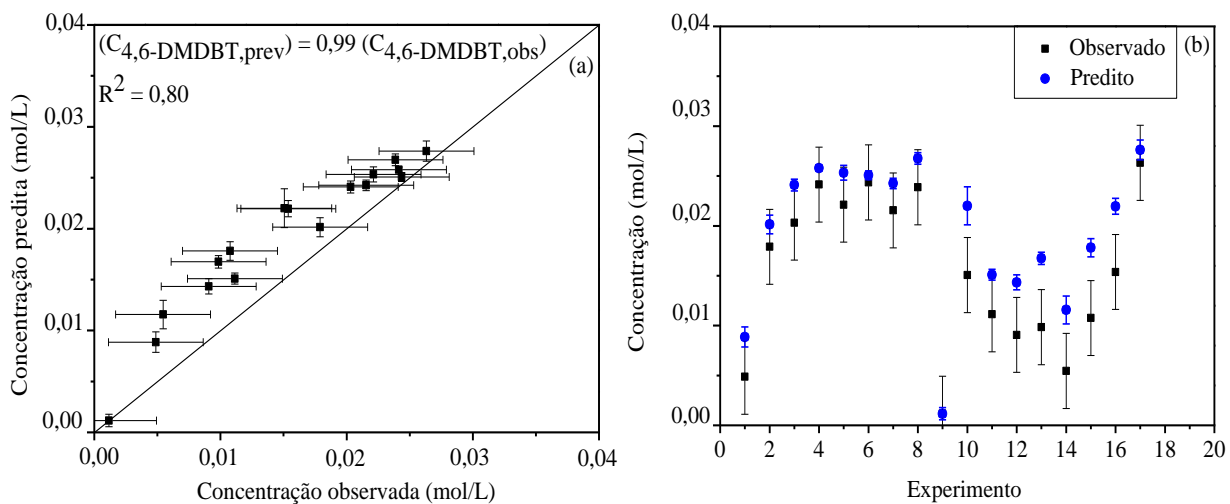
**Figura 5.33:** Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de DBT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



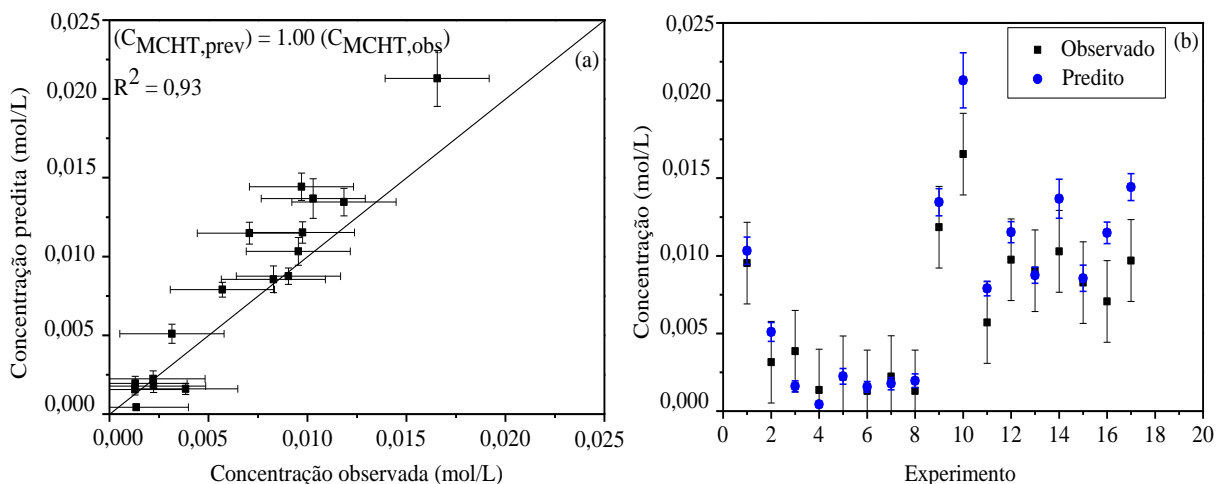
**Figura 5.34:** Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de BF: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



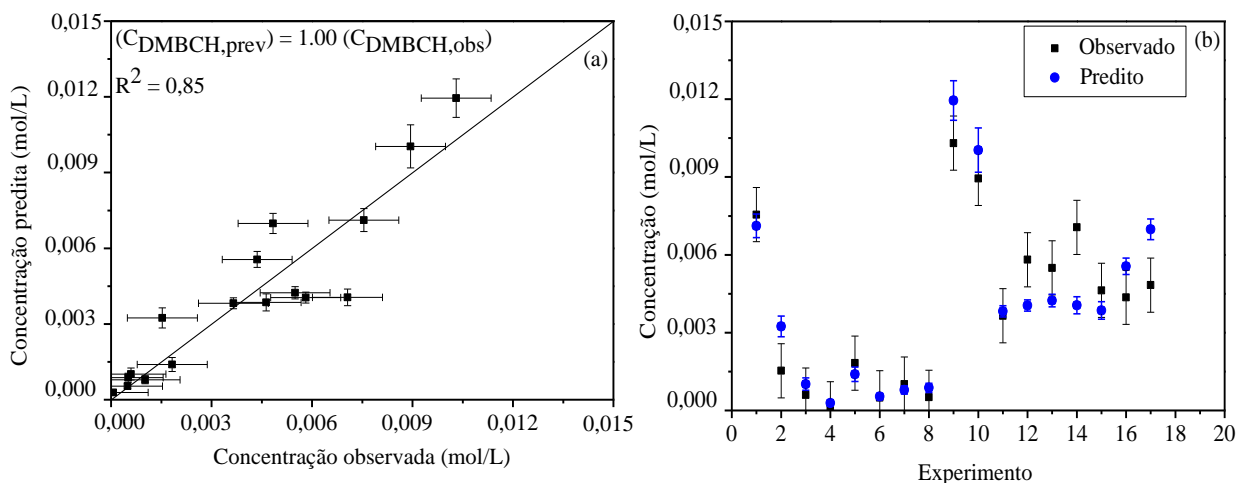
**Figura 5.35:** Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de CHB: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



**Figura 5.36:** Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de 4,6-DMDBT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



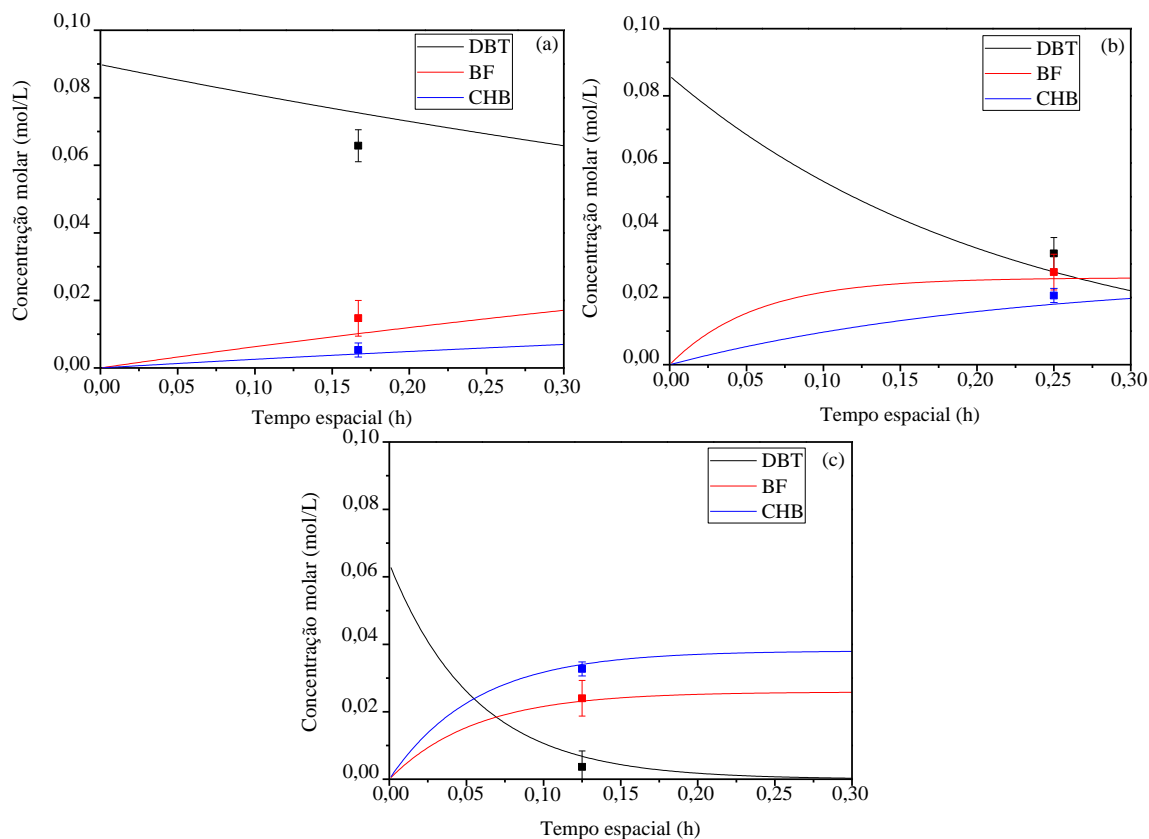
**Figura 5.37:** Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de MCHT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



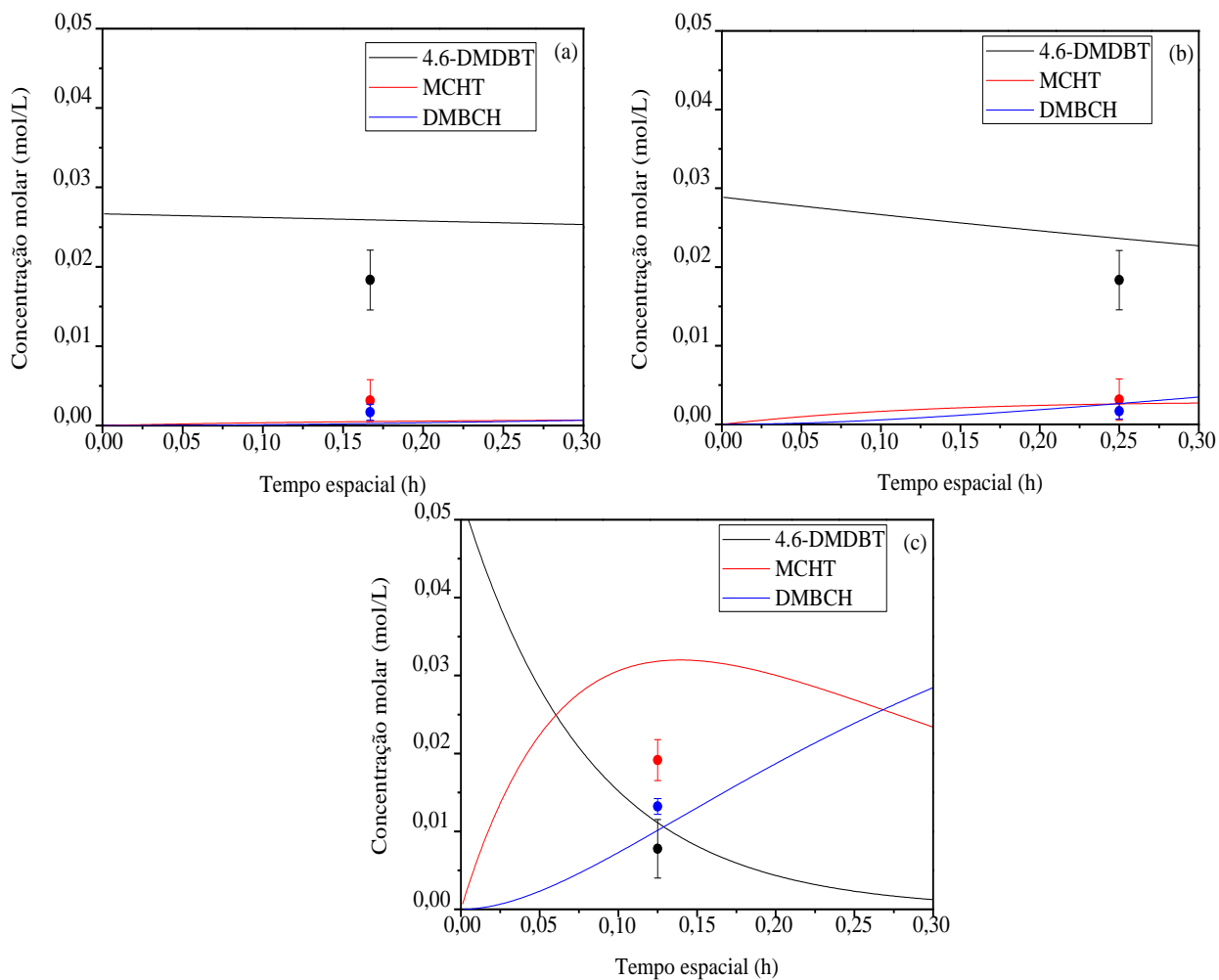
**Figura 5.38:** Ajuste do Modelo XIII aos dados experimentais de DMBCH: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.

Nas Figuras 5.39 e 5.40 são apresentadas as simulações realizadas em três diferentes condições para o DBT e para o 4,6-DMDBT, respectivamente. É possível observar nas Figuras 5.39 (b) e 5.39 (c) que há uma inversão na destruição de produtos de acordo com a condição experimental simulada. Tal resultado corrobora o que foi observado anteriormente, o aumento de pressão de hidrogênio resulta no aumento do rendimento CHB em relação ao BF. Como já discutido, a maior disponibilidade de hidrogênio no sistema favorece a rota HID em detrimento da rota DDS.

Ao observar as simulações realizadas considerando a HDS de 4,6-DMDBT é possível verificar que os valores simulados nas Figuras 5.40 (a) e (b) são diferentes dos observados experimentalmente para o 4,6-DMDBT. Além disso, nota-se uma diferença significativa entre o valor predito *versus* o observado para o MCHT na Figura 5.40 (c). Tal resultado pode ser devido ao modelo que não se ajustou aos dados experimentais como também a dificuldade encontrada e relatada ao quantificar os produtos da HDS de 4,6-DMDBT. Por fim, pode-se observar, a partir da simulação apresentada na Figura 5.40 (c), uma diminuição na concentração de MCHT e um progressivo aumento da concentração de DMBCH em altos valores de tempo espacial. Isso ocorre, pois, o Modelo XIII considera a reação em série onde o MCHT é formado a partir da HDS de 4,6-DMDBT e hidrogenado a DMBCH. Sendo assim, em condições de maiores conversões, isto é, altas temperaturas, pressões e tempos de campanha o MCHT formado é rapidamente hidrogenado formando como produto majoritário da HDS de 4,6-DMDBT o DMBCH.



**Figura 5.39:** Simulações utilizando Modelo XIII - DBT: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S DBT e 1000 ppm S 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 ppm S DBT e 2000 ppm S 4,6-DMDBT.



**Figura 5.40:** Simulações utilizando Modelo XIII – 4,6-DMDBT: (a) 240 °C, 45 bar, 6 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S de DBT e 1000 ppm S de 4,6-DMDBT; (b) 270 °C, 30 bar, 4 h<sup>-1</sup>, 3500 ppm S de DBT e 1000 ppm S de 4,6-DMDBT; (c) 310 °C, 60 bar, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 ppm S de DBT e 2000 ppm S de 4,6-DMDBT.

Na Tabela 5.62 é apresentado a função objetivo para o Modelo XIII. Novamente verifica-se que o valor encontrado foi maior que o qui-quadrado máximo. Tal valor pode ser atribuído à subestimação dos erros experimentais, como já mencionado, como também uma consequência dos desvios observados para alguns compostos, especialmente, BF que apresentou um coeficiente de determinação muito inferior aos demais compostos.

**Tabela 5.62.** Análise da função objetivo para o Modelo XIII.

Modelo	F <sub>obj</sub>	$\chi^2_{\min}$	$\chi^2_{\max}$
XI	429	66,5	119

Buscando avaliar os efeitos de competição existente entre as moléculas presentes no meio reacional foi proposto um modelo de Langmuir-Hinshelwood, Modelo XIV, que considerou a reação química como a etapa limitante, com adsorção dos compostos sulfurados e hidrogênio em sítios distintos e o hidrogênio se adsorvendo de forma não dissociativa. Além disso, foi considerado o esquema paralelo para o DBT formando BF e CHB e em série para o 4,6-DMDBT formando MCHT que pode ser hidrogenado a DMBCB. O Modelo XIV é apresentado nas Equações 5.29 a 5.38.

$$K_1 = k_{\text{DBT,DDS}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2} \quad (5.29)$$

$$K_2 = k_{\text{DBT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2} \quad (5.30)$$

$$\frac{-dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2} + \rho K_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (5.31)$$

$$\frac{dC_{\text{BF}}}{d\tau} = \frac{\rho K_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (5.32)$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{d\tau} = \frac{\rho K_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (5.33)$$

$$K_3 = k_{4,6\text{-DMDBT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2} \quad (5.34)$$

$$K_4 = k_{\text{MCHT,HID}} K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2} \quad (5.35)$$

$$\frac{-dC_{4,6\text{DMDBT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_3 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (5.36)$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{d\tau} = \frac{\rho K_3 C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{\text{H}_2} - \rho K_4 C_{\text{MCHT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (5.37)$$

$$\frac{dC_{\text{DMBCB}}}{d\tau} = \frac{\rho K_4 C_{\text{MCHT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})(1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})} \quad (5.38)$$

Os parâmetros obtidos para o Modelo XIV são apresentados na Tabela 5.63.

**Tabela 5.63.** Parâmetros cinéticos para o Modelo XIV.

Parâmetros	Modelo XIV	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-4,98	-4,98	-4,21	-6,61	-3,34
b1	36,05	27,55	36,07	20,32	51,79
a2	-4,69	-4,70	-4,00	-6,33	-3,06
b2	45,04	36,56	45,58	29,04	61,04
a3	-4,49	-4,51	-3,76	-6,14	-2,84
b3	44,86	37,13	47,84	28,91	60,80
a4	-5,20	-5,28	-4,37	-6,86	-3,54
b4	24,83	15,03	27,28	8,51	41,16
a <sub>DBT</sub>	19,81	<b>-1,07</b>	<b>20,00</b>	<b>-0,13x10<sup>8</sup></b>	<b>0,13x10<sup>8</sup></b>
b <sub>DBT</sub>	23,12	<b>7,34</b>	<b>60,00</b>	<b>-0,32 x10<sup>8</sup></b>	<b>0,32 x10<sup>8</sup></b>
a <sub>4,6-DMDBT</sub>	-6,27	-6,30	-5,42	-8,12	-4,42
b <sub>4,6-DMDBT</sub>	17,41	9,69	18,68	2,88	31,94
a <sub>H2</sub>	2,24	1,94	2,50	0,59	3,90
b <sub>H2</sub>	-5,00	<b>-5,00</b>	<b>-4,54</b>	<b>-42,66</b>	<b>32,67</b>

Foi observado que os parâmetros referentes à constante de adsorção do DBT, a<sub>DBT</sub> e b<sub>DBT</sub>, não apresentaram significância estatística, assim como o termo b<sub>H2</sub> indicando que o modelo não foi capaz de captar o efeito da temperatura na constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio. Dessa forma, um novo modelo foi proposto, Modelo XV, considerando somente os parâmetros que apresentaram significância estatística. Os parâmetros estimados estão apresentados na Tabela 5.64.

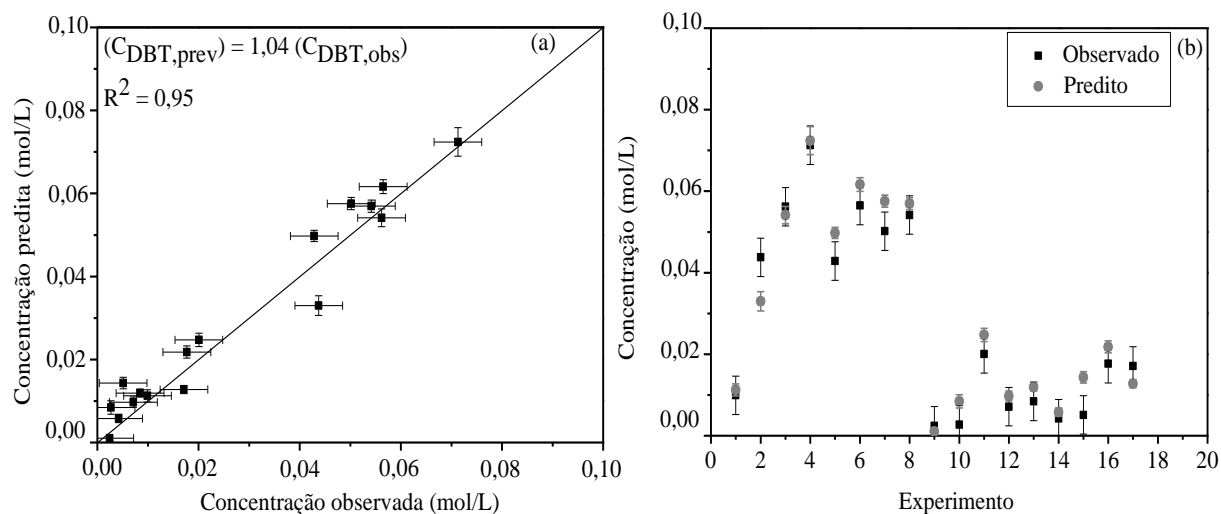
**Tabela 5.64.** Parâmetros cinéticos para o Modelo XV.

Parâmetros	Modelo XV	Limite inferior Fisher	Limite superior Fisher	Limite inferior t-Student	Limite superior t-Student
a1	-5,85	-5,85	-4,83	-9,53	-2,18
b1	43,11	33,10	43,11	8,21	78,01
a2	-5,57	-5,57	-4,58	-9,25	-1,89
b2	52,00	42,70	52,00	17,18	86,82
a3	-5,37	-5,37	-4,34	-9,07	-1,68
b3	51,50	40,59	52,00	17,16	85,85
a4	-6,08	-6,08	-5,01	-9,80	-2,36
b4	31,63	19,48	32,55	<b>-2,55</b>	<b>65,82</b>
a <sub>4,6-DMDBT</sub>	-7,22	-7,22	-6,13	-11,11	-3,34
b <sub>4,6-DMDBT</sub>	23,15	14,04	23,69	<b>-8,69</b>	<b>55,00</b>
a <sub>H2</sub>	2,67	1,47	6,90	1,41	3,93

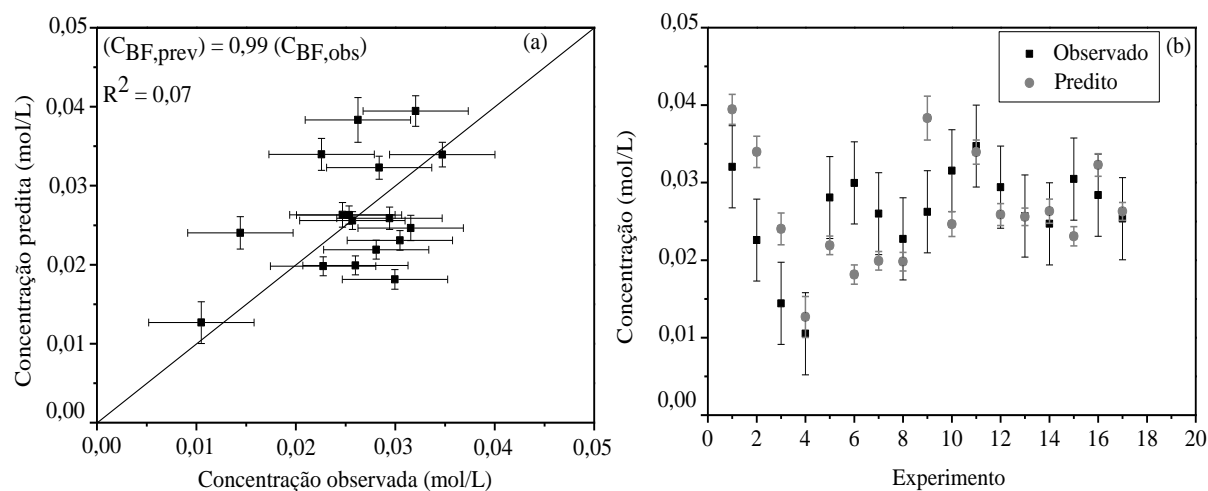


Nota-se que os parâmetros  $b_4$  e  $b_{4,6\text{-DMDBT}}$  não foram significativos considerando os limites de t-Student. Tal resultado pode ser devido a uma elevada correlação paramétrica que não foi possível minimizar (Anexo E). Assim foram removidos os parâmetros do Modelo XIV,  $b_4$  e  $b_{4,6\text{-DMDBT}}$  que não apresentaram significância estatística considerando o teste t-Student. Contudo, esses parâmetros foram significativos pelo teste de Fisher.

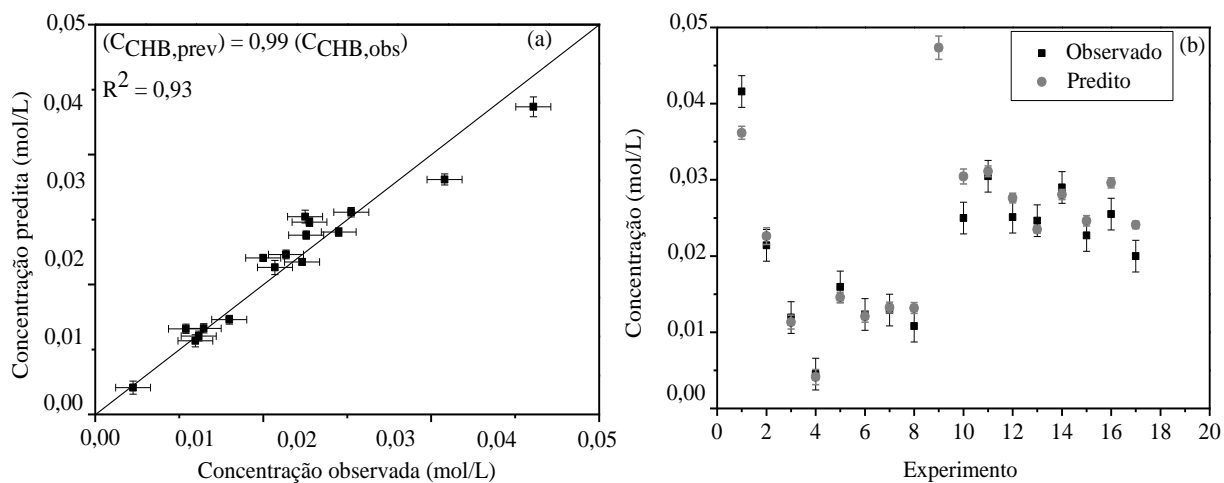
Nas Figuras 5.41 a 5.46 são apresentados os ajustes do Modelo XV aos dados experimentais para cada composto.



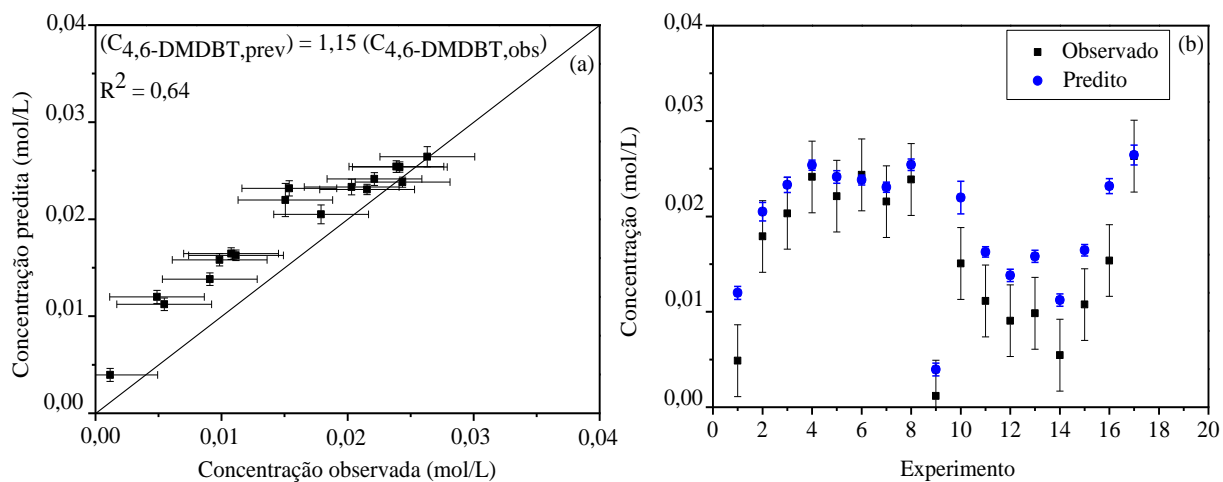
**Figura 5.41:** Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de DBT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



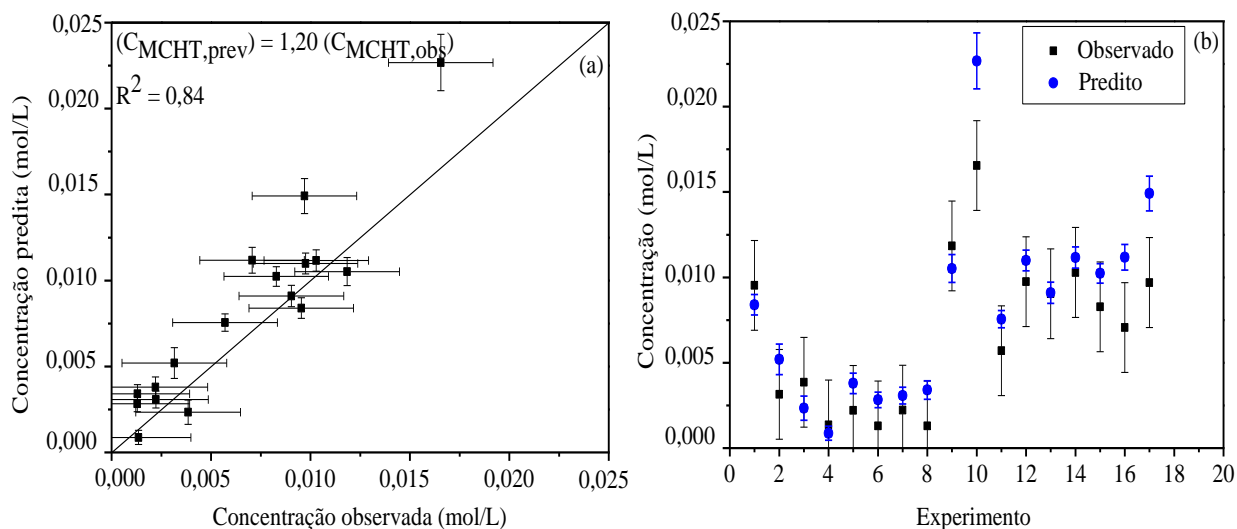
**Figura 5.42:** Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de BF: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



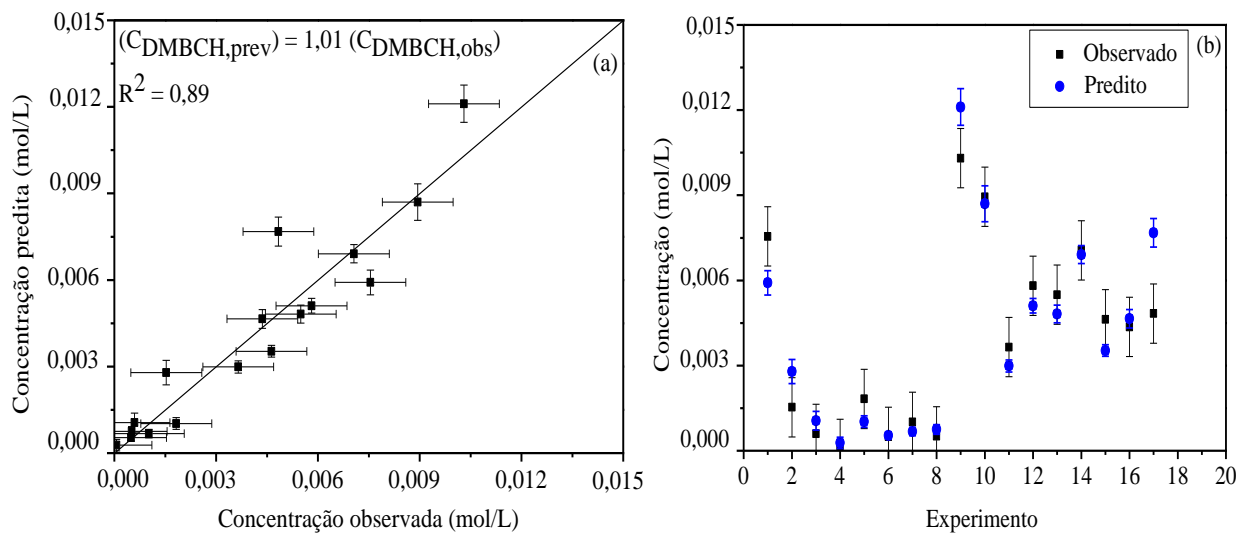
**Figura 5.43:** Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de CHB: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



**Figura 5.44:** Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de 4,6-DMDBT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



**Figura 5.45:** Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de MCHT: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.



**Figura 5.46:** Ajuste do Modelo XV aos dados experimentais de DMBCB: (a) predito *versus* observado; (b) predito e observado *versus* número do experimento.

Mesmo considerando um modelo de Langmuir-Hinshelwood, isto é, que considera a adsorção e a competição pelos sítios catalíticos é possível observar que, novamente, os únicos compostos que apresentaram coeficiente de determinação maior que 0,9 foram o DBT e o CHB. Além disso, nota-se que o BF foi o composto que apresentou menor qualidade de

ajuste, indicando que melhorias precisam ser realizadas no modelo a fim de minimizar os desvios.

A Tabela 5.65 apresenta a análise da função objetivo. O valor encontrado é maior que o qui-quadrado máximo, como observado para o Modelo XIII.

**Tabela 5.65.** Análise da função objetivo para o Modelo XV.

Modelo	F <sub>obj</sub>	$\chi^2_{\min}$	$\chi^2_{\max}$
XV	558	66,5	119

### ***Considerações sobre a modelagem das etapas reacionais da HDS do DBT e 4,6-DMDBT***

Modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood foram avaliados na HDS de DBT e 4,6-DMDBT considerando as etapas reacionais. Para o modelo de lei de potências não foi possível estimar os parâmetros referentes à hidrogenação do BF a CHB. Esta hidrogenação só ocorre em altas conversões de DBT. Sabe-se que o DBT possui uma constante de equilíbrio de adsorção maior do que o BF, se adsorvendo preferencialmente nos sítios ativos do catalisador (NAGAI *et al.*, 1986). Dessa forma, experimentos, utilizando BF como reagente devem ser realizados a fim de estimar os parâmetros cinéticos da hidrogenação do BF a CHB. Além disso, o modelo de lei de potências adotado não captou o efeito da temperatura na formação do DMBC. Tal resultado pode ser atribuído às faixas das variáveis de processo adotadas, bem como a dificuldade na quantificação de DMBC e MCHT, que não possuem padrão comercial. O Modelo XV se adequou somente para alguns compostos DBT e CHB, apresentando maior desvio para BF. Os resultados de simulação mostram que em condições mais severas, maiores temperaturas, pressões e tempo de campanha, há uma maior formação de CHB do que BF, o que foi verificado experimentalmente. Para os modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados observou-se que os parâmetros relativos à adsorção do DBT não apresentaram significância estatística, bem como o parâmetro  $b_{H_2}$ , não sendo possível captar o efeito da temperatura na constante de equilíbrio de adsorção do  $H_2$ . Dessa forma, esses parâmetros foram retirados do modelo e uma nova estimação realizada, sendo então notado que dois novos parâmetros não

apresentaram significância estatística considerando o teste t-Student. Este resultado foi atribuído à elevada correlação paramétrica que não foi possível minimizada nem com a otimização da temperatura de referência. Contudo, considerando o teste de Fisher, todos os parâmetros estimados apresentaram significância estatística. Por fim, ao observar os ajustes do modelo verifica-se que os coeficientes de determinação só apresentaram valores maiores que 0,9 para o DBT e CHB. Além disso, o valor da função objetivo foi maior que o qui-quadrado máximo. Dessa forma, deve-se buscar aperfeiçoar o modelo proposto, bem como o plano experimental.

## 6. Conclusões

As reações de hidrodessulfurização simultânea das moléculas-modelo DBT e 4,6-DMDBT foram avaliadas utilizando o catalisador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fim de verificar os efeitos das variáveis de processo. Os dados obtidos foram utilizados na modelagem cinética dessas reações, contemplando modelos do tipo lei de potências (LP) e Langmuir-Hinshelwood (LH) considerando o consumo dos reagentes e as etapas reacionais.

O catalisador apresentou um decaimento na atividade nas primeiras horas de campanha, sendo necessário um tempo mínimo de 32 h de estabilização para avaliação cinética.

O aumento da pressão de hidrogênio favoreceu a formação de CHB na HDS de DBT. Em relação à HDS de 4,6-DMDBT, a elevação da pressão aumentou a sua conversão. O aumento da temperatura favoreceu a HDS de ambos os compostos sulfurados. A 310 °C elevada conversão de 4,6-DMDBT foi obtida, o que foi atribuído à redução da competição com o DBT pelos sítios catalíticos. Os valores de energia de ativação aparentes encontrados estão de acordo com os reportados na literatura, sendo observado uma cinética mais lenta para a HDS do 4,6-DMDBT do que para o DBT.

Para a modelagem cinética foram avaliadas duas abordagens para os modelos globais: considerando o consumo de enxofre total ou discriminando o consumo de cada reagente. Para os modelos individuais, as conversões de cada molécula sulfurada, bem como seus respectivos produtos foram considerados. Os modelos de LP para consumo total de enxofre apresentaram ajustes satisfatórios aos dados e energias de ativação aparentes próximas a valores da literatura, sendo que a dependência de seus parâmetros em relação à temperatura foi expressa de duas formas diferentes, verificando-se que uma delas é mais apropriada por minimizar a correlação paramétrica e aumentar a confiabilidade das previsões dos modelos. Os modelos de LP para as rotas individuais apresentaram ajustes menos satisfatórios, possivelmente devido à omissão dos efeitos de competição entre as moléculas sulfuradas pelos sítios catalíticos, considerados nos modelos de LH. Adicionalmente, não foi possível estimar os parâmetros referentes à hidrogenação do BF a CHB. Esta reação só ocorre em altas conversões de DBT, uma vez que o DBT possui uma constante de equilíbrio de adsorção maior do que o BF. Dessa forma, experimentos utilizando BF como reagente devem ser realizados a fim de estimar os parâmetros dessa reação. Além disso, o modelo de lei de potências adotado não captou o efeito da temperatura na formação do DMBCH. Tal resultado

pode ser atribuído às faixas das variáveis de processo adotadas, bem como à dificuldade na quantificação de DMBCH e MCHT, que não possuem padrão comercial.

Quanto aos modelos de LH, houve maior dificuldade em estimar parâmetros significativos, possivelmente devido a uma elevada correlação paramétrica, sugerindo a necessidade de um planejamento ótimo de experimentos. Contudo, foram obtidos modelos de LH com todos os parâmetros significativos conforme o teste de Fisher, após a otimização da temperatura de referência de cada parâmetro. O modelo de LH para consumo de enxofre total contemplou os termos de adsorção de enxofre e hidrogênio. Já quando se discriminou o consumo de cada reagente, foi possível incluir no modelo os termos de adsorção de cada sulfurado (DBT e 4,6-DMDBT). Por fim, o modelo de LH para as rotas individuais se baseou em esquemas reacionais simplificados, em paralelo para o DBT e em série para o 4,6-DMDBT, incluindo um termo de adsorção para o 4,6-DMDBT e um termo simplificado para o hidrogênio (sem dependência em relação à temperatura).

As reações simultâneas de HDS das duas moléculas sulfuradas e HDN da quinolina sobre catalisador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também foram avaliadas, visando investigar o efeito inibidor do composto nitrogenado em diferentes condições operacionais.

O catalisador apresentou uma significativa redução na conversão nas primeiras 24 horas de campanha para a HDS do 4,6-DMDBT, possivelmente devido à adsorção das moléculas nitrogenadas nos sítios de hidrogenação, sendo necessárias 32 h para estabilização do leito catalítico. A HDS de 4,6-DMDBT foi mais inibida que a do DBT, o que atribuído ao fato da adsorção da quinolina ocorrer majoritariamente nos sítios de hidrogenação, apresentando fator de inibição igual a 1 quando a concentração de nitrogenado foi igual a 300 mg/kg. Além disso, o aumento da concentração de quinolina reduziu a formação de produtos de HDN. Dessa forma, a presença de moléculas nitrogenadas saturadas como a DHQ que apresentam constante de equilíbrio de adsorção maior que a quinolina pode contribuir para o aumento da inibição. Ao avaliar os efeitos da temperatura na HDS e HDN simultânea pode-se constatar uma diminuição na inibição para a HDS de 4,6-DMDBT quando a temperatura foi aumentada. Indicando que para se atingir os baixíssimos teores de enxofre exigidos pela legislação deve-se reduzir previamente a concentração de compostos nitrogenados ou aumentar a temperatura do sistema que pode favorecer a cinética da reação de HDN como promover a dessorção das moléculas nitrogenadas adsorvidas nos sítios catalíticos. Por fim,

ao investigar a estabilidade do catalisador após as reações com quinolina foi notado o restabelecimento somente da atividade da HDS do DBT. Esse comportamento foi atribuído possivelmente à adsorção de compostos nitrogenados nos sítios catalíticos responsáveis pela rota de hidrogenação.



## 7. Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliação da HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina alterando pressão, WHSV, concentração de sulfurado e nitrogenado.
- Utilização de leitos em série visando maximizar as reações de HDS na presença de compostos nitrogenados.
- Realização um maior número de réplicas em diferentes níveis de variáveis de processo e conversão.
- Adoção de um planejamento experimental integrado a um planejamento sequencial.
- Adoção de diferentes modelos para a HDS do DBT e 4,6-DMDBT.
- Utilização de diferentes normas para otimização da temperatura de referência.
- Avaliação da hidrogenação do BF formando CHB individualmente.

## 8. Referências bibliográficas

ABID, M. F.; AHMED, S. M.; ABUHAMID, W. H.; ALI, S. M. **“Study on novel scheme for hydrodesulfurization of middle distillates using different types of catalyst”**. Journal of King Saud University - Engineering Sciences, 2017.

ABID, M. F.; A8BUHAMID, W. H.; AHMED S. M.; ALI, S.M. **“Study on novel scheme for hydrodesulfurization of middle distillates using different types of catalyst”**. Journal of King Saud University - Engineering Sciences, v. 31, n. 2, p. 144–151, 2019.

ALI, S. A.; AHMED, A. W.; AHMED, S.; AL-SALEH, M. A. **“Simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophenes over phosphorus modified CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”**. Fuel Processing Technology, v. 98, p. 39–44, 2012.

ALI, S. A.; BDWI, E. A. S.; HOSSAIN, M. M. **“Kinetics of simultaneous HDS of DBT and 4-MDBT/4,6-DMDBT over CoMoP/Γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”**. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 96, n. 3, p. 712–721, 2018.

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**. Chemical Engineering Research and Design, v. 104, p. 819–827, 2015.

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

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

BEJ, S. K.; MAITY, S. K.; TURAGA, U. T. **“Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: A review of recent studies”**. Energy & Fuel, v.18, p.1227-

1237, 2004.

BRAGGIO, F. **“Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno”**. 2015. 173 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BRAGGIO, F. A.; MAGALHÃES, B. C.; MELLO, M. D.; SILVA, M. A. P.; ZOTIN, J. L. **“Effect of pH on Activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared with Citric Acid in Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions”**. *Catalysis Letters*, v. 147, n. 5, p. 1104–1113, 2017.

BRAGGIO, F. A.; MAGALHÃES, B. C.; MELLO, M. D.; SILVA, M. A. P.; ZOTIN, J. L. **“Effects of Citric Acid Addition Method on the Activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions”**. *Energy and Fuels*, v. 33, n. 2, p. 1450–1457, 2019.

BREYSSE, M.; DJEGA-MARIADASSOU, G; GEANTET, C; LEMAIRE, M.; PÉROT, G.; PESSAYRE, S. **“Deep desulfurization: Reactions, catalysts and technological challenges”**. *Catalysis Today*, v. 84, n. 3–4, p. 129–138, 2003.

BRITO, J. L.; LAINE, J. **Reducibility of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: A TPR Study**. *Journal of Catalysis*, v.139, n.2, p.540-550, 1993.

BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. **“Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction kinetics.”** *AIChE Journal*, v. 27, p. 663–673, 1981.

CALDERÓN-MAGDALENO, M. Á.; MENDOZA-NIETO, J. A.; KLIMOVA, T. E. **“Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds”**. *Catalysis Today*, v. 220–222, p. 78–88, 2014.

CASTELLANOS, I. Q. A. M. **Efectos cinéticos por el carbazol en la hidrodessulfuración de dibenzotiofeno en un catalizador de NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y catalizadores soportados con base en platino**. Tese (Mestrado em Ciências - Engenharia Química) - División de Ciencias

Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Mexico DF, 2002.

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

CHIANELLI, R. R.; DAAGE, M. **“Structure/Fuction relations in transition metal sulfide catalysts”**. *Advances in Hydrotreating Catalysts*, p. 1–19, 1989.

CORDERO, R. L.; AGUDO, A.L. **“Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts”**. *Applied Catalysis A: General*, v. 202, p. 23–35, 2000.

P. DA COSTA, C. POTVIN, J.-M. MANOLI, J.-L. LEMBERTON, G.PÉROT, G. DJÉGA-MARIADASSOU. **“New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide”**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 184, n. 1–2, p. 323–333, 2002.

DING, S.; JIANG, S.; WEI, Q.; ZHOU, W.; ZHOU, Y. **“Substituent effects of 4,6-DMDBT on direct hydrodesulfurization routes catalyzed by Ni-Mo-S active nanocluster—A theoretical study”**. *Catalysis Today*, v. 305, n. October 2017, p. 28–39, 2018.

DO BRASIL, N.; ARAÚJO, M.; DE SOUSA, E. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”**. *Journal of Catalysis*, v. 225, n. 2, p. 417–427, 2004a.

EGOROVA, M.; PRINS, R. **“Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**. *Journal of Catalysis*, v. 224, n. 2, p. 278–287, 2004b.

EIJSBOUTS, S.; VAN GESTEL, J.N.M.; VAN VEEN, J.A.R.; DE BEER, V.H.J.; PRINS,

R. **“The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo catalysts”**. *Journal of Catalysis*, v. 131, p. 412-432, 1991.

EIJSBOUTS, S.; GRUIJTHIJSEN, L. V.; VOLMER, J.; DE BEER, V. H. J.; PRINS, R. **“The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni and Ni-Mo catalysts”**. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1989, 50 (2), 79.

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

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, n. 1, p. 219–226, 2010.

FARAG, H.; KISHIDA, M.; AL-MEGREN, H. **“Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS<sub>2</sub> 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.

FARAH, M. **Petróleo e seus derivados**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FENG, X.; LI, D.; CHEN, J.; NIU, M.; LIU, X.; CHAN, L.; LI, W. **“Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of whole fraction low-temperature coal tar”**. *Fuel*, v. 230, p. 113–125, 2018.

FERDOUS, D.; ADJAYE, J.; DALAI, A. K. **“A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus: Part I. Synthesis and characterization”**. *Applied Catalysis A: General*, v. 260, n. 2, p. 137–151, 2004.

FERRAZ, S. G. A. **A influência da acidez do suporte de catalisadores Ni-Mo sobre a atividade da reação de hidrogenação de aromáticos e abertura de ciclo naftênico**. 2007. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FÜCHTBAUER, H.G. **“Searching for the active sites of hydrotreating model catalysts using a surface science approach”**. 2014. 158 f. Tese de PhD – Department of Physics and Astronomy, Aarhus University, Aarhus, Dinamarca, 2014.

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

GAO, Q.; KOMVOKIS, V. G.; MA, S.; OFOSU, T. N. K.; SEGAWA, K.; WILLIAMS, C. T. **“Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts”**. Catalysis Today, v. 164, n. 1, p. 538–543, 2011.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J. C.; CASTILLO-ARAIZA, C.O.; HREDITA, J. A. L. R.; MONSTESINOS, A.; TREJO, E. **“Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni-Mo-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Part I”**. Chemical Engineering Journal, v. 210, p. 53–62, 2012.

GATES, B. C.; TOPSØE, H. **“Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”**. Polyhedron, v. 16, n. 18, p. 3213–3217, 1997.

GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. **“Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing”**. Industrial & Engineering Chemistry, v. 30, n. 1, p. 2021–2058, 1991.

GRANGE, P.; VANHAEREN, X. **“Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges”**. Catalysis Today, v. 36, n. 4, p. 375–391, 1997.

GUTIÉRREZ, O. Y.; KLIMOVA, T. **“Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT”**. Journal of Catalysis, v. 281, n. 1, p. 50–62, 2011.

HAUSER, A.; AL-ADWANI, A.; MARAFI, A.; STANISLAUS, A. **“Relation between feed quality and coke formation in a three-stage atmospheric residue desulfurization (ARDS) process”**. *Energy and Fuels*, v. 19, n. 2, p. 544–553, 2005.

HO, T. C.; QIAO, L. **“Competitive adsorption of nitrogen species in HDS: Kinetic characterization of hydrogenation and hydrogenolysis sites”**. *Journal of Catalysis*, v. 269, n. 2, p. 291–301, 2010.

HOFFER, B. W.; BONNÉ, R. L. C.; JANSSENS, J. P.; LANGEVELD, A. D. V.; LOK, C. M.; MOULIJN, J. A. **“Stability of highly dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of pretreatment”**. *Journal of Catalysis*, v. 192, n. 2, p. 432–440, 2000.

HOUALLA, M. *et al.* **“Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**. *Journal of Catalysis*, v. 61, n. 1, p. 523–527, 1980.

HSU, C.; ROBINSON, P. **Handbook Petroleum Technology**.

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

JARULLAH, A. T.; MUJTABA, I. M.; WOOD, A. S. **“Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil”**. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 5, p. 859–871, 2011.

JIAN, M.; PRINS, R. **“Mechanism of the Hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts”**. *Journal of Catalysis*, v. 179, p. 18–27, 1998.

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. L1–L9, 1993.

KLIMOVA, T. E., HIPÓLITO, P. H.; KLIMOVA, T. E.; NIETO, J. A. M.; VALENCIA, D. **“Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”**. *Journal of Catalysis*, v. 304, p. 29–46, 2013.

KLIMOVA, T.; LIZAMA, L.; AMEZCUA, J.C.; ROQUERO, P.; TERRÉS, E.; NAVARRETE, J.; DOMÍNGUEZ, J.M. **“New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization: Effect of the alumination method”**. *Catalysis Today*, v. 98, p. 141-150, 2004.

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

KORSTEN, H.; HOFFMANN, U. **“Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors.”** *AIChE Journal*, v. 42, p. 1350–1360, 1996.

LA VOPA, V.; SATTERFIELD, C. N. **“Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds”**. *Journal of Catalysis*, v. 110, n. 2, p. 375–387, 1988.

LANDAU, M. V. **“Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils”**. *Catalysis Today*, v. 36, n. 4, p. 393–429, 1997.

LAREDO, G. C.; CANO, J. L.; CASTILLO, J. J.; REYES, J. A. L. **“Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene”**. *Applied Catalysis A-general*, v. 207, n. 1–2, p. 103–112, 2001.

LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A.; DE LOS REYES, J. A. **“Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process”**. *Applied Catalysis A: General*, v. 265, n. 2, p. 171–183, 2004.

LECRENAY, E.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. **“Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme”**. *Catalysis Today*, v. 39, n. 1–2, p. 13–20, 1997.

LÉLIAS, M. A. *et al.* **“Effect of EDTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreatment catalysts”**. *Catalysis Today*, v. 150, n. 3–4, p. 179–185, 2010.

LEWIS, J. M.; KYDD, R. A. **“Adsorption mechanism of phosphoric acid on  $\gamma$ -alumina”**. *Journal of Catalysis*, v. 132, n. 2, p. 465–471, 1991.



LIPSCH, J. M. J. G.; SCHUIT, G. C. A. **“The CoO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst II. The structure of the catalyst”**. *Journal of Catalysis*, v. 15, p. 174–178, 1969.

LIU, C.; YU, Y.; ZHAO, H. **“Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified with fluorine and phosphorus”**. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 449–460, 2004.

LIU, H.; CHAI, Y.; DONG, D.; LI, X.; LI, Y.; LUI, C.; WU, Y.; YIN, C. **“One-pot synthesis of ordered mesoporous NiMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization”**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 198, p. 493–507, 2016.

LIU, K.; NG, F. T. T. **“Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst”**. *Catalysis Today*, v. 149, n. 1–2, p. 28–34, 2010.

LOCATEL, W. D. R. **“Modelagem cinética e efeitos de inibição de compostos nitrogenados na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno”**. 2018. 176 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

MA, X.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. **“Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel”**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 2, p. 218–222, 1994.

MASSOTH, F. E.; KIM, S. C. **“Kinetics of the HDN of Quinoline under Vapor-Phase Conditions”**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 5, p. 1011–1022, 2003.

MEILLE, V.; LEMAIRE, M.; SCHULZ, E.; VREINAT, M. **“Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Kinetics and mechanism”**. *Journal of Catalysis*, v. 170, n. 1, p. 29–36, 1997.

MELLO, M. D.; BRAGGIO, F. A.; MAGALHÃES, B. C.; SILVA, M. A. P.; ZOTIN, J. L. **“Effects of Phosphorus Content on Simultaneous Ultradeep HDS and HDN Reactions over NiMoP/Alumina Catalysts”**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 37, p. 10287–10299, 2017.

MELLO, M. D.; BRAGGIO, F. A.; MAGALHÃES, B. C.; SILVA, M. A. P.; ZOTIN, J. L.

**“Kinetic modeling of deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on NiMo/alumina catalysts modified by phosphorus”**. Fuel Processing Technology, v. 177, n. April, p. 66–74, 2018.

MILLER, J. T.; HINEMAN, M. F. **“Non-first-order hydrodenitrogenation kinetics of quinoline”**. Journal of Catalysis, v. 85, n. 1, p. 117–126, 1984.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional, 2019**. Disponível em <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019>>. Acesso em: 13/11/2019.

MIZUTANI, H.; GODO, H.; OHSAKI, T.; KATO, Y.; FUJIKAWA, T.; SAIH, Y.; FUNAMOTO, T.; SEGAWA, K. **“Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”**. Applied Catalysis A: General, v. 295, p. 193–200, 2005.

MOHANTY, S. **Effect of citric acid on hydrotreating activity of NiMo catalysts**. [s.l.] University of Saskatchewan, 2011.

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

MOSES, P.G.; HINNEMANN, B.; TOPSØE, H.; NORSKOV, J.K. **“The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> catalysts at realistic conditions : a density functional study”**. Journal of Catalysis, v. 248, p. 188-203, 2007.

MOSES, P.G.; HINNEMANN, B.; TOPSØE, H.; NORSKOV, J.K. **“The effect of Co-promotion on MoS<sub>2</sub> catalysts for hydrodesulfurization of thiophene: a density functional study”**. Journal of Catalysis, v. 268, p. 201-208, 2009.

MURTI, S.D.S.; YANG, H.; CHOI, K.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. **Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of a gas oil over sulfide catalysts of**

**variable activity**. Applied Catalysis A: General, v. 252, p. 331–346, 2003.

NGUYEN, M.-T.; CHAINET, F.; GEANTET, C.; PIRNGRUBER, G. D.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M. “**Kinetic Modeling of Quinoline Hydrodenitrogenation over a NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in a Batch Reactor**”. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 54, n. 38, p. 9278–9288, 2015.

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.

OCCELLI, M. L.; CHIANELLI, R. **Hydrotreating Technology for Pollution Control**. 1. ed. New York: CRC Press, 1996.

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**. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BERHAULT, G.; BRUNET, S.; DIEHL, F.; PEROT, G. “**Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**”. Applied Catalysis A: General, v. 267, n. 1–2, p. 17–25, 2004.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; DIEHL, F.; BRUNET, S. “**Deep HDS of diesel fuel: Inhibiting eff of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6-dimethyldibenzothiophene over a NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst**”. Catalysis Letters, v. 129, n. 1–2, p. 50–60, 2009.

RAYBAUD, P.; HAFNER, J.; KRESSE, G.; KASZTELAN, S.; TOULHOAT, H. **“Structure, energetics, and electronic properties of the surface of a promoted MoS<sub>2</sub> catalyst: an ab initio local density functional study”**. *Journal of Catalysis*, v. 190, n. 128, p. 128–143, 2000.

RAYO, P. *et al.* **“Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”**. *Fuel*, v. 100, p. 34–42, 2012.

RODRÍGUEZ, M. A.; ANCHEYTA, J. **“Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater.”** *Energy and Fuels*, v. 18, p. 789–794, 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.; CUEVAS-GARCIA, R.; FERNÁNDEZ-VARGAS, C.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; RAMÍREZ, J.; TORRES-MANCERA, P. **“Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(x) catalysts”**. *Catalysis Today*, v. 133–135, n. 1–4, p. 267–276, 2008.

SÁNCHEZ-MINERO, F.; RAMÍREZ, J.; CUEVAS-GARCIA, R.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; FERNÁNDEZ-VARGAS, C. **“Kinetic study of the HDS of 4,6-DMDBT over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(x) catalysts.”** *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 48, p. 1178–1185, 2009.

SATTERFIELD, C. N.; YANG, S. H. **“Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline in a Trickle-Bed Reactor. Comparison with Vapor Phase Reaction”**. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 23, n. 1, p. 11–19, 1984.

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

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de**

**Estatística e Estimação de Parâmetros**. Primeira edição. Rio de Janeiro: E-papers, 2007a. 462 p. (Escola Piloto em Engenharia Química, v.1).

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de Dados Experimentais II: Planejamento de Experimentos**. Primeira edição. Rio de Janeiro: E-papers, 2007a. 515 p. (Escola Piloto em Engenharia Química, v.1).

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. “**Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant**”. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 2750 – 2764, 2007.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. “**Optimum reparameterization of power function models**”. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 18, p. 4631–4635, 2008.

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

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

SPEIGHT, J. G. Upgrading by Hydrotreating. In: **Heavy Oil Recovery and Upgrading**. [s.l.: s.n.]. p. 423–465.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. “**Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production**”. *Catalysis Today*, v. 153, n. 1–2, p. 1–68, 2010.

TEMEL, B.; TUXEN, A.K.; KIBSGAARD, J.; TOPSØE, N.; HINNEMANN, B.; KNUDSEN, K.G.; TOPSØE, H.; LAURITSEN, J.V.; BESENBACHER, F. “**Atomic-scale insight into the origin of pyridine inhibition of MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts**”. *Journal of Catalysis*, v. 271, p. 280-289, 2010.

VANRYSELBERGHE, V.; FROMENT, G. F. “**Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Reaction network and kinetics**”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 3311–3318, 1996.

VARGA, Z.; HANCSÓK, J.; KAILÓ, D.; NAGY, G.; PÖLCZMANN, G. **“Upgrading of gas oils: The HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil”**. *Topics in Catalysis*, v. 45, n. 1–4, p. 203–206, 2007.

VOORHOEVE, R. J. H.; STUIVER, J. C. M. **“The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts”**. *Journal of Catalysis*, v. 23, n. 2, p. 243–252, 1971.

VRINAT, M.; BACAUD, R.; LAURENTI, D.; CATTENOT, M.; ESCALONA, N.; GAMEZ, S. **“New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts”**. *Catalysis Today*, v. 107, p. 570–577, 2005.

WALTON, A.S.; LAURITSEN, J.V.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. **“MoS<sub>2</sub> nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy”**. *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 306–318, 2013.

WANG, H.; PRINS, R. **“Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over bulk tungsten phosphide.”** *Journal of Catalysis*, v. 264, n. 1, p. 31–43, 2009.

XIANG, C. *et al.* **“Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of presulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”**. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 39, n. 5, p. 355–360, 2011.

YANG, H. *et al.* **“Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”**. *Energy and Fuels*, v. 20, n. 6, p. 2344–2349, 2006.

ZEPEDA, T. A.; ALONSO-NUÑEZ, G.; FIERRO, J. L. G.; FUENTES, S.; LEÓN, J. N. D.; OBESO-ESTRELLA, R.; PAWELEC, B. **“Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P”**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 569–579, 2016.

ZHOU, T.; CHEN-GUANG, L.; HAI-LIANG, Y.; SHU-NA, H.; YONG-MING, C.; YUN-QI, L. **“Influences of different phosphorus contents on NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts”**. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 37, n. 3, p. 330–334, 2009.

## Apêndice

### A. Caracterização do catalisador

#### A.1. Análise Química

A técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma foi utilizada para determinação da composição química do catalisador calcinado. Na Tabela A.1 são apresentados os teores nominais e reais.

**Tabela A.1.** Composição química.

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

Pode-se observar que os teores medidos estão de acordo com os teores nominais.

#### A.2. Análise Textural

As propriedades texturais da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do catalisador calcinado (NiMoP) são resumidas na Tabela A.2.

**Tabela A.2.** Propriedades texturais

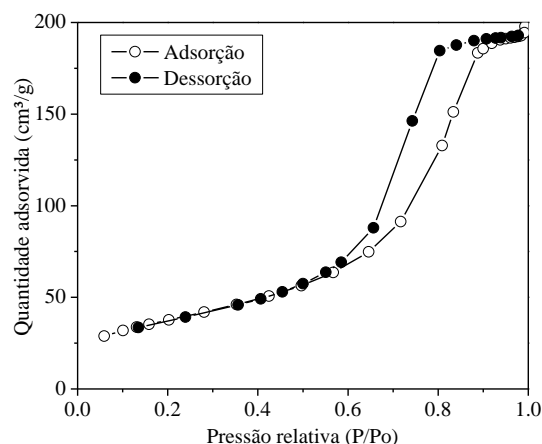
Amostra	Área específica <sup>a</sup> ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Área específica corrigida <sup>b</sup> ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{sup}}$ )	Volume de mesoporos <sup>c</sup> ( $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Volumes de mesoporos corrigido <sup>d</sup> ( $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{sup}}$ )	Diâmetro de poros <sup>e</sup> (Å)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	191	191	0,5	0,5	80,1
NiMoP	136	190	0,3	0,4	69,0

<sup>a</sup>Área BET; <sup>b</sup>Área específica corrigida pela massa de suporte; <sup>c</sup>Dessorção cumulativa pelo método BJH; <sup>d</sup>Volume de mesoporos corrigido pela massa de suporte; <sup>e</sup>Diâmetro médio pela curva de dessorção por BJH.

Foi observado uma redução na área específica e no volume de mesoporos do catalisador calcinado em comparação com o suporte. Segundo literatura, a redução da área BET pode ser atribuída ao bloqueio dos poros da alumina pelo material impregnado e à solubilidade parcial da alumina em meio ácido na etapa de preparo (FERDOUS *et al.*, 2004; EIJSBOUTS *et al.*, 1991). Entretanto, corrigindo-se a área específica e o volume de mesoporos em função

da massa de suporte utilizada, não foi observada redução entre o valor encontrado para o suporte e para o catalisador. No entanto, foi verificada uma redução no diâmetro de poros podendo ser atribuída à deposição de espécies de Ni, Mo ou P na parede dos poros (RAYO *et al.*, 2012).

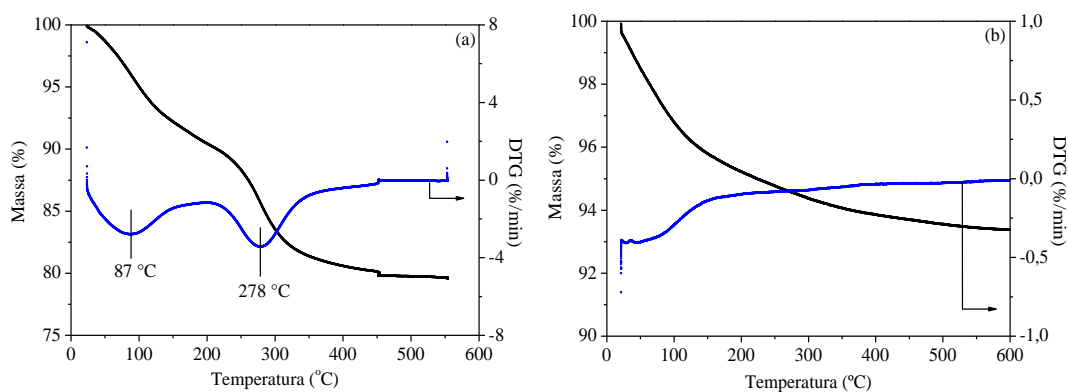
Na Figura A.1 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do catalisador. É possível observar o fenômeno de histerese, comportamento típico de isotermas do tipo IV, característico de materiais mesoporosos (LIU *et al.*, 2016).



**Figura A.1.** Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador NiMoP calcinado.

### A.3. Análise Térmica

Na Figura A.2 são apresentados os perfis de perda de massa do catalisador antes (a) e após a calcinação (b) em função da temperatura.



**Figura A.2.** Análise termogravimétrica para o catalisador antes (a) e após a calcinação (b).

A Tabela A.3 resume as perdas de massas do catalisador antes e após calcinação em função da temperatura.



**Tabela A.3.** Perdas de massas para o catalisador antes e após calcinação

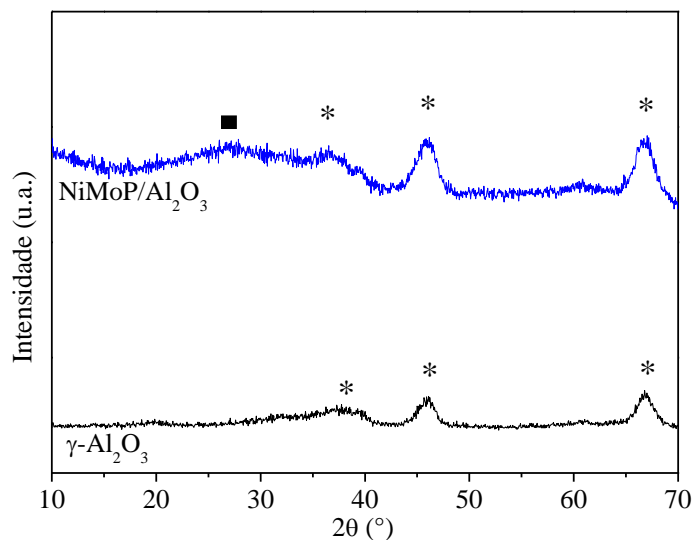
Catalisador	Perda de massa (%)		
	20 – 200 °C	200 – 400 °C	400 – 500°C
NiMoP	8,8	10,5	0,9
NiMoP*	6,3	0,0	0,0

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

A perda massa abaixo de 200 °C pode estar atribuída à presença de água fisissorvida no catalisador. Na faixa entre 200 e 500 °C, de acordo com a literatura, ocorre a degradação dos precursores dos sais promotores dos metais e aditivos impregnados (ESCOBAR *et al.*, 2017; MORGADO *et al.*, 2009). Os resultados indicam que a temperatura de calcinação adotada foi satisfatória, uma vez que no catalisador calcinado só foi observada a perda de água fisissorvida.

#### A.4. Análise Estrutural

Os difratogramas do catalisador calcinado e da alumina estão ilustrados na Figura A.3. Foi observado que a adição dos promotores à alumina alterou o difratograma principalmente na faixa de 15 a 35 °, região em que tipicamente aparecem picos de difração mais intensos associados a óxidos de Ni e Mo. Entre 35 - 80 ° foi possível identificar picos característicos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( \* ) a  $2\theta = 37,6^\circ$ ,  $45,9^\circ$  e  $67,0^\circ$  (JCPDS-10-0425) indicando que a adição dos promotores não resultou em alterações significativas na distribuição e na forma dos picos do suporte como sugerido por FERDOUS *et al.* (2004).



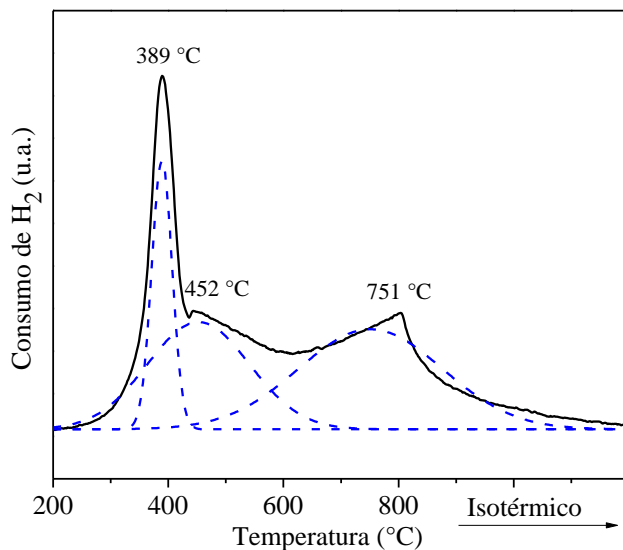
**Figura A.3.** Difratogramas do suporte e do catalisador calcinado.

No difratograma do catalisador pode ser observado um pico a  $27^\circ$  (■) atribuído à formação de  $\text{AlPO}_4$  (LEWIS e KYDD, 1991), como também a formação de espécies de  $\text{MoO}_3$  que também possuem um pico característico nessa região ( $27,4^\circ$  - JCPDS 35-609). De acordo com ZHOU *et al.* (2009), este pico está associado ao plano cristalino (021) do  $\text{MoO}_3$ . Entretanto, como a concentração de molibdênio no catalisador é maior que a de fósforo, existe uma maior probabilidade de o pico observado ser resultante da presença de espécies cristalinas de  $\text{MoO}_3$ .

Não foram identificados picos característicos de Ni. Tal fato pode ser consequência dos picos característicos do NiO cristalino ( $2\theta = 37,2^\circ, 43,3^\circ$  e  $67,2^\circ$ ) serem muito próximos aos picos do suporte e do baixo teor deste metal no catalisador preparado. XIANG *et al.* (2011) também não observaram picos relativos a uma fase cristalina de Ni utilizando catalisadores com 3,5% m/m de Ni.

### A.5. Análise das Propriedades de Redução

O perfil de redução do catalisador é apresentado na Figura A.4. Foram observados três picos de redução centrados em  $389^\circ\text{C}$ ,  $452^\circ\text{C}$  e  $751^\circ\text{C}$ , sendo utilizadas curvas no formato gaussiano a fim de identificar os picos. Vale ressaltar que a temperatura foi mantida constante em  $800^\circ\text{C}$  ao final da análise, de forma que, o perfil após esta temperatura representa o consumo de hidrogênio em modo isotérmico.



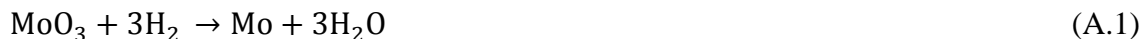
**Figura A.4.** Perfil de redução do catalisador calcinado.

O primeiro pico, a 389 °C, pode ser atribuído à redução de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$  e de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$ , transitando de um estado com coordenação octaédrica, de menor interação com a alumina, para o tetraédrico, de maior interação (MAGDALENO *et al.*, 2014; SOLÍS-CASADOS *et al.*, 2006; CALDERÓN- CORDERO e AGUDO, 2000; BRITO e LAINE, 1993). QU *et al.* (2003) ainda afirmaram que este pico pode também estar relacionado a espécies amorfas de molibdênio na forma oxidada (+6), com pouca interação com o suporte.

O segundo pico, a 452 °C, pode estar associado à redução de  $\text{MoO}_3$  mássico e de estruturas de  $\text{MoO}_3$  que apresentam forte interação com o suporte. Além disso, pode haver a redução de espécies de  $\text{Ni}^{2+}$  octaedricamente coordenadas sobre a superfície da alumina e de  $\text{NiO}$  com forte interação com o suporte (SOLÍS-CASADOS *et al.*, 2006; HOFFER *et al.*, 2000).

Por fim, o terceiro pico, a 751 °C, é atribuído à redução de espécies de molibdênio que não reduziram na primeira etapa, a espécies de  $\text{Mo}^{+6}$  tetraédricas, de maior interação com o suporte, e da fase cristalina  $\text{NiMoO}_4$  (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; FERDOUS *et al.*, 2004; QU *et al.*, 2003; CORDERO e AGUDO, 2000).

A partir da estequiometria da reação apresentada nas Equações A.1 e A.2, pode-se determinar o grau de redução teórico.



A Tabela A.4. apresenta a quantidade teórica de H<sub>2</sub> para a completa redução dos metais.

**Tabela A.4.** Consumo de H<sub>2</sub> teórico.

Catalisador	Óxido	MO <sub>x</sub>	H <sub>2</sub> teórica	H <sub>2</sub> total
		(% m/m)	(cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )*	(cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )*
NiMoP	MoO <sub>3</sub>	18,1	85,2	98,30
	NiO	4,3	13,1	

\*Volume obtido nas CNTP (273 K e 100 kPa)

A partir do volume teórico e do consumo de hidrogênio durante a análise de TPR, foi possível determinar o grau de redução do catalisador, apresentado na Tabela A.5.

**Tabela A.5.** Grau de redução do catalisador.

Catalisador	Temperatura (°C)			H <sub>2</sub> total (cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )*	Grau de redução (%)
	1° pico	2° pico	3° pico		
NiMoP	389	452	751	94,59	96

\*Volume obtido nas CNTP (273 K e 100 kPa)

O grau de redução encontrado foi de 96%. MORGADO *et al.* (2009) obtiveram uma redução total para o catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, a redução foi realizada até 1000 °C e utilizando uma mistura de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50/50, vol%). Vale ressaltar também que os teores metálicos utilizados no cálculo do grau de redução foram obtidos a partir da técnica de ICP.

A partir das técnicas de caracterização realizadas foi concluído que o preparo do catalisador foi eficiente, podendo este ser utilizado para a avaliação catalítica.

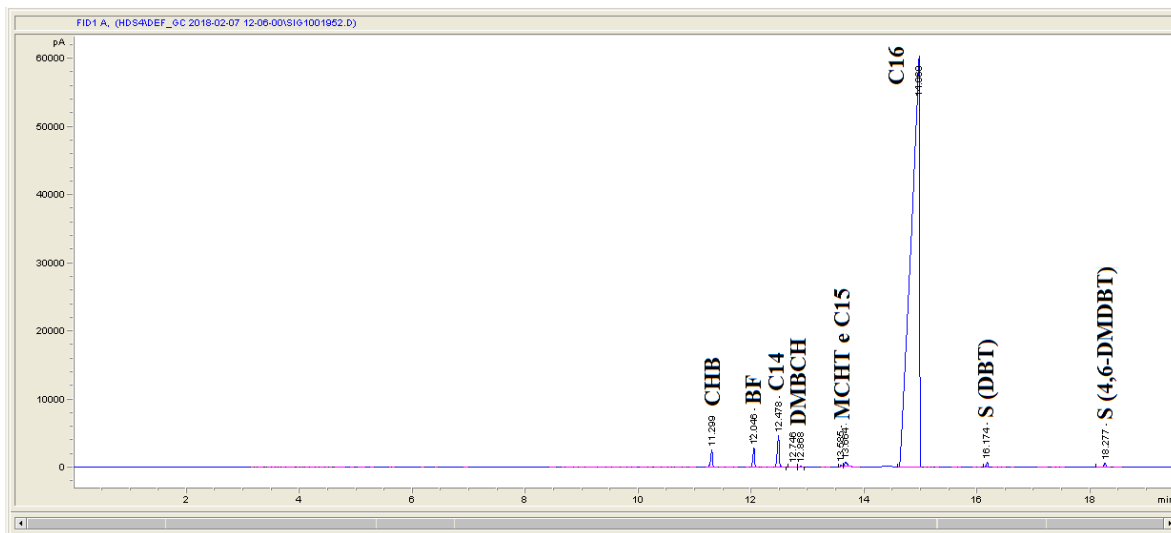
## B. Avaliação da HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT

Tabela B.1. Avaliação da HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT\*.

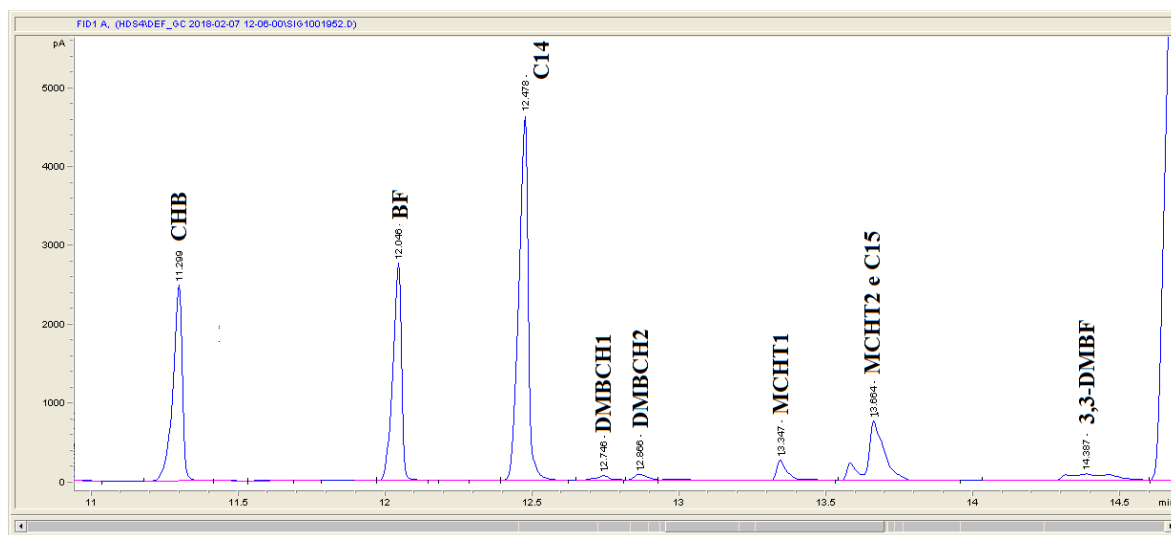
Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S</sub> , DBT (mg/kg)	C <sub>S</sub> , 4,6-DMDBT (mg/kg)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)		Conversão 4,6-DMDBT (%)	Rendimento (%)	
							BF	CHB		MCHT	DMBCH
4	230	60	4	3500	1000	20,2	11,6	5,0	8,9	5,1	0,2
3	250	60	4	3500	1000	37,6	16,0	13,2	23,9	14,4	2,2
<b>2.1</b>	<b>270</b>	<b>60</b>	<b>4</b>	<b>3500</b>	<b>1000</b>	<b>53,6</b>	<b>24,1</b>	<b>24,0</b>	<b>38,0</b>	<b>11,3</b>	<b>4,1</b>
<b>2.2</b>	<b>270</b>	<b>60</b>	<b>4</b>	<b>3500</b>	<b>1000</b>	<b>52,1</b>	<b>23,3</b>	<b>24,8</b>	<b>40,1</b>	<b>9,0</b>	<b>6,7</b>
<b>2.3</b>	<b>270</b>	<b>60</b>	<b>4</b>	<b>3500</b>	<b>1000</b>	<b>52,1</b>	<b>27,2</b>	<b>24,7</b>	<b>38,3</b>	<b>14,9</b>	<b>6,0</b>
<b>2.4</b>	<b>270</b>	<b>60</b>	<b>4</b>	<b>3500</b>	<b>1000</b>	<b>49,0</b>	<b>25,0</b>	<b>20,7</b>	<b>34,0</b>	<b>8,8</b>	<b>4,8</b>
<b>1.1</b>	<b>290</b>	<b>60</b>	<b>4</b>	<b>3500</b>	<b>1000</b>	<b>85,8</b>	<b>37,5</b>	<b>45,6</b>	<b>77,2</b>	<b>31,7</b>	<b>5,4</b>
<b>1.2</b>	<b>290</b>	<b>60</b>	<b>4</b>	<b>3500</b>	<b>1000</b>	<b>90,4</b>	<b>33,7</b>	<b>48,9</b>	<b>81,3</b>	<b>40,8</b>	<b>29,2</b>
<b>1.3</b>	<b>290</b>	<b>60</b>	<b>4</b>	<b>3500</b>	<b>1000</b>	<b>90,7</b>	<b>38,1</b>	<b>45,0</b>	<b>85,0</b>	<b>30,3</b>	<b>27,0</b>
<b>1.4</b>	<b>290</b>	<b>60</b>	<b>4</b>	<b>3500</b>	<b>1000</b>	<b>88,5</b>	<b>34,2</b>	<b>46,9</b>	<b>82,4</b>	<b>32,5</b>	<b>26,3</b>
9	310	60	4	3500	1000	97,3	29,3	59,2	93,6	44,5	38,8
18	270	30	4	3500	1000	61,5	32,1	23,9	36,5	10,3	5,8
5	270	30	6	3500	1000	50,5	32,4	18,4	23,6	7,6	6,3
7	270	30	8	3500	1000	44,9	28,5	14,2	19,6	8,3	3,8
8	270	30	8	3500	1000	39,8	25,2	12,0	19,3	4,4	1,7
6	270	30	10	3500	1000	38,7	32,5	13,5	10,3	4,7	1,8
13	290	45	6	2500	2000	73,3	39,5	31,2	46,3	19,7	9,9
17	290	45	6	2500	2000	86,4	41,5	40,0	66,9	30,4	18,5
16	290	45	6	3000	1500	79,1	33,4	31,2	60,6	18,1	11,2
11	290	45	6	3500	1000	78,0	38,1	33,5	58,4	21,3	13,6
15	300	30	8	2500	2000	91,9	48,6	36,2	64,3	27,4	15,3
12	300	45	8	2500	2000	88,9	45,7	39,0	69,6	32,6	19,4
14	300	60	8	2500	2000	93,1	39,9	46,9	81,3	35,1	24,1
10	310	30	8	2500	2000	95,8	71,8	79,4	71,8	31,0	16,8
19	310	60	8	2500	2000	94,3	37,5	51,1	85,4	36,1	24,9
20	240	45	6	3500	1000	26,7	16,4	5,9	11,5	1,6	0,6

\*Experimentos em negrito – réplicas.

## C. Cromatograma típico



**Figura C.1:** Cromatograma típico HDS de DBT e 4,6-DMDBT simultânea.



**Figura C.2:** Cromatograma típico somente como produtos da HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT.

### D. Avaliação da HDS e HDN simultânea de DBT, 4,6-DMDBT e quinolina

**Tabela D.1.** Condições experimentais para avaliação da inibição por nitrogenados: HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S, DBT</sub> (mg/kg)	C <sub>S, 4,6-DMDBT</sub> (mg/kg)	C <sub>N, Q</sub> (mg/kg)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
								BF	CHB
21	310	60	10	3500	1000	0	90,5	44,6	42,6
22	310	60	10	3500	1000	20	91,1	64,5	26,9
23	310	60	10	3500	1000	50	88,1	70,2	16,2
24	310	60	10	3500	1000	100	86,0	76,3	9,8
25	310	60	10	3500	1000	150	84,3	77,9	5,7
26	310	60	10	3500	1000	300	80,0	80,3	2,8
27	310	60	10	3500	1000	0	86,7	46,2	38,7

**Tabela D.2.** Condições experimentais para avaliação da inibição por nitrogenados: HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT (continuação).

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S, DBT</sub> (mg/kg)	C <sub>S, 4,6-DMDBT</sub> (mg/kg)	C <sub>N, Q</sub> (mg/kg)	Conversão 4,6-DMDBT (%)	Rendimento (%)		Conversão N (%)
								MCHT	DMBCH	
21	310	60	10	3500	1000	0	67,5	22,4	8,9	0,0
22	310	60	10	3500	1000	20	53,8	17,6	6,4	98,2
23	310	60	10	3500	1000	50	29,7	10,5	3,1	98,9
24	310	60	10	3500	1000	100	15,2	4,9	1,4	99,7
25	310	60	10	3500	1000	150	8,9	1,3	0,0	93,7
26	310	60	10	3500	1000	300	2,0	0,0	0,0	99,7
27	310	60	10	3500	1000	0	51,6	22,9	6,9	0,0

**Tabela D.3.** Condições experimentais utilizadas: HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S, DBT</sub> (mg/kg)	C <sub>S, 4,6-DMDBT</sub> (mg/kg)	C <sub>N, Q</sub> (mg/kg)	Conversão DBT (%)	Rendimento (%)	
								BF	CHB
28	290	60	4	3500	1000	20	81,7	52,2	26,1
31	290	60	6	3500	1000	20	78,1	54,9	21,4
29	290	60	8	3500	1000	20	80,9	57,3	19,3
30	300	60	8	3500	1000	20	87,3	55,0	28,8
34	280	60	8	3500	1000	20	66,7	54,4	11,1

**Tabela D.4.** Condições experimentais utilizadas: HDS simultânea de DBT e 4,6-DMDBT (continuação).

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>S, DBT</sub> (mg/kg)	C <sub>S, 4,6- DMDBT</sub> (mg/kg)	C <sub>N, Q</sub> (mg/kg)	Conversão 4,6-DMDBT (%)	Rendimento (%)		Conversão N (%)
								MCHT	DMBCH	
28	290	60	4	3500	1000	20	35,2	11,1	3,2	100
31	290	60	6	3500	1000	20	27,5	10,1	9,6	100
29	290	60	8	3500	1000	20	32,8	7,7	2,9	100
30	300	60	8	3500	1000	20	42,8	14,8	2,3	100
34	280	60	8	3500	1000	20	13,0	15,2	0,8	100



## E. Matrizes de covariância e correlação dos parâmetros

Tabela E.1. Matriz de covariância para o Modelo XII.

Parâmetros	Covariância								
	A <sub>ref1</sub>	Ea1 (kJ/mol)	n1	A <sub>ref2</sub>	Ea2 (kJ/mol)	n2	A <sub>ref3</sub>	Ea3 (kJ/mol)	n3
A <sub>ref1</sub>	3,65E-03	2,69E-03	3,47E-03	-4,76E-03	2,80E-01	2,81E-03	3,14E-02	-4,31E-01	4,76E-02
Ea1 (kJ/mol)	2,69E-03	2,42E+01	-2,98E-01	-3,19E-03	-1,37E+01	3,50E-01	2,50E-03	9,33E+01	-1,27E+00
n1	3,47E-03	-2,98E-01	1,31E-02	-4,18E-03	5,92E-01	-4,91E-03	3,24E-02	-2,25E+00	8,15E-02
A <sub>ref2</sub>	-4,76E-03	-3,19E-03	-4,18E-03	8,33E-03	-3,96E-01	-5,00E-03	-5,05E-02	5,75E-01	-7,26E-02
Ea2 (kJ/mol)	2,80E-01	-1,37E+01	5,92E-01	-3,96E-01	6,89E+01	-5,06E-01	2,64E+00	-2,23E+02	6,30E+00
n2	2,81E-03	3,50E-01	-4,91E-03	-5,00E-03	-5,06E-01	2,93E-02	1,83E-02	3,25E+00	-5,56E-02
A <sub>ref3</sub>	3,14E-02	2,50E-03	3,24E-02	-5,05E-02	2,64E+00	1,83E-02	3,33E-01	-4,87E+00	5,28E-01
Ea3 (kJ/mol)	-4,31E-01	9,33E+01	-2,25E+00	5,75E-01	-2,23E+02	3,25E+00	-4,87E+00	1,04E+03	-1,97E+01
n3	4,76E-02	-1,27E+00	8,15E-02	-7,26E-02	6,30E+00	-5,56E-02	5,28E-01	-1,97E+01	1,15E+00
A <sub>ref4</sub>	-2,31E-11	1,54E-08	-3,74E-10	-2,33E-10	-1,85E-08	2,98E-10	5,53E-10	1,51E-07	-1,19E-09
Ea4 (kJ/mol)	1,36E-08	-1,57E-06	5,84E-08	3,08E-08	3,03E-06	-3,50E-08	-1,76E-08	-2,15E-05	2,87E-07
n4	6,21E-10	-5,69E-08	1,68E-09	-5,85E-10	1,59E-07	-1,89E-09	5,50E-09	-6,89E-07	1,70E-08
A <sub>ref5</sub>	-2,01E-10	5,32E-08	-7,24E-10	4,57E-10	-7,44E-08	1,65E-09	-2,72E-09	3,63E-07	-8,57E-09
Ea5 (kJ/mol)	3,78E-08	-8,49E-06	1,45E-07	-7,96E-08	1,47E-05	-2,76E-07	4,80E-07	-6,69E-05	1,53E-06
n5	1,11E-09	-1,16E-07	3,30E-09	-1,53E-09	3,49E-07	-3,58E-09	1,07E-08	-1,41E-06	3,07E-08

Tabela E.1. Matriz de covariância para o Modelo XII (continuação).

Parâmetros	Covariância					
	A <sub>ref4</sub>	Ea4 (kJ/mol)	n4	A <sub>ref5</sub>	Ea5 (kJ/mol)	n5
A <sub>ref1</sub>	-2,31E-11	1,36E-08	6,21E-10	-2,01E-10	3,78E-08	1,11E-09
<b>Ea1 (kJ/mol)</b>	1,54E-08	-1,57E-06	-5,69E-08	5,32E-08	-8,49E-06	-1,16E-07
<b>n1</b>	-3,74E-10	5,84E-08	1,68E-09	-7,24E-10	1,45E-07	3,30E-09
A <sub>ref2</sub>	-2,33E-10	3,08E-08	-5,85E-10	4,57E-10	-7,96E-08	-1,53E-09
<b>Ea2 (kJ/mol)</b>	-1,85E-08	3,03E-06	1,59E-07	-7,44E-08	1,47E-05	3,49E-07
<b>n2</b>	2,98E-10	-3,50E-08	-1,89E-09	1,65E-09	-2,76E-07	-3,58E-09
A <sub>ref3</sub>	5,53E-10	-1,76E-08	5,50E-09	-2,72E-09	4,80E-07	1,07E-08
<b>Ea3 (kJ/mol)</b>	1,51E-07	-2,15E-05	-6,89E-07	3,63E-07	-6,69E-05	-1,41E-06
<b>n3</b>	-1,19E-09	2,87E-07	1,70E-08	-8,57E-09	1,53E-06	3,07E-08
A <sub>ref4</sub>	2,42E-03	-3,11E-01	-2,01E-03	-1,68E-03	2,04E-01	9,67E-04
<b>Ea4 (kJ/mol)</b>	-3,11E-01	6,27E+01	4,92E-01	2,05E-01	-3,69E+01	-1,99E-01
<b>n4</b>	-2,01E-03	4,92E-01	1,94E-02	9,67E-04	-2,00E-01	-9,90E-03
A <sub>ref5</sub>	-1,68E-03	2,05E-01	9,67E-04	4,63E-03	-5,06E-01	-1,60E-03
<b>Ea5 (kJ/mol)</b>	2,04E-01	-3,69E+01	-2,00E-01	-5,06E-01	7,65E+01	1,15E-01
<b>n5</b>	9,67E-04	-1,99E-01	-9,90E-03	-1,60E-03	1,15E-01	1,61E-02

Tabela E.2. Matriz de correlação para o Modelo XII.

Parâmetros	Correlação								
	Aref1	Ea1 (kJ/mol)	n1	Aref2	Ea2 (kJ/mol)	n2	Aref3	Ea3 (kJ/mol)	n3
Aref1	1,00E+00	9,05E-03	5,02E-01	-8,63E-01	5,58E-01	2,72E-01	9,01E-01	-2,21E-01	7,34E-01
Ea1 (kJ/mol)	9,05E-03	1,00E+00	-5,29E-01	-7,09E-03	-3,35E-01	4,16E-01	8,79E-04	5,86E-01	-2,41E-01
n1	5,02E-01	-5,29E-01	1,00E+00	-4,01E-01	6,24E-01	-2,51E-01	4,92E-01	-6,09E-01	6,65E-01
Aref2	-8,63E-01	-7,09E-03	-4,01E-01	1,00E+00	-5,23E-01	-3,20E-01	-9,60E-01	1,95E-01	-7,41E-01
Ea2 (kJ/mol)	5,58E-01	-3,35E-01	6,24E-01	-5,23E-01	1,00E+00	-3,57E-01	5,52E-01	-8,31E-01	7,07E-01
n2	2,72E-01	4,16E-01	-2,51E-01	-3,20E-01	-3,57E-01	1,00E+00	1,85E-01	5,87E-01	-3,03E-01
Aref3	9,01E-01	8,79E-04	4,92E-01	-9,60E-01	5,52E-01	1,85E-01	1,00E+00	-2,61E-01	8,54E-01
Ea3 (kJ/mol)	-2,21E-01	5,86E-01	-6,09E-01	1,95E-01	-8,31E-01	5,87E-01	-2,61E-01	1,00E+00	-5,67E-01
n3	7,34E-01	-2,41E-01	6,65E-01	-7,41E-01	7,07E-01	-3,03E-01	8,54E-01	-5,67E-01	1,00E+00
Aref4	-7,76E-09	6,35E-08	-6,66E-08	-5,19E-08	-4,54E-08	3,54E-08	1,95E-08	9,53E-08	-2,25E-08
Ea4 (kJ/mol)	2,84E-08	-4,03E-08	6,46E-08	4,26E-08	4,62E-08	-2,58E-08	-3,87E-09	-8,39E-08	3,38E-08
n4	7,38E-08	-8,30E-08	1,05E-07	-4,60E-08	1,38E-07	-7,92E-08	6,85E-08	-1,53E-07	1,14E-07
Aref5	-4,88E-08	1,59E-07	-9,31E-08	7,37E-08	-1,32E-07	1,42E-07	-6,93E-08	1,65E-07	-1,17E-07
Ea5 (kJ/mol)	7,16E-08	-1,97E-07	1,45E-07	-9,97E-08	2,02E-07	-1,84E-07	9,52E-08	-2,37E-07	1,63E-07
n5	1,45E-07	-1,86E-07	2,28E-07	-1,32E-07	3,32E-07	-1,65E-07	1,47E-07	-3,43E-07	2,26E-07

Tabela E.2. Matriz de correlação para o Modelo XII (continuação).

Parâmetros	Correlação					
	Aref4	Ea4 (kJ/mol)	n4	Aref5	Ea5 (kJ/mol)	n5
Aref1	-7,76E-09	2,84E-08	7,38E-08	-4,88E-08	7,16E-08	1,45E-07
Ea1 (kJ/mol)	6,35E-08	-4,03E-08	-8,30E-08	1,59E-07	-1,97E-07	-1,86E-07
n1	-6,66E-08	6,46E-08	1,05E-07	-9,31E-08	1,45E-07	2,28E-07
Aref2	-5,19E-08	4,26E-08	-4,60E-08	7,37E-08	-9,97E-08	-1,32E-07
Ea2 (kJ/mol)	-4,54E-08	4,62E-08	1,38E-07	-1,32E-07	2,02E-07	3,32E-07
n2	3,54E-08	-2,58E-08	-7,92E-08	1,42E-07	-1,84E-07	-1,65E-07
Aref3	1,95E-08	-3,87E-09	6,85E-08	-6,93E-08	9,52E-08	1,47E-07
Ea3 (kJ/mol)	9,53E-08	-8,39E-08	-1,53E-07	1,65E-07	-2,37E-07	-3,43E-07
n3	-2,25E-08	3,38E-08	1,14E-07	-1,17E-07	1,63E-07	2,26E-07
Aref4	1,00E+00	-8,00E-01	-2,93E-01	-5,02E-01	4,73E-01	1,55E-01
Ea4 (kJ/mol)	-8,00E-01	1,00E+00	4,46E-01	3,81E-01	-5,33E-01	-1,98E-01
n4	-2,93E-01	4,46E-01	1,00E+00	1,02E-01	-1,64E-01	-5,61E-01
Aref5	-5,02E-01	3,81E-01	1,02E-01	1,00E+00	-8,51E-01	-1,85E-01
Ea5 (kJ/mol)	4,73E-01	-5,33E-01	-1,64E-01	-8,51E-01	1,00E+00	1,03E-01
n5	1,55E-01	-1,98E-01	-5,61E-01	-1,85E-01	1,03E-01	1,00E+00

Tabela E.3. Matriz de covariância para o Modelo XIII.

Parâmetros	Covariância								
	A <sub>ref1</sub>	Ea1 (kJ/mol)	n1	A <sub>ref2</sub>	Ea2 (kJ/mol)	n2	A <sub>ref3</sub>	Ea3 (kJ/mol)	n3
A <sub>ref1</sub>	6,36E-04	-3,40E-03	5,19E-04	1,79E-04	2,41E-02	3,09E-04	-3,11E-11	4,30E-09	-9,18E-12
Ea1 (kJ/mol)	-3,40E-03	1,48E+01	-1,09E-01	1,46E-02	5,51E+00	-3,89E-02	-8,67E-09	1,77E-06	1,49E-08
n1	5,19E-04	-1,09E-01	6,21E-03	1,59E-04	-1,73E-02	2,50E-03	-6,17E-11	5,98E-09	-1,52E-10
A <sub>ref2</sub>	1,79E-04	1,46E-02	1,59E-04	3,26E-04	-5,72E-03	1,40E-05	2,10E-11	-5,69E-09	-6,61E-11
Ea2 (kJ/mol)	2,41E-02	5,51E+00	-1,73E-02	-5,72E-03	1,02E+01	-3,95E-02	-1,68E-09	4,03E-07	5,98E-09
n2	3,09E-04	-3,89E-02	2,50E-03	1,40E-05	-3,95E-02	4,00E-03	1,88E-10	-4,12E-08	-5,18E-10
A <sub>ref3</sub>	-3,11E-11	-8,67E-09	-6,17E-11	2,10E-11	-1,68E-09	1,88E-10	2,42E-03	-3,11E-01	-2,01E-03
Ea3 (kJ/mol)	4,30E-09	1,77E-06	5,98E-09	-5,69E-09	4,03E-07	-4,12E-08	-3,11E-01	6,27E+01	4,92E-01
n3	-9,18E-12	1,49E-08	-1,52E-10	-6,61E-11	5,98E-09	-5,18E-10	-2,01E-03	4,92E-01	1,94E-02
A <sub>ref4</sub>	7,29E-11	-2,57E-09	2,76E-10	-2,70E-11	-5,67E-09	-1,30E-10	-1,68E-03	2,05E-01	9,67E-04
Ea4 (kJ/mol)	-4,83E-09	4,59E-07	-3,17E-08	6,37E-09	1,66E-06	2,65E-08	2,04E-01	-3,69E+01	-2,00E-01
n4	1,17E-10	-4,77E-09	3,69E-10	4,55E-11	1,42E-08	4,08E-10	9,67E-04	-1,99E-01	-9,90E-03

Tabela E.3. Matriz de covariância para o Modelo XIII (continuação).

Parâmetros	Covariância		
	A <sub>ref4</sub>	Ea4 (kJ/mol)	n4
A <sub>ref1</sub>	7,29E-11	-4,83E-09	1,17E-10
Ea1 (kJ/mol)	-2,57E-09	4,59E-07	-4,77E-09
n1	2,76E-10	-3,17E-08	3,69E-10
A <sub>ref2</sub>	-2,70E-11	6,37E-09	4,55E-11
Ea2 (kJ/mol)	-5,67E-09	1,66E-06	1,42E-08
n2	-1,30E-10	2,65E-08	4,08E-10
A <sub>ref3</sub>	-1,68E-03	2,04E-01	9,67E-04
Ea3 (kJ/mol)	2,05E-01	-3,69E+01	-1,99E-01
n3	9,67E-04	-2,00E-01	-9,90E-03
A <sub>ref4</sub>	4,63E-03	-5,06E-01	-1,60E-03
Ea4 (kJ/mol)	-5,06E-01	7,65E+01	1,15E-01
n4	-1,60E-03	1,15E-01	1,61E-02

Tabela E.4. Matriz de correlação para o Modelo XIII.

Parâmetros	Correlação								
	A <sub>ref1</sub>	Ea1 (kJ/mol)	n1	A <sub>ref2</sub>	Ea2 (kJ/mol)	n2	A <sub>ref3</sub>	Ea3 (kJ/mol)	n3
A <sub>ref1</sub>	1,00E+00	-3,51E-02	2,61E-01	3,93E-01	2,99E-01	1,94E-01	-2,50E-08	2,15E-08	-2,62E-09
Ea1 (kJ/mol)	-3,51E-02	1,00E+00	-3,59E-01	2,10E-01	4,49E-01	-1,60E-01	-4,59E-08	5,82E-08	2,79E-08
n1	2,61E-01	-3,59E-01	1,00E+00	1,12E-01	-6,90E-02	5,01E-01	-1,59E-08	9,58E-09	-1,38E-08
A <sub>ref2</sub>	3,93E-01	2,10E-01	1,12E-01	1,00E+00	-9,93E-02	1,22E-02	2,37E-08	-3,98E-08	-2,63E-08
Ea2 (kJ/mol)	2,99E-01	4,49E-01	-6,90E-02	-9,93E-02	1,00E+00	-1,96E-01	-1,07E-08	1,59E-08	1,35E-08
n2	1,94E-01	-1,60E-01	5,01E-01	1,22E-02	-1,96E-01	1,00E+00	6,03E-08	-8,22E-08	-5,89E-08
A <sub>ref3</sub>	-2,50E-08	-4,59E-08	-1,59E-08	2,37E-08	-1,07E-08	6,03E-08	1,00E+00	-8,00E-01	-2,93E-01
Ea3 (kJ/mol)	2,15E-08	5,82E-08	9,58E-09	-3,98E-08	1,59E-08	-8,22E-08	-8,00E-01	1,00E+00	4,46E-01
n3	-2,62E-09	2,79E-08	-1,38E-08	-2,63E-08	1,35E-08	-5,89E-08	-2,93E-01	4,46E-01	1,00E+00
A <sub>ref4</sub>	4,25E-08	-9,82E-09	5,15E-08	-2,20E-08	-2,61E-08	-3,01E-08	-5,02E-01	3,81E-01	1,02E-01
Ea4 (kJ/mol)	-2,19E-08	1,37E-08	-4,60E-08	4,03E-08	5,93E-08	4,78E-08	4,73E-01	-5,33E-01	-1,64E-01
n4	3,67E-08	-9,78E-09	3,69E-08	1,99E-08	3,50E-08	5,08E-08	1,55E-01	-1,98E-01	-5,61E-01

Tabela E.4. Matriz de correlação para o Modelo XIII (continuação).

Parâmetros	Correlação		
	A <sub>ref4</sub>	Ea4 (kJ/mol)	n4
A <sub>ref1</sub>	4,25E-08	-2,19E-08	3,67E-08
Ea1 (kJ/mol)	-9,82E-09	1,37E-08	-9,78E-09
n1	5,15E-08	-4,60E-08	3,69E-08
A <sub>ref2</sub>	-2,20E-08	4,03E-08	1,99E-08
Ea2 (kJ/mol)	-2,61E-08	5,93E-08	3,50E-08
n2	-3,01E-08	4,78E-08	5,08E-08
A <sub>ref3</sub>	-5,02E-01	4,73E-01	1,55E-01
Ea3 (kJ/mol)	3,81E-01	-5,33E-01	-1,98E-01
n3	1,02E-01	-1,64E-01	-5,61E-01
A <sub>ref4</sub>	1,00E+00	-8,51E-01	-1,85E-01
Ea4 (kJ/mol)	-8,51E-01	1,00E+00	1,03E-01
n4	-1,85E-01	1,03E-01	1,00E+00

Tabela E.5. Matriz de covariância para o Modelo XIV.

Parâmetros	Covariância							
	a1	b1	a2	b2	a3	b3	a4	b4
<b>a1</b>	6,75E-01	-5,87E+00	6,74E-01	-5,86E+00	6,80E-01	-5,61E+00	6,84E-01	-5,59E+00
<b>b1</b>	-5,87E+00	6,27E+01	-5,84E+00	6,33E+01	-5,88E+00	6,19E+01	-5,90E+00	6,24E+01
<b>a2</b>	6,74E-01	-5,84E+00	6,74E-01	-5,82E+00	6,79E-01	-5,58E+00	6,83E-01	-5,55E+00
<b>b2</b>	-5,86E+00	6,33E+01	-5,82E+00	6,48E+01	-5,86E+00	6,32E+01	-5,88E+00	6,37E+01
<b>a3</b>	6,80E-01	-5,88E+00	6,79E-01	-5,86E+00	6,88E-01	-5,54E+00	6,87E-01	-5,63E+00
<b>b3</b>	-5,61E+00	6,19E+01	-5,58E+00	6,32E+01	-5,54E+00	6,44E+01	-5,67E+00	6,16E+01
<b>a4</b>	6,84E-01	-5,90E+00	6,83E-01	-5,88E+00	6,87E-01	-5,67E+00	7,00E-01	-5,45E+00
<b>b4</b>	-5,59E+00	6,24E+01	-5,55E+00	6,37E+01	-5,63E+00	6,16E+01	-5,45E+00	6,75E+01
<b>aDBT</b>	-5,24E+05	7,75E+05	-5,24E+05	3,04E+05	-5,16E+05	5,25E+05	-5,00E+05	9,62E+05
<b>bDBT</b>	-4,98E+05	6,63E+06	-5,29E+05	7,45E+06	-4,88E+05	7,28E+06	-5,79E+05	4,11E+06
<b>a4,6-DMDBT</b>	7,63E-01	-6,59E+00	7,63E-01	-6,57E+00	7,69E-01	-6,28E+00	7,75E-01	-6,25E+00
<b>b4,6-DMDBT</b>	-4,67E+00	5,53E+01	-4,63E+00	5,71E+01	-4,65E+00	5,68E+01	-4,65E+00	5,77E+01
<b>aH2</b>	-1,02E-01	1,77E+00	-9,12E-02	1,96E+00	-9,33E-02	1,94E+00	-9,54E-02	1,89E+00
<b>bH2</b>	-2,07E+00	3,84E+01	-1,89E+00	4,66E+01	-1,92E+00	4,39E+01	-1,98E+00	4,25E+01

Tabela E.5. Matriz de covariância para o Modelo XIV (continuação).

Parâmetros	Covariância					
	adbT	bdbT	a4,6-DMDBT	b4,6-DMDBT	aH2	bH2
<b>a1</b>	-5,24E+05	-4,98E+05	7,63E-01	-4,67E+00	-1,02E-01	-2,07E+00
<b>b1</b>	7,75E+05	6,63E+06	-6,59E+00	5,53E+01	1,77E+00	3,84E+01
<b>a2</b>	-5,24E+05	-5,29E+05	7,63E-01	-4,63E+00	-9,12E-02	-1,89E+00
<b>b2</b>	3,04E+05	7,45E+06	-6,57E+00	5,71E+01	1,96E+00	4,66E+01
<b>a3</b>	-5,16E+05	-4,88E+05	7,69E-01	-4,65E+00	-9,33E-02	-1,92E+00
<b>b3</b>	5,25E+05	7,28E+06	-6,28E+00	5,68E+01	1,94E+00	4,39E+01
<b>a4</b>	-5,00E+05	-5,79E+05	7,75E-01	-4,65E+00	-9,54E-02	-1,98E+00
<b>b4</b>	9,62E+05	4,11E+06	-6,25E+00	5,77E+01	1,89E+00	4,25E+01
<b>adbT</b>	3,96E+13	-9,85E+12	-5,42E+05	-8,11E+04	-8,91E+05	8,86E+05
<b>bdbT</b>	-9,85E+12	2,56E+14	-7,97E+05	2,34E+06	3,82E+06	6,28E+07
<b>a4,6-DMDBT</b>	-5,42E+05	-7,97E+05	8,66E-01	-5,19E+00	-1,16E-01	-2,34E+00
<b>b4,6-DMDBT</b>	-8,11E+04	2,34E+06	-5,19E+00	5,35E+01	1,66E+00	4,02E+01
<b>aH2</b>	-8,91E+05	3,82E+06	-1,16E-01	1,66E+00	6,93E-01	1,23E+01
<b>bH2</b>	8,86E+05	6,28E+07	-2,34E+00	4,02E+01	1,23E+01	3,59E+02



Tabela E.6. Matriz de correlação para o Modelo XIV.

Parâmetros	Correlação							
	a1	b1	a2	b2	a3	b3	a4	b4
<b>a1</b>	1,00E+00	-9,02E-01	9,99E-01	-8,86E-01	9,97E-01	-8,52E-01	9,94E-01	-8,28E-01
<b>b1</b>	-9,02E-01	1,00E+00	-8,99E-01	9,94E-01	-8,96E-01	9,75E-01	-8,90E-01	9,59E-01
<b>a2</b>	9,99E-01	-8,99E-01	1,00E+00	-8,80E-01	9,98E-01	-8,47E-01	9,95E-01	-8,24E-01
<b>b2</b>	-8,86E-01	9,94E-01	-8,80E-01	1,00E+00	-8,78E-01	9,79E-01	-8,73E-01	9,62E-01
<b>a3</b>	9,97E-01	-8,96E-01	9,98E-01	-8,78E-01	1,00E+00	-8,33E-01	9,90E-01	-8,27E-01
<b>b3</b>	-8,52E-01	9,75E-01	-8,47E-01	9,79E-01	-8,33E-01	1,00E+00	-8,44E-01	9,35E-01
<b>a4</b>	9,94E-01	-8,90E-01	9,95E-01	-8,73E-01	9,90E-01	-8,44E-01	1,00E+00	-7,93E-01
<b>b4</b>	-8,28E-01	9,59E-01	-8,24E-01	9,62E-01	-8,27E-01	9,35E-01	-7,93E-01	1,00E+00
<b>aDBT</b>	-1,01E-01	1,55E-02	-1,01E-01	6,00E-03	-9,87E-02	1,04E-02	-9,49E-02	1,86E-02
<b>bDBT</b>	-3,78E-02	5,23E-02	-4,03E-02	5,78E-02	-3,68E-02	5,67E-02	-4,32E-02	3,13E-02
<b>a4,6-DMDBT</b>	9,98E-01	-8,95E-01	9,99E-01	-8,76E-01	9,97E-01	-8,42E-01	9,95E-01	-8,18E-01
<b>b4,6-DMDBT</b>	-7,78E-01	9,55E-01	-7,71E-01	9,69E-01	-7,67E-01	9,69E-01	-7,60E-01	9,61E-01
<b>aH2</b>	-1,49E-01	2,69E-01	-1,33E-01	2,93E-01	-1,35E-01	2,91E-01	-1,37E-01	2,76E-01
<b>bH2</b>	-1,33E-01	2,56E-01	-1,21E-01	3,05E-01	-1,22E-01	2,89E-01	-1,25E-01	2,73E-01

Tabela E.6. Matriz de correlação para o Modelo XIV (continuação).

Parâmetros	Correlação					
	adbT	bdbT	a4,6-DMDBT	b4,6-DMDBT	ah2	bh2
<b>a1</b>	-1,01E-01	-3,78E-02	9,98E-01	-7,78E-01	-1,49E-01	-1,33E-01
<b>b1</b>	1,55E-02	5,23E-02	-8,95E-01	9,55E-01	2,69E-01	2,56E-01
<b>a2</b>	-1,01E-01	-4,03E-02	9,99E-01	-7,71E-01	-1,33E-01	-1,21E-01
<b>b2</b>	6,00E-03	5,78E-02	-8,76E-01	9,69E-01	2,93E-01	3,05E-01
<b>a3</b>	-9,87E-02	-3,68E-02	9,97E-01	-7,67E-01	-1,35E-01	-1,22E-01
<b>b3</b>	1,04E-02	5,67E-02	-8,42E-01	9,69E-01	2,91E-01	2,89E-01
<b>a4</b>	-9,49E-02	-4,32E-02	9,95E-01	-7,60E-01	-1,37E-01	-1,25E-01
<b>b4</b>	1,86E-02	3,13E-02	-8,18E-01	9,61E-01	2,76E-01	2,73E-01
<b>adbT</b>	1,00E+00	-9,77E-02	-9,26E-02	-1,76E-03	-1,70E-01	7,43E-03
<b>bdbT</b>	-9,77E-02	1,00E+00	-5,35E-02	2,00E-02	2,87E-01	2,07E-01
<b>a4,6-DMDBT</b>	-9,26E-02	-5,35E-02	1,00E+00	-7,63E-01	-1,50E-01	-1,33E-01
<b>b4,6-DMDBT</b>	-1,76E-03	2,00E-02	-7,63E-01	1,00E+00	2,72E-01	2,90E-01
<b>ah2</b>	-1,70E-01	2,87E-01	-1,50E-01	2,72E-01	1,00E+00	7,77E-01
<b>bh2</b>	7,43E-03	2,07E-01	-1,33E-01	2,90E-01	7,77E-01	1,00E+00

Tabela E.7. Matriz de covariância para o Modelo XV.

Parâmetros	Covariância										
	a1	b1	a2	b2	a3	b3	a4	b4	a4,6-DMDBT	b4,6-DMDBT	aH2
<b>a1</b>	3,43E+00	-3,17E+01	3,43E+00	-3,16E+01	3,44E+00	-3,09E+01	3,46E+00	-3,05E+01	3,62E+00	-2,83E+01	-9,64E-02
<b>b1</b>	-3,17E+01	3,09E+02	-3,17E+01	3,08E+02	-3,19E+01	3,02E+02	-3,20E+01	3,00E+02	-3,35E+01	2,80E+02	9,80E-01
<b>a2</b>	3,43E+00	-3,17E+01	3,43E+00	-3,16E+01	3,45E+00	-3,09E+01	3,46E+00	-3,05E+01	3,62E+00	-2,83E+01	-9,10E-02
<b>b2</b>	-3,16E+01	3,08E+02	-3,16E+01	3,07E+02	-3,17E+01	3,02E+02	-3,19E+01	2,99E+02	-3,33E+01	2,80E+02	8,24E-01
<b>a3</b>	3,44E+00	-3,19E+01	3,45E+00	-3,17E+01	3,46E+00	-3,10E+01	3,48E+00	-3,07E+01	3,64E+00	-2,84E+01	-9,22E-02
<b>b3</b>	-3,09E+01	3,02E+02	-3,09E+01	3,02E+02	-3,10E+01	2,99E+02	-3,12E+01	2,93E+02	-3,26E+01	2,76E+02	9,29E-01
<b>a4</b>	3,46E+00	-3,20E+01	3,46E+00	-3,19E+01	3,48E+00	-3,12E+01	3,50E+00	-3,07E+01	3,66E+00	-2,85E+01	-9,17E-02
<b>b4</b>	-3,05E+01	3,00E+02	-3,05E+01	2,99E+02	-3,07E+01	2,93E+02	-3,07E+01	2,96E+02	-3,22E+01	2,74E+02	9,51E-01
<b>a4,6-DMDBT</b>	3,62E+00	-3,35E+01	3,62E+00	-3,33E+01	3,64E+00	-3,26E+01	3,66E+00	-3,22E+01	3,83E+00	-2,98E+01	-9,95E-02
<b>b4,6-DMDBT</b>	-2,83E+01	2,80E+02	-2,83E+01	2,80E+02	-2,84E+01	2,76E+02	-2,85E+01	2,74E+02	-2,98E+01	2,57E+02	7,45E-01
<b>aH2</b>	-9,64E-02	9,80E-01	-9,10E-02	8,24E-01	-9,22E-02	9,29E-01	-9,17E-02	9,51E-01	-9,95E-02	7,45E-01	4,02E-01

Tabela E.7. Matriz de correlação para o Modelo XV.

Parâmetros	Correlação										
	a1	b1	a2	b2	a3	b3	a4	b4	a4,6-DMDBT	b4,6-DMDBT	aH2
<b>a1</b>	1,00E+00	-9,75E-01	1,00E+00	-9,73E-01	9,99E-01	-9,65E-01	9,99E-01	-9,59E-01	1,00E+00	-9,54E-01	-8,21E-02
<b>b1</b>	-9,75E-01	1,00E+00	-9,75E-01	9,99E-01	-9,74E-01	9,95E-01	-9,73E-01	9,91E-01	-9,74E-01	9,93E-01	8,79E-02
<b>a2</b>	1,00E+00	-9,75E-01	1,00E+00	-9,72E-01	1,00E+00	-9,65E-01	9,99E-01	-9,58E-01	1,00E+00	-9,53E-01	-7,75E-02
<b>b2</b>	-9,73E-01	9,99E-01	-9,72E-01	1,00E+00	-9,72E-01	9,96E-01	-9,71E-01	9,92E-01	-9,71E-01	9,96E-01	7,42E-02
<b>a3</b>	9,99E-01	-9,74E-01	1,00E+00	-9,72E-01	1,00E+00	-9,62E-01	9,98E-01	-9,59E-01	1,00E+00	-9,52E-01	-7,81E-02
<b>b3</b>	-9,65E-01	9,95E-01	-9,65E-01	9,96E-01	-9,62E-01	1,00E+00	-9,64E-01	9,86E-01	-9,63E-01	9,95E-01	8,47E-02
<b>a4</b>	9,99E-01	-9,73E-01	9,99E-01	-9,71E-01	9,98E-01	-9,64E-01	1,00E+00	-9,52E-01	9,99E-01	-9,51E-01	-7,72E-02
<b>b4</b>	-9,59E-01	9,91E-01	-9,58E-01	9,92E-01	-9,59E-01	9,86E-01	-9,52E-01	1,00E+00	-9,57E-01	9,92E-01	8,72E-02
<b>a4,6-DMDBT</b>	1,00E+00	-9,74E-01	1,00E+00	-9,71E-01	1,00E+00	-9,63E-01	9,99E-01	-9,57E-01	1,00E+00	-9,51E-01	-8,02E-02
<b>b4,6-DMDBT</b>	-9,54E-01	9,93E-01	-9,53E-01	9,96E-01	-9,52E-01	9,95E-01	-9,51E-01	9,92E-01	-9,51E-01	1,00E+00	7,33E-02
<b>aH2</b>	-8,21E-02	8,79E-02	-7,75E-02	7,42E-02	-7,81E-02	8,47E-02	-7,72E-02	8,72E-02	-8,02E-02	7,33E-02	1,00E+00

## F. Artigo para submissão em revista

# KINETICS OF SIMULTANEOUS HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE AND 4,6-DIMETHYLDIBENZOTHIOPHENE OVER NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST

Bruno C. Magalhães<sup>a</sup>, Idia G. Nascimento<sup>a</sup>, Flávia de A. Braggio<sup>b</sup>, José L. Zotin<sup>c</sup>, Mônica A. P da Silva<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>LDPC/School of Chemistry/Federal Univerisity of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup>INPI, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>c</sup>CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brazil

\*E-mail: monica@eq.ufrj.br

## Abstract

Increasingly restrictive environmental regulations have required the reduction of sulfur contaminants present in fuel since they undergo a process of oxidation forming gases that have a detrimental impact on the environment and human health during their combustion. Thereby, this study aimed to evaluate the effects of process variables on simultaneous hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), using a NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and estimate kinetic parameters using Langmuir-Hinshelwood (L-H) models. During the evaluation of catalytic activity, it was observed that 4,6-DMDBT reacts mainly through hydrogenation route, while DBT, at low pressures, reacts mainly through direct desulfurization route, being biphenyl the major product. However, at high pressures, it was observed that cyclohexylbenzene (CHB) was the major product in DBT HDS. All the estimated parameters presented statistical significance. The first L-H model considered the global HDS of DBT and 4,6-DMDBT and fitted well with the experimental data. Besides, the adsorption equilibrium constant calculated for 4,6-DMDBT was similar to that previously reported in the literature. The second one proposed model considered the individual DBT and 4,6-DMDBT HDS and fitted well for most compounds, presenting more significant deviations for 4,6-DMDBT.

Keywords: Hydrodesulfurization, DBT, 4,6-DMDBT, NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Parameter estimation.

## 1. Introduction

Legislation around the world has required a reduction in the amount of contaminants present in diesel oil, as these compounds are cause of acid rain, soil acidity modifiers and responsible for lung problems in the population. In addition, these compounds are poisons for catalysts in various refining processes and automotive catalytic converters in vehicle exhaust [1]. Industrially, the most commonly used process for the removal of contaminants present in fuel is hydrotreating (HDT), which consists of treating oil fractions with hydrogen in the presence of a catalyst, seeking to improve the properties of the final product and removing sulfur, nitrogenous, oxygenated and aromatic compounds. In the case of removal of sulfur compounds, the process is called hydrodesulfurization (HDS).

In order to achieve very low sulfur levels in diesel oil, the removal of the most refractory contaminants such as dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) is required, which is why these compounds are commonly used as model molecules [2,3]. The HDS reaction is known to occur by two major routes: direct desulfurization (DDS), with cleavage of a C-S bond, or a hydrogenation route (HYD), which promotes the formation of partially hydrogenated intermediates, followed by desulfurization to cyclohexylbenzenes [4,5].

HDT catalysts generally have two types of sites: hydrogenolysis and hydrogenation [3]. The main pathway depends on how the sulfur molecule adsorbs to the surface of the catalytic site. When adsorption occurs via the sulfur atom at the hydrogenolysis sites, DDS route is the main pathway. However, if adsorption occurs through  $\pi$  bond at the hydrogenation sites, HYD route is the main path [7]. In contrast to the HDS of DBT, which occurs mainly through DDS pathway, methyl groups present in 4,6-DMDBT cause steric hindrance that inhibits DDS, leaving HYD as the main reaction route for sulfur elimination [7].

HDS kinetic modeling has been extensively studied in the past years, with different kinetic models and approaches being reported in literature, which can be classified into three categories. The first one deals with the kinetic study based on elemental analysis of real oil feed streams. The second one is the use of power-law models applied to model compounds

or macroscopic properties of real feeds. The last category deals with the evaluation of kinetic and adsorptive parameters, using Langmuir-Hinshelwood (L-H) type kinetics [4]. In general, L-H model requires determination of several parameters, such as adsorption constants, which allows evaluating the competition between molecules by the catalyst's active sites. However, to the best of our knowledge, rigorous kinetic parameters modeling of simultaneous HDS of DBT and 4,6-DMDBT, the most refractory sulfur compounds, is missing from the hydrodesulfurization literature.

Thus, the aim of this work was to evaluate the effects of the process variables on simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene using a NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and to estimate kinetic parameters using Langmuir-Hinshelwood models.

## 2. Experimental

### *Catalyst preparation*

NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing 20% of MoO<sub>3</sub> and Ni/(Ni + Mo) atomic ratio of 0.3 was prepared by incipient wetness impregnation method using phosphorous concentration equal to 1 wt.%.

### *HDS of Simultaneous DBT and 4,6-DMDBT*

DBT (98% - BOC Sciences) and 4,6-DMDBT (98.5% - BOC Sciences) HDS were performed in a fixed bed reactor (PID Eng & Tech), with total sulfur concentration always equal to 4500 mg/kg (4500 ppm S). The sulfur compounds were solubilized in n-hexadecane (C16 - 99% Sigma-Aldrich). Temperatures between 230 and 300 °C, H<sub>2</sub> pressure between 30 and 60 bar and weight hourly space velocity (WHSV) between 4 and 10 h<sup>-1</sup> were evaluated. Reaction samples were periodically collected and analyzed by a gas chromatograph (Agilent 6890) coupled with a flame ionization detector (FID) and a capillary column (DB-1, J&W), requiring an average reaction time of 8 h to reach steady state. Before the activity test, the catalyst was sulfided *in situ* with a 4 wt.% of CS<sub>2</sub> in n-hexane (0.10 mL min<sup>-1</sup>) solution, from room temperature to 250 °C for 2 hours and from 250 °C to 350 for 3 hours under 30 bar H<sub>2</sub>.

### *Kinetic Modeling*

Langmuir-Hinshelwood models were evaluated considering DBT and 4,6-DMDBT HDS. The parameters of kinetic models were estimated from experimental data using Estima routine [8], composed of a hybrid numerical procedure that uses Particle Swarm as a heuristic method and Gauss-Newton as a deterministic method for the minimization of the weighted least-squares objective function.

The molar concentrations of organic compounds were obtained by gas chromatography, while the molar concentration of hydrogen was estimated with the aid of the HYSYS software, using a simple flash calculation (liquid-vapor equilibrium), using Soave-Redlich-Kwong equation of state. The concentration of H<sub>2</sub> was considered constant because it was present in large excess in the reaction media. A 95% confidence interval was used through the t-Student distribution. The routine of integrating the balance equations adopted was Dassl [9].

For DBT and 4,6-DMDBT global HDS a reparametrization was used to minimize the correlation between kinetic parameters [10]. The reparametrization used is presented in Equations 2 to 4.

$$k_i = \exp\left(-a_i + b_i\left(1 - \frac{T_{\text{ref}}}{T}\right)\right) \quad (2)$$

where  $a_i$  and  $b_i$  are adjustable parameters related to the apparent activation energy ( $E_j$ ) and the frequency factor ( $k_{0,i}$ ),  $T$  is the reaction temperature in K, and  $T_{\text{ref}}$  is a reference temperature.

$$E_i = RT_{\text{ref}}b_i \quad (3)$$

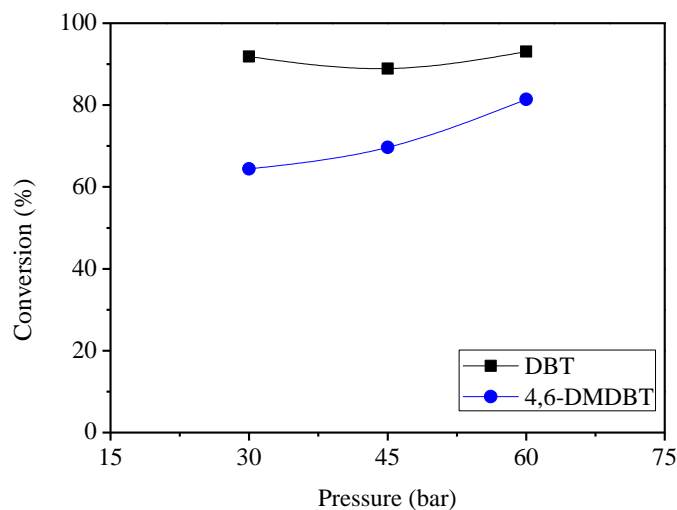
$$\ln k_{0,i} = b_i - a_i \quad (4)$$

The reference temperature was optimized using a Particle Swarm method to reduce the parameter correlation [11].

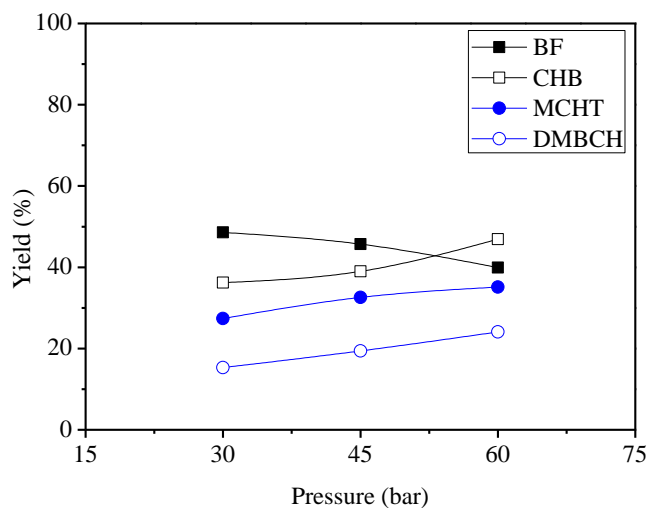
### 3. Results and discussion

#### *HDS of Simultaneous DBT and 4,6-DMDBT*

Conversion of DBT and 4,6-DMDBT and product yield under different pressures are presented in Figures 1 and 2, respectively. For DBT HDS, no significant effect of hydrogen pressure on conversion was observed. On the other hand, for 4,6-DMDBT HDS, increasing the pressure from 30 to 60 bar resulted in a 26% increase in conversion.



**Figure 1.** Effect of H<sub>2</sub> pressure on DBT and 4,6-DMDBT conversion. Experiments performed under 300 °C, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 mg/kg S DBT and 2000 mg/kg S 4,6-DMDBT.

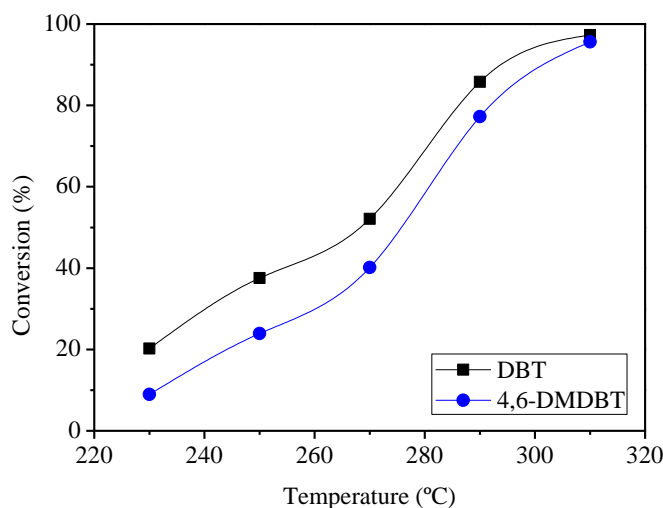


**Figure 2.** Distribution of products for DBT and 4,6-DMDBT HDS. Experiments performed under 300 °C, 8 h<sup>-1</sup>, 2500 mg/kg S DBT and 2000 mg/kg S 4,6-DMDBT.



Regarding product distribution, it was observed that in DBT HDS, up to 45 bar, the main product was biphenyl (BF), suggesting that the major route is DDS. However, cyclohexylbenzene (CHB) was the main product at 60 bar, which may be associated with favoring the HYD route due to higher concentration of hydrogen available in the liquid phase. For the 4,6-DMDBT HDS, the products formed were methylcyclohexyltoluene (MCHT) and dimethylbicyclohexane (DMBCH), in which MCHT represented the majority in the entire pressure range evaluated. It is noteworthy that the yield of 3,3'-dimethylbiphenyl (3,3'-DMBF), product of the DDS route, was less than 5% and was considered negligible. Thus, it is suggested that 4,6-DMDBT reacts mainly via HYD route, as expected and previously reported in the literature [5].

Figure 3 shows the effect of temperature on DBT and 4,6-DMDBT conversion. The increase in temperature favoured the conversion of DBT and 4,6-DMDBT, as expected. Also, it can be observed that DBT conversion was higher than 4,6-DMDBT in almost all temperatures analyzed, except at 310 °C. Under this condition, the conversion of DBT was close to 100%, suggesting that due to the low concentration of DBT in the reaction system, 4,6-DMDBT is not affected by the competition and, thus, reacts readily, resulting in a similar conversion to DBT.



**Figure 3.** Effects of temperature on DBT and 4,6-DMDBT conversion. Experiments performed under 60 bar  $H_2$ ,  $4\text{ h}^{-1}$ , 3500 mg/kg S DBT and 1000 mg/kg S 4,6-DMDBT.

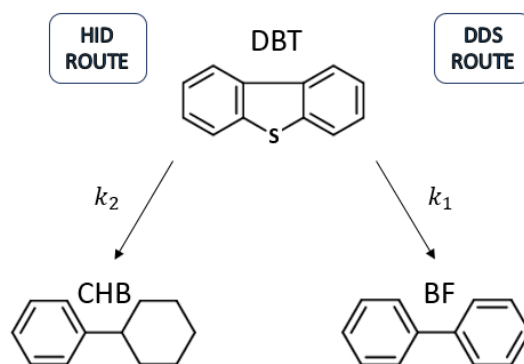
*Development of kinetic model for HDS*

Based on the experimental data, two different sets of models were implemented for both reactions. First, a single rate expression was fitted, considering the global conversion of DBT and 4,6-DMDBT and considering the presence of two types of catalytic sites (Model I): one for organic compounds and other for hydrogen, Equations 1 and 2.

$$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \frac{\rho k_{\text{global,DBT}} K_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})} X \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (1)$$

$$\frac{-dC_{4,6\text{DMDBT}}}{d\tau} = \frac{\rho k_{\text{global},4,6\text{DMDBT}} K_{D,4,6\text{DMDBT}}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}})} X \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (2)$$

The second model (Model 2), Equations 3 to 8, evaluated a parallel reaction scheme for DBT HDS (Figure 4), while for 4,6-DMDBT HDS only the HYD route (Figure 5) was considered, as 3,3'-DMBF yield was less than 5% under experimental conditions used, being smaller than the chromatographic error. Similarly, as in the first model, two types of catalytic sites were considered.

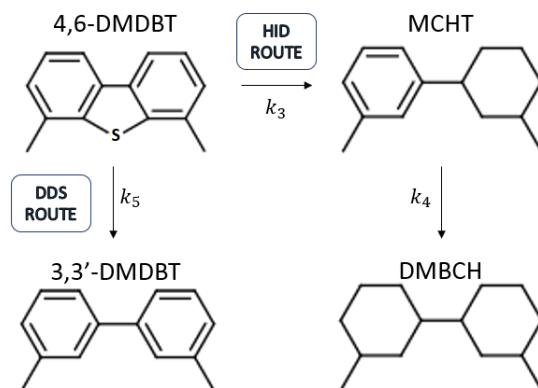


**Figure 4.** Reaction pathways proposed for the HDS of DBT.

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{\rho k_{DBT,DDS} K_{DBT} C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \times \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{\rho k_{DBT,HID} K_{DBT} C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \times \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (4)$$

$$\frac{-dC_{DBT}}{d\tau} = \frac{dC_{BF}}{d\tau} + \frac{dC_{CHB}}{d\tau} \quad (5)$$



**Figure 5.** Reaction pathways proposed for the HDS of 4,6-DMDBT.

$$\frac{dC_{DMBCH}}{d\tau} = \frac{\rho k_{MCHT,HID} K_{MCHT} C_{MCHT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \times \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{d\tau} = \frac{\rho k_{4,6-DMDBT,HID} K_{4,6-DMDBT} C_{MCHT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \times \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} - \frac{dC_{DMBCH}}{d\tau} \quad (7)$$

$$\frac{-dC_{4,6DMDBT}}{d\tau} = \frac{\rho k_{4,6-DMDBT,HID} K_{4,6-DMDBT} C_{MCHT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT})} \times \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (8)$$

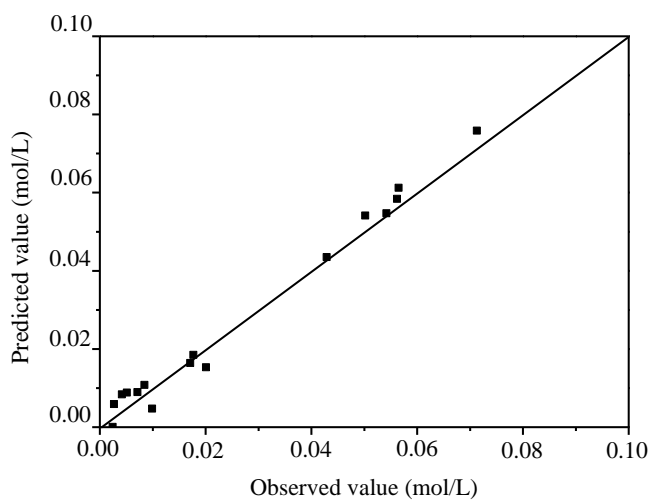
In our experimental conditions, the value of  $K_{DBT} C_{H_2}$  product was close to 0, as reported elsewhere [12]. Besides that, for both tested models, it was not possible to estimate the heat of adsorption for  $H_2$ , indicating that the model is not capable of representing the effects of temperature on the hydrogen adsorption equilibrium constant. The estimated values of the kinetic parameters for Model I are given in Table 1.

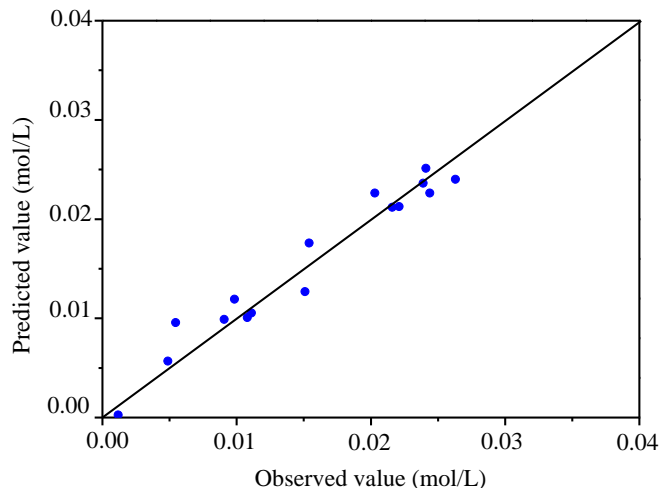
**Table 1.** Estimated parameters for Model I.

Parameters	Model I	Fisher lower limit	Fisher upper limit
<b>a</b> DBT	-9.10	-9.10	-8.13
<b>b</b> DBT	14.07	14.07	25.88
<b>a</b> 4,6-DMDBT	-8.36	-8.36	-7.34
<b>b</b> 4,6-DMDBT	18.19	18.19	34.50
<b>a</b> K4,6-DMDT	-3.26	-3.70	-2.46
<b>b</b> K4,6-DMDBT	3.35	1.43	5.80
<b>a</b> KH2	-6.50	-6.50	-5.73

All estimated parameters presented statistical significance. The reference temperature used for reparametrization has been optimized to minimize parametric correlation. The adsorption equilibrium constant calculated for 4,6-DMDBT at 350 °C was similar to that previously reported [13].

The fittings for Model I are presented in Figures 6 and 7 for DBT and 4,6-DMDBT, respectively. The model fitted well with the experimental data, calculating slightly higher or lower concentrations of DBT or 4,6-DMDBT when compared to the experimental concentrations, showing certain accuracy in describing DBT and 4,6-DMDBT concentrations.

**Figure 6.** Parity plots of experimental data and Model I (DBT).



**Figure 7.** Parity plots of experimental data and Model I (4,6-DMDBT).

Table 2 shows the estimated values of kinetic parameters for Model II.

**Table 2.** Estimated parameters for Model II.

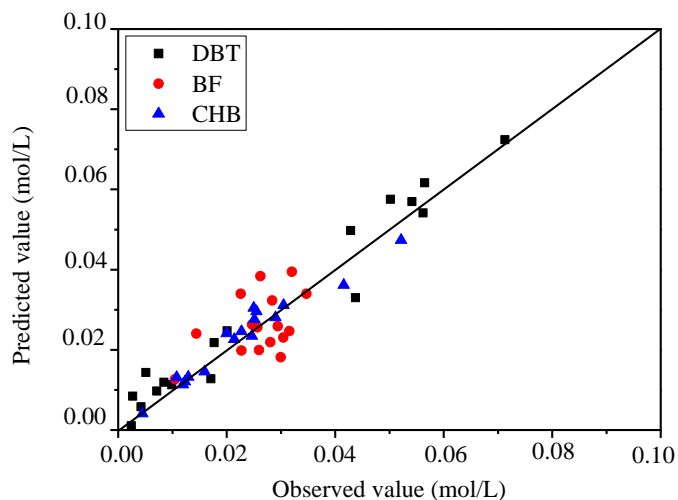
<b>Parameters</b>	<b>Model II</b>	<b>Fisher lower limit</b>	<b>Fisher upper limit</b>
<b>a<sub>DBT,DDS</sub></b>	-5.85	-5.85	-4.83
<b>b<sub>DBT,DDS</sub></b>	43.11	33.10	43.11
<b>a<sub>DBT,HID</sub></b>	-5.57	-5.57	-4.58
<b>b<sub>DBT,HID</sub></b>	52.00	42.70	52.00
<b>a<sub>4,6-DMDBT,HID</sub></b>	-5.37	-5.37	-4.34
<b>b<sub>4,6-DMDBT,HID</sub></b>	51.50	40.59	52.00
<b>a<sub>MCHT,HID</sub></b>	-6.08	-6.08	-5.01
<b>b<sub>MCHT,HID</sub></b>	31.63	19.48	32.55
<b>a<sub>K4,6-DMDT</sub></b>	-7.22	-7.22	-6.13
<b>b<sub>K4,6-DMDBT</sub></b>	23.15	14.04	23.69
<b>a<sub>KH2</sub></b>	2.67	1.47	6.90

As reported for Model I, all estimated parameters for Model II were statistically significant.

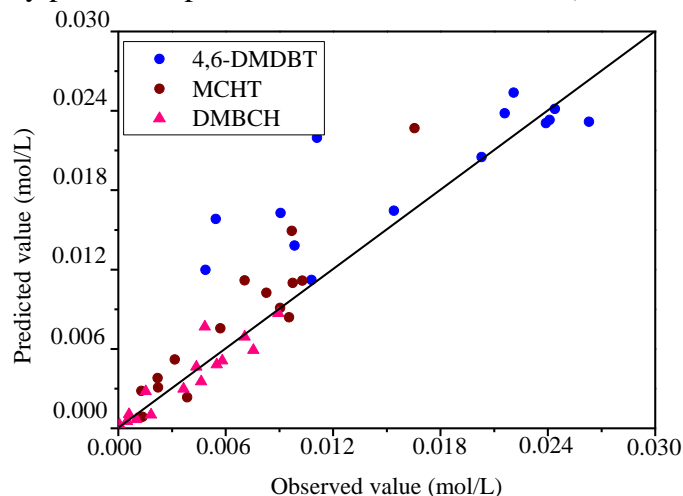
The fittings for Model II are shown in Figures 8 and 9 for DBT HDS and 4,6-DMDBT HDS, respectively.

Model II presents a good fitting for DBT HDS experimental data in the majority of

experimental points. For 4,6-DMDBT HDS, higher deviations were observed for 4,6-DMDBT. However, for the MCHT and DMBCH, the model was satisfactory.



**Figure 8.** Parity plots of experimental data and Model II (4,6-DMDBT HDS).



**Figure 9.** Parity plots of experimental data and Model II (4,6-DMDBT HDS).

## 4. Conclusions

Simultaneous HDS of DBT and 4,6-DMDBT was evaluated using a wide range of operating conditions in a trickle-bed reactor in order to fill the gap in literature.

It was possible to conclude that increasing pressure significantly affected only 4,6-DMDBT conversion. The main product of 4,6-DMDBT HDS was MCHT, indicating that this compound reacts mainly by HYD route. In the case of DBT HDS, increased pressures

affected only product distribution. At low pressures, the main product was BF, while at high pressures, CHB formation was favored. At high temperatures, such as 310 °C, DBT and 4,6-DMDBT conversions were similar, indicating that when DBT conversion is high, 4,6-DMDBT reacts readily

Besides that, two Langmuir-Hinshelwood models were proposed to evaluate the simultaneous HDS. The first one considered the global HDS of DBT and 4,6-DMDBT and fitted well with the experimental data. In addition, the adsorption equilibrium constant calculated for 4,6-DMDBT was similar to that previously reported in the literature. The second model proposed model fitted well for most compounds, presenting larger deviations for 4,6-DMDBT.

## 5. Acknowledgments

To PETROBRAS S.A. for their financial support through agreement 0050.0099615.15.9. To CENPES for assistance in the preparation and analysis of catalyst characterization.

## 6. References

- [1] S. K Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga, *Energy Fuels*, 18 (2004) 1227.
- [2] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catalysis Today*, 153 (2010) 1.
- [3] F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, C. Fernández-Vargas, P. Torres-Mancera, R. Cuevas-Garcia, *Catalysis Today*, 133 (2008) 267.
- [4] M.D. Mello, F.A. Braggio, B.C. Magalhães, J.L. Zotin, M.A.P. da Silva, *Fuel Processing Technology*, 177 (2018) 66.
- [5] M.D. Mello, F.A. Braggio, B.C. Magalhães, J.L. Zotin, M.A.P. da Silva, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 10287.
- [6] Q. Gao, T.N.K. Ofofu, S.G. Ma, V.G. Komvokis, C.T. Williams, K. Segawa, *Catalysis Today*, 164 (2011) 538.
- [7] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catalysis Today*, 59 (2000) 423.

- [8] F.B. Noronha, J.C. Pinto, J.L. Monteiro, A Computational Package for Parameter Estimation and Experiment Design. Technical report PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 1993.
- [9] L.R. Petzold, A Differentia/Algebraic System Solver, Sandia National Laboratories, Livermore, 1982.
- [10] M. Schwaab, J.C. Pinto, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 2750.
- [11] M. Schwaab, L.P. Lemos, J.C. Pinto, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 2895.
- [12] G.C. Laredo, J.A. De los Reyes, J. L. Cano, J. J. Castillo, *Applied Catalysis A: General*, 207 (2001) 103.
- [13] J.C. García-Martínez, C.O. Castillo-Araiza, J.A. De los Reyes, E. Trejo, A. Montesinos, *Chemical Engineering Science*, 210 (2012) 53.



## Anexo

### A. Direito de imagens reproduzidas na dissertação



RightsLink®



Home



Help



Live Chat



Bruno Magalhaes ▾

#### Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis



**Author:** Abdulkadir Tanimu, Khalid Alhooshani

**Publication:** Energy & Fuels

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Apr 1, 2019

*Copyright © 2019, American Chemical Society*

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
  - If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
  - Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
  - Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
  - One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.
- If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)