



Trabalho de Conclusão de Curso

Avaliação de reações simultâneas de HDS e HDN empregando leitos de catalisadores em série

Gentil de Souza Guedes Junior

Orientadores

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Matheus Dorneles de Mello, Ph. D.

Idia Gigante Nascimento, M. Sc.

Fevereiro de 2021

Avaliação de reações simultâneas de HDS e HDN empregando leitos de catalisadores em série

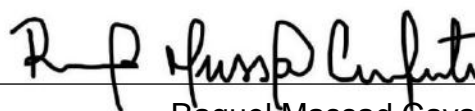
Gentil de Souza Guedes Junior

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:



Iuri Soter Viana Segtovich, D. Sc.



Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

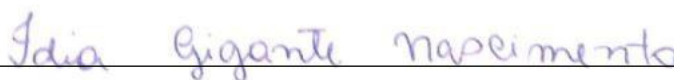
Orientado por:



Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.



Matheus Dorneles de Mello, Ph. D.



Idia Gigante Nascimento, M. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2021

Ficha catalográfica

CIP - Catalogação na Publicação

G924a Guedes Junior, Gentil de Souza
Avaliação de reações simultâneas de HDS e HDN empregando leitos de catalisadores em série / Gentil de Souza Guedes Junior. -- Rio de Janeiro, 2021. 99 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Coorientadores: Matheus Dorneles de Mello e Idia Gigante Nascimento
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2021.

1. Hidrodessulfurização. 2. DBT. 3. Inibição. 4. Quinolina. I. Silva, Mônica Antunes Pereira da, orient. II. Mello, Matheus Dorneles de, coorient. III. Nascimento, Idia Gigante, coorient. IV. Título.

Dedicatória

Aos meus pais, meu irmão,
meus amigos e professores.

Citação

“Já que as coisas nunca voltam, melhor deixar o tempo espalhar a história.”

(Pedro Bial)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Gentil e Rose, muito obrigado por cada palavra, ensinamento, e por estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida. Este trabalho é fruto de tudo que vocês fizeram por mim até hoje. Meu muito obrigado e isso é pra vocês.

Gostaria de agradecer ao meu melhor amigo, meu irmão, João. Obrigado por todos os abraços e brincadeiras pra me fazer sorrir durante as minhas crises de ansiedade e tristeza ao longo destes anos. Eu amo você, e sem dúvida, você é a melhor pessoa que Deus poderia ter me presenteado.

Agradeço a todos os professores que tive ao longo dessa vida, seria difícil citar todos aqui, mas seria impossível eu não citar três professoras que foram especialmente importantes nas minhas trajetórias: Vera, obrigado pelos ensinamentos de que Matemática vai muito além dos números e letras que vemos. Lorena, minha eterna e amiga de todas as horas, muito obrigado por me ajudar na época de vestibular. Obrigado por me ensinar a escrever, e obrigado pela graça de poder ser seu amigo. E a Raquel Massad, que me ajudou desde o momento que me conheceu, me acolheu em sua sala nas minhas crises de ansiedade, e sempre me ajudou quando precisei.

Aos meus amigos, sou eternamente grato, obrigado por cada momento, palavra, abraços. Sem dúvidas, minha vida é mais leve e feliz ao lado de vocês. Cabe aqui mencionar alguns nomes: Arthur, Gabrielle, Jéssica, Julia, Luana, Patrick, Rhaissa, Yanka, Rapha, José, Letícia, Nicole, Thalia, Timbó, Bernardo, Maria Clara, Talita, Denise, Julie, Marília, Thaianne.

Por fim, agradeço a professora Mônica, minha orientadora, por ser meu exemplo de profissão, pesquisadora e por sempre se dedicar para fazer o melhor. Agradeço ao Matheus e Idia por terem sido ótimos coorientadores. Muito obrigado por todo apoio, ensinamentos, chamadas de vídeo, leituras, correções e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

**Resumo do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química
como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em
Engenharia Química**

**AVALIAÇÃO DE REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE HDS E HDN EMPREGANDO
LEITOS DE CATALISADORES EM SÉRIE**

Gentil de Souza Guedes Junior

Fevereiro, 2021

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

Matheus Dorneles de Mello, Ph. D.

Idia Gigante Nascimento, M. Sc.

A chave para alcançar os baixíssimos teores de enxofre ($< 10 \text{ mg kg}^{-1}$) exigidos pela legislação nos combustíveis de transporte é a remoção dos compostos sulfurados mais refratários, como os dibenzotiofenos, presentes no óleo diesel. Contudo, esse é um problema complexo devido à presença de vários compostos e, em especial, de compostos nitrogenados que competem pelos mesmos sítios catalíticos, inibindo a reação de hidrodessulfurização (HDS). Neste contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar a cinética das reações simultâneas de HDS de dibenzotiofeno e de hidrodessnitrogenação (HDN) de quinolina empregando leitos em série de NiMoP/Al₂O₃ e CoMoP/Al₂O₃ em reator contínuo. Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade da *PID Eng & Tech* empregando uma carga de 3500 mg kg^{-1} de S provenientes do DBT e 150 mg kg^{-1} de N provenientes da quinolina. Na HDS de DBT, o produto majoritário foi o bifenil enquanto o cicloexilbenzeno foi encontrado em rendimentos menores que 10%. Para a HDN, o produto principal foi o propilcicloexano. Foi proposta uma metodologia baseada em leitos individuais dos catalisadores que permitiu simular os perfis de concentração ao longo do reator em ambas as configurações de leitos em série. Modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem em relação ao DBT e quinolina foram investigados. Em relação à configuração dos leitos em série, não foi possível observar efeitos significativos em termos de conversão e rendimentos em produtos. Os resultados revelaram que três fatores são responsáveis pela distribuição de produtos das reações de HDS e HDN: a natureza do catalisador, a concentração de nitrogenados disponível para reação e a temperatura reacional. A metodologia empregada, embora simplificada, se mostrou promissora para aplicações na indústria de petróleo e gás.

Palavras-chave: hidrodessulfurização, DBT, inibição, quinolina.

Sumário

1. Introdução	18
2. Objetivos	20
2.1. Objetivos gerais	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. Revisão Bibliográfica.....	21
3.1. Hidrotratamento	21
3.2. Hidrodessulfurização	21
3.3. Hidrodesnitrogenação.....	23
3.4. Catalisadores de HDS e HDN.....	25
3.5. Sítios ativos para HDS.....	26
3.6. Reações simultâneas.....	28
3.7. Efeito da inibição de compostos nitrogenados na reação de HDS	28
3.8. Cinética das reações HDS.....	29
3.9. Reações de HDT em leitos em série	30
4. Materiais e métodos.....	32
4.1. Preparo dos catalisadores	32
4.2. Unidade de testes catalíticos	32
4.3. Montagem do reator	35
4.4. Teste de pressão	36
4.5. Secagem e sulfetação	37
4.6. Testes catalíticos	38
4.7. Cromatografia gasosa.....	40
4.8. Cálculos de conversão, rendimento e seletividade.....	41
4.9. Modelagem cinética.....	42
5. Resultados e discussão	44
5.1. Efeitos das variáveis de processo nas reações simultâneas	44

5.1.1. Leito NiMoP+CoMoP	44
5.1.2. Leito CoMoP+NiMoP	46
5.2.Comparação entre as duas configurações	48
5.3.Verificação da existência de limitações difusionais	49
5.4.Ajuste de parâmetros cinéticos para reações de HDS de DBT e HDN de Q	50
5.5.Ajuste de parâmetros cinéticos individuais	58
6. Conclusões	63
7. Sugestões para trabalhos futuros	64
8. Referências bibliográficas	66
Apêndice A: Balanço molar do reagente em reator de leito fixo	73
Apêndice B: Tabelas resumo de resultados experimentais.....	75
Apêndice C: Dados da literatura utilizados no presente trabalho	81
Apêndice D: Avaliação de limitações difusionais.....	84
D.1. Critério de Mears para avaliação extrapartícula	84
D.2. Critério de Weisz-Prater para avaliação intrapartícula	90
Apêndice E: Cálculo de erros experimentais e análise estatística	92
Apêndice F: Exemplos numéricos dos procedimentos utilizados.....	93
F.1. Cálculo realizado para k_{HDS} e k_{HDN} para leito NiMoP e CoMoP	93
F.2. Cálculo realizado para fator de inibição para os leitos individuais NiMoP e CoMoP	95
F.3. Cálculo realizado para simulação de concentração intermediária	97
Anexo	99
Direito de imagem	99

Índice de Figuras

Figura 1.1: Matriz energética mundial. Dados de 2019 (IEA, 2020).	18
Figura 3.1: Esquema reacional da HDS de DBT (adaptado de HOUALLA <i>et al.</i> 1978). 23	23
Figura 3.2: Principais famílias de nitrogenados encontrados no petróleo (adaptado de VILLETH, 2014).....	24
Figura 3.3: Esquema reacional da HDN de quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998).	25
Figura 3.4: Esquema ilustrativo de possíveis espécies sulfetadas (adaptado de LAURITSEN <i>et al.</i> , 2007).	27
Figura 3.5: Sistema reacional proposto por MOCHIDA <i>et al.</i> (1996) (adaptado de STANISLAUS <i>et al.</i> , 2010).	31
Figura 4.1: Unidade de testes catalíticos da <i>PID Eng & Tech</i>	32
Figura 4.2: Tanques de carga de sulfetação à esquerda e de reação à direita e bomba de deslocamento positivo sob os tanques.....	33
Figura 4.3: Visão interna da unidade de testes <i>PID Eng & Tech</i>	34
Figura 4.4: Esquema do carregamento de leitos em série no reator.	36
Figura 4.5: Sulfetação do catalisador.	38
Figura 4.6: Modelo 7820A de um CG da marca Agilent Technologies.	41
Figura 5.1: Efeitos das variáveis de processo (A, D) Pressão (300 °C e 10 h ⁻¹), (B, E) Temperatura (30 bar H ₂ e 12 h ⁻¹), (C, F) WHSV (310 °C e 30 bar H ₂) na conversão de DBT (A-C) e rendimento em BF e CHB (D-F) para o leito NiMoP+CoMoP.	44
Figura 5.2: Efeitos das variáveis de processo na HDN (A) Pressão (300 °C e 10 h ⁻¹), (B) Temperatura (30 bar H ₂ e 12 h ⁻¹), (C) WHSV (310 °C e 30 bar H ₂) na HDN de Q para o leito NiMoP+CoMoP.	45
Figura 5.3: Efeitos das variáveis de processo (A, D) Pressão (300 °C e 10 h ⁻¹), (B, E) Temperatura (30 bar H ₂ e 12 h ⁻¹), (C, F) WHSV (310 °C e 30 bar H ₂) na conversão de DBT (A-C) e rendimento em BF e CHB (D- F) para o leito CoMoP+NiMoP.	47
Figura 5.4: Efeito das variáveis de processo na HDN (A) Pressão (300 °C e 10 h ⁻¹), (B) Temperatura (30 bar H ₂ e 12 h ⁻¹), (C) WHSV (310 °C e 30 bar H ₂) na HDN de Q para o leito CoMoP+NiMoP.	47
Figura 5.5: Comparação entre as configurações de leitos de catalisadores em série em termos de rendimento em BF e CHB e conversão de HDN em função da conversão de HDS.....	48

Figura 5.6: Comparação entre a montagem do leito NiMoP+CoMoP (A) Pressão (300 °C e 10 h ⁻¹), (B) Temperatura (30 bar H ₂ e 12 h ⁻¹), (C) WHSV (310 °C e 30 bar H ₂) nas duas configurações de massa.....	50
Figura 5.7: Relação entre velocidades específicas de HDS e HDN. As linhas contínuas são meramente ilustrativas.....	51
Figura 5.8: Fluxograma da metodologia adotada para cálculo da relação entre as velocidades específicas de HDS e HDN.	52
Figura 5.9: Fator de inibição em função da concentração de nitrogenados no leito (A) NiMoP , (B) CoMoP (300 °C, 60 bar, 10 h ⁻¹) e (C) em função da temperatura com carga de 50 mg kg ⁻¹ de Q no leito NiMoP (60 bar, 10 h ⁻¹).	54
Figura 5.10: Metodologia adotada para cálculo das concentrações intermediárias.	56
Figura 5.11: Conversões globais e por passe de DBT (A, C) e HDN (B, D) para leitos em série NiMoP+CoMoP (A, B) e CoMoP + NiMoP (C, D).	57
Figura 5.12: Gráfico de Arrhenius para reações de HDS (A, C) e HDN (B, D) para a reação por passe no catalisador NiMoP (A, B) e CoMoP (C, D) da configuração NiMoP + CoMoP.	59
Figura 5.13: Gráfico de Arrhenius para reações de HDS (A, C) e HDN (B, D) para a reação por passe no catalisador CoMoP (A, B) e NiMoP (C, D) da configuração CoMoP + NiMoP.	60

Índice de Tabelas

Tabela 4.1: Condições experimentais das reações em leitos de catalisadores em série utilizando massa total original de 1,14 g.	39
Tabela 4.2: Condições experimentais das reações em leitos de catalisadores em série utilizando massa total reduzida de 0,57 g.	40
Tabela 5.1: Relação entre velocidades específicas de HDN e HDS para os leitos individuais NiMoP e CoMoP (270-300 °C, 60 bar, 10 h ⁻¹).	53
Tabela 5.2: Fator de inibição para os catalisadores NiMoP e CoMoP a uma concentração de nitrogênio provenientes da quinolina de 150 mg kg ⁻¹ N de Q.....	54
Tabela 5.3: Valores de ln k ₀ e E _a para reações de HDS e HDN nos catalisadores individuais para ambas as configurações.....	61
Tabela 5.4: Valores de energia de ativação aparente para HDS e DBT encontrados na literatura.	61
Tabela 5.5: Valores de energia de ativação aparente para HDN de Q encontrados na literatura.	61

Nomenclatura

Letras gregas

ϵ_{cat}	Porosidade do catalisador
ϵ_{leito}	Porosidade do leito
μ_{carga}	Viscosidade da carga
ρ_{carga}	Massa específica da carga
ρ_{cat}	Massa específica do catalisador
ρ_{leito}	Massa específica do leito catalítica
ρ_{SiC}	Massa específica do carbetto de silício
ΣR_N	Soma dos rendimentos dos compostos nitrogenados
τ	Tortuosidade
φ	Fator de inibição

Letras latinas

1-THQ	1,2,3,4-Tetrahydroquinolina
2-PA	2-Propilaniolina
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
5-THQ	5,6,7,8-Tetrahydroquinolina
BC	Balanço de carbono
BEN	Balanço Energético Nacional
BF	Bifenil
BT	Benzotiofeno
$C_{i,0}$	Concentração de i na alimentação
C_i	Concentração de i
C_M	Critério de Mears
C_{WP}	Critério de Weisz-Prater
CG	Cromatógrafo a gás
CHB	Cicloexilbenzeno
$d_{\#,m}$	Diâmetro médio de partícula
d_{reator}	Diâmetro do reator
D_{AB}	Coeficiente de difusividade
$D_{AB,ef}$	Coeficiente de difusividade efetivo
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Dicicloexil
DDS	Rota de dessulfurização direta
DHQ	Decahidroquinolina
DP	Desvio padrão
E_a	Energia de ativação aparente
h_{leito}	Altura do leito

HDM	Hidrodesmetalização
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDO	Hidrodesoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HID	Rota de hidrogenação prévia
k	Velocidade específica de reação
k_0	Fator pré-exponencial
$k_{1,HDS,semQ}$	Velocidade específica de reação calculada para reação de HDS no primeiro leito catalítico na ausência de quinolina
$k_{1,HDS,comQ}$	Velocidade específica de reação calculada para reação de HDS no primeiro leito catalítico na presença de quinolina
$k_{1,HDN}$	Velocidade específica de reação calculada para reação de HDN no primeiro leito catalítico
$k_{2,HDS,comQ}$	Velocidade específica de reação calculada para reação de HDS no segundo leito catalítico na presença de quinolina
$k_{2,HDN}$	Velocidade específica de reação calculada para reação de HDN no segundo leito catalítico
k_c	Coeficiente de transferência de massa convectivo
k_{HDS}	Velocidade específica de reação de HDS
$k_{HDS,semQ}$	Velocidade específica de reação esperado para reação de HDS na ausência de quinolina
$k_{HDS,comQ}$	Velocidade específica de reação esperado para reação de HDS na presença de quinolina
k_{HDN}	Velocidade específica de reação de HDN
LP	Lei de Potências
m_{cat}	Massa do catalisador

m_{sic}	Massa de carvão de silício
MM_{carga}	Massa molar da carga
n	Ordem da reação
P	Pressão
PB	Propilbenzeno
PCH	Propilcicloexano
$PCHA$	2-Propilcicloexilamina
$PCHE$	Propilcicloexeno
q	Velocidade superficial do fluido
Q	Quinolina
$(-r_A)'$	Taxa de reação da espécie A
Re_p	Número da Reynolds da partícula
R_i	Rendimento em i
R_{NN}	Rendimento em não nitrogenados
R^2	Coeficiente de determinação
S_{10}	10 partes de enxofre por milhão
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
S_i	Seletividade de i
T	Temperatura
u	Velocidade intersticial do fluido
v_0	Vazão volumétrica de alimentação
$V_{m,DBT}$	Volume molar de DBT
V_{leito}	Volume do leito
	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>
$WHSV$	Velocidade espacial horária mássica

X_{DBT}	Conversão de DBT
$X_{1,DBT}$	Conversão calculada de DBT no primeiro leito catalítico
$X_{2,DBT}$	Conversão calculada de DBT no segundo leito catalítico
X_{HDN}	Conversão de HDN
$X_{1,HDN}$	Conversão calculada de HDN no primeiro leito catalítico
$X_{2,HDN}$	Conversão calculada de HDN no segundo leito catalítico
X_Q	Conversão de Q

1. Introdução

O petróleo é a principal fonte de energia utilizada no mundo. O consumo mundial de energia depende em sua maioria de petróleo e seus derivados, conforme evidenciado na Figura 1.1. O Brasil se tornou autossuficiente em volume de petróleo bruto em 2006. No entanto, isso não reduziu sua dependência de derivados de petróleo estrangeiro (BORBA *et al.*, 2017), que está relacionada principalmente a uma necessidade de importar petróleo de melhor qualidade para ser utilizado nos processos de refino (COELHO e SZKLO, 2015). Além disso, o Brasil continua sendo importador de derivados específicos de petróleo como a nafta e o diesel (BONFÁ, 2011; GRAGNANI, 2019).

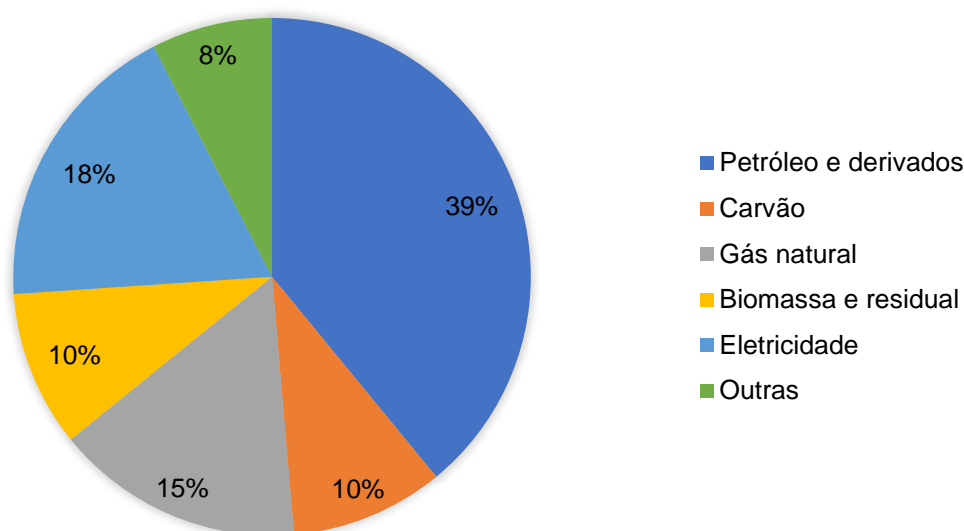


Figura 1.1: Matriz energética mundial. Dados de 2019 (IEA, 2020).

O consumo de nafta no Brasil corresponde a um quarto de todos os derivados de petróleo consumidos para fins energéticos no país. Segundo o Balanço Energético Mundial (2020), em 2019 cerca de 25,3% do óleo diesel consumido no país foi importado, fazendo com que ele seja o derivado de petróleo que o Brasil mais depende internacionalmente (BEN, 2020).

O óleo diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos alifáticos. É usado como combustível, principalmente em motores dos meios de transporte. Compostos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio também são encontrados no óleo diesel em baixas concentrações e podem provocar danos à saúde humana quando da sua combustão.

O petróleo brasileiro contém baixos teores de compostos sulfurados, porém elevados teores de compostos nitrogenados, quando comparado ao petróleo árabe (GRAGNANI, 2019). Os compostos nitrogenados presentes nos derivados de petróleo representam uma restrição operacional, uma vez que inibem as reações de hidrodessulfurização, pois competem com os compostos sulfurados pelos mesmos sítios ativos do catalisador.

A partir de 2015, especificações mais rigorosas para o diesel metropolitano fixaram o valor máximo de 10 mg kg^{-1} de enxofre (S10). O crescimento da demanda de combustíveis aliado a estas especificações requer a instalação de unidades para tratamento operando em condições mais severas, processo conhecido como hidrodessulfurização profunda (STANISLAUS *et al.*, 2010). Nestas condições, é possível remover mais de 95% do enxofre presente no petróleo.

Uma das formas de aumentar a eficiência da hidrodessulfurização profunda é através do desenvolvimento de catalisadores mais ativos que sejam capazes de remover os compostos mais refratários do processo (AL-RASHIDY *et al.*, 2015). Atualmente os catalisadores utilizados comercialmente são sulfetos de molibdênio ou tungstênio promovidos por cobalto ou níquel suportados em alumina.

Uma estratégia que vem sendo adotada na indústria de refino para alcançar os baixíssimos níveis de enxofre com um menor consumo de hidrogênio é o uso de leitos de catalisadores (CoMo e NiMo) em série. Fabricantes de catalisadores reportaram que o carregamento do reator com leitos em série pode potencializar o desempenho dos catalisadores com uma máxima conversão de compostos que atuam como inibidores de reações de HDS (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Inserido neste contexto, o objetivo deste trabalho é explorar o uso de leitos de catalisadores ($\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$) em série em reações de hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação utilizando como moléculas-modelo dibenzotiofeno e quinolina. Busca-se investigar os efeitos das variáveis de processo (temperatura, pressão e velocidade espacial) e da configuração dos leitos em série na distribuição de produtos e conversão simultânea de dibenzotiofeno e quinolina.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

Avaliar a cinética das reações simultâneas de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno e de hidrodesnitrogenação de quinolina empregando leitos de catalisadores em série de NiMoP/Al₂O₃ e CoMoP/Al₂O₃ em reator contínuo.

2.2. Objetivos específicos

- Investigar os efeitos da temperatura, pressão, velocidade espacial e da configuração dos leitos de catalisadores em série na distribuição de produtos e conversão de dibenzotiofeno e quinolina.
- Simular os perfis de concentração ao longo dos leitos catalíticos usando modelos de lei de potências.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Hidrotratamento

O hidrotratamento (HDT) é o processo utilizado para remover compostos com heteroátomo e saturar olefinas, diolefinas e aromáticos das frações de petróleo na presença de hidrogênio e de catalisadores em condições de temperatura e pressão elevadas (em torno de 300 °C e 100 bar). Entre os principais processos do hidrotratamento destacam-se a hidrodessulfurização (HDS – remoção de compostos sulfurados), hidrodessnitrogenação (HDN – remoção de compostos nitrogenados), hidrodessoxigenação (HDO – remoção de compostos oxigenados), hidrodessmetalização (HDM – remoção de compostos organometálicos) (DO BRASIL *et al.*, 2014; HSU *et al.*, 2017). O processo de HDS é denominado de hidrodessulfurização profunda quando o objetivo é reduzir o teor de enxofre até no máximo 10 mg kg⁻¹ de S.

As reações de HDS, HDN e HDO formam como subprodutos gases como H₂S, NH₃ e H₂O, respectivamente. Em reações de HDM, os metais são transformados nos respectivos sulfetos e geralmente ficam retidos no catalisador bloqueando ou envenenando os sítios ativos, e, portanto, reduzindo sua atividade significativamente.

Industrialmente, o HDT é utilizado como etapa auxiliar de outros processos, como pré-tratamento de cargas, protegendo os catalisadores sensíveis a impurezas, mas sem alterar significativamente a faixa de destilação das correntes, uma vez que não modifica o tamanho das cadeias carbônicas. No tratamento da nafta, por exemplo, a dessulfurização e desnitrigenação evitam o envenenamento dos catalisadores utilizados na reforma e craqueamento catalítico (DO BRASIL *et al.*, 2014).

3.2. Hidrodessulfurização

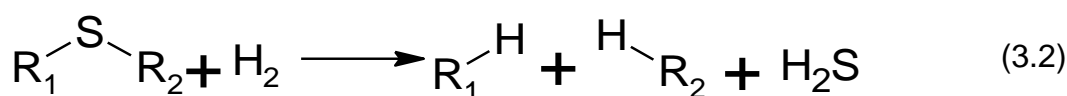
Como já foi mencionado a HDS promove a remoção de enxofre de compostos sulfurados através de uma reação de hidrogenação com formação de H₂S e hidrocarbonetos dessulfurizados (SHAFI e HUTCHINGS, 2000). As legislações estão se tornando cada vez mais restritivas quanto ao teor de poluentes emitidos para a atmosfera. Essas mudanças legislativas fomentam a necessidade de tratamento evitando a emissão de óxidos de enxofre (SO_x). Frequentemente, o H₂S formado é convertido em ácido sulfúrico ou enxofre elementar (SPEIGHT, 2019).

A conversão dos organossulfurados em gás sulfídrico varia de acordo com o composto a ser dessulfurado. Estes compostos são classificados em categorias (GRUIA e SCHERZER, 1996):

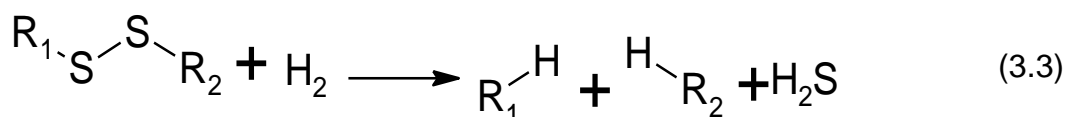
1) Mercaptanas



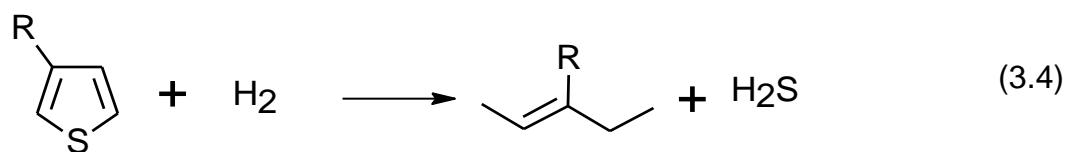
2) Sulfetos



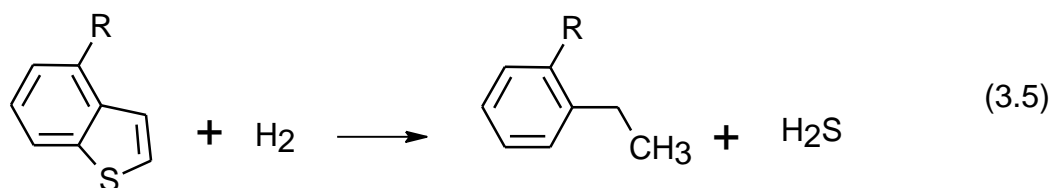
3) Dissulfetos



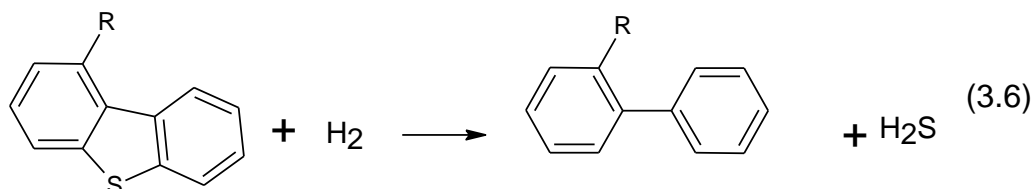
4) Tiofenos



5) Benzotiofenos (BT)



6) Dibenzotiofenos (DBT)



Esta sequência também representa a ordem crescente de dificuldade de remoção do S. Frações de gasóleo pesados apresentam maiores quantidades de BT e DBT e, por isso, possuem maior dificuldade de remoção quando comparadas com as frações mais leves (GRUIA e SCHERZER, 1996). Em geral, as faixas de destilação

mais pesadas apresentam compostos sulfurados mais refratários como dibenzotiofeno e alquildibenzotiofenos (DO BRASIL *et al.*, 2014).

O esquema reacional da HDS de DBT consiste em duas rotas bem estabelecidas na literatura. A primeira rota é via dessulfurização direta (DDS) formando bifenil (BF) que pode ser hidrogenado a cicloexilbenzeno (CHB) em função das condições operacionais. A segunda rota é via hidrogenação prévia (HID). Nesta rota, o DBT é hidrogenado parcialmente, formando intermediários instáveis que rapidamente formam CHB. A reação de hidrogenação de CHB a diciticloexil (DCH) é considerada bastante lenta (LAREDO *et al.*, 2004; STANISLAUS *et al.*, 2010). A Figura 3.1 apresenta o esquema reacional para hidrodessulfurização de DBT.

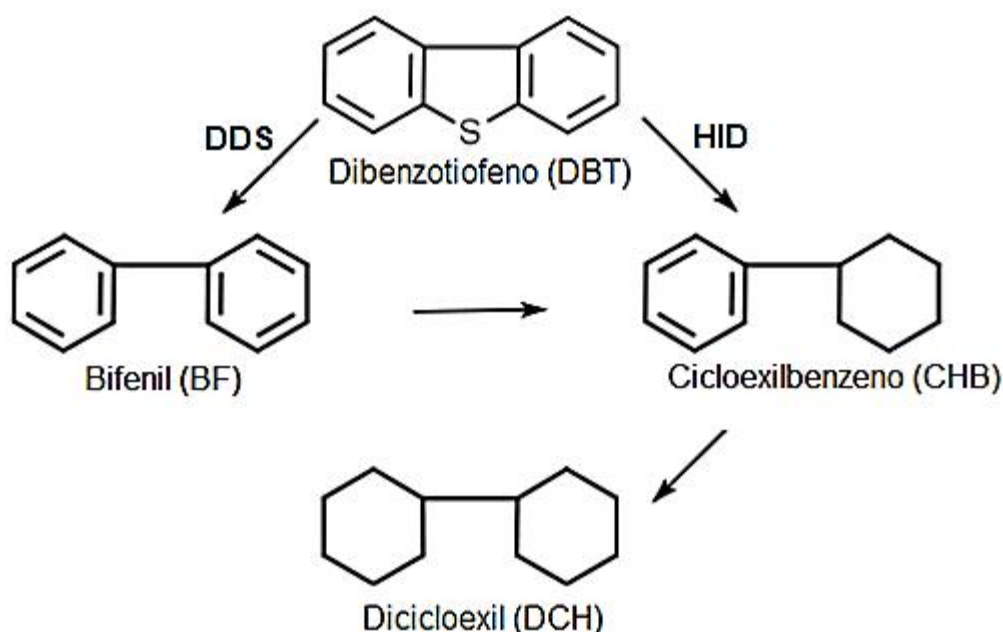


Figura 3.1: Esquema reacional da HDS de DBT (adaptado de HOUALLA *et al.* 1978).

3.3. Hidrodesnitrogenação

No petróleo, os compostos nitrogenados podem ser divididos em dois grandes grupos: básicos contendo seis átomos no anel e não básicos com cinco átomos na estrutura. Os compostos nitrogenados heterocíclicos com anéis de seis átomos de carbono são considerados bases de Lewis, pois possuem um par de elétrons livres no átomo de nitrogênio (ADAM *et al.*, 2009). A Figura 3.2 mostra os principais compostos nitrogenados encontrados no petróleo.

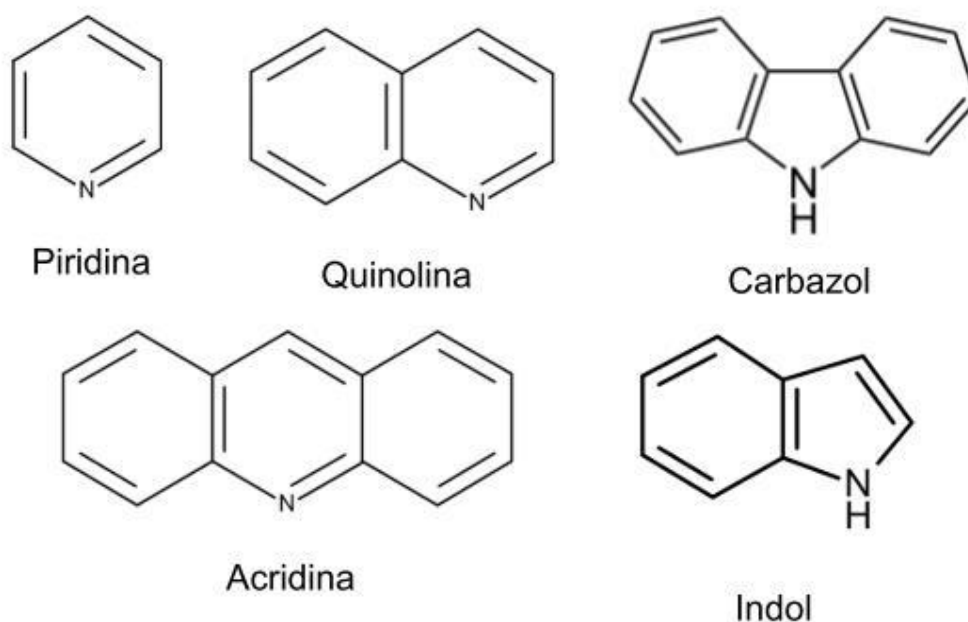


Figura 3.2: Principais famílias de nitrogenados encontrados no petróleo (adaptado de VILLETH, 2014).

No processo de hidrotreatamento, as reações de HDN e HDS ocorrem simultaneamente. No entanto, um elevado teor de compostos nitrogenados inibe fortemente as reações de HDS tornando mais difícil a produção de combustíveis com baixíssimos teores de enxofre (STANISLAUS *et al.*, 2010; DORNELES DE MELLO *et al.*, 2017). Isso explica a necessidade de pesquisas relacionadas à inibição de HDS por moléculas nitrogenadas (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012). Por possuírem maior interação com os sítios ativos do catalisador, as moléculas nitrogenadas básicas são as maiores responsáveis pela inibição das reações de HDS (STANISLAUS *et al.*, 2010; FARAG *et al.*, 2014; DORNELES DE MELLO *et al.*, 2017).

Em relação à HDN, admite-se a existência de três etapas: quebra da ligação carbono e nitrogênio (C-N), hidrogenação do anel aromático e hidrogenação do heterociclo. A ruptura da ligação C-N é favorecida pela presença de um carbono saturado em posição β . Dessa forma, na maioria dos compostos nitrogenados ocorre a hidrogenação prévia do anel aromático seguida do rompimento da ligação C-N, hidrogenação do heterociclo ou prosseguimento da hidrogenação do anel aromático. Os três tipos de reação não ocorrem necessariamente em todos os compostos nitrogenados. Entretanto, em algumas poucas moléculas, como a quinolina,

consegue-se observar as três etapas (GIRGIS e GATES, 1991; JIAN e PRINS, 1998). Além disso, por ser uma molécula básica, ela é mais fortemente adsorvida nos sítios ativos dos catalisadores de HDS que os compostos nitrogenados não básicos (ZEUTHEN *et al.*, 2001). Por isso, a quinolina é amplamente utilizada como molécula modelo para as reações de HDN.

O esquema reacional para HDN de quinolina está ilustrado na Figura 3.3.

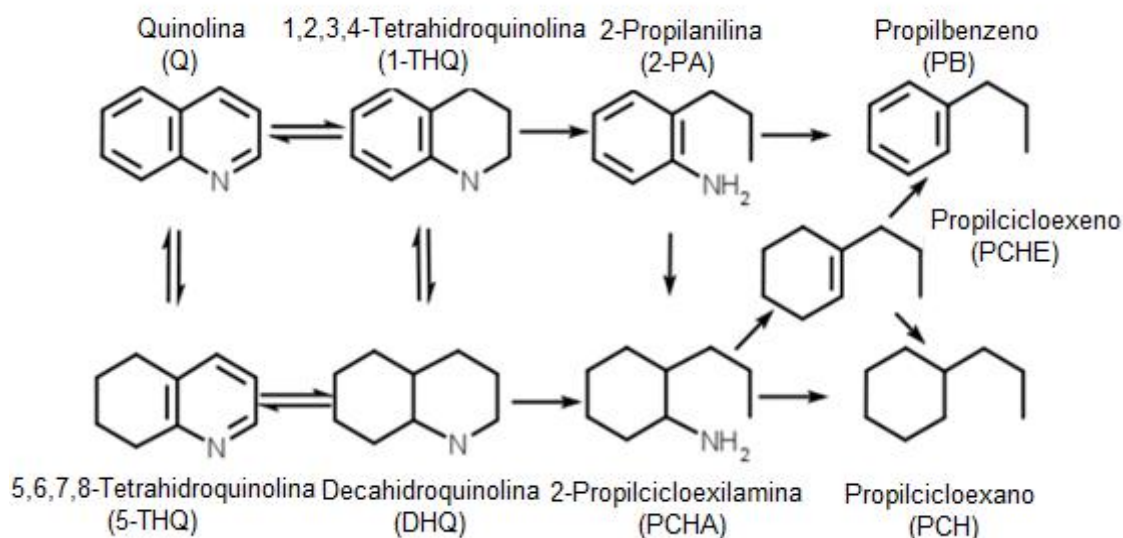


Figura 3.3: Esquema reacional da HDN de quinolina (adaptado de JIAN e PRINS, 1998).

Mais especificamente, a HDN de quinolina envolve as seguintes reações: primeiro ocorre a hidrogenação de um dos anéis aromáticos formando 1,2,3,4-tetraidroquinolina (1-THQ) e 5,6,7,8-tetraidroquinolina (5-THQ). Em seguida, ocorre a hidrogenação do segundo anel aromático formando a decaidroquinolina (DHQ) ou a abertura do anel aromático hidrogenado formando a 2-propilanilina (2-PA). Na sequência, tem-se a formação de propilcicloexilamina (PCHA) a partir da DHQ e 2-PA e, por fim, a ligação C-N é quebrada promovendo a formação dos compostos não nitrogenados propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH) (JIAN e PRINS, 1998).

3.4. Catalisadores de HDS e HDN

Os catalisadores de HDS e HDN são constituídos de sulfetos mistos de metais de transição do grupo VI, como molibdênio e tungstênio (MoS_2 e WS_2), promovidos por níquel ou cobalto. Geralmente são suportados em óxidos refratários, podendo ter

aditivos como fósforo e boro (SUN *et al.*, 2003; LAURITSEN *et al.*, 2007). Os catalisadores industriais são preparados na forma óxida e são sulfetados em temperaturas maiores que 300 °C para garantir a completa conversão do óxido em sulfeto metálico para formação da fase ativa.

O suporte mais empregado é a alumina, pois possui alta área específica, integridade mecânica e térmica e baixo custo comercial (CHIANELLI e DAAGE, 1989; BREYSSE *et al.*, 2003; FERRAZ, 2007).

A adição de promotores como cobalto e níquel aumenta a reatividade dos sulfetos de Mo e W. Geralmente a atividade catalítica aumenta em mais de uma ordem de grandeza e a seletividade específica de CoMo ou NiMo muda em relação à HDS e HDN (STANISLAUS *et al.*, 2010).

A dessulfurização direta é a rota majoritária para CoMo e NiMo, entretanto considera-se que o catalisador CoMo é mais seletivo para reações de dessulfurização direta, enquanto o catalisador com NiMo apresenta maior atividade nos sítios de hidrogenação. Dessa maneira, a razão molar BF/CHB é menor para o catalisador promovido por Ni (GIRGIS e GATES, 1991; STANISLAUS *et al.*, 2010).

O catalisador NiMo favorece as reações de HDN, entretanto sofre maior inibição nas reações de HDS na presença de compostos aromáticos e nitrogenados devido à maior quantidade de sítios de hidrogenação (STANISLAUS *et al.*, 2010). Dessa forma, industrialmente, utiliza-se catalisadores CoMo tradicionalmente no processo de hidrodessulfurização de cargas advindas da torre de destilação atmosférica, enquanto para cargas oriundas de processos de craqueamento térmico catalítico, que possuem maiores teores de compostos insaturados, aromáticos e nitrogenados, os catalisadores NiMo apresentam melhor desempenho. Este efeito ainda pode ser potencializado empregando-se elevadas pressões, que favorecem as reações de hidrogenação (MEHLBERG *et al.*, 2015).

3.5. Sítios ativos para HDS

A atividade dos catalisadores de HDS é principalmente fundamentada na existência de vacâncias aniônicas de enxofre situadas nas bordas dos cristalinos das fases ativas MoS₂ ou WS₂. Devido às vacâncias, os íons metálicos insaturados se

expõem e possibilitam a adsorção de moléculas com alta densidade eletrônica para que a reação ocorra (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2017).

Vale ressaltar que há sítios de diferentes naturezas atuando nestes catalisadores. Alguns sítios são responsáveis pela hidrogenação de ligações duplas e de aromáticos presentes na molécula, enquanto outros são responsáveis pela cisão das ligações C-S (hidrogenólise). A distribuição desses sítios está relacionada com o grau de vacâncias em torno do átomo de molibdênio (GRANGE e VANHAEREN, 1997). A reação superficial envolve um tipo de sítio ativo para a adsorção do composto sulfurado e H_2S e outro no qual o hidrogênio é adsorvido. Assim, as reações de hidrogenólise e hidrogenação ocorrem em tipos de sítios diferentes (GIRGIS e GATES, 1991).

TUXEN *et al.* (2012) apresentaram a estrutura do cristal de Co-Mo-S com as vacâncias de enxofre e *brim sites* (sítios periféricos, tradução livre). Na literatura, é aceito que o enxofre das moléculas sulfuradas se adsorve diretamente nas vacâncias de enxofre que correspondem aos sítios responsáveis pela rota DDS. Acredita-se que os *brim sites* sejam responsáveis pela rota de hidrogenação (HID) dos compostos sulfurados; sendo assim, não é necessário que haja vacâncias de enxofre para a sua formação. A Figura 3.4 apresenta um esquema ilustrativo das espécies sulfetadas.

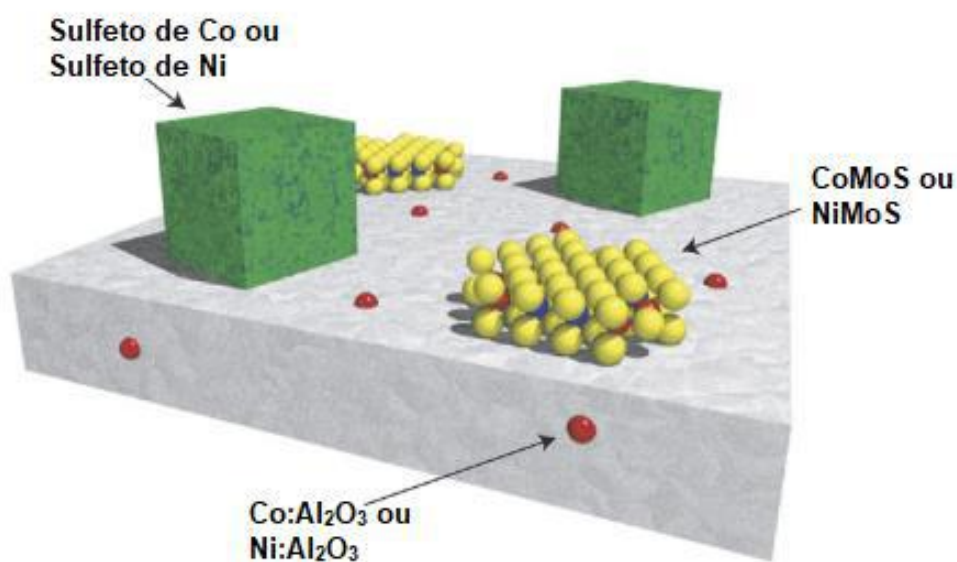


Figura 3.4: Esquema ilustrativo de possíveis espécies sulfetadas (adaptado de LAURITSEN *et al.*, 2007).

3.6. Reações simultâneas

Como já mencionado anteriormente, além dos compostos sulfurados, várias substâncias estão presentes nas frações de petróleo. Compostos aromáticos, nitrogenados e olefinas interagem com os sítios ativos do catalisador promovendo várias reações de hidrogenação simultâneas. Com o progresso das reações de HDT, há a formação de intermediários e produtos que também passam a competir com os reagentes pelos sítios catalíticos (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; NGUYEN *et al.*, 2015).

As moléculas modelo mais adotadas para representar as reações de HDS são dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e para a reação HDN quinolina (Q) (TURAGA *et al.*, 2003; CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2014; ALI *et al.*, 2018). Estas moléculas modelo sulfuradas são usualmente escolhidas pois são representativas do diesel, sendo o 4,6-DMDBT o composto sulfurado mais refratário. Quanto à HDN, a quinolina é empregada, pois sua hidrogenação apresenta todas as etapas reacionais de remoção de nitrogênio.

3.7. Efeito da inibição de compostos nitrogenados na reação de HDS

Dentre os compostos que mais afetam a reação de hidrodessulfurização se destacam os compostos nitrogenados que, por possuírem elevada constante de equilíbrio de adsorção, competem mais significativamente com os compostos sulfurados pelos sítios ativos (GIRGIS e GATES, 1991; STANISLAUS *et al.*, 2010). A presença de nitrogenados afeta a produção de derivados de petróleos com menor teor de enxofre. Portanto, o estudo da inibição causada por essas moléculas se faz necessário para compreender o funcionamento da competição pelos sítios ativos, sua influência no desempenho do catalisador e o comportamento cinético das reações que descrevem este processo.

Na HDS, ambas as rotas DDS e HID são afetadas pela presença de compostos nitrogenados. Entretanto, na presença de moléculas nitrogenadas básicas como a quinolina, a rota HID é mais suscetível à inibição uma vez que as primeiras reações sofridas pela quinolina envolvem a hidrogenação do anel aromático, competindo pelos mesmos sítios ativos que realizam a rota HID da HDS. Tal competição promove a diminuição da conversão de HDS e alteração da distribuição de produtos

(STANISLAUS *et al.*, 2010; DORNELES DE MELLO *et al.*, 2017; BRAGGIO *et al.*, 2019).

3.8. Cinética das reações HDS

A modelagem cinética é de grande importância para o projeto de reatores e otimização de condições operacionais. A modelagem da HDS tem sido objetivo de pesquisas nas últimas décadas devido à implementação de legislações mais restritivas em relação ao teor de enxofre (POLCK, 2010; VILLETH, 2014; DORNELES DE MELLO *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2018; LOCATEL, 2018; ABID *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020). No entanto, a obtenção de modelos cinéticos para as reações de hidrotratamento de correntes de petróleo se torna difícil devido à diversidade de compostos presentes na carga alimentada e no produto final.

Os modelos cinéticos propostos na literatura têm o objetivo de avaliar as contribuições de compostos intermediários nas reações de HDS para que se torne possível a estimação de parâmetros como energia de ativação e velocidades específicas das etapas de reação. Uma modelagem eficiente requer a elaboração de esquemas reacionais que representem as reações ocorridas e a escolha adequada da carga. Neste sentido, os estudos podem ser divididos em três categorias (DA COSTA *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2004):

- 1) Uso de moléculas modelo contendo enxofre, como o DBT, dissolvidas em solventes puros e utilizando catalisadores comerciais ou sintetizados em laboratório
 - a. Empregando o modelo cinético de lei de potências.
 - b. Utilizando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.
- 2) Uso de cargas reais e catalisadores comerciais para avaliação da reação
 - a. Adotando o modelo cinético de lei de potências de pseudoprimeira ordem.
 - b. Empregando o modelo cinético de lei de potências de ordem a ser estimada.
- 3) Uso de cargas reais com estudos cinéticos a nível molecular.

É importante mencionar que o modelo de Langmuir-Hinshelwood é o mais complexo, pois considera os efeitos inibitórios e competitivos das espécies presentes

pelos sítios catalíticos. Entretanto, é um modelo que exige a estimação de um maior número de parâmetros e, portanto, de um maior número de experimentos.

O modelo de lei de potências é amplamente utilizado na literatura pela sua simplicidade (CHEN *et al.*, 2004; RODRÍGUEZ e ANCHEYTA, 2004; VARGA *et al.*, 2007; AL-RASHIDY *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2020). É comum encontrar uma aproximação que considera a reação de pseudoprimeira ordem em relação ao composto sulfurado (FARAG *et al.*, 2000; VARGA *et al.*, 2007). Essa aproximação simplifica a estimação de parâmetros cinéticos quando se utiliza carga real (FENG *et al.*, 2018; ABID *et al.*, 2019).

3.9. Reações de HDT em leitos em série

Na literatura, é relatado que nas condições operacionais utilizadas no processo convencional utilizando pressões de 20 a 30 bar (DO BRASIL *et al.*, 2014) de HDS é difícil alcançar os níveis ultrabaixos de 10 mg de S kg⁻¹ especificados em diversos países, inclusive no Brasil desde 2015 (ANP, 2013). Moléculas mais refratárias não reagem facilmente nestas condições devido ao seu impedimento estérico. Outro obstáculo neste processo é a presença de compostos nitrogenados nas cargas reais (FURIMSKY e MASSOTH, 1999; CHOI *et al.*, 2003; STANISLAUS *et al.*, 2010), especialmente, em petróleos com elevados teores de compostos nitrogenados como o brasileiro.

Para contornar estes obstáculos, uma das estratégias adotadas nas refinarias é o uso de leitos de catalisadores em série. O uso de sistemas empregando catalisadores CoMo e NiMo pode promover uma sinergia benéfica para se atingir esses ultrabaixos teores de enxofre (MOCHIDA *et al.*, 1996; STANISLAUS *et al.*, 2010).

MOCHIDA *et al.* (1996) projetaram um reator empregando leitos de catalisadores em série e em paralelo para atingir os teores exigidos pela legislação. A Figura 3.5 mostra o esquema do sistema reacional empregado.

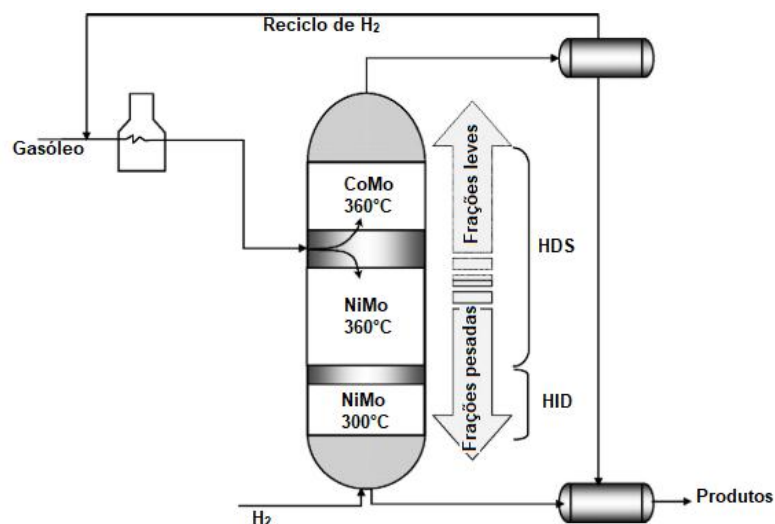


Figura 3.5: Sistema reacional proposto por MOCHIDA *et al.* (1996) (adaptado de STANISLAUS *et al.*, 2010).

Carga fresca é introduzida entre o leito superior de CoMo e NiMo sulfetados. O hidrogênio é alimentado em contracorrente na parte inferior do reator. As moléculas sulfuradas mais reativas são dessulfurizadas no leito do catalisador CoMo, enquanto as menos reativas são dessulfurizadas profundamente no catalisador de NiMo, que apresenta uma maior poder hydrogenante. No leito inferior de NiMo ocorre a hidrogenação de aromáticos em temperaturas mais baixas que as temperaturas de operação de HDS (MOCHIDA *et al.*, 1996).

Essa sinergia causada pelo uso de leitos de catalisadores em série é atribuída às diferentes características dos catalisadores utilizados. Estudos mostram que o catalisador CoMo possui uma elevada atividade nos sítios de hidrogenólise, tornando menos eficaz a dessulfurização de moléculas refratárias como o 4,6-DMDBT (STANISLAUS *et al.*, 2010). Os catalisadores NiMo possuem maior atividade nos sítios de hidrogenação prévia, reduzindo o impedimento estérico sofrido pelos alquil DBTs. Entretanto, como já mencionado a rota de hidrogenação prévia é mais sensível à presença de compostos nitrogenados presentes nas frações de petróleo (GUO *et al.*, 2018).

Tendo em vista a importância de estudar as diferentes configurações de leitos em série para explorar as melhores características de ambos os catalisadores, propôs-se este trabalho a fim de avaliar as reações simultâneas de HDS e HDN empregando leitos de catalisadores em série através da metodologia apresentada a seguir.

4. Materiais e métodos

4.1. Preparo dos catalisadores

Antes do início deste trabalho, os catalisadores CoMoP e NiMoP foram preparados através da técnica de impregnação ao ponto úmido, utilizando alumina Pural SB calcinada como suporte. A composição dos catalisadores foi de 20% (m/m) de MoO₃ e as razões atômicas $\frac{\text{Co}}{\text{Co}+\text{Mo}}$ e $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni}+\text{Mo}}$ iguais a 0,3, respectivamente. A razão atômica P/Mo foi estabelecida em 0,4 para ambos os catalisadores. A descrição detalhada das etapas de preparo encontra-se em NASCIMENTO *et al.* (2020). Neste trabalho os catalisadores CoMoP/Al₂O₃ e NiMoP/Al₂O₃ serão denominados CoMoP e NiMoP, respectivamente.

4.2. Unidade de testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade *PID Eng & Tech* (Figura 4.1) que pode ser controlada manualmente ou através de 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.



Figura 4.1: Unidade de testes catalíticos da *PID Eng & Tech*.

Na unidade há dois tanques de aço inox com capacidade de 1,5 L cada, onde são acondicionadas as soluções de reagentes e de sulfetação (Figura 4.2). Ambos os tanques são pressurizados com nitrogênio para garantir o escoamento da carga para bomba a fim de evitar a formação de bolhas de ar e eventual cavitação.



Figura 4.2: Tanques de carga de sulfetação à esquerda e de reação à direita e bomba de deslocamento positivo sob os tanques.

A unidade consiste em um reator tubular alimentado por carga no sentido *upflow* (os reagentes entram na parte inferior e saem na superior). A entrada de carga na unidade é feita por uma bomba de deslocamento positivo alternativo (Gilson, Inc – modelo 307) com capacidade de controlar vazões entre $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ e $5,0 \text{ mL min}^{-1}$. A Figura 4.3 mostra a visão interna da unidade.

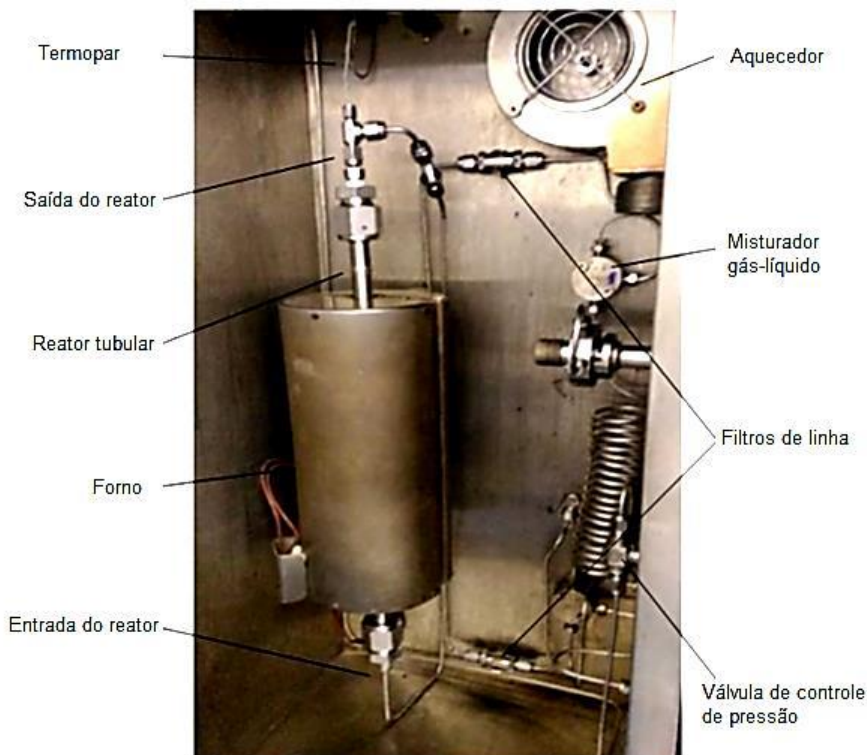


Figura 4.3: Visão interna da unidade de testes *PID Eng & Tech*.

A escolha da carga utilizada para alimentar o reator é feita através de uma válvula de três vias. A solução escolhida é, então, alimentada para a unidade de testes através da bomba e, em seguida, entra em contato com o gás H_2 no misturador, formando um sistema gás-líquido que atravessam o leito de catalisador sólido.

A saída de gases se encontra na parte superior do separador e é direcionada para o sistema de controle de pressão através de uma válvula reguladora micrométrica que fornece uma vazão constante de gás na saída. Essas correntes gasosas são transportadas por tubulações aquecidas para evitar a condensação de compostos mais pesados. No final, essa corrente passa por um tanque de lavagem com solução de $NaOH$ (1 mol L^{-1}) para absorver H_2S formado nas reações de HDS. O efluente livre de gás sulfídrico é conduzido por um sistema de exaustão. Em relação à segurança de operação, a unidade é equipada com sistema de alarme sonoro e intertravamento. Essas medidas de segurança são acionadas quando a temperatura, pressão ou o nível ultrapassam os valores previamente especificados.

4.3. Montagem do reator

As reações de HDS e HDN foram realizadas utilizando duas configurações de leitos de catalisadores em série. A primeira configuração utilizada é composta por um leito de catalisador NiMoP seguido de um leito com catalisador CoMoP. A segunda configuração trata-se da ordem inversa: a carga atravessa primeiro o leito CoMoP e, em seguida, o NiMoP.

Em ambos os carregamentos do reator utilizou-se carbetto de silício (SiC) como inerte para garantir o preenchimento total do reator, troca térmica constante e conferir a isotermicidade do sistema. Os catalisadores e o carbetto de silício foram peneirados separadamente. Utilizou-se a faixa granulométrica de -60 + 100 *mesh* Tyler tanto para os catalisadores quanto para o SiC a fim de evitar a formação de caminhos preferenciais.

Antes do carregamento do reator, aproximadamente 0,75 g de cada catalisador foram secos em mufla a 300 °C (com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹) por 1 h para remoção de água adsorvida. Após o resfriamento em dessecador, 0,57 g de cada catalisador foram pesados e misturados com 0,75 g de carbetto de silício na granulometria adotada.

O reator utilizado possui geometria cilíndrica com altura de 32,7 cm e diâmetro interno de 1 cm. Para preenchimento total do leito se faz necessária uma configuração com quatro regiões bem definidas e separadas por camadas de lã de quartzo de altura de 0,5 cm para evitar a passagem de sólidos. Nas extremidades, 0,5 cm de lã de quartzo são utilizados para evitar a passagem de material particulado para a tubulação da unidade, conforme apresentado na Figura 4.4. As setas indicam o sentido da carga através do leito.

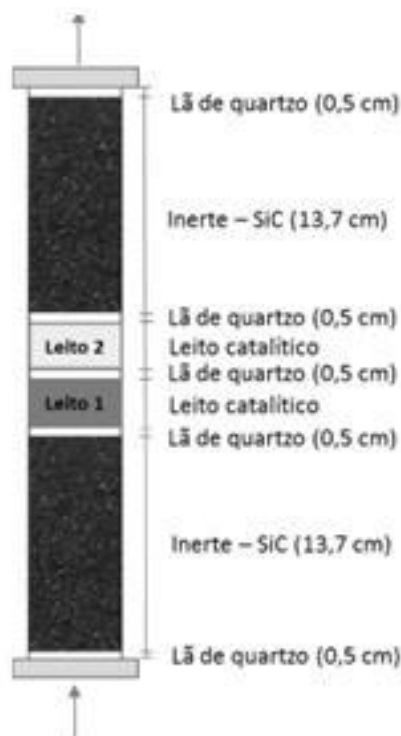


Figura 4.4: Esquema do carregamento de leitos em série no reator.

Com o objetivo de avaliar as limitações difusionais externas foram realizados experimentos com massa total original e com massa reduzida de catalisadores. Dessa maneira, duas massas de catalisadores foram utilizadas: A massa total de catalisadores original de 1,14 g (0,57 g de CoMoP e 0,57 g de NiMoP separadas pela lã de quartzo) e reduzida de 0,57 g (0,285 g de CoMoP e 0,285 g de NiMoP separadas pela lã de quartzo). O tempo de contato de cada ensaio foi mantido constante para os experimentos com diferentes massas.

4.4. Teste de pressão

O hidrogênio é o principal gás utilizado na unidade de hidrodessulfurização. Por ser altamente inflamável, o teste de pressão é uma etapa de segurança, pois busca encontrar e eliminar pontos de vazamento da unidade. Assim, minimizam-se os riscos operacionais. Além disso, um vazamento de gás na unidade prejudica o controle da pressão durante todo o experimento. Dessa maneira, além de ser uma etapa crucial em termos de segurança, também é importante para garantir a confiabilidade do experimento.

O teste de pressão é realizado a uma pressão 15% acima da máxima pressão utilizada durante os experimentos. A maior pressão utilizada nas reações é de 60 bar,

assim, o teste de pressão é realizado a 70 bar. Considera-se seguro iniciar os testes catalíticos, quando há no máximo uma variação de 0,3 bar em 1 h.

4.5. Secagem e sulfetação

Após o teste de pressão, realizou-se a secagem do sistema. O procedimento ocorre utilizando-se uma vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂ a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e pressão de 6 bar. Após estabilização destes valores, a unidade permaneceu nessas condições por 30 minutos.

Para ativar os catalisadores, foi utilizada uma solução de 4% m/m de dissulfeto de carbono, CS₂ (P.A. – VETEC) em n-hexano 97% (VETEC). A pressão de operação da sulfetação foi de 30 bar e a alimentação com a carga adequada foi iniciada. A vazão de H₂ foi ajustada para 40 mL min⁻¹. Espera-se o tempo necessário para assegurar que a unidade esteja totalmente saturada com a carga. Este tempo é determinado mediante a observação do gotejamento de líquido na saída da unidade. Assim, se garante que todo o catalisador esteja molhado pela solução de CS₂ e evita-se uma possível redução dos promotores e do molibdênio, o que diminuiria a quantidade de sítios ativos formados nesta etapa.

A sulfetação foi realizada em duas etapas, conforme a Figura 4.5. Primeiro a vazão de carga foi ajustada para 0,1 mL min⁻¹. Em seguida, eleva-se a temperatura até o primeiro patamar a 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Quando se atingiu temperatura constante, a primeira etapa de sulfetação ocorre por 120 min. A segunda etapa consiste em aumentar a temperatura para 350 °C, com a mesma taxa de aquecimento, mantendo-se nesse patamar por mais 180 min de modo a garantir que o catalisador foi exposto a uma quantidade suficiente de CS₂ que atinja sulfetação completa (pelo menos três vezes a razão estequiométrica).

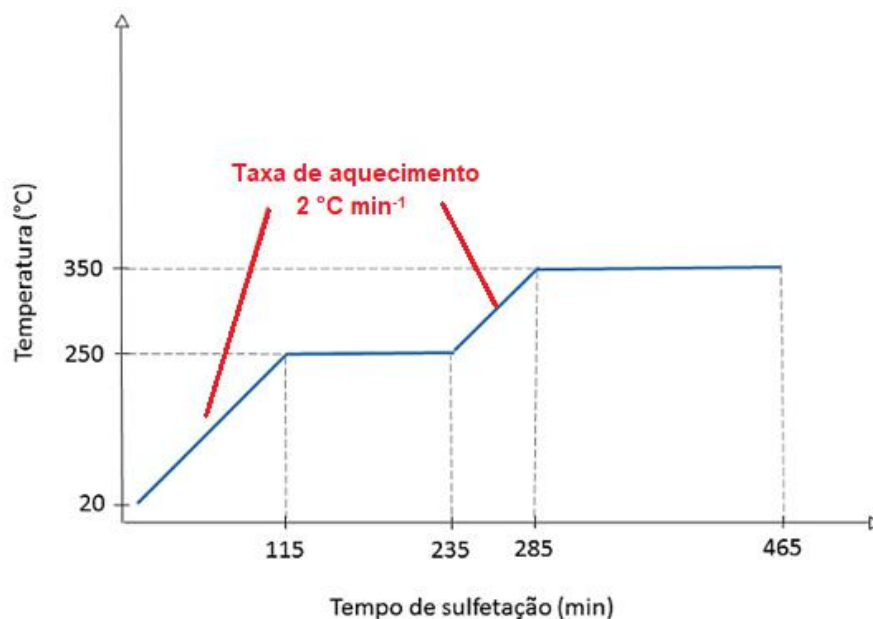


Figura 4.5: Sulfetação do catalisador.

4.6. Testes catalíticos

Em todos os experimentos realizados, foi utilizada uma carga de reação preparada com 3500 mg kg^{-1} de enxofre, proveniente da molécula modelo de dibenzotiofeno (Sigma-Aldrich 98%) e 150 mg kg^{-1} de nitrogênio proveniente da quinolina (Sigma-Aldrich 96%). O solvente utilizado foi o n-hexadecano (C16 – 99% Sigma-Aldrich). A massa específica da carga é de $0,773 \text{ g cm}^{-3}$. A velocidade espacial horária mássica (WHSV) variou de 8 a 14 h^{-1} conforme Tabela 4.1.

O seguinte procedimento foi adotado nos testes catalíticos: primeiro a unidade é pressurizada com hidrogênio até a pressão desejada. Em seguida, a carga de reação é bombeada ao sistema. Por fim, é fixado o valor de temperatura. O momento em que a temperatura desejada é alcançada, é considerado como início da reação. As amostras foram coletadas a cada 30 minutos, para avaliação da conversão e da distribuição de produtos. Em geral, o estado estacionário é atingido em cerca de 7 horas de reação, no qual as variações absolutas na conversão do reagente e na distribuição de produtos são inferiores a 0,2%.

Os efeitos das variáveis operacionais foram avaliados para as configurações NiMoP+CoMoP e CoMoP+NiMoP. A nomenclatura adotada NiMoP+CoMoP significa que NiMoP é o primeiro catalisador em contato com a carga de alimentação e CoMoP, o segundo. Nas Tabelas 4.1 e 4.2 estão apresentadas as condições experimentais

avaliadas. A relação de alimentação de H₂ e carga de reação foi mantida constante em 400 NL L⁻¹ em todos os experimentos.

Tabela 4.1: Condições experimentais das reações em leitos de catalisadores em série utilizando massa total original de 1,14 g.

EXP	Leitos	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)
1	NiMoP+CoMoP	300	30	10
2	NiMoP+CoMoP	270	30	12
3	NiMoP+CoMoP	310	30	8
4	NiMoP+CoMoP	300	45	10
5	NiMoP+CoMoP	310	30	12
6	NiMoP+CoMoP	300	30	10
7	NiMoP+CoMoP	250	30	12
8	NiMoP+CoMoP	310	30	10
9	NiMoP+CoMoP	280	30	12
10	NiMoP+CoMoP	310	30	14
11	NiMoP+CoMoP	310	30	12
12	NiMoP+CoMoP	300	60	10
13	NiMoP+CoMoP	300	45	10
14	NiMoP+CoMoP	300	30	10
15	CoMoP+NiMoP	300	30	10
16	CoMoP+NiMoP	270	30	12
17	CoMoP+NiMoP	310	30	12
18	CoMoP+NiMoP	280	30	12
19	CoMoP+NiMoP	250	30	12
20	CoMoP+NiMoP	310	30	8
21	CoMoP+NiMoP	310	30	10
22	CoMoP+NiMoP	310	30	14
23	CoMoP+NiMoP	300	45	10
24	CoMoP+NiMoP	300	60	10
25	CoMoP+NiMoP	300	30	10

Os experimentos em negrito são réplicas.

Tabela 4.2: Condições experimentais das reações em leitos de catalisadores em série utilizando massa total reduzida de 0,57 g.

EXP	Leitos	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)
26	NiMoP+CoMoP	300	30	10
27	NiMoP+CoMoP	280	30	10
28	NiMoP+CoMoP	280	30	12
29	NiMoP+CoMoP	270	30	12
30	NiMoP+CoMoP	310	30	8
31	NiMoP+CoMoP	300	30	10
32	NiMoP+CoMoP	310	30	12
33	NiMoP+CoMoP	300	45	10
34	CoMoP+NiMoP	300	30	10
35	CoMoP+NiMoP	270	30	12
36	CoMoP+NiMoP	310	30	8
37	CoMoP+NiMoP	300	45	10
38	CoMoP+NiMoP	310	30	12
39	CoMoP+NiMoP	300	30	10
40	CoMoP+NiMoP	300	60	10
41	CoMoP+NiMoP	300	45	10
42	CoMoP+NiMoP	250	30	12
43	CoMoP+NiMoP	310	30	10
44	CoMoP+NiMoP	280	30	12

Os experimentos em negrito são réplicas.

4.7. Cromatografia gasosa

As amostras coletadas ao longo da reação foram analisadas em um cromatógrafo a gás (CG) da marca Agilent Technologies (modelo 7820A) detector de ionização de chamas e coluna capilar DB-1 (60 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de espessura do filme). A Figura 4.6 mostra a foto do cromatógrafo utilizado no acompanhamento das reações.

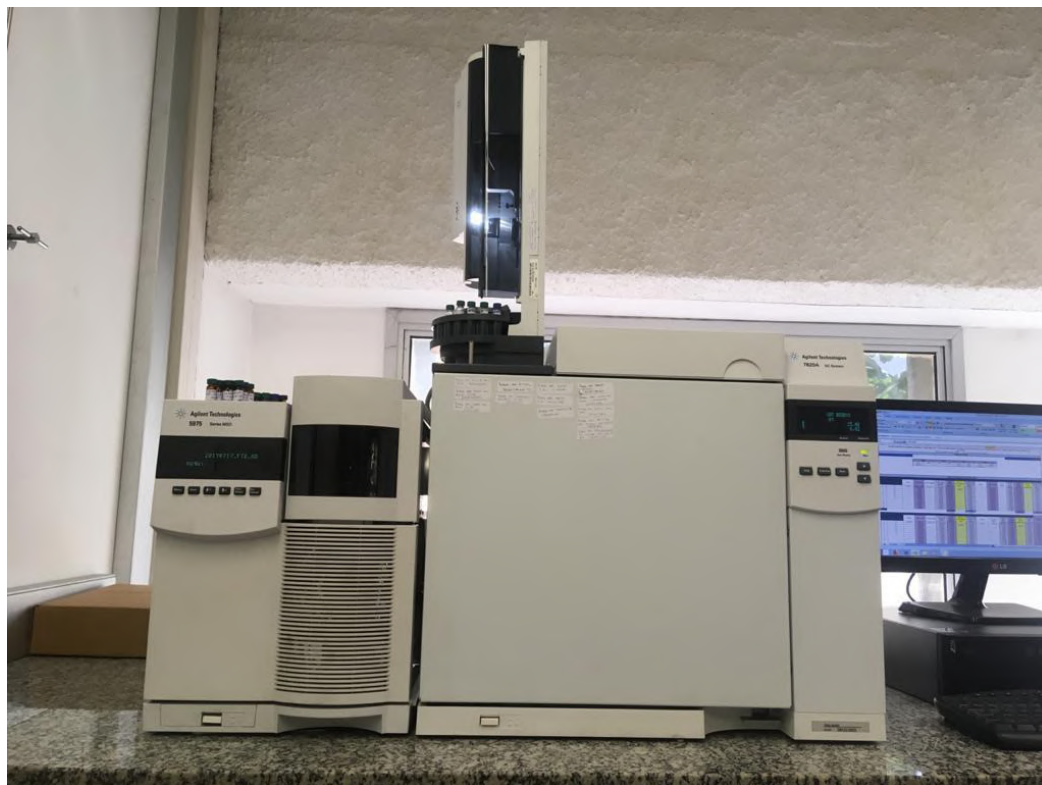


Figura 4.6: Modelo 7820A de um CG da marca Agilent Technologies.

4.8. Cálculos de conversão, rendimento e seletividade

A conversão de DBT (X_{DBT}), rendimentos em produtos (R_i) e balanços de carbono (BC) foram calculados com base na concentração na carga de reagente ($C_{\text{DBT},0}$), conforme as equações:

$$X_{\text{DBT}}(\%) = \left(\frac{C_{\text{DBT},0} - C_{\text{DBT}}}{C_{\text{DBT},0}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

$$R_i(\%) = \left(\frac{C_i}{C_{\text{DBT},0}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

$$\text{BC}(\%) = \left(\frac{\sum C_i}{C_{\text{DBT},0}} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

onde $C_{\text{DBT},0}$ e C_{DBT} são as concentrações na carga e no efluente do reator de DBT (mol L^{-1}), respectivamente, e C_i é a concentração do produto i no efluente do reator (mol L^{-1}).

Na reação de HDN de quinolina, sabe-se que a saturação do primeiro anel aromático da molécula é muito rápida, estabelecendo-se um equilíbrio entre a

quinolina, a 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1-THQ) e 5,6,7,8-tetrahydroquinolina (5-THQ). Assim, geralmente a conversão da quinolina (X_Q) é calculada considerando-se as concentrações de 1-THQ e 5-THQ no efluente do reator a partir da seguinte equação:

$$X_Q(\%) = \left(\frac{C_{Q,0} - C_Q - C_{1-THQ} - C_{5-THQ}}{C_{Q,0}} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

em que $C_{Q,0}$ e C_Q são as concentrações na carga e no efluente do reator de reagente nitrogenado Q (mol L^{-1}), respectivamente e C_{1-THQ} e C_{5-THQ} são as concentrações de 1-THQ e 5-THQ no efluente do reator em mol L^{-1} .

O rendimento em produtos (R_j) na HDN foram calculados tomando como base a concentração de entrada de quinolina conforme a equação:

$$R_j(\%) = \left(\frac{C_j}{C_{Q,0}} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

onde C_j é a concentração do produto j da reação de HDN no efluente do reator em mol L^{-1} .

Define-se ainda a conversão da quinolina em produtos de HDN (X_{HDN}), que é determinada a partir da soma dos rendimentos dos produtos não nitrogenados (R_{NN}). Assim:

$$X_{HDN}(\%) = \sum R_{NN}(\%) = \sum R_{PB} + R_{PCHE} + R_{PCH} \quad (4.6)$$

onde os produtos não nitrogenados são propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH). O balanço de carbono da reação de HDN foi calculado da mesma forma que mostrado pela reação de HDS de DBT (Eq. 4.3) levando em consideração a quinolina como reagente.

4.9. Modelagem cinética

Neste trabalho o modelo de lei de potências foi adotado para as reações de HDS e HDN. Apenas a abordagem global foi avaliada, isto é, considerando apenas a conversão de reagente. Essa abordagem é bastante usual quando se utiliza uma carga complexa. Assim, o balanço molar em um reator contínuo de fluxo empistonado operando em regime permanente e de modo isotérmico (Apêndice A) é apresentado na seguinte equação:

$$(-r'_A) = -\frac{dF_A}{dm_{cat}} \quad (4.7)$$

onde $(-r'_A)$ indica taxa de reação heterogênea dada por mol A $h^{-1}g_{cat}^{-1}$, F_A a vazão molar de reagente A em mol h^{-1} e m_{cat} a massa de catalisador em g_{cat} .

Para estimar os parâmetros da modelagem global de HDS e HDN, a taxa global de reação r deve ser substituída na Equação (4.7). Cabe destacar que os modelos testados foram de pseudoprimeira ordem em relação aos compostos sulfurado e nitrogenado. Dessa maneira:

$$(-r'_A) = k_{global}C_A \quad (4.8)$$

em que k_{global} é a velocidade específica da reação considerando o consumo de reagente.

Substituindo-se a Equação (4.8) na Equação (4.7), obtém-se:

$$\frac{dF_A}{dm_{cat}} = -k_{global}C_A \quad (4.9)$$

5. Resultados e discussão

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho estão no Apêndice B, enquanto os dados de trabalhos anteriores envolvendo leito de um único catalisador (LOCATEL, 2018; NASCIMENTO, 2018) se encontram no Apêndice C.

5.1. Efeitos das variáveis de processo nas reações simultâneas

5.1.1. Leito NiMoP+CoMoP

Os efeitos da pressão de hidrogênio, temperatura e WHSV na HDS de DBT e na HDN de quinolina para o leito NiMoP+CoMoP estão apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.

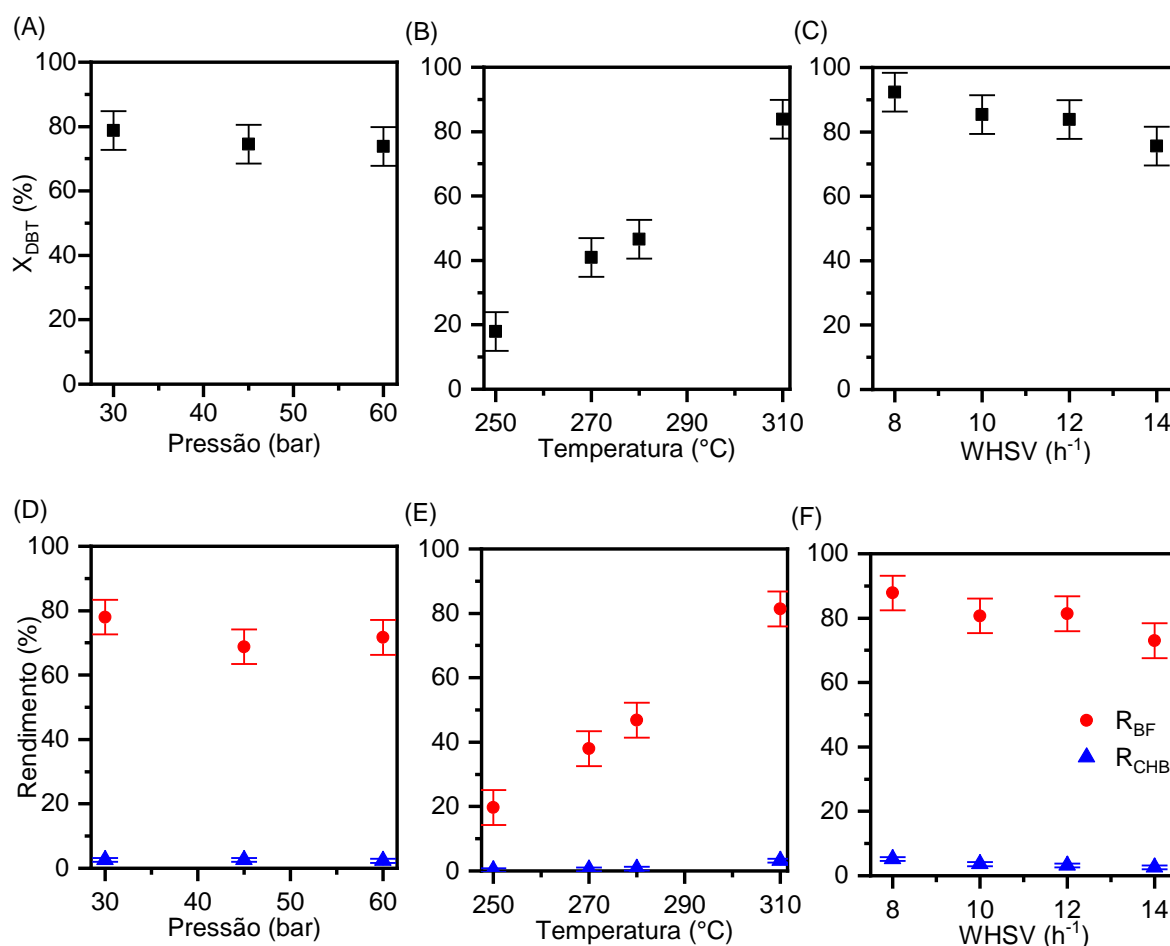


Figura 5.1: Efeitos das variáveis de processo (A, D) Pressão (300 °C e 10 h^{-1}), (B, E) Temperatura (30 bar H_2 e 12 h^{-1}), (C, F) WHSV (310 °C e 30 bar H_2) na conversão de DBT (A-C) e rendimento em BF e CHB (D-F) para o leito NiMoP+CoMoP.

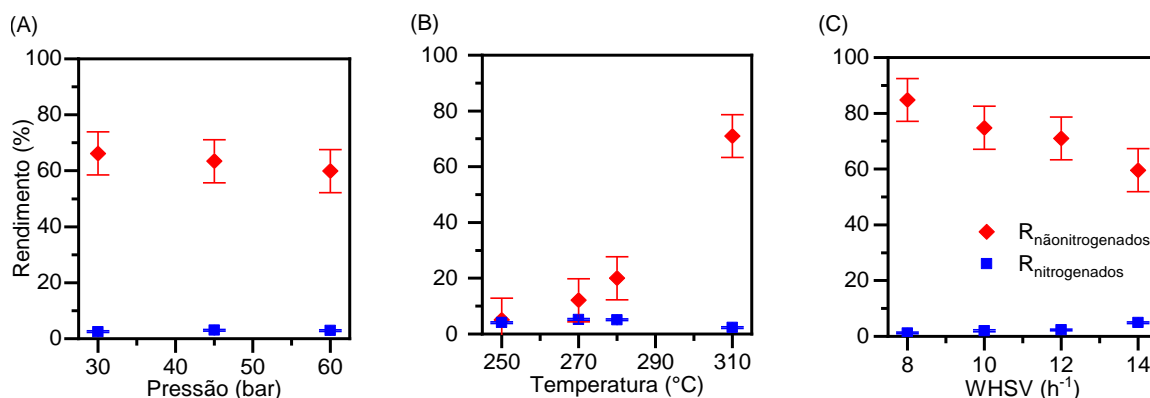


Figura 5.2: Efeitos das variáveis de processo na HDN (A) Pressão (300 °C e 10 h⁻¹), (B) Temperatura (30 bar H₂ e 12 h⁻¹), (C) WHSV (310 °C e 30 bar H₂) na HDN de Q para o leito NiMoP+CoMoP.

Efeito da Pressão

A conversão de DBT foi pouco afetada pela pressão de hidrogênio (Figura 5.1A), o que está de acordo com reportado na literatura, uma vez que a rota preferencial para a HDS de DBT é a de dessulfurização direta (GIRGIS e GATES, 1991; SHAFI e HUTCHINGS, 2000; TOPSØE *et al.*, 2008; STANISLAUS *et al.*, 2010, DORNELES DE MELLO *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2020). De forma análoga, verifica-se uma pequena influência na distribuição de produtos (Figura 5.1D). Este comportamento não era esperado, uma vez que a rota HID é favorecida com o aumento da pressão (STANISLAUS *et al.*, 2010). Entretanto, os rendimentos em CHB são baixos (o maior valor de rendimento em CHB foi de 9,2% em uma condição de 310 °C, 30 bar de pressão de hidrogênio e 8 h⁻¹), o que poderia dificultar a visualização deste efeito.

A pressão também não apresentou efeitos significativos na soma de produtos não nitrogenados (Figura 5.2A), tampouco no rendimento em intermediários nitrogenados. Isso pode indicar que os compostos nitrogenados continuam ocupando os sítios ativos independente da pressão. Estes compostos, por apresentarem elevadas constantes de equilíbrio de adsorção, se adsorvem preferencialmente frente à reação de HDN (LAREDO *et al.*, 2001; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; LAREDO *et al.*, 2013).

Para que o efeito da pressão se torne perceptível, sugere-se o uso de temperaturas mais elevadas que favoreçam a dessorção dos produtos não

nitrogenados. Dessa maneira, mais sítios HID estariam disponíveis para a reação de HDS.

Efeito da Temperatura

Como esperado a elevação da temperatura favoreceu a conversão de DBT e os rendimentos em produtos (Figuras 5.1B e E). Além disso, a rota DDS foi a rota majoritária corroborando com a literatura (LAREDO *et al.*, 2004; STANISLAUS *et al.*, 2010; DORNELES DE MELLO *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Considerando a HDN de Q (Figura 5.2B), temperaturas de reação inferiores a 280 °C resultaram em baixas conversões a produtos não nitrogenados, indicando a forte adsorção de quinolina e seus intermediários nitrogenados nos sítios ativos (STANISLAUS *et al.*, 2010; FARAG *et al.*, 2014). A conversão de HDN aumenta significativamente com o aumento da temperatura. Além de favorecer a cinética das reações de hidrodesnitrogenação, o aumento da temperatura também favorece a dessorção de intermediários nitrogenados dos sítios, melhorando o balanço de carbono (ROLLMANN, 1977; LAREDO *et al.*, 2004; INFANTES-MOLINA *et al.*, 2012).

Efeito da WHSV

Como esperado um menor tempo de contato entre os reagentes e os sítios ativos do catalisador resultou na redução nas conversões de DBT e HDN de quinolina (Figuras 5.1C e F). Em relação à distribuição de produtos, o aumento da WHSV elevou gradativamente o rendimento em CHB e reduziu o rendimento em BF.

Quanto à HDN, o aumento da WHSV favoreceu a formação de PB e PCHE, conforme mostrado na Tabela B.11 do Apêndice B enquanto os demais produtos das reações simultâneas foram desfavorecidos.

5.1.2. Leito CoMoP+NiMoP

Os efeitos das variáveis de processo no leito CoMoP+NiMoP são similares aos encontrados para a configuração do leito NiMoP+CoMoP e estão reportados nas Figuras 5.3 e 5.4. Valem as mesmas observações feitas para o leito NiMoP+CoMoP.

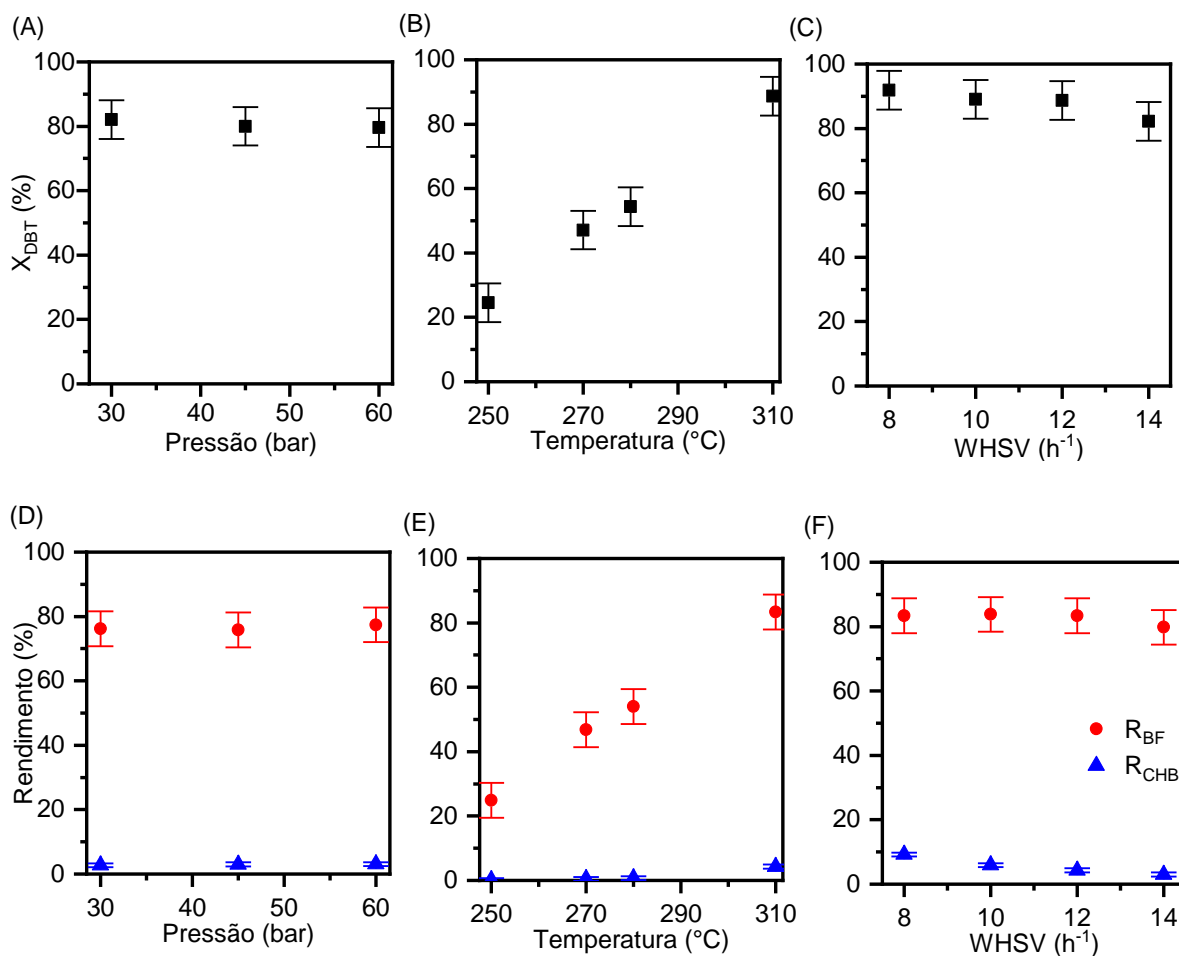


Figura 5.3: Efeitos das variáveis de processo (A, D) Pressão (300 °C e 10 h^{-1}), (B, E) Temperatura (30 bar H_2 e 12 h^{-1}), (C, F) WHSV (310 °C e 30 bar H_2) na conversão de DBT (A-C) e rendimento em BF e CHB (D- F) para o leito CoMoP+NiMoP.

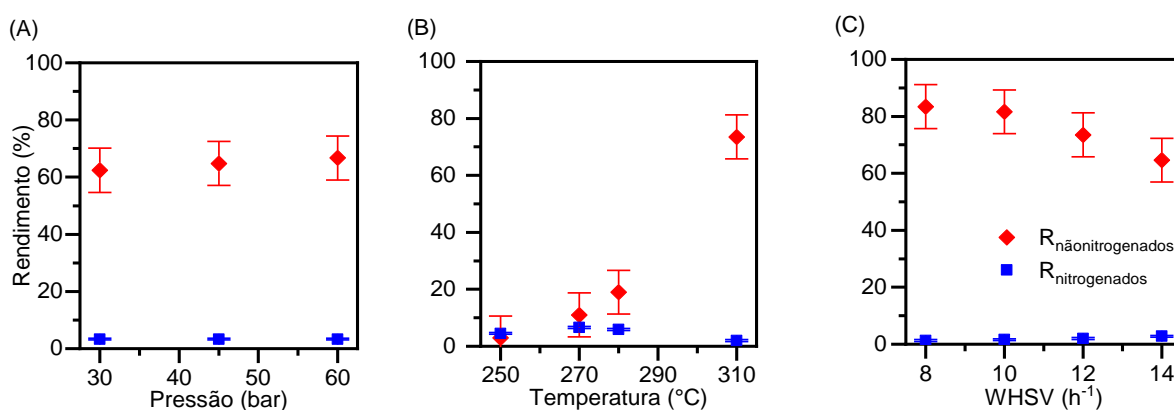


Figura 5.4: Efeito das variáveis de processo na HDN (A) Pressão (300 °C e 10 h^{-1}), (B) Temperatura (30 bar H_2 e 12 h^{-1}), (C) WHSV (310 °C e 30 bar H_2) na HDN de Q para o leito CoMoP+NiMoP.

É válido mencionar que a soma dos rendimentos em produtos nitrogenados e não nitrogenados não totaliza 100% uma vez que os balanços de carbono foram

inferiores a 75% para conversões elevadas e ainda menores para baixas conversões. Isto aconteceu em ambas as configurações. Os baixos valores de balanço de carbono podem ser atribuídos à forte adsorção da quinolina e seus isômeros e outros produtos nitrogenados formados na reação de HDN nos sítios ativos. A literatura reporta que a Q e a 1-THQ apresentam elevados valores de constante de equilíbrio de adsorção (GUTBERIET e BERTOLACINI, 1983; PEROT, 1991; DORNELES DE MELLO *et al.*, 2017; BRAGGIO *et al.*, 2019).

5.2. Comparação entre as duas configurações

Uma comparação entre os rendimentos em BF e CHB em diferentes conversões de HDS para os leitos NiMoP+CoMoP e CoMoP+NiMoP em termos de conversão de DBT é apresentada na Figura 5.5A. A ordem dos leitos não apresentou um efeito global significativo sobre a seletividade dos produtos de HDS. Os resultados de rendimentos em BF e CHB para cada uma das configurações foram próximos, o que foi atribuído ao fato da rota preferencial de HDS ser a DDS para ambos os catalisadores (STANISLAUS *et al.*, 2010). Além disso, a presença de nitrogenados inibe mais os sítios HID dos catalisadores (GIRGIS E GATES, 1991), prejudicando a formação de CHB em comparação com o BF.

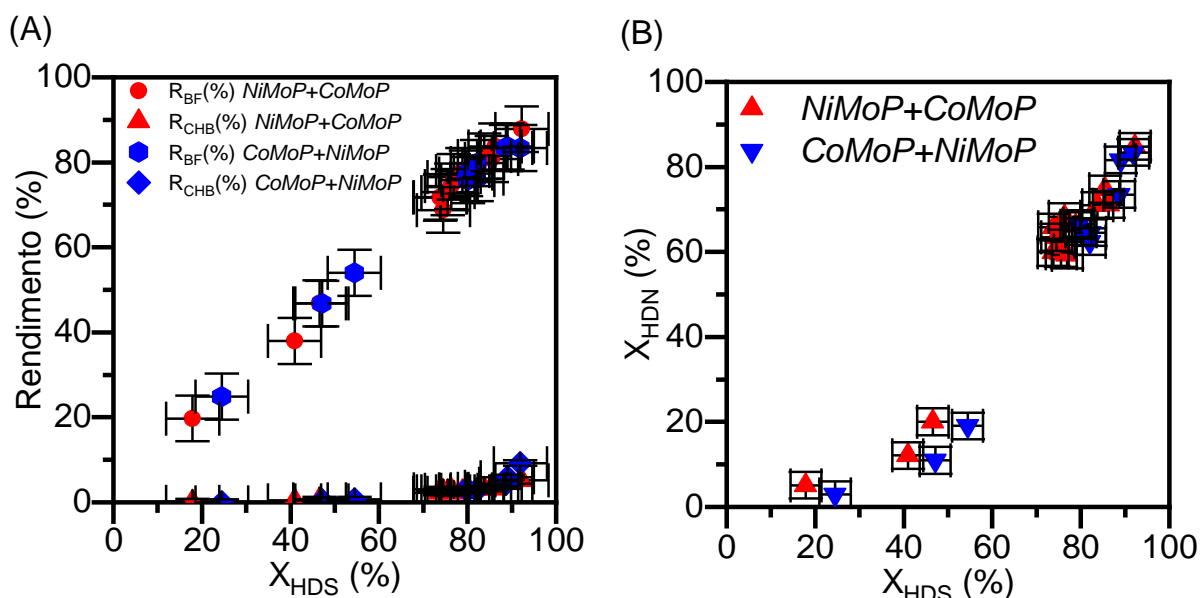


Figura 5.5: Comparação entre as configurações de leitos de catalisadores em série em termos de rendimento em BF e CHB e conversão de HDN em função da conversão de HDS.

De forma análoga, também se avaliou a relação entre a conversão de HDN (soma dos rendimentos a produtos não-nitrogenados) com a conversão de HDS (Figura 5.5B). Para elevadas conversões de HDS, conversões similares de HDN são obtidas. Esses resultados podem ser relacionados ao emprego de condições mais severas que proporcionam uma maior dessorção dos produtos nitrogenados e, portanto, uma menor inibição da HDS de DBT para ambas as configurações.

Considerando o erro experimental, é possível perceber que a distribuição de produtos de HDS e a conversão de HDN são similares para as duas configurações. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato que a rota DDS é a preferencial para os dois catalisadores. A presença de compostos nitrogenados inibe mais a rota HID.

5.3. Verificação da existência de limitações difusionais

Para confirmar que os dados obtidos não se encontram em condições de limitação difusional, os critérios de Mears (C_M) e de Weisz-Prater (C_{WP}) foram aplicados para avaliar as difusões externa e interna a partícula, respectivamente (FOGLER, 2009). As equações referentes a esses critérios são apresentadas a seguir:

$$C_M = \frac{(-r_A)' \rho_{leito} d_p n}{2C_A k_c} < 0,15 \quad (5.1)$$

$$C_{WP} = \frac{(-r_A)' \rho_{cat} d_p^2}{4C_A D_{AB,ef}} < 1 \quad (5.2)$$

onde ρ_{cat} e ρ_{leito} são a massa específica do catalisador e do leito catalítico, respectivamente, em kg m^{-3} ; $D_{AB,ef}$ é o coeficiente de difusividade efetivo expresso em $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; k_c é o coeficiente global de transferência de massa em m s^{-1} ; d_p é o diâmetro de partícula do catalisador em m; C_A é a concentração de A que se difunde, expressa em kmol m^{-3} ; n é a ordem de reação adimensional; e, $(-r_A)'$ é a taxa de reação observada em $\text{kmol kg}_{cat}^{-1} \text{h}^{-1}$.

No Apêndice D são apresentados os cálculos realizados na avaliação das limitações difusionais.

Com o intuito de comprovar experimentalmente que as limitações difusionais extrapartícula são desprezíveis foi realizado um conjunto de testes empregando uma massa total de catalisadores que corresponde à metade da massa total original de 1,14 g. Cabe destacar que nesses ensaios o tempo espacial foi mantido constante

para as duas massas totais usadas. A comparação entre os resultados para a configuração NiMoP+CoMoP com duas massas totais está apresentada na Figura 5.6.

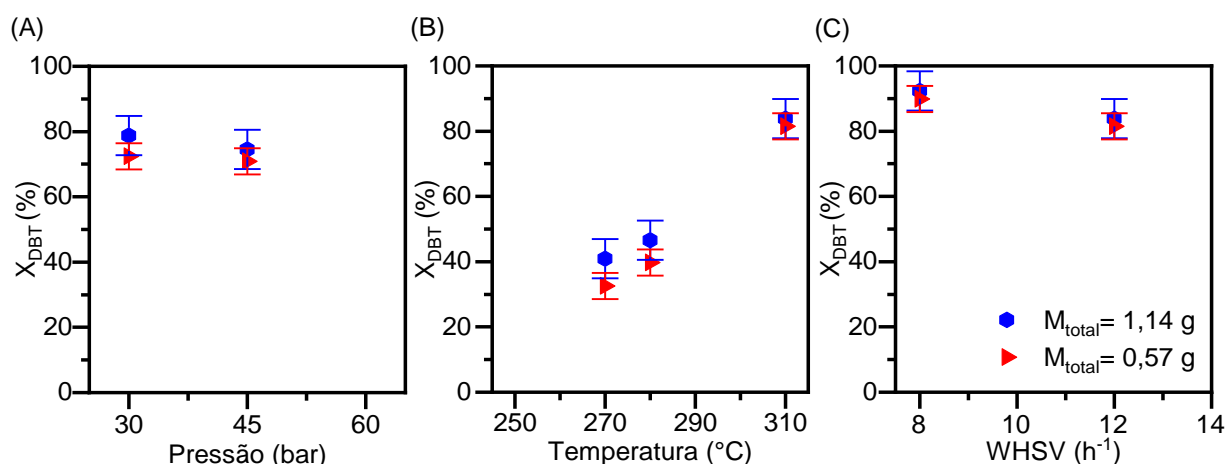


Figura 5.6: Comparação entre a montagem do leito NiMoP+CoMoP (A) Pressão (300 °C e 10 h⁻¹), (B) Temperatura (30 bar H₂ e 12 h⁻¹), (C) WHSV (310 °C e 30 bar H₂) nas duas configurações de massa.

É possível perceber que não houve variação significativa na conversão de DBT para condições similares considerando-se o erro experimental. A metodologia usada para calcular desvio padrão a partir das réplicas, a fim de obter o intervalo de confiança encontra-se no Apêndice E. Os resultados corroboram a hipótese de que a cinética é, de fato, a etapa limitante e vai ao encontro dos cálculos apresentados no Apêndice D. A mesma análise foi realizada para o leito CoMoP+NiMoP e, conforme esperado, também não houve variação da conversão de DBT.

5.4. Ajuste de parâmetros cinéticos para reações de HDS de DBT e HDN de Q

Modelos de lei de potências de primeira ordem em relação ao DBT e à quinolina foram adotados em todas as configurações avaliadas, corroborando com a literatura (GIRGIS e GATES, 1991; LAREDO *et al.*, 2001). De acordo com o balanço molar, a velocidade específica de reação (k) pode ser calculada a partir das seguintes equações:

$$k_{DBT} = \frac{-\ln(1 - X_{DBT})}{\rho} \text{WHSV} \quad (5.3)$$

$$k_{HDN} = \frac{-\ln(1 - X_{HDN})}{\rho} \text{WHSV} \quad (5.4)$$

Essas equações são resultantes da solução analítica do balanço molar, conforme deduzido no Apêndice A.

As concentrações de saída do reator informam conversão e distribuição de produtos globais. No entanto, não se pode observar diferenças significativas para a HDS de DBT quanto à configuração de leitos utilizada (ver Figura 5.5A). De modo a compreender melhor o funcionamento de cada leito numa determinada configuração, utilizou-se dados obtidos a partir de experimentos realizados com um único catalisador NiMoP empregando uma carga contendo 2000-3500 mg kg⁻¹ S de DBT e 50 mg kg⁻¹ N de Q. Estes resultados se encontram na Tabela C.4 do Apêndice C. Dados a diferentes temperaturas mostraram que há uma relação linear entre os valores das velocidades específicas de cada reação (k_{HDS} e k_{HDN}), conforme indicado na Figura 5.7. O valor de R^2 encontrado foi de 0,96 com coeficiente angular de 1,73. O coeficiente angular reflete a razão entre as constantes de reação para HDS e HDN (k_{HDN}/k_{HDS}) para o catalisador NiMoP.

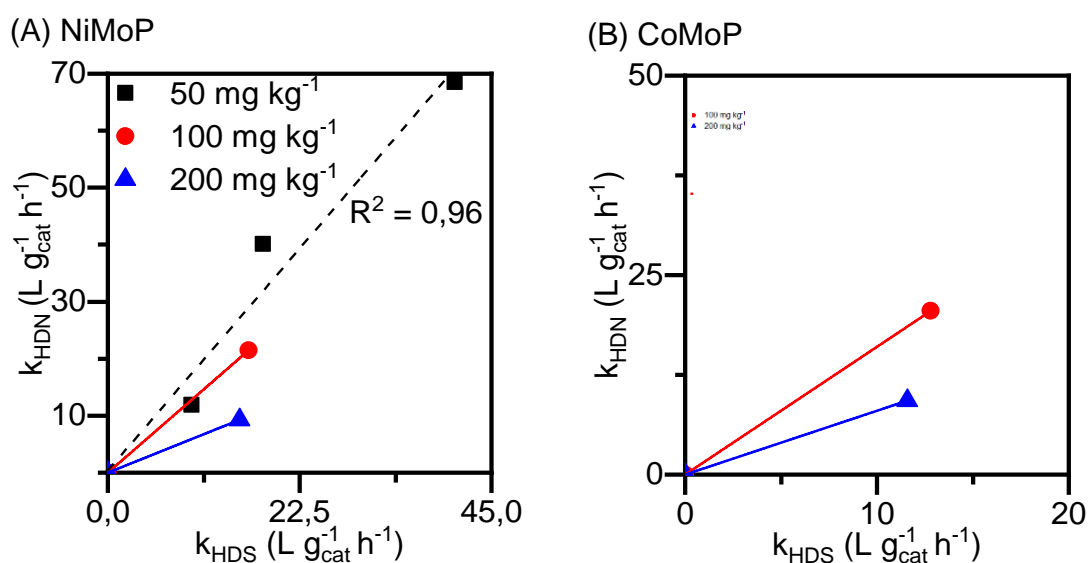


Figura 5.7: Relação entre velocidades específicas de HDS e HDN. As linhas contínuas são meramente ilustrativas.

O coeficiente de determinação permite aproximar a relação entre k_{HDN} e k_{HDS} como linear passando pela origem para uma carga de 3500 mg kg⁻¹ S de DBT e 50 mg kg⁻¹ N de Q no catalisador NiMoP. Considerando que só havia dados em uma única temperatura para cargas de maior teor de Q, foi assumido que a linearidade entre k_{HDN}/k_{HDS} seria mantida. Observa-se que a razão k_{HDN}/k_{HDS} diminui com o aumento da concentração de nitrogenados, o que é esperado, uma vez que a mesma

está relacionada à inibição dos sítios catalíticos e à competição entre as reações de HDS e HDN. Para o leito NiMoP, a inclinação variou entre 1,3 e 0,6 para as condições 100 e 200 mg kg⁻¹ N de Q. Para o leito de CoMoP, havia um número limitado de dados experimentais a mesma temperatura e com distintas concentrações de quinolina utilizando carga de 3500 mg kg⁻¹ S de DBT. Face à limitação de dados foi adotada a mesma hipótese de k_{HDN}/k_{HDS} constante, a razão k_{HDN}/k_{HDS} variou entre 1,6 e 0,8 para condições similares (100 e 200 mg kg⁻¹ N de Q, respectivamente). Por interpolação, para uma carga de 150 mg kg⁻¹ N de Q, obtém-se os resultados apresentados na Tabela 5.1. A Figura 5.8 apresenta um fluxograma da metodologia adotada.

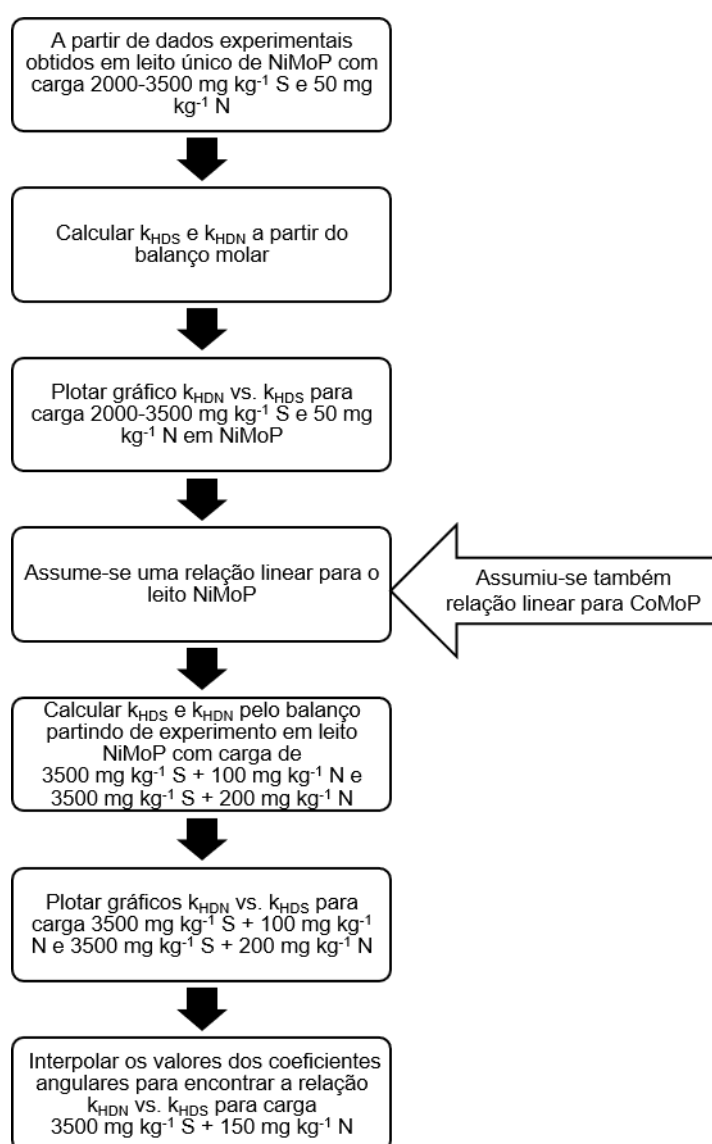


Figura 5.8: Fluxograma da metodologia adotada para cálculo da relação entre as velocidades específicas de HDS e HDN.

Tabela 5.1: Relação entre velocidades específicas de HDN e HDS para os leitos individuais NiMoP e CoMoP (270-300 °C, 60 bar, 10 h⁻¹) interpolada para 150 mg kg⁻¹ N.

Leito	k _{HDN} /k _{HDS}
NiMoP	1,0
CoMoP	0,9

Para investigar os efeitos da presença de quinolina na HDS de DBT foi calculado o fator de inibição apresentado na Equação (5.5) conforme proposto por LAREDO *et al.* (2001). Na equação, k_{HDS,semQ} e k_{HDS,comQ} são os valores da velocidade específica de reação de HDS na ausência e presença de quinolina, respectivamente.

$$\varphi = \frac{k_{\text{HDS,semQ}} - k_{\text{HDS,comQ}}}{k_{\text{HDS,semQ}}} \quad (5.5)$$

Fatores de inibição foram obtidos a 300 °C em trabalhos anteriores para ambos os catalisadores em leito de um único catalisador, e apresentados nas Figuras 5.9A (LOCATEL, 2018) e 5.9B (NASCIMENTO, 2018). Para garantir que uma análise similar pudesse ser utilizada para outras temperaturas, a dependência do fator de inibição em função da concentração de nitrogenados e da temperatura foi avaliada. Para tal, utilizou-se dados disponíveis para um leito NiMoP empregando uma carga de 3500 mg kg⁻¹ S de DBT e 50 mg kg⁻¹ N de Q a diferentes temperaturas (Figura 5.9C).

NASCIMENTO *et al.* (2020) estimaram os valores de fator pré-exponencial (k₀) e energia de ativação aparente (E_a) para uma carga de 3500 mg kg⁻¹ S de DBT na ausência de quinolina para leitos individuais de NiMoP e CoMoP. A partir desses parâmetros, calculou-se a velocidade específica de reação nas condições para o leito NiMoP, obtendo-se o k_{HDS,semQ}. A partir dos dados experimentais de conversão de DBT do leito individual NiMoP na presença de quinolina, calculou-se, pelo balanço molar, o valor de k_{HDS,comQ}. O fator de inibição para o leito NiMoP a uma concentração de entrada de 50 mg kg⁻¹ N de Q foi então calculado na faixa de temperaturas de 270 a 300 °C (Figura 5.9C).

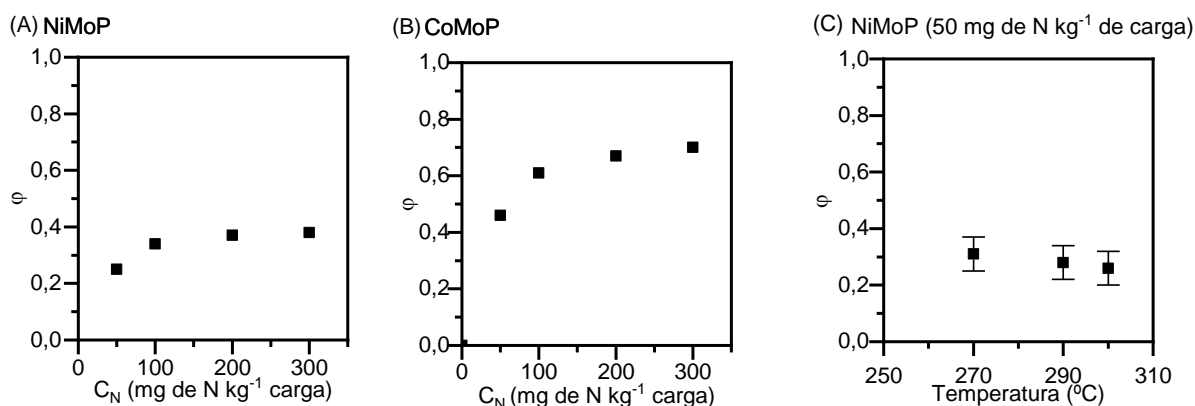


Figura 5.9: Fator de inibição em função da concentração de nitrogenados no leito (A) NiMoP , (B) CoMoP (300 °C, 60 bar, 10 h⁻¹) e (C) em função da temperatura com carga de 50 mg kg⁻¹ de Q no leito NiMoP (60 bar, 10 h⁻¹).

É possível perceber que para 50 mg kg⁻¹ N de Q o valor do fator de inibição para o leito NiMoP pode ser considerado praticamente constante. O fator de inibição adotado foi a média aritmética dos três pontos da Figura 5.9C. A partir do cálculo do desvio padrão dos valores, foi possível observar que os três fatores são estatisticamente iguais dentro da faixa de erro.

Para o catalisador CoMoP foi admitido um comportamento similar ao do catalisador NiMoP em relação ao fator de inibição, isto é, ele foi considerado constante na faixa de temperaturas empregada. Essa hipótese não pôde ser comprovada devido à ausência de dados com o CoMoP. A partir de uma interpolação dos dados das Figuras 5.9A e B, os fatores de inibição a 150 mg kg⁻¹ N de Q foram calculados para ambos os catalisadores e se encontram na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Fator de inibição para os catalisadores NiMoP e CoMoP a uma concentração de nitrogênio provenientes da quinolina de 150 mg kg⁻¹ N de Q.

Catalisador	ϕ
NiMoP	0,35
CoMoP	0,64

Para ilustrar melhor este procedimento, o Apêndice F.2 apresenta um exemplo dos cálculos realizados nesta seção.

Estimação das concentrações intermediárias

O procedimento adotado para estimar as concentrações de saída do primeiro leito de DBT e demais substâncias nos leitos de catalisadores em série foi o seguinte: a partir dos valores de k_0 e E_a obtidos por NASCIMENTO *et al.* (2020) calculou-se o $k_{1,HDS,semQ}$ empregando a equação de Arrhenius em cada condição experimental. A partir deste valor e do fator de inibição apresentado na seção 5.4 determinou-se o $k_{1,HDS,comQ}$ e, utilizando-se a equação do balanço molar integrando até a metade da massa total dos leitos (0,57 g), obteve-se os valores de $X_{1,DBT}$ e $C_{1,DBT}$.

Com base no valor experimental da concentração de saída de DBT do segundo leito de catalisador, determinou-se a conversão de DBT ($X_{2,DBT}$) e o valor da velocidade específica $k_{2,HDS,comQ}$ referentes ao segundo leito. Os subíndices 1 e 2 indicam a ordem dos leitos de catalisadores em série.

Para a HDN, primeiramente é preciso ressaltar que a quinolina apresenta altas conversões devido à sua rápida isomerização em 1-THQ. Desse modo, a concentração intermediária de quinolina não foi determinada. Para o cálculo das concentrações de moléculas não nitrogenadas entre os leitos, o esquema reacional foi simplificado sendo representado pela seguinte reação:



Em que a concentração de entrada de nitrogenados é dada pela concentração de carga de quinolina e a concentração de saída de não nitrogenados é dada pela soma das concentrações de saída de PCH, PCHE e PB. Para esta reação foi admitido um modelo de lei de potências de pseudoprimeira ordem (MASSOTH e KIM, 2003; RODRÍGUEZ e ANCHEYTA, 2004). É importante destacar que o modelo de lei de potências adotado não levou em consideração que os balanços de carbono para a HDN foram menores do que 100 % desprezando a adsorção de compostos nitrogenados nos sítios ativos (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012).

Com os valores da relação entre as velocidades específicas de ambas as reações para cada leito e os valores de $k_{1,HDS,comQ}$, foi calculado o $k_{1,HDN}$ a partir da razão k_{HDN}/k_{HDS} (Tabela 5.1) e a conversão de HDN ($X_{1,HDN}$) para se obter $C_{1,nitrogenados}$ na saída do primeiro leito. A partir da concentração de saída dos compostos não nitrogenados do primeiro leito determinou-se a conversão de HDN ($X_{2,HDN}$) e $k_{2,HDN}$ no segundo leito. A Figura 5.10 sintetiza, em fluxograma, a metodologia empregada.

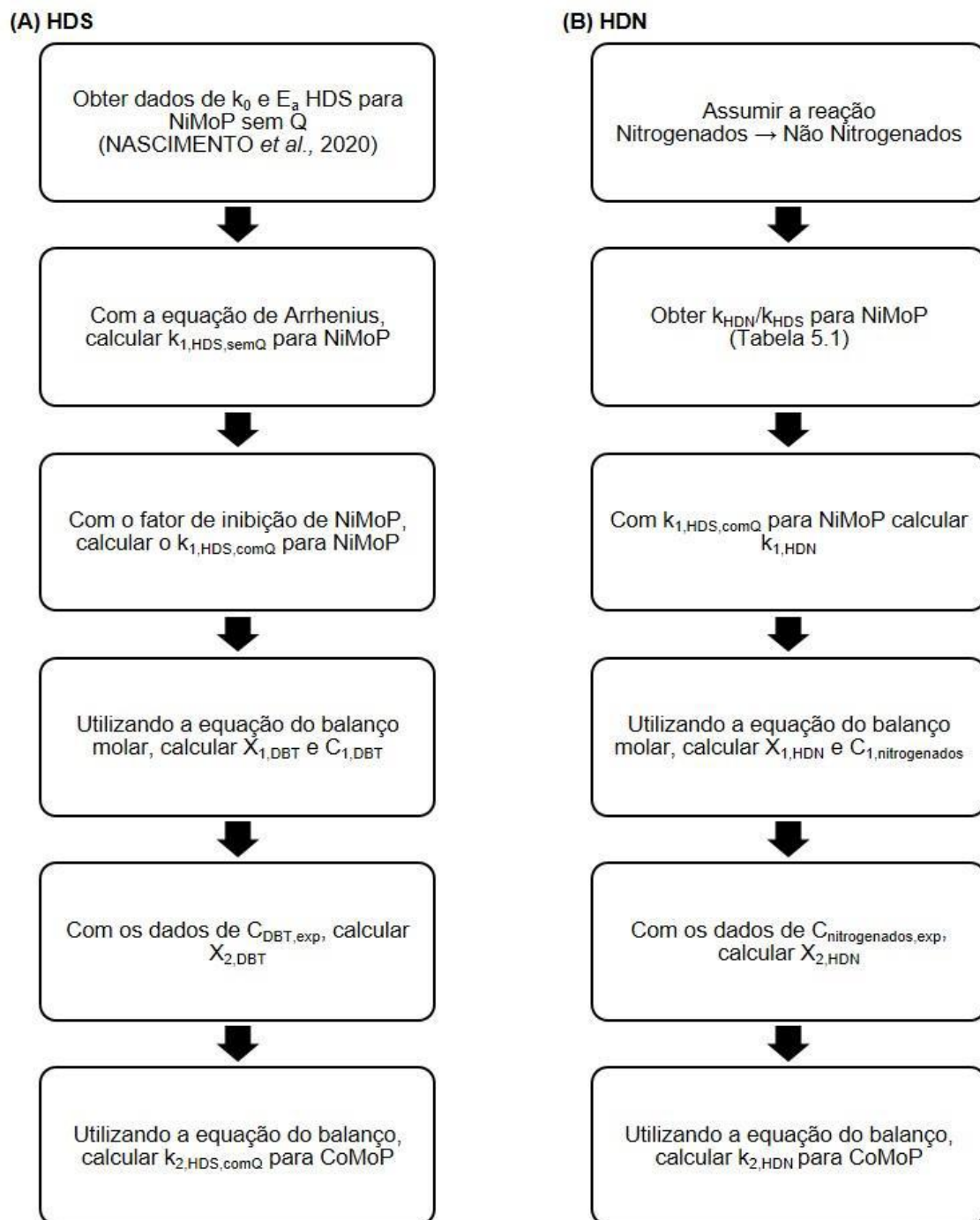


Figura 5.10: Metodologia adotada para cálculo das concentrações intermediárias.

A Figura 5.11 mostra as conversões de DBT e HDN globais (dados experimentais) e por passe (estimadas para cada catalisador do leito) para as ambas as configurações. A metodologia adotada também é válida para o leito inverso CoMoP+NiMoP.

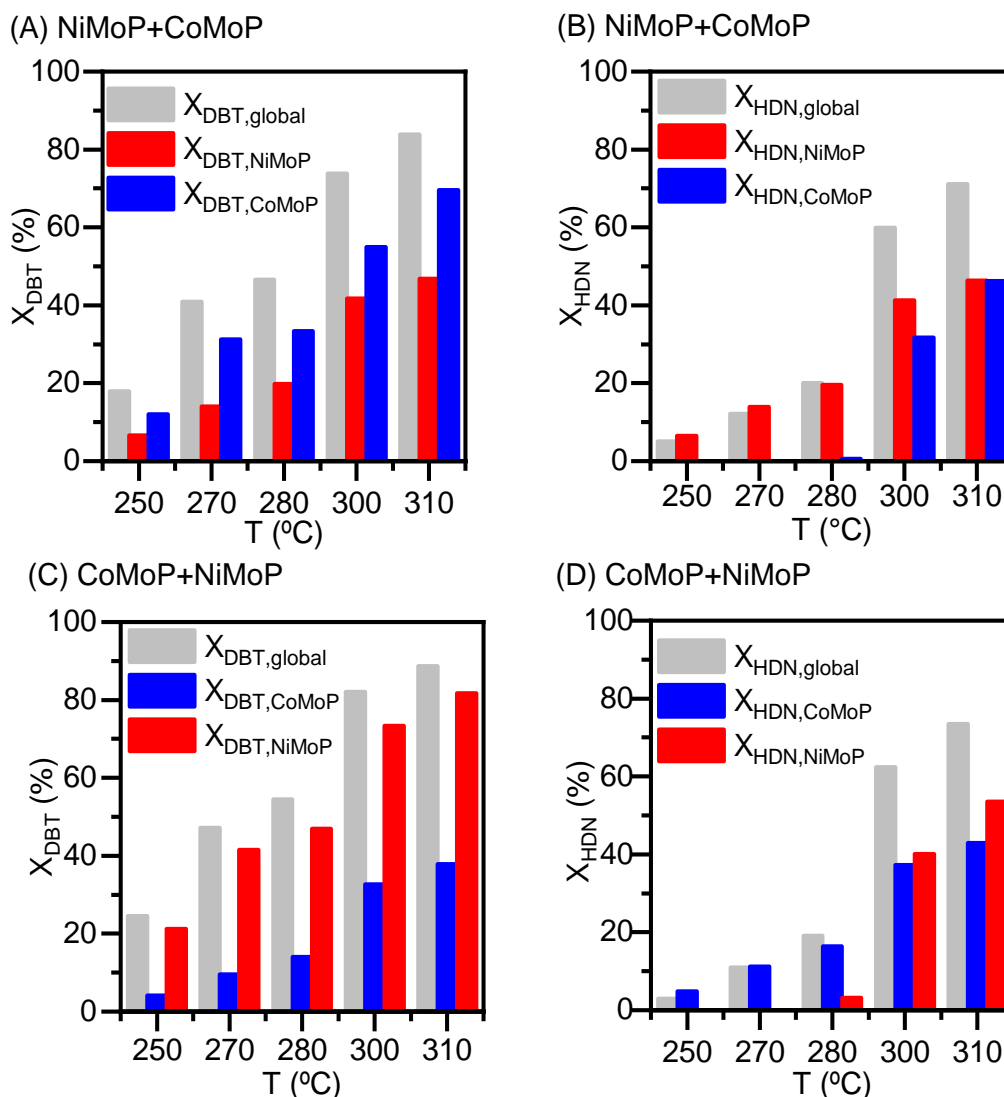


Figura 5.11: Conversões globais e por passe de DBT (A, C) e HDN (B, D) para leitos em série NiMoP+CoMoP (A, B) e CoMoP + NiMoP (C, D).

Na Figura 5.11 as condições estão fixadas em 12 h^{-1} e 30 bar de pressão de hidrogênio, exceto a 300°C que se empregou uma WHSV de 10 h^{-1} . Como mencionado anteriormente, a configuração do leito não afetou significativamente as conversões globais de DBT e HDN.

No primeiro leito, o catalisador NiMoP é mais reativo que o CoMoP (46,8 % para NiMoP e 37,9 % para CoMoP – na condição de 310°C). No segundo leito, independente do catalisador, a conversão por passe para reações HDS (Figuras 5.11A e 5.11C) é maior que no primeiro. Como as concentrações de nitrogenados e sulfurados disponíveis para as reações é menor, a conversão acaba sendo maior, uma

vez que a conversão por passe é calculada a partir da concentração de alimentação de cada leito.

Observa-se ainda que para uma mesma posição de leito na reação de HDS, o catalisador NiMoP apresenta maiores conversões que o CoMoP. Isso era esperado uma vez que o fator de inibição para o leito CoMoP é maior que para o NiMoP (Tabela 5.2). Dessa forma, a presença de nitrogenados inibe mais a reação de HDS no catalisador promovido por Co.

Para as reações de HDN (Figuras 5.11B e 5.11D), em temperaturas mais baixas (até 280 °C), a conversão a produtos não nitrogenados é baixa para ambas as configurações. No entanto, o primeiro leito catalítico da série é mais ativo, apresentando maior conversão. O comportamento observado pode estar relacionado aos baixos balanços de carbono para a reação de HDN, que é afetado pela forte adsorção de quinolina e compostos nitrogenados nos sítios ativos. Nessas condições, a dessorção dos compostos nitrogenados nos sítios catalíticos do primeiro leito não é favorecida. Em temperaturas superiores a 300°C, a dessorção é favorecida. Assim, ocorre maior conversão de HDN nos sítios catalíticos do segundo leito da série. Além disso, percebe-se que o leito NiMoP apresenta maiores conversões. Isso se justifica por conta do seu maior poder hidrogenante (GIRGIS e GATES, 1991; STANISLAUS *et al.*, 2010).

Por fim, é possível inferir que, além da temperatura, outros dois fatores modificam a distribuição de produtos nas reações de HDS e HDN: natureza do catalisador e a concentração de nitrogenados disponível para reação. No entanto, o DBT pode não ser o melhor composto sulfurado para avaliar a dependência da natureza do catalisador. Como a HDS de DBT ocorre majoritariamente pela rota de DDS, as diferenças entre os catalisadores não foram significativas, já que são os sítios HID que sofrem maior inibição em presença de quinolina.

5.5. Ajuste de parâmetros cinéticos individuais

Com os valores de $k_{1,HDS,comQ}$ ($k_{1,HDS}$), $k_{2,HDS,comQ}$ ($k_{2,HDS}$), $k_{1,HDN}$, e $k_{2,HDN}$ em diferentes temperaturas, calculou-se os valores de k_0 e E_a de HDS e HDN para cada catalisador em ambas as configurações a partir do gráfico de Arrhenius. A Figura 5.12 mostra a gráfico de Arrhenius para os catalisadores NiMoP e CoMoP da configuração

NiMoP+CoMoP para as reações de HDS de DBT e HDN de Q com seus respectivos coeficientes de determinação.

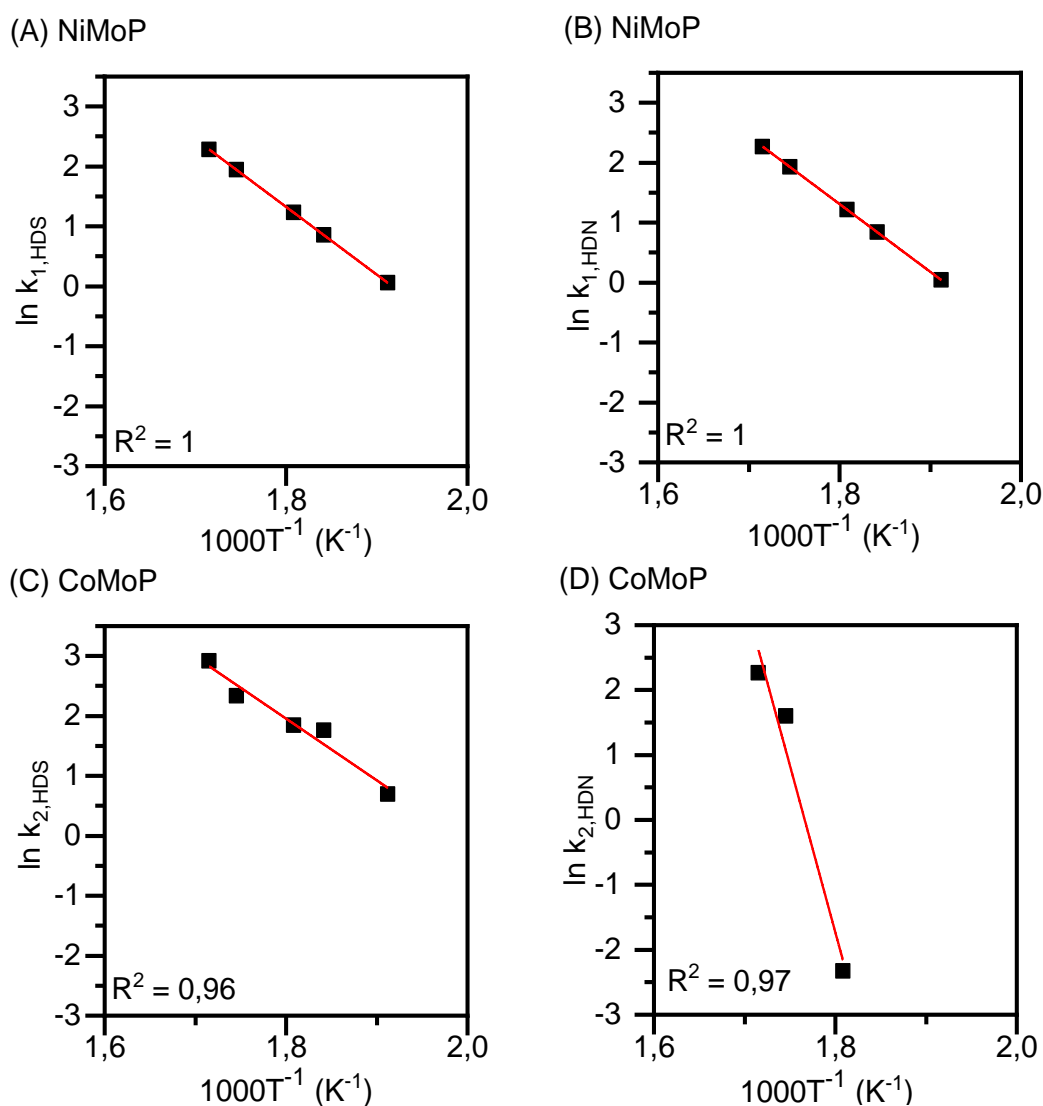
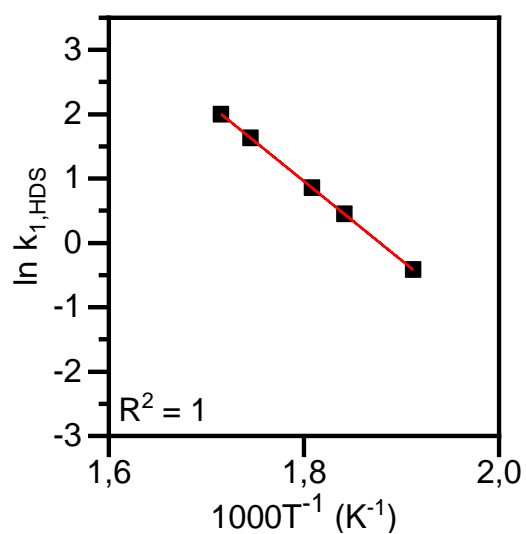


Figura 5.12: Gráfico de Arrhenius para reações de HDS (A, C) e HDN (B, D) para a reação por passe no catalisador NiMoP (A, B) e CoMoP (C, D) da configuração NiMoP + CoMoP.

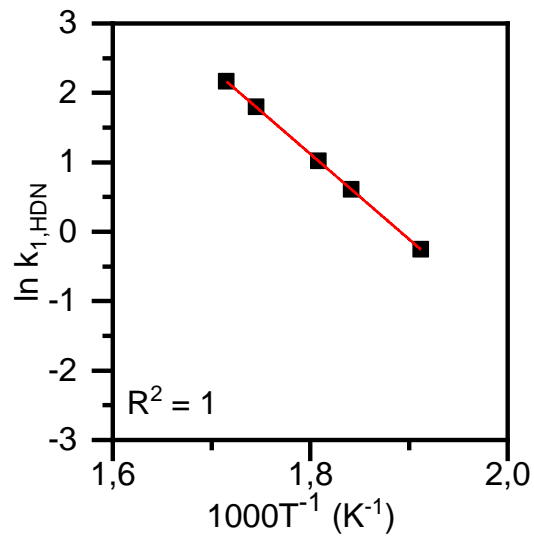
É válido mencionar que o valor do coeficiente de determinação para o primeiro leito é 1, pois os valores de k foram calculados a partir da equação de Arrhenius.

De forma análoga para o leito CoMoP+NiMoP, a Figura 5.13 mostra o gráfico de Arrhenius para os catalisadores CoMoP e NiMoP para ambas as reações. Por fim, os valores de $\ln k_0$ e E_a obtidos estão apresentados na Tabela 5.3.

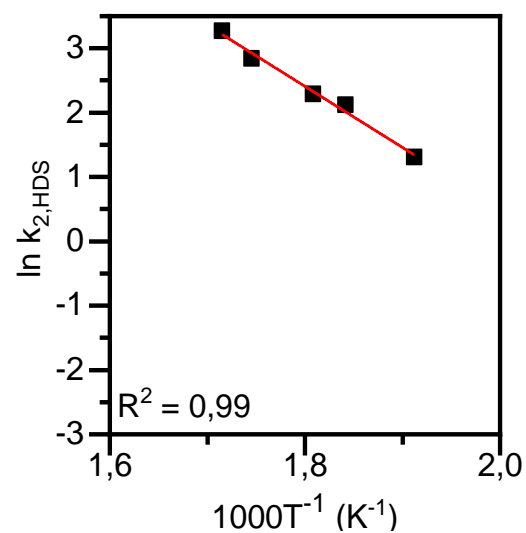
(A) CoMoP



(B) CoMoP



(C) NiMoP



(D) NiMoP

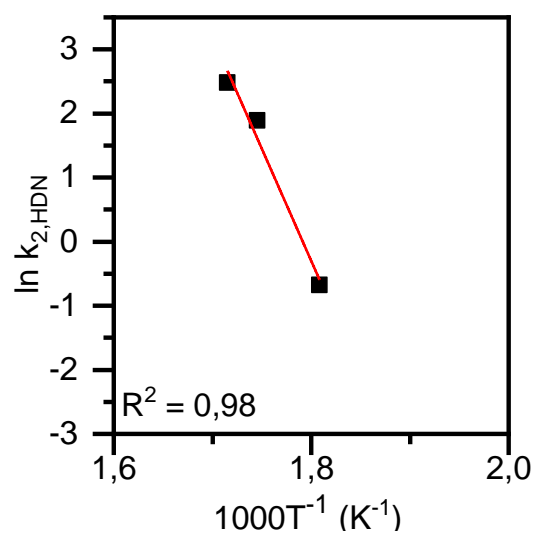


Figura 5.13: Gráfico de Arrhenius para reações de HDS (A, C) e HDN (B, D) para a reação por passe no catalisador CoMoP (A, B) e NiMoP (C, D) da configuração CoMoP + NiMoP.

Tabela 5.3: Valores de $\ln k_0$ e E_a para reações de HDS e HDN nos catalisadores individuais para ambas as configurações.

Configuração		NiMoP+CoMoP		CoMoP+NiMoP	
		NiMoP	CoMoP	CoMoP	NiMoP
HDS	$\ln k_0$	22	21	23	20
	E_a (kJ mol ⁻¹)	94	86	102	79
HDN	$\ln k_0$	22	91	23	63
	E_a (kJ mol ⁻¹)	94	427	102	291

As Tabelas 5.4 e 5.5 resumem os valores de energia de ativação aparente para HDS de DBT e HDN de Q, respectivamente, encontrados na literatura para fins de comparação.

Tabela 5.4: Valores de energia de ativação aparente para HDS e DBT encontrados na literatura.

Fonte	Carga	Catalisador	E_a (kJ mol ⁻¹)
FARAG <i>et al.</i> (2000)	DBT	CoMoP/Al ₂ O ₃	146,4
VARGA <i>et al.</i> (2007)	DBT+4,6-DMDBT	NiMoP/Al ₂ O ₃	80
POLCK (2010)	DBT	NiMoP comercial	125
VILLETH (2014)	DBT	NiMoP/Al ₂ O ₃	109
AL-RASHIDY <i>et al.</i> (2015)	DBT	CoMoP/Al ₂ O ₃	103
DORNELES DE MELLO <i>et al.</i> (2017)	DBT	NiMoP/Al ₂ O ₃	112 ± 13
FENG <i>et al.</i> (2018)	DBT	NiMoP/Al ₂ O ₃	94,97
ABID <i>et al.</i> (2019)	DBT	NiMoP/Al ₂ O ₃	97,80
NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)	DBT	CoMoP/Al ₂ O ₃	102,2 ± 12,6
NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)	DBT	NiMoP/Al ₂ O ₃	94,0 ± 8,4

Tabela 5.5: Valores de energia de ativação aparente para HDN de Q encontrados na literatura.

Fonte	Carga	Catalisador	E_a (kJ mol ⁻¹)
GIRGIS e GATES, (1991)	Q	NiMo	205,15
MELLO (2014)	Q+4,6-DMDBT	NiMoP	50
NGUYEN <i>et al.</i> (2015)	Q	NiMoP/Al ₂ O ₃	167,4 ± 1,0
NOVAES <i>et al.</i> (2017)	Q+DBT	NiMoP comercial	156,61 ± 15,02

Para a HDS de DBT, quando se considera o intervalo de confiança, percebe-se que os valores de energia de ativação aparente encontrados neste trabalho são condizentes com a literatura.

Dados de E_a para reações de HDN no leito CoMoP não foram encontrados na literatura. Todavia, os valores encontrados por GIRGIS e GATES (1991) para o leito NiMo são da mesma ordem de grandeza dos obtidos no presente trabalho, bem como

o trabalho feito por NOVAES *et al.* (2017) utilizando um modelo cinético de ordem fracionária de 0,17. Na segunda posição do leito, o catalisador CoMoP apresenta valores de E_a para reações de HDN muito maiores que o NiMoP, o que revela que este catalisador é geralmente mais sensível à variação de temperatura. Conforme já mencionado, a dessorção dos compostos nitrogenados pode afetar a conversão de HDN. Algumas considerações são necessárias para explicar este comportamento: o modelo utilizado para as reações de HDN são globais e consideram efeitos de adsorção e inibição acoplados aos cinéticos nos valores de k_{HDN} . Para um catalisador que sofra muita inibição, é esperado que a energia de ativação aparente encontrada seja, na verdade, um somatório entre a energia de ativação para a reação e as entalpias de adsorção dos intermediários mais adsorvidos nos sítios do catalisador. Tal hipótese está de acordo com as conversões de HDN encontradas, que mostram que em baixas temperaturas, quase nenhuma (ou nenhuma) conversão de HDN é realizada para o segundo catalisador da série. Além disso, é importante destacar que os balanços de carbono foram baixos em temperaturas menores, o que pode ter afetado a determinação dos parâmetros cinéticos.

Os resultados obtidos neste trabalho empregando uma metodologia simplificada indicam pequenos efeitos da configuração dos leitos em relação às reações de HDN. Essa metodologia se mostrou efetiva, permitindo a avaliação de reações simultâneas de HDS e HDN em leitos em série com base na estimação das concentrações intermediárias. No entanto, mais experimentos são necessários para comprovar algumas hipóteses e viabilizar a adoção de modelos mais complexos como os de Langmuir-Hinshelwood.

6. Conclusões

As reações simultâneas de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação das moléculas modelo dibenzotiofeno e quinolina foram avaliadas utilizando leitos em série NiMoP+CoMoP e CoMoP+NiMoP em reator tubular de leito fixo. A cinética das reações foi investigada mediante a combinação de dados existentes para leitos de um único catalisador considerando modelo de conversão global e dados experimentais com leitos de catalisadores em série.

Com o presente trabalho é possível concluir que há três fatores que alteram a distribuição das reações de HDS e HDN em produtos: a natureza do catalisador, a concentração de nitrogenados disponível para reação e a temperatura. Para a reação de HDS, o efeito da configuração não apresentou diferenças significativas. A metodologia adotada neste estudo usando os efeitos de inibição da HDS de DBT pela quinolina empregando leitos de um único catalisador conseguiu avaliar comportamentos distintos para a HDN em cada catalisador.

O trabalho buscou, através de simplificações, propor o uso de dados experimentais limitados para catalisadores em leito único como condições de contorno para a simulação do perfil de concentração de compostos sulfurados e nitrogenados em leitos em série.

As hipóteses utilizadas precisam ser avaliadas a partir de mais dados experimentais. Caso sejam comprovadas, esta metodologia pode ser de interesse prático para indústrias de óleo e gás que empregam cargas mais complexas em reações de hidrotratamento para avaliação de desempenho dos catalisadores individualmente em reações empregando leitos em série.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Reações simultâneas de HDS e HDN utilizando leitos em série envolvem um sistema complexo com diferentes variáveis e abordagens. O grande desafio relativo ao estudo de reações simultâneas com moléculas modelo é compreender como uma reação afeta a outra. Sabe-se que a competição entre os reagentes pelos sítios ativos é influenciada não só pela diferença nas constantes de equilíbrio de adsorção, como também pela reatividade no estado adsorvido.

De modo a contornar essas dificuldades, pode-se propor duas abordagens complementares: a primeira trata da obtenção de isotermas de adsorção para os diferentes compostos em temperaturas próximas das empregadas na reação. Tais experimentos serão importantes para a determinação das constantes de equilíbrio de adsorção. A segunda envolve o uso de cargas contendo diferentes concentrações de nitrogênio em quinolina e outros compostos intermediários presentes na HDN da Q, como a decaidroquinolina, por exemplo. Esses experimentos fornecerão informações sobre a influência de cada composto na inibição e competição entre as reações de HDS e HDN.

Sugere-se também a adoção de um planejamento experimental integrado a um planejamento sequencial, além avaliação de outros modelos cinéticos para a HDS do DBT e HDN de Q, como por exemplo, o modelo de Langmuir-Hinshelwood que leva em consideração a adsorção dos reagentes e produtos nos sítios ativos dos catalisadores e, portanto, a competição entre as espécies pelos sítios ativos. É importante destacar que além de reações utilizando os leitos de catalisadores em série, ampliar a faixa de condições adotadas para os leitos individuais também é fundamental.

A realização de um número maior de experimentos utilizando leitos individuais em diferentes temperaturas e pressões permitirá avaliar a pertinência das simplificações adotadas neste trabalho. Assim, será possível reavaliar a dependência funcional do fator de inibição com a temperatura para cada catalisador e a concentração de nitrogenados. A realização de experimentos com diferentes tempos espaciais possibilitará uma simulação mais precisa do perfil de concentração ao longo dos reatores. A ampliação da faixa de condições operacionais viabiliza a obtenção de um modelo cinético que permite uma simulação mais robusta. Dessa maneira, uma

melhor condição de contorno para o 2º leito será obtida, aperfeiçoando a metodologia, que pode ter utilidade em aplicações industriais.

Finalmente, sugere-se a realização de um estudo abrangente da competição entre reações de HDS e HDN expandindo os tipos de moléculas sulfuradas e nitrogenadas, como 4,6-DMDBT (no caso da HDS) e indol (no caso da HDN), uma vez que o carbazol é pouco solúvel em n-hexadecano.

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*, v. 31, n. 2, p. 144–151, 2019.
- ADAM, F., BERTONCINI, F., DARTIGUELONGUE, C., MARCHAND, K., THIÉBAUT, D., HENNION, M. C. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates, *Fuel*, v. 88, n. 5, p. 938–946, 2009.
- AL-RASHIDY, A. H., ALI, S. A., AHMED, S., RAZZAK, S. A., HOSSAIN, M. M. Phenomenological kinetics modeling of simultaneous HDS of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophene over CoMoP/Al₂O₃ catalysts, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 104, p. 819–827, 2015.
- 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-Al₂O₃ catalysts, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 96, n. 3, p. 712–721, 2018.
- ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 50, de 23.12.2013. Disponível em <<https://www.gov.br/anp/pt-br>> Acesso em: 13/11/2020.
- BEN. Balanço energético nacional, 2020. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>>. Acesso em: 08/09/2020.
- BONFÁ, M. H. P. Diesel S10: Impacto sobre o rendimento do parque de refino brasileiro em 2020 e propostas mitigadoras. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- BORBA, B. S. M. C, LUCENA, A. F. P, CUNHA, B. S. L., SZKLO, A., SCHAEFFER, R. Diesel imports dependence in Brazil: A demand decomposition analysis. *Energy Strategy Reviews* v. 18, p. 63-72, 2017.
- BRAGGIO, F. A., DORNELES DE MELLO, M., MAGALHÃES, B. C., ZOTIN, J. L., SILVA, M. A. P. Effects of citric acid addition method on the activity of NiMo/γ-Al₂O₃ catalysts in simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions, *Energy and Fuels*, v. 33, n. 2, p. 1450–1457, 2019.

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

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.

CHEN, J., YANG, H., RING, Z. HDS kinetics study of dibenzothiophenic compounds in LCO, *Catalysis Today*, v. 98, n. 1- 2, p. 227–233, 2004.

CHIANELLI, R. R., DAAGE, V, S. P. B., Structure/function relations in transition metal sulfide catalysts, *Advances in Hydrotreating Catalysts*, p. 1–19, 1989.

CHOI, K. H, SUMBOGO MURTI, S. D., YANG, H., Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of a gas oil over sulfide catalysts of variable activity, *Applied Catalysis A: General*, v. 252, n. 2, p. 331–346, 2003.

CHORKENDORFF, I., NIEMANTSYERDIET, J. W., Concepts of modern catalysis and kinetics .3rd ed. Weinheim, Germany. Ed. John Wiley Professional, Weinheim, 2017.

COELHO, J. M. F, SZKLO, A. Dealing with petroleum surpluses in Brazil through optimization refining model, *Energy Strategy Reviews*, v. 6, p. 80–91, 2015.

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

DO BRASIL, N.; ARAÚJO, M.; DE SOUSA, E. Processamento de petróleo e gás. 2^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

DORNELES DE MELLO, M., DE ALMEIDA BRAGGIO, F., DA COSTA MAGALHÃES, B., ZOTIN, J. L., DA SILVA, M. A. P. Effects of Phosphorus Content on Simultaneous Ultradeep HDS and HDN Reactions over NiMoP/Alumina Catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 37, p. 10287–10299, 2017

DORNELES DE MELLO, M., DE ALMEIDA BRAGGIO, F., DA COSTA MAGALHÃES, B., ZOTIN, J. L., DA SILVA, M. A. P. Kinetic modeling of deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on NiMo/alumina catalysts modified by phosphorus, *Fuel Processing Technology*, v. 177, p. 66–74, 2018.

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

FARAG, H., KISHIDA, M., AL-MEGREN, H. Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS₂ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v. 469, p. 173–182, 2014.

FENG, X., LI, D., CHEN, J., NIU, M., LIU, X., CHAN, L. L. T., 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.

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. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

FOGLER, S. H. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4^a ed. LTC, 2009.

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

GARCÍA-MARTÍNEZ, J. C., CASTILLO-ARAIZA, C. O., DE LOS REYES HEREDIA, J. A., TREJO, E., MONTESINOS, A. Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni-Mo-P/Al₂O₃ catalyst: Part I, *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 53–62, 2012.

GIRGIS, M. J., GATES, B. C., Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 9, p. 2021–2058, 1991.

GRAGNANI, J. Se o Brasil é autossuficiente em petróleo, por que ainda importa o recurso?, Da BBC News Brasil em Londres, 2019. Disponível em <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-50316414>>. Acesso em: 10/01/2021.

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

GRUIA, A., SCHERZER, J. Hydrocracking science and technology. CRC Press, 1st edition, 1996.

GUO, R., CAO, Z., FANG, X. The development of catalysts and their stacking technology for diesel ultra-deep hydrodesulfurization, *Catalysis Today*, v. 316, n. February, p. 21–25, 2018.

GUTBERIET, L. C., BERTOLACINI, R. J. Inhibition of Hydrodesulfurization by Nitrogen Compounds, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 22, n. 2, p. 246–250, 1983.

HOUALLA, M, BRODERICK, D. H., GATES, B. C., SAPRE, A. V.; NAG, N. K. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction network, *AIChE Journal*, v. 24, n. 6, p. 1015–1021, 1978.

HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. Handbook of petroleum technology, 1st ed. Springer International Publishing, 2017.

INFANTES-MOLINA, A., MORENO-LEÓN, C., PAWELEC, B. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 113–114, p. 87–99, 2012.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Outlook 2020 - Event – IEA, Paris, 2020. Disponível em <<https://www.iea.org/events/world-energy-outlook-2020>>. Acesso em: 03/09/2020.

JIAN, M., PRINS, R. Kinetic study of the HDN of quinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 113, p. 111–123, 1998a.

JIAN, M., PRINS, R. Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 179, n. 1, p. 18–27, 1998b.

LAREDO, G. C., DE LOS REYES H., A., CANO, J. LUIS M. CASTILLO, J. JESÚS. 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., REYES, J. A. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. *Applied Catalysis A: General*, v. 265, p. 171-183, 2004.

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

LAURITSEN, JEPPE V., KIBSGAARD, J., OLESEN, G. H., MOSES, P. G., HINNEMANN, B., HELVEG, S., NØRSKOV, J. K., CLAUSEN, B. S., TOPSØE, H., LÆGSGAARD, E., BESENBACHER, F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 249, n. 2, p. 220–233, 2007.

LOCATEL, W. D. R. Modelagem cinética e efeitos inibitórios de compostos nitrogenados na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando NiMoP/Al₂O₃, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

MASSOTH, F. E., KIM, S. C. Kinetics of the HDN of quinoline under vapor-phase conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 5, p. 1011–1022, 2003.

MEHLBERG, R. L., PUJADÓ, P. R., WARD, D. J. Handbook of petroleum processing: olefin condensation, 1st edition, p. 457-478, 2015.

MELLO, M. D. Hidrodessulfurização de 4,6-dimetildibenzotiofeno: Efeitos do teor de fósforo em catalisadores NiMo/Al₂O₃ e inibição por compostos nitrogenados, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

MOCHIDA, I., MA, X., SAKANISHI, K., Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 8, p. 2487–2494, 1996.

NASCIMENTO, I. G., LOCATEL, W. DE R., MAGALHÃES, B. C., TRAVALLONI, L., ZOTIN, J. L., DA SILVA, M. A. P. Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization reactions using CoMoP/Al₂O₃ and NiMoP/Al₂O₃, *Catalysis Today*, 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.013>>. Acesso em: 02/01/2021.

NASCIMENTO, I. G. Cinética de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno utilizando catalisador CoMoP/Al₂O₃, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

NGUYEN, M. T., TAYAKOUT-FAYOLLE, M., PIRNGRUBER, G. D., CHAINET, F., GEANTET, C. Kinetic modeling of quinoline hydrodenitrogenation over a NiMo(P)/Al₂O₃ catalyst in a batch reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 38, p. 9278–9288, 2015.

NOVAES, L. R., DE 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.

OVESEN, C. V., STOLTZE, P., NØRSKOV, J. K., CAMPBELL, C. T. A kinetic model of the water gas shift reaction, *Journal of Catalysis*, v. 134, n. 2, p. 445–468, 1992.

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

POLCK, D. G. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

RASEEV, S. *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*, 1st edition, CRC Press, 2003.

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, n. 3, p. 789–794, 2004.

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

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

SPEIGHT, J. G. *Heavy oil recovery and upgrading*, 1st edition, Elsevier, 2019.

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.

SUN, M., NICOSIA, D., PRINS, R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis, *Catalysis Today*, v. 86, n. 1–4, p. 173–189, 2003.

TOPSØE, H., BESENBACHER, F., BRORSON, M., CLAUSEN, B. S., HELVEG, S., HINNEMANN, B., KIBSGAARD, J., LAURITSEN, J. V., MOSES, P. G., NØRSKOV, J. K., Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects, *Catalysis Today*, v. 130, n. 1, p. 86–96, 2008.

TURAGA, U. T., MA, X., SONG, C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3 and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts, *Catalysis Today*, v. 86, n. 1–4, p. 265–275, 2003.

TUXEN, A. K., FÜCHTBAUER, H. G., TEMEL, B., HINNEMANN, B., TOPSØE, H., KNUDSEN, K. G., BESENBACHER, F., LAURITSEN, J. V. Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS_2 and Co-Mo-S hydrotreating catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 295, p. 146–154, 2012.

VARGA, Z., HANCSÓK, J., NAGY, G., PÖLCZMANN, G., KALLÓ, D. Upgrading of gas oils: The HDS kinetics of dibenzothiophene and its derivatives in real gas oil, *Topics in Catalysis*, v. 45, n. 1–4, p. 203–206, 2007.

VILLETH, J. A. Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno em presença de quinolina: Avaliação do teor de fósforo em catalisadores NiMoP/ Al_2O_3 . Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

WU, G., YIN, Y., CHEN, W., XIN, F., LU, Y., QIN, K., ZHANG, L., SONG, Y., LI, M. Catalytic kinetics for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel. *Chemical Engineering Science*, v. 214, p. 1-10, 2020.

ZEUTHEN, P., KNUDSEN, K. G., WHITEHURST, D. D. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment, *Catalysis Today*, v. 65, n. 2–4, p. 307–314, 2001.

Apêndice A: Balanço molar do reagente em reator de leito fixo

Balanço molar de A com reação genérica $A \rightarrow B$:

$$[\text{Entrada}] - [\text{Saída}] - [\text{Consumido}] = [\text{Acúmulo}] \quad (\text{A.1})$$

Assumindo que se está operando o reator de modo isotérmico e em estado estacionário, pelo balanço molar diferencial, temos que:

$$F_A|_{m_{cat}} - F_A|_{m_{cat}+\Delta m_{cat}} - (-r'_A)\Delta m_{cat} = 0 \quad (\text{A.2})$$

onde F_A é a vazão molar de A dada em mol A h^{-1} , $(-r'_A)$ é a taxa de reação heterogênea dada por $\text{mol A h}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$ e m_{cat} é a massa de catalisador expressa em g_{cat} .

Isolando a taxa de reação, obtemos:

$$(-r'_A) = \frac{F_A|_{m_{cat}} - F_A|_{m_{cat}+\Delta m_{cat}}}{\Delta m_{cat}} \quad (\text{A.3})$$

Aplicando o limite, de $\Delta m_{cat} \rightarrow 0$, obtém-se:

$$(-r'_A) = \lim_{\Delta m_{cat} \rightarrow 0} \frac{F_A|_{m_{cat}} - F_A|_{m_{cat}+\Delta m_{cat}}}{\Delta m_{cat}} \quad (\text{A.4})$$

$$(-r'_A) = -\frac{dF_A}{dm_{cat}} \quad (\text{A.5})$$

Considerando reação de 1ª ordem

$$(-r'_A) = kC_A \quad (\text{A.6})$$

Onde $(-r'_A)$ é a taxa de reação heterogênea dada por $\text{mol A h}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$ e C_A a concentração de A expressa em mol A L^{-1} . Assim, a unidade da velocidade específica de reação k deve ser obtida em $\text{L g}_{cat}^{-1} \text{h}^{-1}$

$$kC_A = -\frac{dF_A}{dm_{cat}} \quad (\text{A.7})$$

$$kC_{A0}(1 - X_A) = -\frac{d[C_{A0}v_0(1 - X_A)]}{dm_{cat}} \quad (\text{A.8})$$

Em que C_{A0} é a concentração molar de entrada de A em mol A L^{-1} e v_0 é a vazão volumétrica na alimentação em L h^{-1}

$$kC_{A0}(1 - X_A) = C_{A0}v_0 \frac{dX_A}{dm_{cat}} \quad (\text{A.9})$$

Integrando de 0 a m_{cat} e de 0 a X_A , obtém-se:

$$k \int_0^{m_{cat}} dm_{cat} = v_0 \int_0^{X_A} \frac{1}{(1 - X_A)} dX_A \quad (\text{A.10})$$

$$km_{cat} = -v_0 \ln(1 - X_A) \quad (\text{A.11})$$

$$-\ln(1 - X_A) = k \frac{m_{cat}}{v_0} \quad (\text{A.12})$$

$$-\ln(1 - X_A) = k \frac{\rho_{carga}}{WHSV} \quad (\text{A.13})$$

Com ρ_{carga} [=] g L^{-1} e $WHSV$ [=] h^{-1}

em que ρ_{carga} é a massa específica da carga líquida.

Apêndice B: Tabelas resumo de resultados experimentais

Tabela B.1: Efeito da pressão na HDS de DBT no leito NiMoP+CoMoP de massa original (300 °C, 10 h⁻¹).

EXP	P (bar)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
1	30	78,8	78,0	2,6	102
13	45	74,5	68,8	2,6	97
14	60	73,8	71,7	2,3	100

Tabela B.2: Efeito da pressão na HDS de DBT no leito CoMoP+NiMoP de massa original (300 °C, 10 h⁻¹).

EXP	P (bar)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
15	30	82,1	76,2	2,7	97
23	45	80,0	75,8	3,0	99
24	60	79,6	77,4	3,1	101

Tabela B.3: Efeito da pressão na HDN de Q no leito NiMoP+CoMoP de massa original (300 °C, 10 h⁻¹).

EXP	P (bar)	X _{H_{DN}} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
1	30	66,2	47,6	6,8	11,8	2,5	71
13	45	63,4	48,5	6,2	8,7	3,0	69
14	60	59,9	42,7	6,4	10,9	2,9	66

Tabela B.4: Efeito da pressão na HDN de Q no leito CoMoP+NiMoP de massa original (300 °C, 10 h⁻¹).

EXP	P (bar)	X _{H_{DN}} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
15	30	62,4	42,7	7,6	12,1	3,3	68
23	45	64,8	49,5	5,8	9,5	3,3	71
24	60	66,7	49,9	7,2	9,6	3,3	73

Tabela B.5: Efeito da temperatura na HDS de DBT no leito NiMoP+CoMoP de massa original (30 bar, 12 h⁻¹).

EXP	T (°C)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
7	250	17,9	19,7	0,2	102
2	270	40,9	38,0	0,5	98
9	280	46,6	46,8	0,7	101
11	310	83,8	81,4	3,2	101

Tabela B.6: Efeito da temperatura na HDS de DBT no leito CoMoP+NiMoP de massa original (30 bar, 12 h⁻¹).

EXP	T (°C)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
19	250	24,5	24,9	0,1	100
16	270	47,1	46,8	0,5	100
18	280	54,4	54,0	0,7	100
17	310	88,7	83,4	4,3	99

Tabela B.7: Efeito da temperatura na HDN de Q no leito NiMoP+CoMoP de massa original (30 bar, 12 h⁻¹).

EXP	T (°C)	X _{HDN} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
7	250	5,1	2,6	0,7	1,7	4,1	18
2	270	12,1	6,0	2,0	4,1	5,2	24
9	280	20,0	10,5	3,2	6,3	5,1	32
11	310	71,0	51,6	7,8	11,6	2,3	76

Tabela B.8: Efeito da temperatura na HDN de Q no leito CoMoP+NiMoP de massa original (30 bar, 12 h⁻¹).

EXP	T (°C)	X _{HDN} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
19	250	2,9	0,9	0,6	1,4	4,5	16
16	270	11,0	5,1	1,9	3,9	6,6	25
18	280	19,0	10,3	3,1	5,7	5,9	32
17	310	73,5	54,0	8,4	11,1	2,0	77

Tabela B.9: Efeito da WHSV na HDS de DBT no leito NiMoP+CoMoP de massa original (310 °C, 30 bar).

EXP	WHSV (h ⁻¹)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
3	8	92,3	87,8	5,2	101
8	10	85,4	80,7	3,6	99
11	12	83,8	81,4	3,2	101
10	14	75,6	73,0	2,6	100

Tabela B.10: Efeito da WHSV na HDS de DBT no leito CoMoP+NiMoP de massa original (310 °C, 30 bar).

EXP	WHSV (h ⁻¹)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
20	8	91,9	83,4	9,2	101
21	10	89,0	83,8	5,9	101
17	12	88,7	83,4	4,3	99
22	14	82,2	79,8	3,0	101

Tabela B.11: Efeito da WHSV na HDN de Q no leito NiMoP+CoMoP de massa original (310 °C, 30 bar).

EXP	WHSV (h ⁻¹)	X _{H_{DN}} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
3	8	84,8	71,3	6,2	7,3	1,2	87
8	10	74,8	58,4	6,8	9,6	2,0	79
11	12	71,0	51,6	7,8	11,6	2,3	76
10	14	59,6	40,1	7,7	11,8	4,9	68

Tabela B.12: Efeito da WHSV na HDN de Q no leito CoMoP+NiMoP de massa original (310 °C, 30 bar).

EXP	WHSV (h ⁻¹)	X _{H_{DN}} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
20	8	83,4	69,7	7,2	6,5	1,3	86
21	10	81,6	63,6	8,5	9,5	1,6	85
17	12	73,5	54,0	8,4	11,1	2,0	77
22	14	64,6	42,5	9,2	12,9	2,8	71

Tabela B.13: Efeito da pressão na HDS de DBT no leito NiMoP+CoMoP de massa reduzida (300 °C, 10 h⁻¹).

EXP	P (bar)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
31	30	72,4	69,9	1,9	99
33	45	70,9	71,1	2,3	102

Tabela B.14: Efeito da pressão na HDS de DBT no leito CoMoP+NiMoP de massa reduzida (300 °C, 10 h⁻¹).

EXP	P (bar)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
34	30	75,2	70,6	3,1	98
37	45	74,1	72,8	3,2	102

Tabela B.15: Efeito da pressão na HDN de Q no leito NiMoP+CoMoP de massa reduzida (300 °C, 10 h⁻¹).

EXP	P (bar)	X _{HDN} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
31	30	52,7	37,6	5,5	9,6	3,4	60
33	45	18,4	14,2	1,5	2,7	1,3	21

Tabela B.16: Efeito da pressão na HDN de Q no leito CoMoP+NiMoP de massa reduzida (300 °C, 10 h⁻¹).

EXP	P (bar)	X _{HDN} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
34	30	41,2	29,4	4,5	7,3	3,6	49
37	45	42,3	33,0	3,4	5,9	3,7	49

Tabela B.17: Efeito da temperatura na HDS de DBT no leito NiMoP+CoMoP de massa reduzida (30 bar, 12 h⁻¹).

EXP	T (°C)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
29	270	32,5	32,4	0,3	100
28	280	39,7	34,3	0,6	95
32	310	77,7	78,5	3,0	104

Tabela B.18: Efeito da temperatura na HDS de DBT no leito CoMoP+NiMoP de massa reduzida (30 bar, 12 h⁻¹).

EXP	T (°C)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
35	270	30,3	30,7	0,3	101
44	280	75,2	70,6	3,1	98
38	310	78,5	74,3	3,8	100

Tabela B.19: Efeito da temperatura na HDN de Q no leito NiMoP+CoMoP de massa reduzida (30 bar, 12 h⁻¹).

EXP	T (°C)	X _{HDN} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
29	270	8,0	3,7	1,4	2,9	2,0	18
28	280	16,6	8,7	2,6	5,3	5,8	30
32	310	60,3	31,1	19,8	9,4	1,9	68

Tabela B.20: Efeito da temperatura na HDN de Q no leito CoMoP+NiMoP de massa reduzida (30 bar, 12 h⁻¹).

EXP	T (°C)	X _{HDN} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
35	270	2,9	1,6	0,4	0,9	1,4	19
44	280	41,2	29,4	4,5	7,3	3,6	49
38	310	58,1	42,4	6,5	9,2	2,9	64

Tabela B.21: Efeito da WHSV na HDS de DBT no leito NiMoP+CoMoP de massa reduzida (310 °C, 30 bar).

EXP	WHSV (h ⁻¹)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
30	8	88,7	84,6	5,3	101
32	12	77,7	78,5	3,0	104

Tabela B.22: Efeito da WHSV na HDS de DBT no leito CoMoP+NiMoP de massa reduzida (310 °C, 30 bar).

EXP	WHSV (h ⁻¹)	X _{DBT} (%)	Rendimento (%)		BC (%)
			BF	CHB	
36	8	83,8	77,7	6,9	101
38	12	78,5	74,3	3,8	100

Tabela B.23: Efeito da WHSV na HDN de Q no leito NiMoP+CoMoP de massa reduzida
(310 °C, 30 bar).

EXP	WHSV (h ⁻¹)	X _{HDN} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
30	8	77,1	62,6	6,4	8,1	1,4	80
32	12	60,3	31,1	19,8	9,4	1,9	68

Tabela B.24: Efeito da WHSV na HDN de Q no leito CoMoP+NiMoP de massa reduzida
(310 °C, 30 bar).

EXP	WHSV (h ⁻¹)	X _{HDN} (%)	Rendimento (%)			ΣR _N (%)	BC (%)
			PCH	PB	PCHE		
36	8	44,4	35,9	3,8	4,7	1,3	71
38	12	58,1	42,4	6,5	9,2	2,9	64

Apêndice C: Dados da literatura utilizados no presente trabalho

Dados do artigo

Tabela C.1: Dados do artigo para leite NiMoP (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _{BF} (%)	R _{CHB} (%)
210	30	8	7,2	3,0	1,3
240	45	6	26,7	11,5	10,6
270	60	4	76,3	29,8	43,0
270	45	8	55,2	28,7	23,3
210	30	4	12,8	6,5	3,6
240	45	4	31,3	15,5	14,4
240	45	6	25,0	13,3	10,3
270	30	6	57,6	34,0	22,3
270	45	4	73,2	34,4	36,7
270	45	8	53,2	28,4	22,6
240	45	8	20,5	11,4	7,2
210	45	6	8,1	4,5	2,2
270	45	6	60,2	30,4	26,8
240	30	4	30,1	16,0	10,9
210	45	8	7,3	3,7	1,4
270	30	4	68,2	37,7	28,0
240	30	8	19,3	11,9	6,0
270	30	8	49,4	29,6	16,6
240	30	6	20,7	12,5	7,0
240	60	8	20,3	10,1	8,0
240	60	4	30,7	13,3	14,4
270	60	8	52,5	25,6	24,3
210	60	8	6,2	3,3	1,5
270	60	10	46,5	23,4	20,2
225	45	6	13,3	6,8	4,4
255	45	6	36,3	18,8	15,3
240	45	6	23,1	11,0	8,3
270	60	12	41,2	21,8	17,5

Tabela C.2: Dados do artigo para leito CoMoP (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

T(°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _{BF} (%)	R _{CHB} (%)
230	31	4	20,6	10,3	3,3
250	31	4	42,9	33,5	8,1
280	60	4	96,3	68,8	26,5
270	60	4	86,9	63,5	23,2
210	30	4	5,0	0,3	0,5
210	30	6	5,8	0,4	0,8
240	45	6	24,1	20,2	4,8
240	30	4	30,1	24,8	5,3
270	30	4	87,9	69,3	16,3
210	45	4	33,3	25,0	7,3
240	45	4	33,4	27,2	7,7
270	45	4	83,0	62,7	19,2
270	60	8	60,6	45,2	13,4
210	60	4	9,0	6,4	1,8
240	60	4	31,9	23,8	8,0

Dados de inibição

Tabela C.3: Dados das dissertações LOCATEL, (2018) e NASCIMENTO (2018) e (3500 mg kg⁻¹ S de DBT, 300 °C, 60 bar, 10 h-1).

Leito	C _N (mg kg ⁻¹)	X _{DBT} (%)	R _{BF} (%)	R _{CHB} (%)	X _Q (%)	R _{H_{DN}} (%)	ΣR _N (%)
NiMoP	0	85,1	40,0	41,1	0,0		
NiMoP	50	75,5	64,7	12,4	99,0	94,3	1,9
NiMoP	100	71,5	39,1	2,8	99,7	83,9	11,0
NiMoP	200	69,7	69,0	2,4	99,7	56,3	20,6
NiMoP	300	69,1	68,7	1,6	99,6	39,2	23,9
NiMoP	0	79,5	41,9	37,2	0,0	0,0	0,0
CoMoP	0	94,9	72,3	22,1	0,0	0,0	0,0
CoMoP	50	77,0	70,2	5,7	98,5	92,7	1,3
CoMoP	100	65,6	60,0	4,8	94,7	79,5	12,5
CoMoP	200	59,1	56,5	3,2	82,5	57,2	19,7
CoMoP	300	56,2	53,3	2,6	73,4	45,2	22,8
CoMoP	0	92,0	76,1	15,6	0,0	0,0	0,0

Dados para verificação do fator de inibição e razão entre velocidades específicas

Tabela C.4: Dados do leite NiMoP para verificação do fator de inibição e razão entre velocidades específicas (60 bar).

T (°C)	WHSV (h ⁻¹)	C _{0,DBT} (mg kg ⁻¹)	C _N (mg kg ⁻¹)	X _{DBT} (%)	X _{HDN} (%)
290	4	1990,6	51,8	99,0	102,9
270	10	3922,5	50,9	53,7	59,9
290	4	2000,6	49,7	97,6	122,2
290	10	2019,1	50,5	86,6	112,1
270	4	3460,6	47,9	61,8	103,6
290	4	3678,6	48,6	88,1	133,7
270	10	2029,6	49,5	63,4	56,5
270	4	2036,7	52,0	72,1	92,1
290	10	1974,2	46,8	71,2	98,2
290	4	2019,8	52,1	89,8	110,4
310	10	1998,7	51,1	95,7	120,7

Apêndice D: Avaliação de limitações difusionais

D.1. Critério de Mears para avaliação extrapartícula

$$C_M = \frac{(-r_{DBT})' \rho_{leito} d_p^2 n}{2C_{DBT} k_c} < 0,15 \quad (D.1)$$

Tabela D.1: Dados do problema.

Variável (símbolo)	Valor	Unidade
Temperatura (T)	310	°C
Pressão (P)	30	bar
WHSV	12	kg _{sol} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹
Vazão volumétrica (v ₀)	0,1	mL min ⁻¹
Ordem da reação (n)	1	
Concentração de DBT (C _{DBT})	0,0116	mol L ⁻¹
Conversão de DBT (X _{DBT})	0,862	
Viscosidade da carga (μ _{carga})	3,3162	cP
Massa específica da carga (ρ _{carga})	0,773	g mL ⁻¹
Massa molar da carga (MM _{carga})	226,41	g mol ⁻¹
Altura do leito (h _{leito})	3,3	cm
Diâmetro do reator (d _{reator})	1	cm
Massa de catalisador (m _{cat})	1,14	g
Massa de SiC (m _{SiC})	1,5	g
Massa específica de SiC (ρ _{SiC})	3,217	g cm ⁻³
Abertura da peneira	60 - 100	mesh Tyler
Volume molar do DBT (V _{m,DBT})	149,47	cm ³ mol ⁻¹

Cálculo de k

Convertendo ρ_{carga}

$$\rho_{carga} = 0,773 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \left(\frac{10^6 \text{ mL}}{1 \text{ m}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \quad (D.2)$$

$$\rho_{carga} = 773 \text{ kg m}^{-3} \quad (D.3)$$

Para os cálculos daqui em diante neste Apêndice D as unidades utilizadas estarão de acordo com o Sistema Internacional de Unidades.

Calculando k

$$k = \frac{-\ln(1 - X_{\text{DBT}}) \times \text{WHSV}}{\rho_{\text{carga}}} \quad (\text{D.4})$$

$$k = \frac{-\ln(1 - 0,862) \times 12 \frac{\text{kg}_{\text{sol}}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}} \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)}{773} \quad (\text{D.5})$$

$$k = 8,53 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{D.6})$$

Cálculo de $(-r_{\text{DBT}})'$

Convertendo C_{DBT}

$$C_{\text{DBT}} = 0,0116 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left(\frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \right) \quad (\text{D.7})$$

$$C_{\text{DBT}} = 11,6 \text{ mol m}^{-3} \quad (\text{D.8})$$

Calculando $(-r_{\text{DBT}})'$

$$(-r_{\text{DBT}})' = k C_{\text{DBT}}^n \quad (\text{D.9})$$

$$(-r_{\text{DBT}})' = 8,54 \times 10^{-6} \times (11,6)^1 \quad (\text{D.10})$$

$$(-r_{\text{DBT}})' = 9,89 \times 10^{-5} \text{ mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{D.11})$$

Cálculo de ρ_{leito}

Calculando V_{leito}

$$V_{\text{leito}} = \frac{\pi d_{\text{reator}}^2}{4} \times h_{\text{leito}} \quad (\text{D.12})$$

$$V_{\text{leito}} = \frac{\pi 1^2}{4} \times 3,3 \quad (\text{D.13})$$

$$V_{\text{leito}} = 2,59 \text{ cm}^3 \quad (\text{D.14})$$

Convertendo V_{leito}

$$V_{\text{leito}} = 2,59 \text{ cm}^3 \left(\frac{1 \text{ m}}{10^2 \text{ cm}} \right)^3 \quad (\text{D.15})$$

$$V_{\text{leito}} = 2,59 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (\text{D.16})$$

Convertendo m_{sic}

$$m_{\text{sic}} = 1,5 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \quad (\text{D.17})$$

$$m_{\text{sic}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ kg} \quad (\text{D.18})$$

Convertendo m_{cat}

$$m_{\text{cat}} = 1,14 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \quad (\text{D.19})$$

$$m_{\text{cat}} = 1,14 \times 10^{-3} \text{ kg} \quad (\text{D.20})$$

Calculando ρ_{leito}

$$\rho_{\text{leito}} = \frac{m_{\text{sic}} + m_{\text{cat}}}{V_{\text{leito}}} \quad (\text{D.21})$$

$$\rho_{\text{leito}} = \frac{1,5 \times 10^{-3} + 1,14 \times 10^{-3}}{2,59 \times 10^{-6}} \quad (\text{D.22})$$

$$\rho_{\text{leito}} = 1019,3 \text{ kg m}^{-3} \quad (\text{D.23})$$

Cálculo da velocidade do fluido, q

Convertendo v₀

$$v_0 = 0,1 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) \quad (\text{D.24})$$

$$v_0 = 1,667 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \quad (\text{D.25})$$

Convertendo d_{reator}

$$d_{\text{reator}} = 1 \text{ cm} \left(\frac{1 \text{ m}}{10^2 \text{ cm}} \right) \quad (\text{D.26})$$

$$d_{\text{reator}} = 1 \times 10^{-2} \text{ m} \quad (\text{D.27})$$

Calculando q

$$q = \frac{4v_0}{\pi d_{\text{reator}}^2} \quad (\text{D.28})$$

$$q = 2,12 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \quad (\text{D.29})$$

$$q = \frac{4 (1,667 \times 10^{-9})}{\pi(1 \times 10^{-2})^2} \quad (\text{D.30})$$

Cálculo da porosidade do leito, ϵ_{leito}

$$\epsilon_{\text{leito}} = \frac{V_{\text{vazio}}}{V_{\text{vazio}} + V_{\text{sólido}}} \quad (\text{D.31})$$

$$\epsilon_{\text{leito}} = \frac{V_{\text{leito}} - V_{\text{sólido}}}{V_{\text{leito}}} \quad (\text{D.32})$$

$$\epsilon_{\text{leito}} = 1 - \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{leito}}} \quad (\text{D.33})$$

$$\epsilon_{\text{leito}} = 1 - \frac{V_{\text{cat}} + V_{\text{SiC}}}{V_{\text{leito}}} \quad (\text{D.34})$$

$$\epsilon_{\text{leito}} = 1 - \frac{\frac{m_{\text{cat}}}{\rho_{\text{cat}}} + \frac{m_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiC}}}}{V_{\text{leito}}} \quad (\text{D.35})$$

$$\epsilon_{\text{leito}} = 1 - \frac{\frac{1,14}{3,28} + \frac{1,5}{3,217}}{2,59} \quad (\text{D.36})$$

$$\epsilon_{\text{leito}} = 0,69 \quad (\text{D.37})$$

Cálculo velocidade do fluido em meio poroso, u

$$u = \frac{q}{\epsilon_{\text{leito}}} \quad (\text{D.38})$$

$$u = \frac{2,12 \times 10^{-5}}{0,69} \quad (\text{D.39})$$

$$u = 3,09 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \quad (\text{D.40})$$

Cálculo de Reynolds de partícula, Re_p

Calculando d_p

Tabela D.2: Cálculo de d_p .

Mesh Tyler	$d_{\#}^-$ (mm)	$d_{\#}^+$ (mm)	$d_{\#,m}$ (mm)	d_p (mm)	d_p (m)
-60 +100	0,250	0,149	0,1995	0,2122	$2,12 \times 10^{-4}$

Para isso foi utilizada a relação:

$$\frac{d_{\#,m}}{d_p} = 0,94 \quad (\text{D.41})$$

Convertendo μ_{carga}

$$\mu_{\text{carga}} = 3,3162 \text{ cP} \left(\frac{1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}}}{10^3 \text{ cP}} \right) \quad (\text{D.42})$$

$$\mu_{\text{carga}} = 3,3162 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{D.43})$$

Calculando Re_p

$$Re_p = \frac{\rho_{\text{carga}} u d_p}{\mu_{\text{carga}}} \quad (\text{D.44})$$

$$Re_p = \frac{773 \times (3,09 \times 10^{-5})(2,12 \times 10^{-4})}{3,3162 \times 10^{-3}} \quad (\text{D.45})$$

$$Re_p = 1,53 \times 10^{-3} \quad (\text{D.46})$$

Cálculo do coeficiente de difusividade, D_{AB} **Convertendo T**

$$T = T(^{\circ}\text{C}) + 273 \quad (\text{D.47})$$

$$T = 310 + 273 \quad (\text{D.48})$$

$$T = 583 \text{ K} \quad (\text{D.49})$$

Convertendo $V_{m,DBT}$

$$V_{m,DBT} = 149,47 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ m}}{10^2 \text{ cm}} \right)^3 \quad (\text{D.50})$$

$$V_{m,DBT} = 1,49 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{D.51})$$

Calculando D_{AB}

$$D_{AB} = \frac{1,17 \times 10^{-13} \text{ MM}_{\text{carga}}^{0,5} T}{\mu_{\text{carga}} V_{m,DBT}^{0,6}} \quad (\text{D.52})$$

$$D_{AB} = \frac{1,17 \times 10^{-3} \times (226,41)^{0,5} \times 583}{3,3162 \times 10^{-3} \times (1,49 \times 10^{-4})^{0,6}} \quad (\text{D.53})$$

$$D_{AB} = 6,11 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{D.54})$$

Cálculo do número de Schmidt, Sc

$$Sc = \frac{\mu_{\text{carga}}}{\rho_{\text{carga}} D_{AB}} \quad (\text{D.55})$$

$$Sc = \frac{3,3162 \times 10^{-3}}{773 \times (6,11 \times 10^{-5})} \quad (\text{D.56})$$

$$Sc = 0,07 \quad (\text{D.57})$$

Cálculo do número de Sherwood, Sh

$$Sh = 2 + fRe_p^{1/2}Sc^{1/3} \begin{cases} f = 0,6 \rightarrow 0 < Re < 200 \\ f = 0,69 \rightarrow 20 < Re < 2000 \end{cases} \quad (\text{D.58})$$

$$Sh = 2 + 0,6 \times Re_p^{1/2}Sc^{1/3} \quad (\text{D.59})$$

$$Sh = 2 + 0,6 \times (1,53 \times 10^{-3})^{1/2}(0,07)^{1/3} \quad (\text{D.60})$$

$$Sh = 2,01 \quad (\text{D.61})$$

Cálculo do coeficiente de transferência de massa convectivo, k_c :

$$k_c = \frac{Sh D_{AB}}{d_p} \quad (\text{D.62})$$

$$k_c = \frac{2,01 \times (6,11 \times 10^{-5})}{2,12 \times 10^{-4}} \quad (\text{D.63})$$

$$k_c = 5,79 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1} \quad (\text{D.64})$$

Cálculo do C_M

$$C_M = \frac{(-r_{DBT})' \rho_{\text{leito}} d_p n}{2C_{DBT} k_c} < 0,15 \quad (\text{D.65})$$

$$C_M = \frac{(9,89 \times 10^{-5}) \times (1019,3) \times (2,12 \times 10^{-4}) \times 1}{2 \times (11,6) \times (5,79 \times 10^{-1})} < 0,15 \quad (\text{D.66})$$

$$\underline{C_M = 1,59 \times 10^{-6} < 0,15} \quad (\text{D.67})$$

D.2. Critério de Weisz-Prater para avaliação intrapartícula

$$C_{WP} = \frac{(-r_{DBT})' \rho_{cat} d_p^2}{4C_{DBT} D_{AB,ef}} < 1 \quad (D.68)$$

Tabela D.3: Dados do problema.

Variável (símbolo)	Valor	Unidade
Temperatura (T)	310	°C
Pressão (P)	30	bar
WHSV	12	kg _{sol} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹
Taxa de reação observada (-r _{DBT})'	9,89 × 10 ⁻⁵	mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹
Diâmetro de partícula (d _p)	2,12 × 10 ⁻⁴	m
Coeficiente de difusividade (D _{AB})	6,11 × 10 ⁻⁵	m ² s ⁻¹
Massa específica do catalisador (ρ _{cat})	3278	kg m ⁻³
Volume de mesoporos (V _{vazio} m _{cat} ⁻¹)	0,3003	cm ³ g ⁻¹
Concentração de DBT (C _{DBT})	11,6	mol m ⁻³
Tortuosidade (τ)	4	

Cálculo da porosidade do catalisador, ε_{cat}

$$\varepsilon_{cat} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + V_{sólido}} \quad (D.69)$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + \frac{m_{cat}}{\rho_{cat}}} \quad (D.70)$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{\frac{V_{vazio}}{m_{cat}}}{\frac{V_{vazio}}{m_{cat}} + \frac{1}{\rho_{cat}}} \quad (D.71)$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{0,3003}{0,3003 + \frac{1}{3,278}} \quad (D.72)$$

$$\varepsilon_{cat} = 0,50 \quad (D.73)$$

Cálculo do coeficiente de difusividade efetivo, D_{ABef}

$$D_{ABef} = \frac{D_{AB} \varepsilon_{cat}}{\tau} \quad (D.74)$$

$$D_{ABef} = \frac{(6,11 \times 10^{-5}) \times 0,50}{4} \quad (D.75)$$

$$D_{AB} = 7,64 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \quad (\text{D.76})$$

Cálculo do C_{WP}

$$C_{WP} = \frac{(-r_A)' \rho_{\text{cat}} d_p^2}{4 C_{DBT} D_{AB,ef}} < 1 \quad (\text{D.77})$$

$$C_{WP} = \frac{(9,89 \times 10^{-5}) \times (3278) \times (2,12 \times 10^{-4})^2}{4 \times (11,6) \times (7,64 \times 10^{-6})} < 1 \quad (\text{D.78})$$

$$\underline{C_{WP} = 4,11 \times 10^{-5} < 1} \quad (\text{D.79})$$

Apêndice E: Cálculo de erros experimentais e análise estatística

Para exemplificar como estes cálculos foram realizados, faz-se uso de uma condição de réplica do leito NiMoP+CoMoP (300 °C, 30 bar, 10 h⁻¹).

Tabela E.1: Valores de réplicas (300 °C, 30 bar, 10 h⁻¹) de NiMoP+CoMoP usados como exemplo.

Exp	X _{HDS} (%)	X _{HDN} (%)	ΣR _{i,N} (%)
1	80,6	66,2	2,5
6	78,9	59,3	2,7
14	73,9	59,9	2,9

A média da X_{HDS} e seu desvio padrão para esta triplicata foram calculados a partir das seguintes equações:

$$X_{HDS,m} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{HDS,i}}{N} \quad (E.1)$$

$$DP_{HDS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{HDS,i} - X_{HDS,m})^2}{N - 1}} \quad (E.2)$$

$$DP_{rel,HDS} = \frac{DP_{HDS}}{X_{HDS,m}} \times 100\% \quad (E.3)$$

Substituindo-se os valores numéricos da Tabela E.1, tem-se:

$$X_{HDS,m} = \frac{80,6 + 78,9 + 73,9}{3} = 77,8 \quad (E.4)$$

$$DP_{HDS} = \sqrt{\frac{(80,6 - 77,8)^2 + (78,9 - 77,8)^2 + (73,9 - 77,8)^2}{3 - 1}} \quad (E.5)$$

$$DP_{HDS} = 3,5 \quad (E.6)$$

$$DP_{rel,HDS} = \frac{3,5}{77,8} \times 100\% = 4,5\% \quad (E.7)$$

O intervalo de confiança é da forma:

$$X_{HDS} = X_{HDS,m} \pm 2 \times DP_{HDS} \quad (E.8)$$

Assim:

$$X_{HDS} = 77,8 \pm 7,0 \quad (E.9)$$

Apêndice F: Exemplos numéricos dos procedimentos utilizados

F.1. Cálculo realizado para k_{HDS} e k_{HDN} para leito NiMoP e CoMoP

Utilizando-se os dados da Tabela C.4, calcula-se os valores de k_{HDS} e k_{HDN} para os leitos que possuem carga de $50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ N}$ de Q através do balanço molar, para exemplificar os cálculos foram utilizados os dados da Tabela F.1.

Tabela F.1: Dados experimentais para exemplificar metodologia.

Leito	T (°C)	WHSV (h^{-1})	C_{DBT} (mg kg^{-1})	C_N (mg kg^{-1})	X_{DBT} (%)	X_{HDN} (%)
NiMoP	270	10	3922,5	50,9	53,7	59,9

As equações de balanço a serem utilizadas, adotando modelo cinético de lei de potências de pseudoprimeira ordem para as taxas de ambas as reações, são:

$$k_{HDS} = \frac{-\ln(1 - X_{DBT})}{\rho_{carga}} \text{WHSV} \quad (\text{F.1})$$

$$k_{HDN} = \frac{-\ln(1 - X_{HDN})}{\rho_{carga}} \text{WHSV} \quad (\text{F.2})$$

Substituindo-se os valores, tem-se:

$$k_{HDS} = \frac{-\ln(1 - 0,537)}{0,773} \times 10 = 9,96 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1} \quad (\text{F.3})$$

$$k_{HDN} = \frac{-\ln(1 - 0,599)}{0,773} \times 10 = 11,82 \text{ L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1} \quad (\text{F.4})$$

Assim, temos um dado experimental para a curva k_{HDN} vs. k_{HDS} para uma carga a $50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ N}$ de Q. Realizando o mesmo cálculo para os dados nesta mesma condição, obtém-se o gráfico apresentado na Figura 5.7. Aproximou-se o modelo para uma reta que passa pela origem, resultando na relação:

$$k_{HDN} = 1,73 k_{HDS} \quad (\text{F.5})$$

com um coeficiente de determinação $R^2 = 0,96$.

Portanto, se assumiu que a relação para 100 mg kg^{-1} e 200 mg kg^{-1} também seria linear, passando pela origem. Realizando o mesmo cálculo apresentado nas Equações (F.1) e (F.2) dos dados da Tabela C.4 para o leito NiMoP, chegando a:

Tabela F.2: Resultados obtidos para leito NiMoP.

Condição	Relação
100 mg kg ⁻¹ N de Q	$k_{HDN} = 1,3 k_{HDS}$
200 mg kg ⁻¹ N de Q	$k_{HDN} = 0,6 k_{HDS}$

Utilizando os dados da Tabela C.4 para o leito CoMoP (assumindo linear), obtém-se:

Tabela F.3: Resultados obtidos para leito CoMoP.

Condição	Relação
100 mg kg ⁻¹ N de Q	$k_{HDN} = 1,0 k_{HDS}$
200 mg kg ⁻¹ N de Q	$k_{HDN} = 0,8 k_{HDS}$

Entretanto, a condição empregada para os catalisadores em série utiliza uma carga contendo 150 mg kg⁻¹ N de Q. Dessa maneira, interpolou-se os valores acima para obter uma relação de k_{HDN}/k_{HDS} a 150 mg kg⁻¹ N de Q. Os resultados foram:

Tabela F.4: Resultados obtidos da relação das velocidades específicas com carga de 150 mg kg⁻¹ N de Q.

Leito	Relação
NiMoP	$\frac{k_{HDN}}{k_{HDS}} = 1,0$
CoMoP	$\frac{k_{HDN}}{k_{HDS}} = 0,9$

F.2. Cálculo realizado para fator de inibição para os leitos individuais NiMoP e CoMoP

Utilizando o dado a seguir como exemplo numérico:

Tabela F.5: Dado experimental para exemplo de cálculo de fator de inibição.

Leito	T (°C)	WHSV (h ⁻¹)	C _{DBT} (mg kg ⁻¹)	C _N (mg kg ⁻¹)	X _{DBT} (%)	X _{H₂N} (%)
NiMoP	270	4	3460,6	47,9	61,8	103,6

Calcula-se o valor de $k_{HDS,comQ}$ a partir do balanço molar, utilizando a equação:

$$k_{HDS,comQ} = \frac{-\ln(1 - X_{DBT})}{\rho_{carga}} \text{WHSV} \quad (\text{F.6})$$

Substituindo-se os valores, se obtém:

$$k_{HDS,comQ} = \frac{-\ln(1 - 0,618)}{0,773} \times 4 = 4,97 \text{ L g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1} \quad (\text{F.7})$$

Para os valores de $k_{HDS,semQ}$ utiliza-se os valores de k_0 e E_a estimados por NASCIMENTO *et al.* (2020) assumindo-se um modelo de pseudoprimeira ordem.

Tabela F.6: Parâmetros cinéticos estimados por NASCIMENTO *et al.* (2020).

Leito	Parâmetro	Valor
NiMoP	ln k_0	22,8 ± 1,7
	E_a (kJ mol ⁻¹)	94,0 ± 8,4
CoMoP	ln k_0	24,8 ± 4,0
	E_a (kJ mol ⁻¹)	102,2 ± 12,6

Pela equação de Arrhenius, para o leito NiMoP, tem-se:

$$k_{HDS,semQ} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{F.8})$$

Substituindo os valores temos:

$$k_{HDS,semQ} = (\exp 22,8) \exp\left(\frac{-94000}{8,314 \cdot (270 + 273)}\right) \quad (\text{F.9})$$

$$k_{HDS,semQ} = 7,23 \text{ L g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1} \quad (\text{F.10})$$

Utilizando a definição do fator de inibição:

$$\varphi = \frac{k_{\text{HDS,sem Q}} - k_{\text{HDS,com Q}}}{k_{\text{HDS,sem Q}}} \quad (\text{F.11})$$

Substituindo-se os valores:

$$\varphi = \frac{7,23 - 4,97}{7,23} = 0,31 \quad (\text{F.12})$$

Realizando o mesmo procedimento para a temperatura de 290 °C da Tabela C.4 e a condição de 300 °C da Tabela C.3 com catalisador NiMoP a 50 mg kg⁻¹ N de Q, chega-se ao gráfico apresentado na Figura 5.9. Foi adotado que o fator de inibição não varia com a temperatura e calculada a média aritmética dos valores.

Tabela F.7: Valores de fator de inibição a 50 mg kg⁻¹ N de Q em diferentes temperaturas para leito NiMoP.

T (°C)	φ
270	0,31
290	0,28
300	0,26
Média	0,28
Desvio padrão	0,03
Desvio padrão relativo	0,09

Pelo gráfico, percebe-se que o valor de 0,28 aproxima-se do obtido por LOCATEL (2018) nas mesmas condições, dessa forma, calculou-se o valor do fator de inibição para uma carga de 150 mg kg⁻¹ N de Q a partir do gráfico obtido pelo mesmo.

Assim, determina-se que para o leito NiMoP a 150 mg kg⁻¹ o valor do fator de inibição é de 0,35.

Assumiu-se que o fator de inibição para o leito CoMoP também não variava significativamente com a temperatura na faixa avaliada e calculou-se o valor do fator de inibição a 150 mg kg⁻¹ pelo gráfico obtido por NASCIMENTO (2018) chegando ao valor de 0,64.

F.3. Cálculo realizado para simulação de concentração intermediária

Com os valores de k_0 e E_a obtidos por NASCIMENTO *et al.* (2020) calcula-se o valor de $k_{HDS,semQ}$ para as condições de leitos em série. Como exemplo, utilizaremos os dados do leito NiMoP+CoMoP:

Tabela F.8: Dados do leito NiMoP+CoMoP em série:

Leito	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	C _{0,DBT} (mmol L ⁻¹)	C _{DBT} (mmol L ⁻¹)	C _{0,Q} (mmol L ⁻¹)	C _{N,exp} (mmol L ⁻¹)
NiMoP+CoMoP	300	30	10	81,9	17,3	8,2	0,3

Utilizando a equação de Arrhenius, chega-se a:

$$k_{HDS,semQ} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (F.13)$$

$$k_{1,HDS,semQ} = (\exp 22,8) \exp\left(\frac{-94000}{8,314 \cdot (300 + 273)}\right) \quad (F.14)$$

$$k_{1,HDS,semQ} = 21,51 \text{ L g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1} \quad (F.15)$$

Utilizando o fator de inibição:

$$\varphi = \frac{k_{1,HDS,semQ} - k_{1,HDS,comQ}}{k_{1,HDS,semQ}} \quad (F.16)$$

$$0,35 = \frac{21,51 - k_{1,HDS,comQ}}{21,51} \rightarrow k_{1,HDS,comQ} = 13,98 \text{ L g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1} \quad (F.17)$$

Pelo balanço molar, calcula-se a conversão de DBT no leito NiMoP:

$$k_{1,HDS,comQ} = \frac{-\ln(1 - X_{1,DBT})}{\rho} \text{WHSV} \quad (F.18)$$

$$13,98 = \frac{-\ln(1 - X_{1,DBT})}{0,773} \times 10 \rightarrow X_{1,DBT} = 0,66 \quad (F.19)$$

Como a reação ocorre em fase líquida, temos que:

$$C_{1,DBT} = C_{0,DBT}(1 - X_{1,DBT}) \quad (F.20)$$

$$C_{1,DBT} = 81,9 \times 10^{-3}(1 - 0,66) \rightarrow C_{1,DBT} = 27,8 \text{ mmol L}^{-1} \quad (F.21)$$

Tendo os valores de C_{DBT} e $C_{1,DBT}$, calcula-se a conversão no segundo leito catalítico

$$C_{\text{DBT}} = C_{1,\text{DBT}}(1 - X_{2,\text{DBT}}) \quad (\text{F.22})$$

$$17,3 \times 10^{-3} = 27,8 \times 10^{-3}(1 - X_{2,\text{DBT}}) \rightarrow X_{2,\text{DBT}} = 0,38 \quad (\text{F.23})$$

Por fim, para a HDN, faz-se um procedimento análogo:

Com o valor de $k_{\text{HDN}}/k_{\text{HDS}}$, calcula-se o valor de k_{HDN} :

$$\frac{k_{1,\text{HDN}}}{k_{1,\text{HDS,com Q}}} = 1,0 \quad (\text{F.24})$$

$$\frac{k_{1,\text{HDN}}}{13,98} = 1,0 \quad (\text{F.25})$$

$$k_{1,\text{HDN}} = 13,9 \text{L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \quad (\text{F.26})$$

Com a equação do balanço, se calcula $X_{1,\text{HDN}}$ e $C_{1,\text{HDN}}$ e com o valor de C_{N} no efluente do reator se calcula $X_{2,\text{HDN}}$:

$$k_{1,\text{HDN}} = \frac{-\ln(1 - X_{1,\text{HDN}})}{\rho_{\text{carga}}} \text{WHSV} \quad (\text{F.27})$$

$$13,9 = \frac{-\ln(1 - X_{1,\text{HDN}})}{0,773} \times 10 \rightarrow X_{1,\text{HDN}} = 0,66 \quad (\text{F.28})$$

$$C_{1,\text{N}} = C_{0,\text{Q}}(1 - X_{1,\text{HDN}}) \quad (\text{F.29})$$

$$C_{1,\text{N}} = 8,2 \times 10^{-3}(1 - 0,66) \rightarrow C_{1,\text{DBT}} = 2,8 \text{ mmol L}^{-1} \quad (\text{F.30})$$

$$C_{\text{N}} = C_{1,\text{N}}(1 - X_{2,\text{HDN}}) \quad (\text{F.31})$$

$$3 \times 10^{-4} = 2,8 \times 10^{-3}(1 - X_{2,\text{HDN}}) \rightarrow X_{2,\text{HDN}} = 0,89 \quad (\text{F.32})$$

Anexo

Direito de imagem



Elsevier Science & Technology Journals - License Terms and Conditions

This is a License Agreement between Gentil Guedes ("You") and Elsevier Science & Technology Journals ("Publisher") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier Science & Technology Journals, and the CCC terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC.

Order Date	22-Jan-2021	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order license ID	1092362-1	Publisher	ACADEMIC PRESS
ISSN	0021-9517	Portion	Image/photo/illustration

LICENSED CONTENT

Publication Title	Journal of catalysis	Country	United States of America
Author/Editor	Boer, J. H. de, Selwood, P. W.	Rightsholder	Elsevier Science & Technology Journals
Date	01/01/1962	Publication Type	Journal
Language	English		



Elsevier Science & Technology Journals - License Terms and Conditions

This is a License Agreement between Gentil Guedes ("You") and Elsevier Science & Technology Journals ("Publisher") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier Science & Technology Journals, and the CCC terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC.

Order Date	24-Jan-2021	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order license ID	1092617-1	Publisher	ELSEVIER BV
ISSN	0920-5861	Portion	Image/photo/illustration

LICENSED CONTENT

Publication Title	Catalysis today	Country	Netherlands
Date	01/01/1987	Rightsholder	Elsevier Science & Technology Journals
Language	English	Publication Type	Journal