



**Programa de Capacitação em Processos e Sistemas da
Indústria de Petróleo e de Biocombustíveis
PRH 3.1 – EQ/PEQ-COPPE/UFRJ**

Ana Luiza Oliveira da Silva

Trabalho de Conclusão de Curso

**CINÉTICA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO E
DA HIDRODESINITROGENAÇÃO DA QUINOLINA EMPREGANDO CATALISADOR
DE CoMoP/Al₂O₃ E PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS**

RIO DE JANEIRO

2025

Ana Luiza Oliveira da Silva

CINÉTICA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO E DA
HIDRODESINITROGENAÇÃO DA QUINOLINA EMPREGANDO CATALISADOR
DE CoMoP/Al₂O₃ E PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS

RIO DE JANEIRO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Engenharia de Processos e Sistemas da Indústria de Petróleo.

Orientadores: Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.
Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.
Prof. Roymel Rodriguez Carpio, D.Sc.

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

S586c Silva, Ana Luiza Oliveira da
CINÉTICA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO 4,6
DIMETILDIBENZOTIOFENO E DA HIDRODESNITROGENAÇÃO DA
QUINOLINA EMPREGANDO CATALISADOR DE COMOP/AL2O3 E
PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS / Ana Luiza
Oliveira da Silva. -- Rio de Janeiro, 2025.
133 f.

Orientador: Argimiro Resende Secchi.
Coorientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2025.

1. Hidrodessulfurização. 2. Hidrotratamento. 3.
CoMoP/Al2O3. 4. Planejamento Sequencial de
Experimentos. 5. Estimação de Parâmetros. I. Secchi,
Argimiro Resende, orient. II. Silva, Mônica Antunes
Pereira da, coorient. III. Título.

Ana Luiza Oliveira da Silva

CINÉTICA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO E DA
HIDRODESINITROGENAÇÃO DA QUINOLINA EMPREGANDO CATALISADOR
DE CoMoP/Al₂O₃ E PLANEJAMENTO SEQUENCIAL DE EXPERIMENTOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico com ênfase na área de Engenharia de
Processos e Sistemas da Indústria de Petróleo.

Aprovado em 14 de abril de 2025.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Prof. Roymel Rodriguez Carpio, D.Sc.

Prof. Pedro Henrique Davi Constantino, Ph.D., UFRJ

Matheus Dorneles de Mello, Ph.D., Dow Chemicals

Rio de Janeiro
2025

Para minha família que já passou, que é e há de vir.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, meu Senhor e Salvador, por ser a minha força e inspiração em todos os momentos. Sem Sua presença constante em minha vida, não teria conseguido vencer os desafios e chegar até aqui. A Ele, toda a honra e glória.

A minha querida mãe, que, embora não esteja mais entre nós, sempre foi a fonte de amor, sabedoria e incentivo aos estudos. Sua fé inabalável no meu potencial e o apoio constante durante toda a minha trajetória acadêmica nunca serão esquecidos. Sinto sua falta, mas sei que sua presença me guia em cada passo.

A minha família, meu pai e minha irmã, que sempre esteve ao meu lado, oferecendo suporte, compreensão e amor. A vocês, agradeço imensamente por estarem presentes nos momentos de dificuldade e celebração. Sem o apoio de vocês, não teria conseguido realizar este trabalho.

Aos meus amigos, que, com palavras de encorajamento e momentos de descontração, me ajudaram a superar os momentos mais difíceis desta jornada. O apoio de vocês foi fundamental para minha motivação e equilíbrio emocional. Sou muito grato por tê-los ao meu lado.

Aos meus colegas de laboratório, Matheus, Roberta e Faustino com quem compartilhei experiências, aprendizados e muitos desafios. A colaboração de cada um de vocês foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho e para o crescimento acadêmico e pessoal que tive ao longo dessa trajetória.

Por fim, aos meus orientadores, Prof. Argimiro Resende Secchi, Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva e Prof. Roymel Rodriguez Carpio, agradeço a paciência, dedicação e orientação ao longo do processo. Suas valiosas contribuições me permitiram expandir meus conhecimentos e me desafiaram a entregar um trabalho com qualidade sempre melhor. Agradeço por acreditarem em meu potencial e me guiarem sempre com sabedoria e profissionalismo.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, em particular ao PRH 3.1 – EQ/PEQ-COPPE/UFRJ, da Escola de Química – Capacitação em Processos e Sistemas da Indústria de Petróleo e de Biocombustíveis.

Tudo quanto fizerdes, fazei-o de todo o coração, como para o Senhor e não para homens.

Cl 3:23

RESUMO

SILVA, Ana Luiza O. **Cinética da Hidrodessulfurização do 4,6-Dimetildibenzotiofeno e da Hidrodesnitrogenação da Quinolina Empregando Catalisador de CoMoP/Al₂O₃ e Planejamento Sequencial de Experimentos**. Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) com ênfase na área de Engenharia de Processos e Sistemas da Indústria de Petróleo - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

A dependência global do petróleo como principal fonte de energia ainda é uma realidade e levanta preocupações ambientais significativas, especialmente devido às emissões gasosas associadas aos contaminantes presentes nos combustíveis fósseis. No Brasil, onde o transporte rodoviário predomina, o diesel se destaca como um dos derivados mais utilizados. Para mitigar os impactos ambientais, regulamentações mais rigorosas têm sido estabelecidas para reduzir o teor de enxofre no diesel. O hidrotratamento (HDT) é um processo amplamente empregado para a remoção de impurezas nos derivados do petróleo, sendo a hidrodessulfurização (HDS) fundamental para atingir níveis na ordem de grandeza de 10 mg de enxofre por kg de diesel. Este estudo teve como objetivo desenvolver um código para estimar os parâmetros cinéticos do processo de HDS, validando sua eficácia com base em um trabalho anterior. Adicionalmente, novos dados experimentais foram obtidos utilizando 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), um composto refratário à HDS, e quinolina, um composto refratário à hidrodesnitrogenação (HDN), sobre um catalisador CoMoP/Al₂O₃ em um reator de leito fixo. Nestes experimentos, a influência de variáveis de processo, como temperatura, pressão e velocidade espacial horária mássica, também foi analisada para compreender melhor o comportamento do sistema. Para maximizar a obtenção de informações fenomenológicas dos dados experimentais, foi implementado um planejamento sequencial de experimentos, por meio do qual foi possível determinar que o melhor modelo global é o de Langmuir-Hinshelwood com denominador de 2ª ordem. Posteriormente, com mais dados experimentais, os resultados de estimação indicaram que o modelo de Langmuir-Hinshelwood individual, que considera tanto o consumo de reagentes quanto a formação de produtos, proporcionou uma descrição mais acurada do comportamento cinético da reação. Por fim, os valores estimados de energia de ativação aparente e entalpias de adsorção foram comparados com dados da literatura, mostrando uma boa concordância com estudos similares.

Palavras-chave: Hidrodessulfurização; Hidrotratamento; CoMoP/Al₂O₃; Planejamento Sequencial de Experimentos; Estimação de Parâmetros.

ABSTRACT

SILVA, Ana Luiza O. **Kinetics of the Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene and the Hydrodesnitrogenation of Quinoline over a CoMoP/Al₂O₃ Catalyst and Sequential Experimental Design.** Rio de Janeiro, 2025. Capstone Project (Bachelor's Degree in Chemical Engineering) with an emphasis on Process and Systems Engineering in the Petroleum Industry (PSE) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2025.

Global dependence on oil as the main source of energy is still a reality and raises significant environmental concerns, especially due to the gaseous emissions associated with the contaminants present in fossil fuels. In Brazil, where road transportation predominates, diesel stands out as one of the most widely used derivatives. To mitigate environmental impacts, stricter regulations have been established to reduce the sulfur content in diesel. Hydrotreatment (HDT) is a process widely used to remove impurities from petroleum products, and hydrodesulphurization (HDS) is essential for achieving sulfur levels in the order of 10 mg of sulfur per kg of diesel. This study aimed to develop a code to estimate the kinetic parameters of the HDS process, validating its effectiveness based on previously obtained work. New experimental data was obtained using 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), a compound refractory to HDS, and quinoline, a compound refractory to hydrodenitrogenation (HDN), on a CoMoP/Al₂O₃ catalyst in a fixed-bed reactor. In addition, the influence of process variables such as temperature, pressure and mass hourly space velocity were studied to better understand the behavior of the system. In order to maximize the experimental phenomenological information obtained from the experimental data, a sequential design of experiments was implemented, through which it was possible to determine that the best overall model is the Langmuir-Hinshelwood model with a 2nd order denominator. Subsequently, with more experimental data, the estimation results indicated that the individual Langmuir-Hinshelwood model, which considers both the consumption of reactants and the formation of products, provided a more accurate description of the reaction's kinetic behavior. Finally, the apparent activation energy values and adsorption enthalpies estimated were compared with data from the literature, showing good agreement with similar studies.

Keywords: Hydrodesulfurization; Hydrotreatment; CoMoP/Al₂O₃; Sequential Experimental Design; Parameter Estimation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Consumo Energético Final no Brasil (bilhão lge, %)

Figura 1.2 – Produção nacional de óleo diesel por tipo (%)

Figura 3.1 – Diagrama de Blocos de uma Refinaria com Configuração *Hydroskimming*

Figura 3.2 – Esquema Reacional de HDS do DBT e do 4,6-DMDBT

Figura 3.3 – Esquema Reacional de HDN da quinolina

Figura 3.4 – Esquema Reacional de HDS do DBT com as Taxas de Cada Etapa

Figura 3.5 – Esquema Reacional de HDS de Dibenzotiofenos Substituídos

Figura 3.6 – Fluxograma de planejamento sequencial de experimentos para a discriminação de modelos

Figura 3.7 – Fluxograma de planejamento sequencial de experimentos para aumentar a precisão dos parâmetros de um modelo

Figura 4.1 – Unidade PID Eng & Tech empregada nos testes catalíticos e bomba Gilson

Figura 4.2 – Interior da Unidade PID Eng & Tech empregada nos testes catalíticos

Figura 4.3 – Configuração do Reator Carregado

Figura 4.4 – Rampa de Aquecimento da Etapa de Sulfetação e Secagem

Figura 4.5 – Cromatógrafo Gasoso Modelo 7820N da Marca Agilent Technologies

Figura 4.6 – Procedimento de Estimção de Parâmetros

Figura 4.7 – Método *Divided Rectangles* (JONES *et al.*, 1993)

Figura 4.8 – Método dos Poliedros Flexíveis (NELDER e MEAD, 1965)

Figura 4.9 – Fluxograma do Planejamento Sequencial

Figura 4.10 – Representação do Conjunto Inicial de 6 Experimentos em sua Região Experimental

Figura 4.11 – Representação do Conjunto Inicial de 6 Experimentos em sua Região Experimental

Figura 4.12 – Representação do Conjunto com Experimentos Adicionais em sua Região Experimental

Figura 5.1 – Dispersão de Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) para o Conjunto Inicial de 6 Experimentos

Figura 5.2 – Dispersão de Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) com a inclusão dos experimentos do 1º Planejamento Sequencial

Figura 5.3 – Dispersão de Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) para o Conjunto Inicial de 9 Experimentos

Figura 5.4 – Dispersão de Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) com a inclusão dos experimentos do 2º Planejamento Sequencial

Figura 5.5 – Dispersão de Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) para o Conjunto de 15 Experimentos

Figura 5.6 – Efeito da Temperatura na HDS de 4,6-DMDBT a $P = 60$ bar $WHSV = 8h^{-1}$

Figura 5.7 – Efeito das Variáveis de Processo na HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q

Figura 5.8 – Efeito da Concentração de H_2 na HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q a $T=340$ °C e $WHSV = 14h^{-1}$

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Modelos e valores para fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias encontrados na literatura para HDT

Tabela 4.1 – Valores Extremos das Condições Operacionais dos Experimentos com 4,6-DMDBT

Tabela 4.2 – Condições Operacionais dos Experimentos com 4,6-DMDBT

Tabela 4.3 - Modelos avaliados neste trabalho

Tabela 4.4 – Condições do Planejamento Fatorial para Experimentos de HDS e HDN

Tabela 4.5 – Condições Iniciais para o 1º Planejamento Sequencial

Tabela 4.6 – Novas Condições Iniciais para o 2º Planejamento Sequencial

Tabela 4.7 – Condições Experimentais Adicionais

Tabela 5.1 – Resultados de Estimação de Parâmetros para Dados Experimentais Conhecidos com DBT

Tabela 5.2 – Experimentos planejados sequencialmente para HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q com um conjunto inicial de 6 experimentos

Tabela 5.3 – Evolução das Estimações de Parâmetros no 1º Planejamento Sequencial

Tabela 5.4 – Experimentos planejados sequencialmente para HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q com um conjunto inicial de 9 experimentos

Tabela 5.5 – Evolução das Estimações de Parâmetros no 2º Planejamento Sequencial

Tabela 5.6 – Resultados de Estimação de Parâmetros para HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q

Tabela A.1 – Dados de Entrada para Avaliação das Limitações Difusionais

Tabela A.2 – Dados do Cálculo do Diâmetro da Partícula

Tabela E.1 – Resultados da Estimação de Parâmetros de Modelos Adicionais ao Longo do Planejamento Sequencial a partir do Conjunto Inicial de 6 Experimentos

Tabela E.2 – Resultados da Estimação de Parâmetros de Modelos Adicionais ao Longo do Planejamento Sequencial a partir do Conjunto Inicial de 9 Experimentos

Tabela E.3 – Resultados da Estimação de Parâmetros para o Conjunto de 15 Experimentos

Tabela F.1 – Resultados Experimentais da Avaliação das Reações Simultâneas de HDS e HDN

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1-THQ	1,2,3,4 – Tetraidroquinolina
2- PA	2 – Propilanilina
3,3'-DMBF	3,3' – Dimetilbifenil
4,6-DMDBT	4,6 – Dimetildibenzotiofeno
5-THQ	5,6,7,8-Tetraidroquinolina
CHB	Cicloexilbenzeno
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Dicicloexil
DHQ	Decaidroquinolina
DMBCH	Dimetilbiciclohexil
DDS	Dessulfurização Direta
HDA	Hidrodesaromatização
HDO	Hidrodesoxigenação
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HID	Hidrogenação Prévia
LP	Lei de Potências
LH	Lei de Langmuir Hinshelwood
MCHB	Metilciclohexilbenzeno
PB	Propilbenzeno
PCH	Propilcicloexano
PCHA	Propilcicloexilamina
PCHE	Propilcicloexeno
Q	Quinolina
THDBT	Tetraidrodibenzotiofeno
TH-4,6-DMDBT	Tetraidro-4,6-dimetildibenzotiofeno
ULSD	<i>Ultra Low Sulfur Diesel</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$(\pm r_{i,j})$	Taxa de reação para o componente i na reação j ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)
k_j	Velocidade específica da reação j
K_i	Constante de equilíbrio de adsorção do componente i (L mol^{-1})
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
\mathbf{z}^e	Vetor dos valores obtidos experimentalmente das variáveis dependentes e independentes
\mathbf{z}^*	Vetor dos valores reais desconhecidos das variáveis dependentes e independentes
\mathbf{z}^m	Vetor dos valores preditos pelo modelo m das variáveis dependentes e independentes
\mathbf{V}_z	Matriz de covariâncias dos erros das variáveis dependentes e independentes
$P(\mathbf{z}^E; \mathbf{z}^*, \mathbf{V}_e)$	Probabilidade de se obterem os valores experimentais das variáveis dependentes e independentes
θ	Vetor de valores dos parâmetros do modelo
$S(\theta)$	Função objetivo do processo de estimação de parâmetros
NE	Número de experimentos
\mathbf{x}^e	Vetor dos valores obtidos experimentalmente das variáveis independentes
\mathbf{x}^m	Vetor dos valores preditos pelo modelo m das variáveis independentes
\mathbf{y}^e	Vetor dos valores obtidos experimentalmente das variáveis dependentes
\mathbf{y}^m	Vetor dos valores preditos pelo modelo m das variáveis dependentes
NY	Número de variáveis dependentes

σ_{ij}^2	Variância da variável dependente, no qual sendo $i = 1, 2, \dots, NE$ e $j = 1, 2, \dots, NY$
$\nabla_{\theta} S(\theta)$	Gradiente da função objetivo em relação aos parâmetros
NP	Número de parâmetros
GL	Grau de liberdade
α	Nível de confiança
$\chi_{GL}^2 \left(\frac{1-\alpha}{2} \right), \chi_{GL}^2 \left(\frac{1+\alpha}{2} \right)$	Limites inferior e superior para a função objetivo considerando uma distribuição χ^2 com GL graus de liberdade
V_{θ}	Matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros
v_{rr}	Variância do parâmetro θ_r
$t_{GL} \left(\frac{1-\alpha}{2} \right), t_{GL} \left(\frac{1+\alpha}{2} \right)$	Limites inferior e superior de uma variável desconhecida considerando uma distribuição t com GL graus de liberdade
R	Constante dos gases ideais ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$)
k^0	Fator pré-exponencial de velocidade específica
E_a	Energia de ativação ($J \text{ mol}^{-1}$)
T_{ref}	Temperatura de referência para reparametrização
K^0	Fator pré-exponencial de adsorção ($L \text{ mol}^{-1}$)
ΔH_i	Entalpia de adsorção do componente i ($J \text{ mol}^{-1}$)
$D_{m,n}$	Discriminante entre os modelos m e n
\hat{y}_m	Predição do modelo m para a variável dependente y
x_{NE+1}	Vetor das variáveis independentes que indicam as condições experimentais do novo ponto experimental $NE+1$
M	Número de modelos

$P_{m,NE}$	Probabilidade absoluta do modelo m após NE experimentos
$p_{m,NE+1}$	Função densidade de probabilidade associada à nova condição experimental, assumindo o modelo m como correto
σ^2	Variância experimental
σ_m^2	Variância de predição do modelo m
y	Valor medido experimentalmente em determinada condição experimental
\hat{V}_θ	Matriz de covariâncias posterior dos parâmetros
B_i	Matriz de sensibilidade após i experimentos
B	Matriz de sensibilidade
NX	Número de experimentos adicionais
φ_m	Probabilidade absoluta associada ao modelo m
S_m	Valor mínimo da função objetivo para o modelo m
$p[\chi_{GL}^2 \leq S_m(\hat{\theta})]$	Probabilidade de a função objetivo apresentar um valor superior ou igual à variável χ^2 para o nível de confiança estipulado
P_m	Probabilidade relativa de cada modelo
Z	Parâmetro análogo ao utilizado na generalização do conteúdo de informação e a entropia por Tsallis em 1988, que está associado ao nível de risco desejado pelo experimentador
$\hat{V}_{m,n}$	Matriz de covariâncias posteriores dos desvios entre os modelos
\hat{V}_m	Matriz de covariâncias posteriores de predições de um modelo m

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 Hidrotratamento	24
3.1.1 Hidrodessulfurização	25
3.1.2 Hidrodesnitrogenação	26
3.1.3 Principais Catalisadores de HDT	28
3.1.4 Efeitos de Inibição em Reações de HDT	29
3.1.5 Modelagem da Cinética em Reações de HDT	30
3.1.5.1 Modelagem para a Reação de HDS.....	32
3.1.5.2 Modelagem para as Reações de HDN	37
3.1.5.3 Modelagem para as Reações de HDS e HDN simultâneas.....	38
3.2 Estimação de Parâmetros.....	49
3.2.1 A função objetivo.....	49
3.2.2 Minimização da Função Objetivo	51
3.2.3 Avaliação Estatística das Estimativas	52
3.2.4 Técnicas de Reparametrização.....	53
3.3 Planejamento de Experimentos	55
3.3.1 Planejamento Fatorial	56
3.3.2 Planejamento Sequencial	56
3.3.2.1 Planejamento para a discriminação de modelos	57
3.3.2.2 Planejamentos para a estimação de parâmetros precisos.....	61
3.3.2.3 Planejamento simultâneo para discriminação de modelos e para estimação de parâmetros	64
4 METODOLOGIA.....	68
4.1 Testes Catalíticos	68
4.1.1 Montagem do reator e leito catalítico	69
4.1.2 Teste de pressão	71
4.1.3 Secagem	71
4.1.4 Ativação dos catalisadores	71
4.1.5 Testes Catalíticos	72
4.1.6 Cromatografia gasosa.....	74

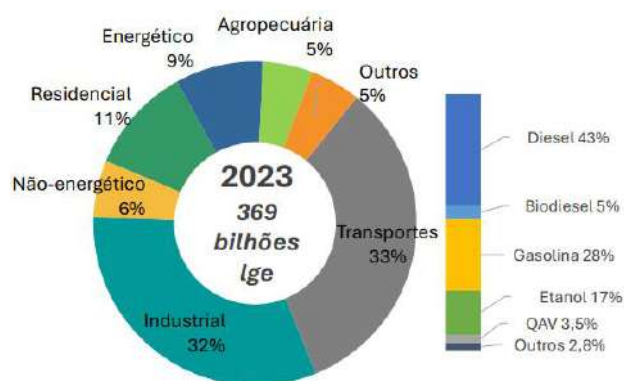
4.2 Cálculo de Conversões, Rendimentos e Balanços de Carbono	75
4.3 Modelagem	76
4.4 Código para Estimação de Parâmetros	78
4.5 Planejamento de Experimentos	80
4.5.1 Planejamento Sequencial	80
4.5.1.1 <i>Planejamento sequencial a partir de um conjunto inicial de 6</i> <i>experimentos</i>	82
4.5.1.2 <i>Planejamento sequencial a partir de um conjunto inicial de 9</i> <i>experimentos</i>	84
4.5.2 Planejamento de Experimentos Adicionais	85
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1 Validação do Código de Estimação de Parâmetros com Dados de Dibenzotiofeno.....	86
5.2 Planejamento Sequencial para Discriminação de Modelos	88
5.2.1 Conjunto inicial de 6 experimentos	88
5.2.2 Conjunto inicial de 9 experimentos	91
5.3 Testes Catalíticos	93
5.3.1 Testes Catalíticos com 4,6-dimetildibenzotiofeno.....	94
5.3.2 Testes Catalíticos com 4,6-dimetildibenzotiofeno e quinolina.....	95
5.4 Estimação de Parâmetros.....	97
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	102
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICE A – AVALIAÇÃO DAS LIMITAÇÕES DIFUSIONAIS	113
APÊNDICE B – MODELAGEM CINÉTICA DO REATOR.....	118
APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS	122
APÊNDICE D – PLANEJAMENTO SEQUENCIAL	124
APÊNDICE E – RESULTADOS DAS ESTIMAÇÕES DOS PARÂMETROS	127
APÊNDICE F – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	131

1 INTRODUÇÃO

Globalmente, o petróleo ainda é a principal fonte de energia. Com o rápido aumento na demanda por serviços energéticos, dois terços do crescimento da procura global de energia foram atendidos por combustíveis fósseis em 2023, resultando em um novo recorde de emissões de CO₂ relacionadas à energia: 38 Gt de CO₂. A previsão para alcançar a neutralidade do balanço de carbono está projetada para 2050 (IEA, 2024). Dessa forma, os problemas relacionados a esta fonte de energia ainda devem ser mitigados.

No Brasil, devido à predominância do transporte rodoviário, o diesel destaca-se como um dos derivados de petróleo mais amplamente empregados, representando a maior parcela na geração de energia primária no âmbito do setor de petróleo e seus subprodutos como pode ser visto na Figura 1.1. O óleo diesel é uma fração líquida do petróleo composta por hidrocarbonetos cujas cadeias de carbono possuem entre 8 e 16 átomos (ANP, 2024), além de contaminantes que podem contribuir com a poluição atmosférica.

Figura 1.1 – Consumo Energético Final no Brasil (bilhão lge, %)



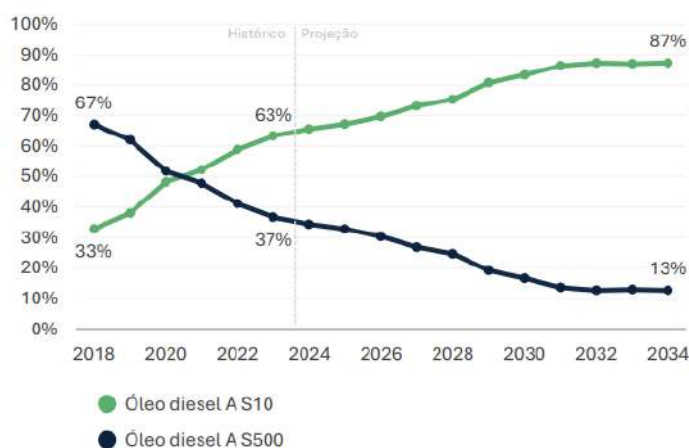
Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (EPE)

Em vista disso, há uma preocupação crescente com a poluição do ar e os impactos ambientais causados pelas emissões gasosas provenientes dos combustíveis fósseis, o que reforça a necessidade de regulamentação e aprimoramento dos processos de refino. Durante a combustão desses combustíveis, a presença de enxofre e nitrogênio em sua composição leva a liberação de óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x) na atmosfera. Esses compostos são responsáveis pela chuva ácida, além de serem tóxicos, corrosivos e prejudiciais à saúde humana (LIKKENS *et al.*, 2018).

Diante desse cenário, as agências reguladoras estabeleceram normas mais rigorosas para os combustíveis, visando limitar as emissões veiculares e reduzir os teores de enxofre no Brasil. Inicialmente, a Resolução ANP nº 50/2013 estabeleceu a obrigatoriedade da comercialização

do diesel S-10 (com teor de 10 mg kg⁻¹ de enxofre) em algumas cidades, enquanto em áreas rurais a comercialização do diesel S-500 (teor máximo é de 500 mg kg⁻¹ de enxofre) foi mantida. Com a implementação dessas restrições, a demanda pelo diesel S-10 consolidou-se desde 2013 e tem apresentado crescimento significativo no país. Tal especificação já havia sido adotada anteriormente por países pioneiros, como Estados Unidos, Japão e Reino Unido, no início dos anos 2000. Conforme ilustrado na Figura 1.2, atualmente, para cada 10 L de diesel produzido no Brasil, 6L são S-10 e 4L são S-500 (EPE, 2024). Ressalta-se, contudo, que a norma supracitada foi revogada, sendo substituída pela Resolução ANP nº 968/2024, a qual estabelece um cronograma para a substituição completa do diesel S-500 pelo S-10 em todo o território nacional. Com isso, prevê-se um aumento superior a 20% na produção de diesel S-10 na próxima década (EPE, 2024).

Figura 1.2 – Produção nacional de óleo diesel por tipo (%).



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (EPE)

Um dos processos importantes nesse contexto é o hidrotratamento (HDT), empregado para a remoção de contaminantes do petróleo nas refinarias. Esse processo envolve reações concorrentes com hidrogênio, geralmente com ação de catalisadores, que promovem a remoção de contaminantes como enxofre, nitrogênio e compostos aromáticos e a saturação de hidrocarbonetos insaturados. A hidrodessulfurização (HDS) é a reação utilizada para a remoção do enxofre, enquanto a hidrodesnitrogenação (HDN) é responsável pela remoção de nitrogênio (POLISHCHUK *et al.*, 2023).

A necessidade de reduzir os teores de enxofre no diesel para níveis muito baixos aliada à grande demanda pelo combustível tornam a hidrodessulfurização ultra profunda um desafio tecnológico para as refinarias. Diversos fatores, como a desativação dos catalisadores, os parâmetros e condições do processo, a origem e qualidade da matéria-prima, os efeitos de inibição do H₂S, de compostos nitrogenados e aromáticos presentes na alimentação,

influenciam significativamente a eficiência da hidrodessulfurização (STANISLAUS *et. al*, 2010).

Dessa forma, para que a previsão de aumento da demanda de diesel S-10 se torne realidade, é necessário aumentar a eficiência e diminuir as restrições das unidades de HDT nas refinarias brasileiras. Essa necessidade é ainda mais crítica devido às características do petróleo produzido no país, que apresenta elevados teores de nitrogênio em comparação ao petróleo árabe ou ao produzido no norte europeu (DELGADO *et al.*, 2021).

O desenvolvimento e a aplicação de catalisadores mais ativos e estáveis estão entre as principais estratégias para atender a essa demanda. A melhoria dos catalisadores de hidrotratamento tem sido possível graças a uma compreensão mais aprofundada de suas propriedades-chave, incluindo a natureza e a estrutura dos sítios ativos, os efeitos do suporte e as características texturais; fatores que influenciam significativamente o desempenho catalítico (STANISLAUS *et. al*, 2010).

Além disso, a modelagem matemática é uma ferramenta amplamente utilizada na engenharia química para representar e analisar processos químicos, tanto em escala laboratorial quanto industrial. Esses modelos matemáticos, baseados em equações algébricas e diferenciais, estabelecem relações entre variáveis de processo, possibilitando prever seu comportamento. As informações geradas pelo modelo possibilitam simulações, análises, projetos e otimizações do processo representado (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Tanto o estudo de catalisadores, quanto a modelagem matemática dependem de uma compreensão tanto empírica, como fenomenológica do processo de HDT e das reações envolvidas. Para tal, é essencial realizar experimentos bem planejados que possibilitem o desenvolvimento de novas teorias para a explicação dos mecanismos reacionais ou comprovar e aperfeiçoar teorias já existentes (BOX e HUNTER, 1965, KITTRELL, 1970; RIPPIN, 1988; BUZZI-FERRARIS, 1999). Portanto, a abordagem de planejamento experimental deve ser adequadamente estruturada conforme o objetivo da investigação.

Para estudos de caráter fenomenológico e modelagem de novos processos, recomenda-se a adoção de um planejamento experimental sequencial, visando maximizar a obtenção de novas informações a partir de cada experimento realizado. Nesse contexto, uma metodologia adequada para esses casos consiste em iniciar a investigação por meio de um planejamento fatorial com número de experimentos reduzido. A partir dessas informações, podem ser desenvolvidos modelos matemáticos fundamentados em mecanismos que descrevam o comportamento do sistema. Posteriormente, com a implementação do planejamento sequencial, novos experimentos direcionados à discriminação dos modelos podem ser planejados, o que

permite a seleção do que melhor se ajusta aos dados experimentais. Por fim, a acurácia dos parâmetros do modelo selecionado pode ser aumentada pelo planejamento sequencial de mais experimentos (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Este trabalho se propõe a estimar os parâmetros cinéticos das reações simultâneas de HDS do 4,6-dimetildibenzotiofeno e HDN da quinolina, utilizando modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood, tanto globais quanto individuais. A pesquisa busca aprofundar a compreensão dos fenômenos envolvidos do hidroprocessamento e avaliar o efeito das variáveis sobre o processo, possibilitando simulações de processos existentes e o projeto de novos reatores voltados à produção de diesel com teor ultrabaixo de enxofre. Para maximizar a eficiência do planejamento experimental, também é explorada a aplicação de um planejamento sequencial baseado em meta-modelos.

2 OBJETIVOS

Este trabalho visa estimar os parâmetros cinéticos das reações simultâneas de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno e HDN de quinolina empregando modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood tanto globais, quanto individuais. Dessa forma, pretende-se contribuir para a compreensão dos mecanismos envolvidos nas reações do hidrocessamento, bem como a avaliação do desempenho do catalisador em estudo. Como resultado, abre-se a possibilidade de executar simulações de processos existentes e de projetar novos reatores, ambos mais específicos à produção de diesel com teores ultrabaixos de enxofre.

Adicionalmente, busca-se investigar os efeitos das variáveis de processo (temperatura, pressão e velocidade espacial horária mássica) sobre as conversões das duas reações estudadas, a distribuição de produtos e os efeitos de competição entre compostos sulfurados e nitrogenados presente no diesel. Assim, pretende-se fornecer informações para a otimização de processos industriais direcionada aos principais desafios desse setor.

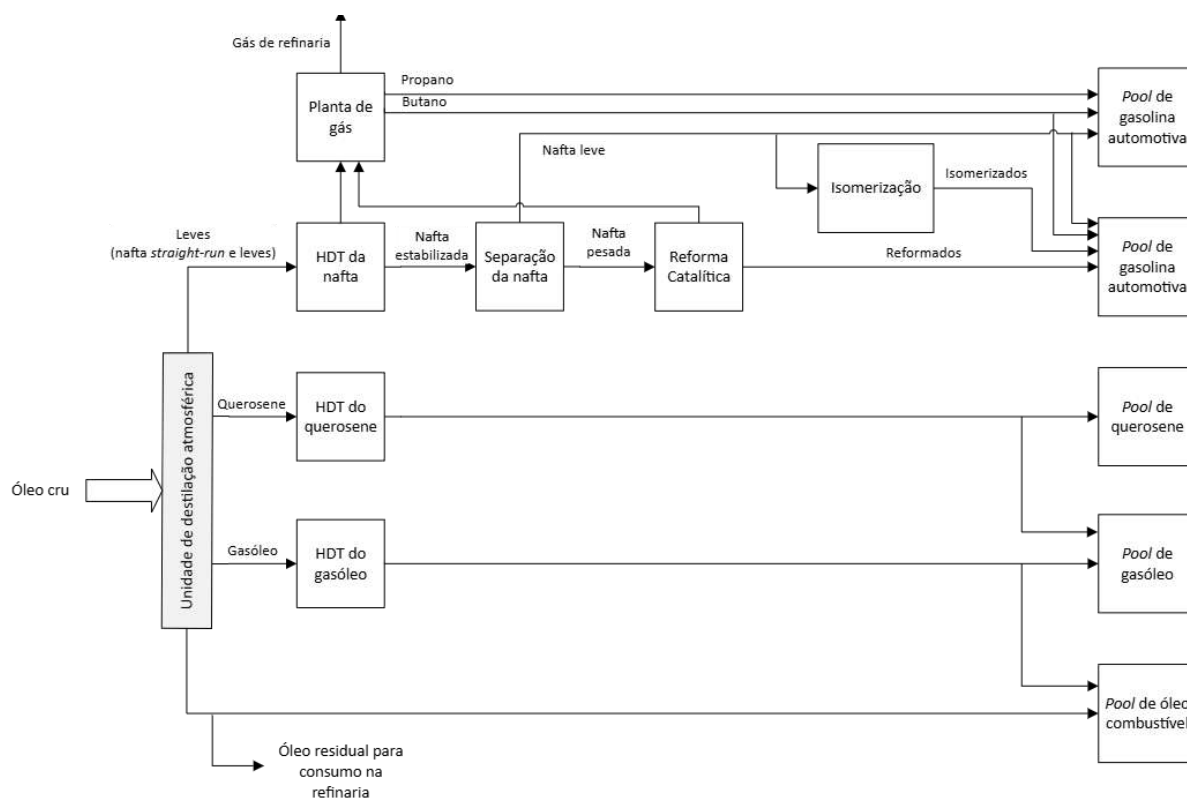
Para otimizar o planejamento experimental, foi avaliada a implementação de um planejamento sequencial de experimentos usando meta-modelos, de modo a maximizar a obtenção de informações a cada experimento realizado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrotratamento

O processo de HDT é amplamente utilizado em refinarias para purificar o petróleo, promovendo a remoção de compostos indesejáveis, como aromáticos e heteroátomos, incluindo enxofre, nitrogênio e metais pesados. Em todos os esquemas típicos definidos por SZKLO *et al.* (2012), há a inclusão desse processo, inclusive na purificação do gasóleo leve do coque, destilado na faixa do diesel. A configuração mais básica dessas refinarias, conhecida como *Hydroskimming*, está ilustrada na Figura 3.1, enquanto configurações mais avançadas incluem tecnologias adicionais para processamento do petróleo.

Figura 3.1 – Diagrama de Blocos de uma Refinaria com Configuração *Hydroskimming*



Baseado em SZKLO *et al.* (2012).

O hidrotratamento pode tanto ser aplicado ao petróleo bruto para a proteção dos catalisadores empregados em etapas subsequentes do refino, quanto aos seus derivados, a fim de garantir a conformidade com as especificações de qualidade e gerar produtos de combustão mais limpa. As condições operacionais típicas incluem altas temperaturas (350 a 410 °C) e pressões de 8 a 14 MPa, nas quais os hidrocarbonetos são tratados com hidrogênio em reatores de leito fixo (KWAO *et al.*, 2024). Neste contexto, múltiplas reações ocorrem simultaneamente nas unidades de HDT, sendo caracterizadas por mecanismos complexos que envolvem várias

etapas de hidrogenação e hidrogenólise. Entre as principais reações destacam-se a hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodesoxigenação (HDO), hidrodesaromatização (HDA), hidrodesmetalização (HDM), além de hidrogenação e hidrocrackeamento (POLISHCHUK *et al.*, 2023). No entanto, os contaminantes presentes na alimentação competem pelos sítios ativos do catalisador, o que reduz a taxa cinética das reações. Algumas dessas reações e seus mecanismos serão discutidas nas seções a seguir.

Os catalisadores heterogêneos desempenham um papel crucial no favorecimento da substituição das ligações do carbono com contaminantes por átomos de hidrogênio; permitindo a clivagem de seções moleculares, a hidrogenação de ligações duplas ou triplas e a quebra ou saturação de anéis aromáticos. Os catalisadores utilizados no hidrotratamento geralmente consistem em MoS₂, e WS₂ em alguns casos, em suas formas ativas, com a adição de Ni ou Co como promotores. Esses catalisadores são comumente suportados em γ -Al₂O₃, devido à sua elevada resistência mecânica, alta área específica e menor custo em comparação a outros suportes (CHEHADEH *et al.*, 2023).

A longevidade dos catalisadores empregados no HDT é influenciada por diversos fatores, incluindo a composição da matéria-prima e a presença de contaminantes. Compostos nitrogenados e aromáticos podem causar envenenamento do catalisador, resultando em uma diminuição significativa de sua atividade. Portanto, a seleção de catalisadores com alta atividade, seletividade e estabilidade é fundamental para garantir um desempenho otimizado e maximizar seu tempo de campanha (MAITY *et al.*, 2013).

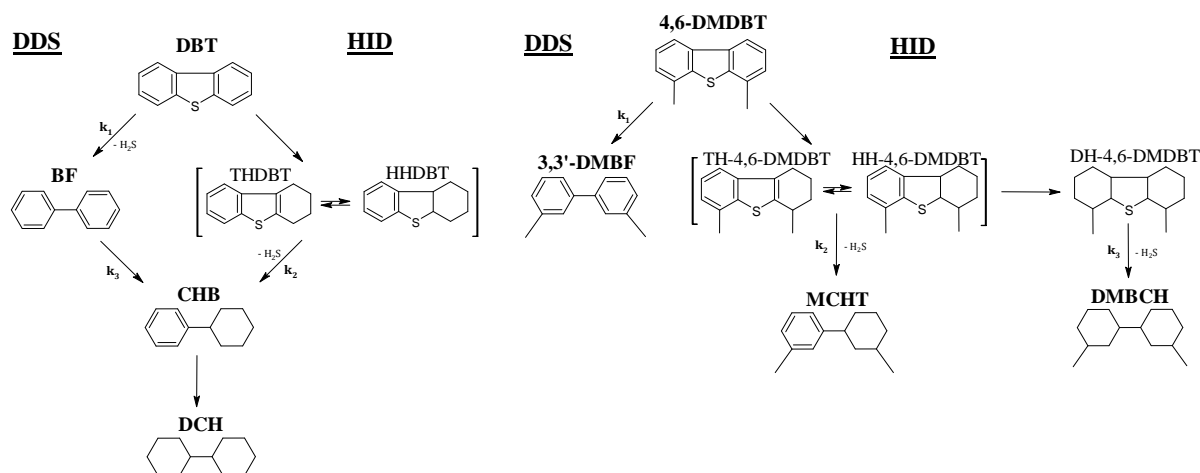
3.1.1 Hidrodessulfurização

A hidrodessulfurização profunda é fundamental para a produção de diesel com concentração ultrabaixa de enxofre (ULSD - *Ultra Low Sulfur Diesel*), contendo teor de enxofre inferior a 15 mg kg⁻¹ (NASCIMENTO, 2018). O óleo diesel é uma mistura complexa que contém uma grande variedade de compostos de enxofre de diferentes reatividades, os quais podem ser divididos em dois grupos: benzotiofeno (BT) e seus derivados, contendo substituintes alquila de 1 a 7 átomos de carbono; e dibenzotiofenos (DBTs) e seus derivados, contendo substituintes alquila de 1 a 5 átomos de carbono. Os compostos do primeiro grupo apresentam maior facilidade de dessulfurização em comparação aos do segundo grupo. Entre os compostos sulfurados mais refratários, destacam-se os derivados de DBT que possuem grupos alquila próximos ao átomo de enxofre, denominados β -DBTs, como o 4,6-

dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), que apresentam menor reatividade e são mais difíceis de dessulfurar (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Já é bem estabelecido que os compostos refratários à reação de HDS podem ser convertidos através de duas rotas paralelas, como ilustrado na Figura 3.2. Uma delas é a dessulfurização direta (DDS), cuja etapa que define a cinética da reação envolve a hidrogenólise e liberação de H_2S ; a outra via é a de hidrogenação prévia (HID). Nesta via, a etapa limitante é a de hidrogenação parcial de um dos anéis aromáticos do composto sulfurado. Após essa hidrogenação, a hidrogenólise ocorre mais rapidamente (WANG *et al.*, 2009). É importante ressaltar que cada rota produz compostos característicos, dependendo da molécula inicial. Para o DBT, a rota DDS leva à formação do bifenil (BF), enquanto a rota HID produz os intermediários tetraidrodibenzotiofeno (THDBT) e ambas resultam na formação de cicloexilbenzeno (CHB), que pode ser hidrogenado a dicicloexil (DCH) (MENDEZ *et al.*, 2017). Para o 4,6-DMDBT, a rota DDS leva à formação de 3,3'-dimetilbifenil (3,3'-DMBF), enquanto a rota HID produz os intermediários tetraidro-4,6-dimetildibenzotiofeno (TH-4,6-DMDBT) e, posteriormente, a hidrogenação parcial até o metilcicloexiltolueno (MCHT), ou total até o dimetilbiccicloexil (DMBCH) (YANG *et al.*, 2014).

Figura 3.2 – Esquema Reacional de HDS do DBT e do 4,6-DMDBT



Fonte: Adaptado de WANG *et al.* (2009) para o DBT e YANG *et al.* (2014) para o 4,6-DMDBT

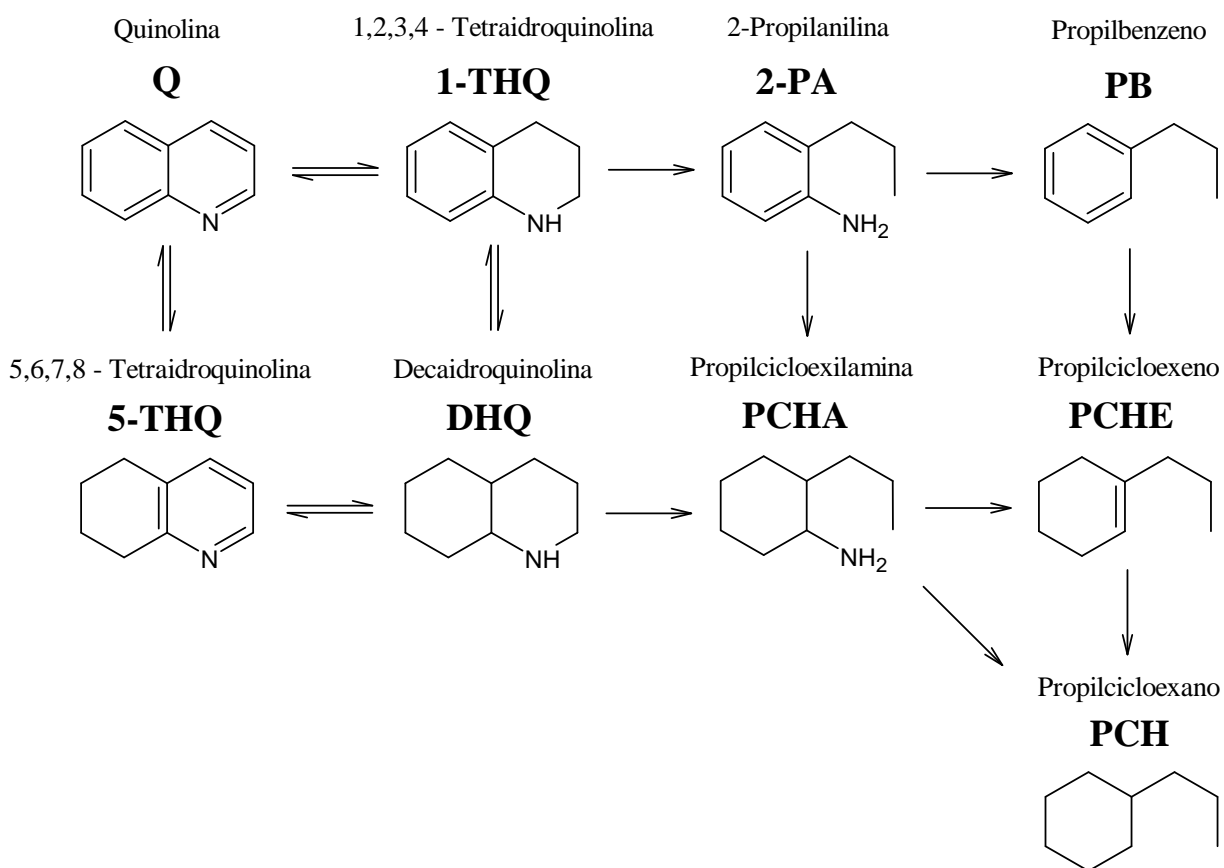
3.1.2 Hidrodesnitrogenação

Os compostos nitrogenados também desempenham um papel crucial na qualidade do combustível, afetando sua estabilidade e o desempenho dos motores. As espécies nitrogenadas presentes do petróleo geralmente consistem em uma ou mais estruturas cíclicas contendo 5 ou 6 átomos em cada anel (FURIMSKY *et al.*, 1999). Esses compostos podem ser divididos em

dois grandes grupos: os básicos, que contêm seis átomos no anel nitrogenado e os não básicos, com cinco átomos no anel nitrogenado. No diesel, a quinolina é um exemplo típico de composto nitrogenado básico, enquanto o indol e o carbazol são exemplos de compostos nitrogenados não básicos (LAREDO *et al.*, 2001).

O esquema de reação da HDN é mais complexo do que o da HDS, envolvendo um maior número de etapas reacionais. JIAN e PRINS (1998) investigaram a HDN da Quinolina empregando um catalisador NiMoP/Al₂O₃ e destacaram que a quinolina (Q) é uma molécula modelo adequada para esse tipo de estudo. O seu mecanismo de reação engloba várias etapas de hidrodesnitrogenação (HDN), incluindo a quebra da ligação carbono-nitrogênio, hidrogenação do anel aromático e hidrogenação do heterociclo, conforme representado na Figura 3.3. Além disso, por ser uma molécula básica, ela é mais reativa e se adsorve mais rapidamente aos sítios ativos do que os compostos nitrogenados não básicos (ZEUTHEN *et al.*, 2001).

Figura 3.3 – Esquema Reacional de HDN da quinolina



Fonte: adaptado de JIAN e PRINS (1998)

Primeiramente, um dos anéis aromáticos da Q é hidrogenado, formando 1-tetraidroquinolina (1-THQ) ou 5-tetraidroquinolina (5-THQ). O segundo anel pode ser hidrogenado, formando a decaidroquinolina (DHQ). Em seguida, ocorre a abertura do anel nitrogenado formando a 2-propilanilina (2-PA) ou propilcicloexilamina (PCHA). E, por fim, a ligação C-N é quebrada promovendo a formação dos compostos não nitrogenados, como propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH). Geralmente, esses compostos são considerados os produtos finais da HDN da Q, enquanto os demais como intermediários que ainda possuem nitrogênio em suas estruturas. Os resultados de JIAN e PRINS (1998) demonstraram que as reações de abertura de anel de 1-THQ para 2-PA e de DHQ para formar PCHA, bem como a hidrogenação de 2-PA para formar PCHA e a hidrogenólise de 2-PA para PB, constituem as etapas lentas no esquema reacional da HDN de quinolina.

3.1.3 Principais Catalisadores de HDT

Os catalisadores mais utilizados no hidroprocessamento são compostos por molibdênio suportado em um material de elevada área específica, geralmente alumina, promovido por cobalto ou níquel. (FURIMSKY *et al.*, 1999; LAURITSEN *et al.*, 2007; GUEDES *et al.*, 2023) Esses catalisadores são submetidos a uma etapa de sulfetação para serem ativados, podendo ser sulfetados previamente ou durante o processo, utilizando uma alimentação contendo compostos sulfurados (FURIMSKY *et al.*, 1999).

Diversos estudos têm buscado estabelecer correlações entre a atividade catalítica e a estrutura dos catalisadores de HDT. Atualmente, o modelo Co-Mo-S é o mais amplamente aceito e propõe que a adição de promotores ao sulfeto de molibdênio resulta na formação de uma nova fase sulfetada (CoMoS ou NiMoS). Segundo o modelo proposto por TOPSØE (2007), os átomos de cobalto ou níquel se posicionam nas bordas dos cristalitos de MoS₂, formando espécies CoMoS, que apresentam maior atividade catalítica.

No entanto, os catalisadores convencionais à base de CoMo e NiMo apresentam limitações para atingir os níveis ultrabaixos de enxofre no diesel sob condições de operação normais. Para atingir tais níveis, são necessárias condições severas, como altas temperaturas, baixas velocidades espaciais e altas pressões parciais de hidrogênio. Essas condições extremas de processamento frequentemente resultam na rápida desativação do catalisador, ciclos mais curtos e redução no rendimento. Por isso, o desenvolvimento e a aplicação de catalisadores mais ativos e estáveis são algumas das alternativas mais promissoras para alcançar a redução do teor de enxofre no diesel a níveis ultrabaixos por meio da dessulfurização profunda (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Melhorias no desempenho dos catalisadores de hidrotratamento foram alcançadas com o uso de aditivos no suporte de alumina. Esses aditivos modificam as propriedades ácidas e básicas do suporte, influenciando a interação entre a solução de impregnação e o suporte, a dispersão da fase ativa, além da redutibilidade e facilidade de sulfetação do Mo e do Co. O fósforo é o aditivo mais utilizado (STANISLAUS *et al.*, 2010). MELLO *et al.* (2017) estudaram catalisadores NiMoP com diferentes teores de fósforo e observaram que essa adição promoveu a atividade de HDS e HDN. A adição de 1% em peso de fósforo apresentou atividade superior, atribuída à maior densidade de sítios ácidos de Brønsted, além da maior densidade de sítios ativos totais. Posteriormente, MELLO *et al.* (2018) avaliou o mesmo efeito para as moléculas modelo DBT e 4,6-DMDBT. A HDS do primeiro composto foi aprimorada através da promoção das rotas HID e DDS, enquanto o segundo reagiu principalmente pela rota HID, especialmente em altas temperaturas.

3.1.4 Efeitos de Inibição em Reações de HDT

A produção de diesel com teor de S inferior a 10 mg kg^{-1} exige a remoção de mais de 99% dos compostos sulfurados presentes na alimentação, incluindo DBT e 4,6-DMDBT. Dessa forma, o estudo da cinética de HDS para esses compostos é essencial para atender às especificações regulatórias do diesel. No entanto, um aspecto crítico para a hidrodesulfurização profunda é o efeito inibidor de diversos contaminantes, como o H_2S , compostos nitrogenados e moléculas aromáticas, sobre a reatividade. Esses inibidores afetam de maneira diferente as duas rotas reacionais da HDS. Portanto, é importante compreender a influência das diferentes espécies inibidoras na HDS profunda. De maneira geral, a ordem de inibição é a seguinte: compostos nitrogenados > compostos sulfurados > poliaromáticos \approx compostos oxigenados \approx H_2S > monoaromáticos (STANISLAUS *et al.*, 2010).

No que diz respeito aos compostos nitrogenados, sugere-se geralmente que existe uma adsorção competitiva entre eles e os compostos sulfurados pelos sítios ativos do catalisador. Além disso, os compostos nitrogenados inibem as reações HDS devido à sua forte interação com os sítios ativos (LAREDO *et al.*, 2001). A extensão da inibição, no entanto, depende tanto do tipo quanto da concentração dos compostos nitrogenados presentes no sistema. Geralmente, os compostos nitrogenados básicos, como a quinolina, apresentam o efeito inibidor mais predominante (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Estudos detalhados realizados por diversos grupos de pesquisa sobre o efeito inibitório de compostos nitrogenados modelo nas rotas DDS e HID da HDS de DBT indicaram que a via HID é fortemente inibida, enquanto a rota DDS é apenas moderadamente afetada

(STANISLAUS *et al.*, 2010). Em alguns casos, a rota DDS é até mesmo intensificada, apesar da redução da conversão global da HDS (GU *et al.*, 2018; HO, 2018). Esses resultados indicam que diferentes sítios catalíticos estão envolvidos nas rotas HID e DDS. Os sítios HID, responsáveis pela conversão dos DBTs alquilados menos reativos e com impedimento estérico, são mais inibidos por compostos nitrogenados. De acordo com EGOROVA e PRINS (2006), fatores geométricos são os principais responsáveis por essa inibição. Já MOSES *et al.* (2007) sugeriram que a ligação preferencial dos compostos contendo nitrogênio ao fato que os sítios de HID são sítios de borda próximos ao promotor Mo, sendo esse tipo de vacância a principal causa da inibição mais acentuada da rota HID em comparação à rota DDS.

3.1.5 Modelagem da Cinética em Reações de HDT

A modelagem matemática é uma ferramenta essencial da Engenharia Química, especialmente no estudo cinético de reações químicas. Os modelos cinéticos podem variar de acordo com os objetivos de estudo. No campo da cinética das reações químicas, a modelagem é feita para a lei de velocidade, que define a taxa de consumo para o reagente ($-r_i$) ou a formação para produto (r_i) do composto i , conforme a equação a seguir:

$$(\pm r_i) = f(T, C_A, C_B, \dots) \quad (3.1)$$

Em que a taxa de reação é função da temperatura (T) e da concentração dos reagentes (C_R), onde $R = A, B, \dots$ (FOGLER, 2009).

Um dos modelos mais simples para determinar a velocidade de reação é o modelo de lei de potências, que pode ser expresso, por exemplo, para um composto i em uma reação irreversível como:

$$(\pm r_i) = k \prod C_R^{\eta_R} \quad (3.2)$$

em que k é a velocidade específica da reação e η_R são as ordens de reação relativas a cada reagente R . Tanto a velocidade específica da reação, quanto as ordens de reação são possíveis parâmetros a serem estimados.

Outro modelo amplamente utilizado é o de Langmuir-Hinshelwood, que, além do mecanismo da reação, considera todas as etapas de reações heterogêneas catalisadas: adsorção, reação superficial e dessorção. Uma forma geral de descrever a taxa de consumo do reagente para esse tipo de modelo é:

$$(\pm r_i) = \frac{k \prod K_R C_R}{1 + \sum K_R C_R} \quad (3.3)$$

em que K_R é a constante de equilíbrio de adsorção do reagente R (CHEN *et al.*, 2024).

Para ambas as categorias de modelos, pode-se utilizar duas abordagens: global e individual. Na abordagem global, considera-se apenas o consumo dos reagentes, enquanto na abordagem individual, consideram-se as rotas reacionais específicas, incluindo a formação e consumo de intermediários.

A literatura sobre o hidrotratamento apresenta diversos estudos sobre modelos cinéticos, sendo que alguns foram propostos ao longo do tempo. De forma geral, tais estudos podem ser conduzidos por duas metodologias principais, cujos conceitos serão detalhados no tópico 3.3:

- **Investigação Empírica:** avalia-se como um processo com carga real e catalisadores comerciais responde às variáveis operacionais. (QADER e HILL, 1969; STANGELAND, 1974; YUI e SANFORD, 1989; LAXMINARASIMHAN *et al.*, 1996; SAU, 1997; MARTENS e MARIN, 2001; BASAK *et al.*, 2004; SÁNCHEZ *et al.*, 2005; FROMENT, 2005; MAPIOUR *et al.*, 2010; FARAG e MOCHIDA, 2012; MANEK e HAYDARY, 2017; ALEKSANDROV *et al.*, 2022). Neste caso, o objetivo é delimitar uma superfície de resposta, identificar relações entre as variáveis de operação e determinar condições ótimas de operação. Normalmente, avaliam-se modelos cinéticos simplificados, como os modelos globais baseados na Lei de Potências (LP), nos quais as ordens de reação são parâmetros a serem estimados.
- **Investigação fenomenológica:** envolve a estimação de parâmetros cinéticos a partir de experimentos com moléculas modelo e catalisadores comerciais ou sintetizados em laboratório. (BRODERICK e GATES, 1981; VRINAT *et al.*, 1982; VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996 e 1998; FARAG *et al.*, 2000 e 2014; AL-RASHIDY *et al.*, 2015; ALBERSBERGER *et al.*, 2017; MELLO *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2020; ALEKSANDROV *et al.*, 2022; GUEDES *et al.*, 2023). Na maioria dos estudos, modelos mais complexos de lei de potências ou de Langmuir-Hinshelwood (LH) são investigados. O objetivo é validar ou descartar hipóteses que expliquem os mecanismos do processo.

A seguir, serão apresentados alguns dos principais modelos propostos na literatura para as reações de HDS e HDN, cujos resultados de estimação se encontram resumidos na Tabela 3.1.

3.1.5.1 Modelagem para a Reação de HDS

BRODERICK e GATES (1981) realizaram um dos estudos pioneiros e mais relevantes no desenvolvimento de modelos cinéticos para o processo hidrotratamento profundo. O estudo utilizou DBT como molécula modelo, dissolvido em *n*-hexadecano, em experimentos realizados com catalisador CoMo/Al₂O₃ em temperaturas entre 275 e 325 °C e pressão de 177 atm. Os resultados possibilitaram o desenvolvimento das seguintes equações de taxa para cada rota reacional:

$$(-r_{DBT,DDS}) = \frac{k_{DDS}K_{DBT,DDS}K_{H_2,DDS}C_{DBT}C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,DDS}C_{DBT} + K_{H_2S,DDS}C_{H_2S})^2(1 + K_{H_2,DDS}C_{H_2})} \quad (3.4)$$

$$(-r_{DBT,HID}) = \frac{k_{HID}K_{DBT,HID}K_{H_2,HID}C_{DBT}C_{H_2}}{1 + K_{DBT,HID}C_{DBT}} \quad (3.5)$$

em que $r_{i,j}$ é a taxa de reação da espécie *i* da reação *j*; k_j é a velocidade específica da reação *j*.

No modelo de Langmuir-Hinshelwood proposto, a etapa limitante da rota DDS é uma reação superficial entre o hidrogênio adsorvido molecularmente em um tipo de sítio ativo e o dibenzotiofeno em outro. A partir da estimação dos parâmetros cinéticos, foi observado que tanto o DBT quanto o H₂S inibem a hidrogenólise, sendo o H₂S o inibidor mais forte, enquanto o BF não apresenta efeito inibidor significativo. No entanto, o parâmetro de adsorção do hidrogênio não pôde ser estimado com precisão em função da temperatura, conforme evidenciado pela entalpia positiva de adsorção (GIRGIS e GATES, 1991).

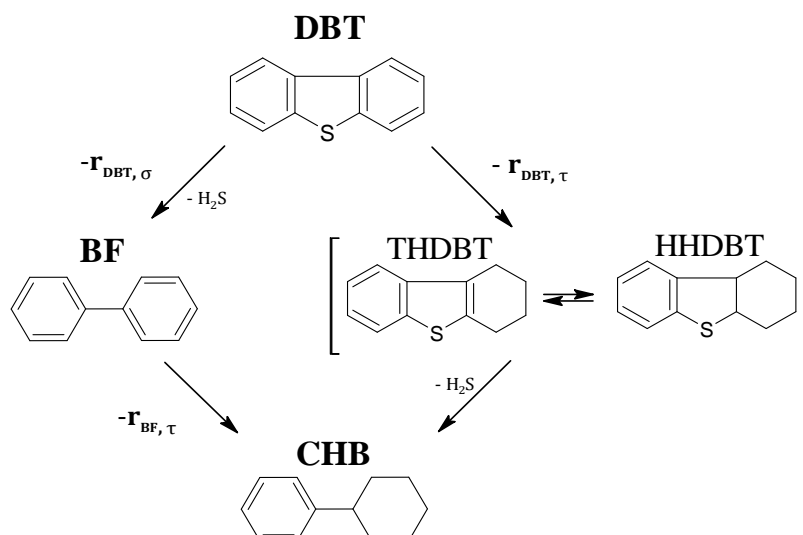
A influência do H₂S durante a hidrodessulfurização (HDS) do dibenzotiofeno (DBT) em um catalisador sulfetado de CoMo/Al₂O₃ também foi avaliada por VRINAT *et al.* (1982) sob pressão atmosférica em fase vapor, em temperaturas entre 224 e 262° C, com adição de H₂S à alimentação. As partículas do catalisador foram trituradas, peneiradas e classificadas com um diâmetro entre 40 e 60 µm. Posteriormente, foram sulfetadas em um leito fluidizado sob pressão atmosférica a 400 °C por 24 h, utilizando 1000 mg kg⁻¹ de H₂S em H₂. Já a reação de HDS do DBT na fase vapor, foi realizada em um microrreator de fluxo e modificado para permitir a introdução de uma mistura de H₂S e H₂ (1000 mg kg⁻¹ H₂S) com diferentes vazões de alimentação. Nestas condições, a inibição promovida pelo sulfeto de hidrogênio foi relacionada ao seguinte modelo cinético global de Langmuir-Hinshelwood, considerando que o bifenil não inibe a reação de HDS:

$$(-r_{DBT}) = \frac{k_{DBT}K_{DBT}K_{H_2}P_{DBT}P_{H_2}}{(1 + K_{DBT}P_{DBT} + K_{H_2S}P_{H_2S})(1 + K_{H_2}P_{H_2})} \quad (3.6)$$

Dessa forma, foram determinadas as velocidades específicas da HDS em diferentes pressões de H_2S , porém não foram reportados valores para os parâmetros cinéticos, como o fator pré-exponencial e energia de ativação.

VANRYSELBERGHE e FROMENT (1996 e 1998) estudaram extensivamente a cinética da conversão de dibenzotiofeno e seus derivados substituídos, como 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), utilizando o mesmo catalisador de $CoMo/Al_2O_3$. Segundo FROMENT (2004), havia evidências consistentes de que as etapas de hidrogenólise e hidrogenação ocorrem em sítios ativos diferentes, denominados σ para hidrogenólise e τ para hidrogenação. Para a HDS de DBT, foi proposto o esquema reacional na Figura 3.4:

Figura 3.4 – Esquema Reacional de HDS do DBT com as Taxas de Cada Etapa



Fonte: adaptado de VANRYSELBERGHE e FROMENT (1998)

que gerou as seguintes equações para as taxas:

$$(-r_{DBT}) = -r_{DBT, \sigma} - r_{DBT, \tau}$$

$$r_{BF} = r_{DBT, \sigma} - r_{BF, \tau} \quad (3.7)$$

$$r_{CHB} = r_{DBT, \tau} + r_{BF, \tau}$$

Para a discriminação entre modelos prováveis, foram realizados experimentos em condições operacionais variando entre 240 e 300 °C e pressões de 50 a 80 bar. A concentração de enxofre na corrente de alimentação era de 3500 mg kg^{-1} , diluída em uma carga de hidrocarbonetos composta por decano e tetradecano. A vazão molar da alimentação variou de

1,74 a 4,04 mmol h⁻¹, enquanto a relação molar entre H₂ e hidrocarbonetos esteve na faixa de 1,1 a 4,1. As equações de taxa resultantes apresentaram a seguinte estrutura:

$$(-r_{DBT,\sigma}) = \frac{k_{\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})^3} \quad (3.8)$$

$$(-r_{DBT,\tau}) = \frac{k_{\tau} K_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF})^3} \quad (3.9)$$

$$r_{BF,\tau} = \frac{k_{\tau} K_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF})^3} \quad (3.10)$$

A potência de um expoente 3 no denominador indica que três sítios ativos estão envolvidos na etapa limitante da taxa de reação, que é a mesma para todos os casos: a reação entre o composto de enxofre adsorvido e o hidrogênio. É importante observar que o produto, H₂S, adsorve-se nos sítios σ , mas não nos sítios τ .

Para o DBT, a rota de DDS se mostrou mais rápida do que a rota de HID. Entretanto, no caso do 4,6-DMDBT, a taxa de hidrogenólise é consideravelmente reduzida devido ao impedimento estérico imposto pelos grupos metila adjacentes ao átomo de enxofre, o que dificulta a adsorção vertical da molécula no catalisador. As equações de velocidade obtidas para o 4,6-DMDBT apresentaram estrutura semelhante às do DBT, sendo derivadas de experimentos conduzidos sob condições similares, com concentrações de enxofre de 2300 ou 2632 mg kg⁻¹, temperaturas entre 240 e 320°C, pressões variando de 60 a 80 bar e uma razão hidrogênio/hidrocarbonetos de 6,4.

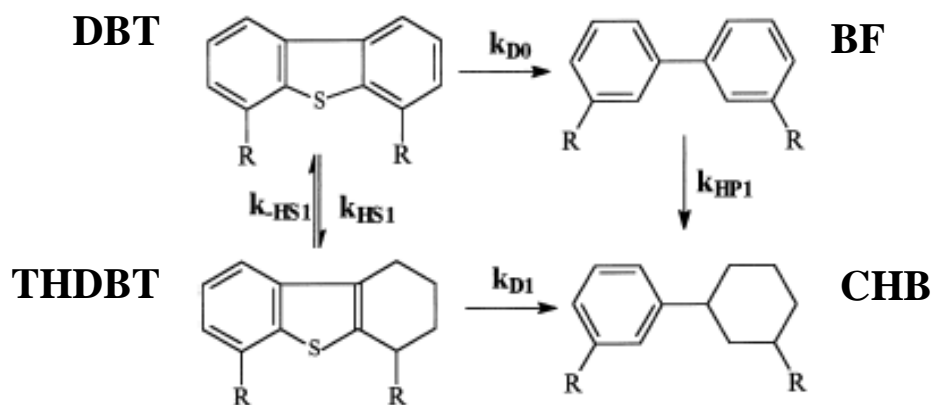
FARAG *et al.* (2000 e 2014) contribuíram significativamente para a modelagem cinética de HDS. Em um dos seus primeiros estudos sobre o tema, FARAG *et al.* (2000) propuseram um modelo para o cálculo de constantes de taxa globais de pseudo-primeira ordem para a HDS de DBT e 4,6-DMDBT. Dessa forma, foi considerado que a reação obedece a uma cinética de primeira ordem em relação ao composto sulfurado, mesmo que a reação seja originalmente de ordem superior pela concentração do hidrogênio permanecer praticamente constante ao longo da reação. A seguir, encontram-se os modelos derivados dessa abordagem:

$$(-r_{DBT}) = k_{DBT} C_{DBT} \quad (3.11)$$

$$(-r_{4,6-DMDBT}) = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT} \quad (3.12)$$

Além disso, um modelo de lei de potências foi utilizado para avaliar a formação dos produtos conforme rotas representadas na Figura 3.5:

Figura 3.5 – Esquema Reacional de HDS de Dibenzotiofenos Substituídos



Fonte: adaptado de FARAG *et al.* 2000

em que R é o grupo substituinte e cujo equacionamento para o DBT é:

$$\begin{aligned}
 (-r_{DBT}) &= k_{D0}C_{DBT} + k_{HS1}C_{DBT} - k_{-HS1}C_{DBT} \\
 (r_{THDBT}) &= k_{HS1}C_{DBT} - k_{-HS1}C_{DBT} - k_{D1}C_{THDBT} \\
 (r_{BF}) &= k_{D0}C_{DBT} - k_{HP1}C_{BF} \\
 (r_{CHB}) &= k_{D1}C_{THDBT} + k_{HP1}C_{BF}
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

E para o 4,6-DMDBT representado como 4,6 nas equações correspondentes, o modelo resultante é:

$$\begin{aligned}
 (-r_{4,6}) &= k_{D0}C_{4,6} + k_{HS1}C_{4,6} - k_{-HS1}C_{4,6} \\
 (r_{TH-4,6-DMDBT}) &= k_{HS1}C_{4,6} - k_{-HS1}C_{4,6} - k_{D1}C_{TH-4,6-DMDBT} \\
 (r_{3,3-DMBF}) &= k_{D0}C_{4,6} - k_{HP1}C_{3,3-DMBF} \\
 (r_{MCHT}) &= k_{D1}C_{TH-4,6-DMDBT} + k_{HP1}C_{3,3-DMBF}
 \end{aligned}
 \tag{3.14}$$

Os experimentos foram conduzidos sobre catalisadores à base de carbono CoMo e CoMo/Al₂O₃ sob temperaturas variando entre 300 e 380°C e 29 atm de H₂. Antes da reação, todos os catalisadores foram pré-sulfetados com uma mistura de 5% H₂S/H₂ a 360°C e 1 atm durante 3 h. A alimentação consistiu em uma solução contendo 10.000 mg kg⁻¹ DBT ou 1.000 de 4,6-DMDBT mg kg⁻¹ dissolvidos em decano.

Já AL-RASHIDY *et al.* (2015) investigaram o efeito da adição de P₂O₅ sobre catalisadores CoMo/-Al₂O₃ modificados com concentrações variando entre 0,0 e 1,0 %(m/m). Os catalisadores preparados foram avaliados em um reator batelada para investigar o efeito da adição de fósforo na hidrodessulfurização (HDS) simultânea do dibenzotiofeno (DBT) e do 4-

metil dibenzotiofeno (4-MDBT). Os modelos cinéticos de base fenomenológica inclusos no estudo sugeriram um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, que demonstrou um bom ajuste aos dados experimentais e foi equacionado a seguir.

$$(-r_{DBT}) = \frac{k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4-MDBT} C_{4-MDBT})^2} \quad (3.15)$$

$$(r_{BF}) = \frac{k_1 C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4-MDBT} C_{4-MDBT})^2} \quad (3.16)$$

$$(r_{CHB}) = \frac{k_2 C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4-MDBT} C_{4-MDBT})^2} \quad (3.17)$$

$$(-r_{4-MDBT}) = \frac{k_3 C_{4-MDBT} + k_4 C_{4-MDBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4-MDBT} C_{4-MDBT})^2} \quad (3.18)$$

$$(r_{MBF}) = \frac{k_3 C_{4-MDBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4-MDBT} C_{4-MDBT})^2} \quad (3.19)$$

$$(r_{MCHB}) = \frac{k_4 C_{4-MDBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{4-MDBT} C_{4-MDBT})^2} \quad (3.20)$$

A concentração inicial de cada composto modelo foi de 500 mg kg⁻¹ de enxofre, resultando em um teor total de enxofre de 1000 mg kg⁻¹. Os experimentos foram conduzidos sob pressão de hidrogênio de 62 bar em temperaturas de 300, 325 e 350°C. As constantes de taxa calculadas indicaram que a HDS dos compostos modelo ocorrem primordialmente por meio da rota DDS, sendo essa via significativamente mais rápida do que a HDS por meio da rota HID. Além disso, a adição de P₂O₅ favoreceu a rota DDS em relação à HID tanto para o DBT quanto para o 4-MDBT.

No estudo de MELLO *et al.* (2018), além da avaliação catalisadores de NiMo/Al₂O₃ modificados com fósforo, foram estimados os parâmetros cinéticos das reações de HDS para o dibenzotiofeno (DBT) e do 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) em n-hexadecano. Os experimentos referentes ao DBT foram realizados em um reator tubular de leito gotejante operado com fluxo descendente, sob diferentes condições: 31-51 bar, 185-300 °C e Velocidade Espacial Horária Mássica (WHSV) de 4 a 10 h⁻¹. Antes dos testes catalíticos, o catalisador foi sulfetado com uma solução de 4 % (m/m) CS₂ em n-hexano (0,1 mL min⁻¹), sendo aquecido da temperatura ambiente até 350 °C (taxa de aquecimento de 2,5 °C min⁻¹) sob 3,1 MPa de hidrogênio (vazão de 400 N mL min⁻¹) durante 2 h. Os parâmetros cinéticos estimados foram estatisticamente significativos, e os resultados obtidos para o catalisador com o maior teor de

fósforo se encontram na Tabela 3.1 a partir dos modelos de Lei de Potências Globais para o DBT e o 4,6-DMDBT (representado por 4,6), respectivamente:

$$(-r_{DBT}) = k_{DBT}C_{DBT} \quad (3.21)$$

$$(-r_{4,6}) = k_{4,6}C_{4,6}C_{H_2} \quad (3.22)$$

e os individuais:

$$\begin{aligned} (-r_{DBT}) &= k_{DDS,DBT}C_{DBT} + k_{HID,DBT}C_{DBT}C_{H_2} \\ (r_{BF}) &= k_{DDS,DBT}C_{DBT} \\ (r_{CHB}) &= k_{HID,DBT}C_{DBT}C_{H_2} \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} (-r_{4,6}) &= k_{DDS,4,6}C_{4,6} + k_{HID,4,6}C_{4,6}C_{H_2} \\ (r_{3,3'-DMBF}) &= k_{DDS,4,6}C_{4,6} \\ (r_{DMBCH}) &= k_{HID,4,6}C_{4,6}C_{H_2} \end{aligned} \quad (3.24)$$

A estimação dos parâmetros cinéticos das reações de HDS de DBT usando diferentes modelos globais e individuais de lei de potências foi conduzida por NASCIMENTO *et al.* (2020). O estudo utilizou catalisadores CoMoP/Al₂O₃ e NiMoP/Al₂O₃ sob condições operacionais que proporcionam uma ampla faixa de conversões do DBT, com experimentos conduzidos a temperaturas entre 210 e 270 °C, pressão de H₂ entre 30 e 60 bar e a velocidade espacial horária mássica (WHSV) entre 4 e 8 h⁻¹. A razão volumétrica gás/óleo foi mantida constante em 400, utilizando uma corrente líquida com concentração de 1000 mg kg⁻¹ de DBT em hexadecano. Antes dos testes, os catalisadores foram sulfetados em duas etapas, utilizando uma vazão de 0,1 mL min⁻¹ de uma solução contendo 4% de CS₂ em n-hexano. Os resultados dos melhores modelos para o catalisador CoMoP, considerando tanto um modelo global quanto um individual, estão apresentados na Tabela 3.1.

3.1.5.2 Modelagem para as Reações de HDN

Os estudos referentes a modelagem da HDN de quinolina são menos generalistas na exposição dos resultados de estimação de parâmetros. Geralmente, são apresentados apenas os valores estimados para as constantes de adsorção em temperaturas específicas.

Um estudo pioneiro sobre a cinética da HDN e a adsorção de compostos envolvidos na reação foi realizado por MILLER e HINEMAN (1983). Nesse trabalho, foi avaliado o catalisador CoMo/Al₂O₃, observando-se que a ordem da reação com relação a concentração de compostos nitrogenados é inferior a primeira ordem para alimentações com alta concentração de nitrogênio. Para interpretar os dados experimentais, utilizou-se um modelo de Langmuir-

Hinshelwood, em que foram encontrados valores da constante de equilíbrio de adsorção da HDN de quinolina iguais a 91,2 e 19,3 L mol⁻¹ a 330 e 375 °C, respectivamente. A análise cinética da reação revelou evidências da participação direta do suporte do catalisador. Em temperaturas elevadas, os sítios ácidos do suporte demonstraram a capacidade de romper a ligação secundária entre carbono e nitrogênio, promovendo maior eficiência na hidrodesnitrogenação.

Diversos estudos subsequentes investigaram a HDN, frequentemente em conjunto com a HDS, devido aos efeitos de inibição dos compostos nitrogenados. Portanto, essas reações são geralmente analisadas simultaneamente, conforme discutido a seguir.

3.1.5.3 Modelagem para as Reações de HDS e HDN simultâneas

O efeito inibidor de compostos nitrogenados básicos e não básicos na HDS de DBT, sob condições comumente utilizadas no hidrotratamento de frações de diesel, foi determinado experimentalmente por LAREDO *et al.* (2001 e 2003). Os compostos nitrogenados estudados incluem quinolina, indol, indolina, *o*-etilnilina e carbazol. O efeito inibidor dos compostos não básicos, indol e carbazol, foi comparável ao da quinolina, um composto básico. O comportamento da inibição desses compostos é altamente não linear, demonstrando forte inibição em concentrações tão baixas quanto 5 mg kg⁻¹ (como nitrogênio). Os dados experimentais para a HDS do DBT na presença dos compostos nitrogenados foram representados quantitativamente por uma equação de taxa de modelo de Langmuir–Hinshelwood. As constantes de equilíbrio de adsorção de outros compostos nitrogenados na presença de 675 mg kg⁻¹ de DBT em uma temperatura igual a 320 °C e pressão igual a 53 bar. Para a quinolina, o valor encontrado foi de 661 L mol⁻¹, enquanto para o indol 1835 L mol⁻¹.

FARAG *et al.* (2014) investigou individual e simultaneamente a HDS do DBT e a HDN da quinolina sobre um catalisador sintético MoS₂ não suportado. As reações foram realizadas em reator batelada sob 30 bar H₂ e 340°C. Nesse contexto, foram avaliados os seguintes modelos globais de pseudo-primeira ordem:

$$(-r_{DBT}) = k_{DBT}C_{DBT} \quad (3.25)$$

$$(-r_Q) = k_Q C_Q \quad (3.26)$$

Os resultados demonstram que a hidrodesulfurização do dibenzotiofeno ocorreu predominantemente por uma via de hidrogenação, resultando na formação de cicloexilbenzeno. Verificou-se que, nas fases iniciais da reação, a hidrodesulfurização do dibenzotiofeno foi completamente inibida quando a quinolina foi adicionada à corrente de alimentação. A inibição

da reação persistiu até que a quinolina fosse convertida a um nível suficientemente baixo. Depois disso, a hidrodesulfurização do dibenzotiofeno foi retomada ainda que com uma inibição moderada. Estes resultados confirmam a participação de pelo menos dois tipos distintos de sítios ativos. O dibenzotiofeno pode interagir com sítios distintos de coordenação não saturada, capazes de estabilizar e aumentar a acidez dos potenciais sítios ativos responsáveis pelas reações de HDN.

ALBERSBERGER *et al.* (2017) avaliaram a hidrodesnitrogenação (HDN) de o-propilanilina ou quinolina, na presença e ausência de dibenzotiofeno submetido a hidrodesulfurização (HDS) utilizando catalisadores de sulfetos NiMoW não suportados. Foram estimadas as energias de ativação aparentes para a HDN da quinolina e a HDS do dibenzotiofenos a partir de modelos de pseudo-primeira ordem e testes catalíticos realizados em reator de leito fixo de fluxo gotejante descendente. Antes dos testes catalíticos, o catalisador foi sulfetado com uma mistura de H₂S em H₂ (10 vol.% H₂S, 40 mL/min) a 20 bar e 400 °C por 12h. As correntes líquidas de alimentação continham tetradecano como solvente e hexadecano como padrão interno, com concentrações de 920 mg kg⁻¹ de quinolina e 150 mg kg⁻¹ de DBT. A razão volumétrica de líquido para H₂ foi de 1:330, com vazões de aproximadamente de 0,1 mL/min, correspondendo a uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) de 109 h⁻¹ com base no volume do catalisador. As temperaturas operacionais variaram entre 310 e 370 °C, sob pressão constante de 50 bar de H₂.

Uma abordagem alternativa foi adotada por NOVAES *et al.* (2017), que utilizaram modelos fenomenológicos para a modelagem e simulação de reatores de HDT operando com reações simultâneas de HDS e HDN. Os testes catalíticos foram realizados com diesel proveniente de destilação atmosférica com 4053 mg kg⁻¹ de enxofre e 1214 mg kg⁻¹ de nitrogênio, em condições semelhantes às de unidades industriais. O catalisador empregado foi NiMo/Al₂O₃. A temperatura do reator variou entre 330 e 380 °C e LHSV entre 0,5 e 1,5 h⁻¹, razão volumétrica H₂/diesel de 800:1 e pressão de 90 bar. Os modelos estimados estão representados a seguir:

$$(r_{HDS}) = \frac{k_{HDS} C_S^{m_{HDS}} C_{H_2}^{n_{HDS}}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^2} \quad (3.27)$$

$$(r_{HDN}) = k_{HDN} C_S^{m_{HDN}} C_{H_2}^{n_{HDN}} \quad (3.28)$$

em que C_S é a concentração de compostos sulfurados, C_N é a concentração de compostos nitrogenados, m e n são as ordens de reação em relação a cada reagente.

ALEKSANDROV *et al.* (2022) estudaram a HDS de destilados atmosféricos com elevado teor de enxofre (cerca de 2% em massa) e derivados do craqueamento térmico, que originam o diesel, utilizando o catalisador CoMo/Al₂O₃. Os experimentos foram conduzidos em um reator de fluxo descendente de leito de gotejamento, operando na faixa de temperatura de 335 a 365 °C, com razão volumétrica de H₂ e corrente de alimentação 300, LHSV variando entre 0,8 e 2,5 h⁻¹ e pressão de 35 a 51 bar. Para prever o efeito dos parâmetros do processo sobre a quantidade de enxofre nos produtos, foram avaliados quatro modelos cinéticos com diferentes perspectivas sobre a reatividade de compostos individuais contendo enxofre, representados por *S* nas equações apresentadas a seguir.

O primeiro modelo baseia-se em uma cinética simplificada formulada a partir de equações de taxa de lei de potências, considerando o teor total de enxofre.

$$(-r_S) = k_S C_S^n \quad (3.29)$$

$$(-r_N) = k_N C_N \quad (3.30)$$

O segundo grupo inclui equações de taxa baseadas na abordagem de Langmuir-Hinshelwood e no efeito inibidor da HDN.

$$(-r_S) = \frac{k_S C_S^n P_{H_2}}{(1 + K_{H_2S} P_{H_2S} + K_{NH_3} C_{NH_3})(1 + K_{H_2} P_{H_2})} \quad (3.31)$$

$$(-r_N) = \frac{k_N C_N P_{H_2}^2}{(1 + K_N C_N)^2 (1 + K_{H_2} P_{H_2})^2} \quad (3.32)$$

Os modelos 3 e 4 incorporam diferenças na reatividade dos componentes que contêm enxofre. O modelo 3 classifica o enxofre total em dois subgrupos: compostos facilmente reativos (*Se*), que seguem o modelo da Equação 3.12, e compostos sulfurados refratários (*Sr*), como o DBT e seus derivados, que seguem a Equação 3.14. No Modelo 4, o grupo *Se* é subdividido em três subgrupos adicionais. Observou-se que os modelos 3 e 4 apresentaram um melhor ajuste aos dados experimentais.

Os parâmetros cinéticos das reações simultâneas de HDS e HDN também foram avaliados por GUEDES *et al.* (2023), utilizando as moléculas modelo DBT e Q, respectivamente. Esses parâmetros foram determinados utilizando os catalisadores CoMoP/Al₂O₃ e NiMoP/Al₂O₃, sob condições operacionais que permitiram uma ampla faixa de conversões dos reagentes. O processo de sulfetação foi baseado em NASCIMENTO *et al.* (2020). Os experimentos foram realizados em temperaturas entre 240 e 340°C, pressão variando entre 30 e 60 bar e WHSV na faixa de 14 a 30h⁻¹. A concentração da corrente de entrada foi de 3500 mg kg⁻¹ S de DBT e entre 150 e 450 mg kg⁻¹ N de Q. Tanto os modelos de lei de potências,

quanto os de Langmuir-Hinshelwood forneceram bons ajustes aos dados experimentais. As constantes do numerador do segundo tipo de modelo foram simplificadas por uma única constante κ , conforme exposto a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l} (-r_{DBT}) = \frac{\kappa_{DBT} C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2}, \kappa_{DBT} = C_T k_{HDS} K_{DBT} C_{H_2} \\ (-r_N) = \frac{\kappa_{HDN} C_N}{(1 + K_N C_N)^2}, \kappa_{HDN} = C_T k_{HDN} K_N C_{H_2} \end{array} \right. \quad (3.33)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (-r_{DBT}) = \frac{\kappa_{DDS,HDS} C_{DBT} + \kappa_{HID,HDS} C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2} \\ (r_{BF}) = \frac{\kappa_{DDS,HDS} C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2}, \kappa_{DDS,HDS} = C_T k_{DDS,HDS} K_{DBT} K_{H_2} \\ (r_{CHB}) = \frac{\kappa_{HID,HDS} C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2}, \kappa_{HID,HDS} = C_T k_{HID,HDS} K_{DBT} K_{H_2} \\ (-r_N) = \frac{\kappa_{HDN} C_N}{(1 + K_N C_N)^2} \\ (r_{NN}) = \frac{\kappa_{HDN} C_N}{(1 + K_N C_N)^2} \\ \kappa_{HDN} = k_{HDN} K_N K_{H_2} C_{H_2} \end{array} \right. \quad (3.34)$$

As taxas de HDN foram determinadas a partir da concentração dos reagentes nitrogenados (N) e dos produtos não nitrogenados (NN), conforme representado na Figura 3.3.

Tabela 3.1 - Modelos e valores para fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias encontrados na literatura para HDT

Referência	Modelo	Condições Operacionais	Parâmetros Estimados	
			Constantes (*)	Energia (kJ mol ⁻¹)
Broderick e Gates (1981)	$(-r_{DBT,DDS}) = \frac{k_{DDS}K_{DBT,DDS}K_{H_2,DDS}C_{DBT}C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,DDS}C_{DBT} + K_{H_2S,DDS}C_{H_2S})^2(1 + K_{H_2,DDS}C_{H_2})}$ $(-r_{DBT,HID}) = \frac{k_{HID}K_{DBT,HID}K_{H_2,HID}C_{DBT}C_{H_2}}{1 + K_{DBT,HID}C_{DBT}}$	CoMo/Al ₂ O ₃ 8 a 17% S (DBT) <i>n</i> -hexadecano T = 275-325 °C P = 177 atm	$k_{DDS}^0 = 7,87 \times 10^5$	$Ea_{DDS} = 125,9$
			$K_{DBT,DDS}^0 = 0,18$	$\Delta H_{DBT,DDS} = -18,8$
			$K_{H_2,DDS}^0 = 4 \times 10^3$	$\Delta H_{H_2,DDS} = 35,1$
			$K_{H_2S,DDS}^0 = 0,70$	$\Delta H_{H_2S,DDS} = 22,2$
			$k_{HID}^0 K_{H_2,HID}^0 = 4,2 \times 10^{-4}$	$Ea_{HID} + \Delta H_{H_2,HID} = 115,9$
			$K_{DBT,HID}^0 = 2,0$	$\Delta H_{DBT,HID} = 5,9$

Fonte: elaboração própria.

(*) - A velocidade específica é descrita pela Equação de Arrhenius: $k = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, em que o fator pré-exponencial é k^0 [mol g⁻¹ s⁻¹]

- A constante de equilíbrio de adsorção é definida pela Equação de van't Hoff: $K = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$, em que a constante pré-exponencial é K^0 [L mol⁻¹]

Continuação - Tabela 3.1 - Modelos e valores para fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias encontrados na literatura para HDT

Referência	Modelo	Condições Operacionais	Parâmetros Estimados	
			Constantes (*)	Energia (kJ mol ⁻¹)
Vanrysselberghe e Froment (1996)	$(-r_{DBT,\sigma}) = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})^3}$ $(-r_{DBT,\tau}) = \frac{k_{DBT,\tau} K_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF})^3}$ $r_{BF,\tau} = \frac{k_{BF,\tau} K_{BF,\tau} K_{H_2,\tau} C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF})^3}$	CoMo/Al ₂ O ₃ 2200 mg kg ⁻¹ S DBT + 100 ou 432 mg kg ⁻¹ S 4,6- DMDBT em mistura de parafinas reator tubular T = 240-300 °C P = 50-80 bar	$k_{DBT,\sigma}^0 =$ (3,2 ± 1,2) × 10 ⁻²	$Ea_{DBT,\tau} = 123 \pm 7$
			$K_{DBT,\sigma}^0 = 76 \pm 2$	—
			$K_{H_2,\sigma}^0 = 3,1 \pm 1,4$	$\Delta H_{H_2,\sigma} = -113 \pm 92$
			$K_{BF,\sigma}^0 = 18 \pm 4$	$\Delta H_{BF,\sigma} = -48 \pm 7$
			$K_{H_2S,\sigma}^0 = 250 \pm 18$	$\Delta H_{H_2S,\sigma} = -106 \pm 48$
			$k_{DBT,\tau}^0 =$ (2,7 ± 0,2) × 10 ⁻²	$Ea_{DBT,\tau} = 186 \pm 10$
			$K_{DBT,\tau}^0 = 6,88 \pm 0,01$	$\Delta H_{DBT,\tau} = -77 \pm 9$
Vanrysselberghe e Froment (1998)	$(-r_{4,6-DMDBT,\sigma}) =$ $= \frac{k_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})^3}$ $(-r_{4,6-DMDBT,\tau}) = \frac{k_{4,6-DMDBT,\tau} K_{4,6-DMDBT,\tau} K_{H_2,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF})^3}$	CoMo/Al ₂ O ₃ 400 mg kg ⁻¹ S 4,6-DMDBT em mistura de parafinas reator tubular T = 240-320 °C P = 50 a 80 bar	$k_{4,6-DMDBT,\sigma}^0 =$ = (8,4 ± 1,8) 10 ⁻³	$Ea_{DBT,\tau} =$ = 106 ± 4
			$K_{4,6-DMDBT,\sigma}^0 =$ = 18 ± 4	Não Avaliado
			$k_{4,6-DMDBT,\tau}^0 =$ = (5,5 ± 0,3) 10 ⁻¹	$Ea_{DBT,\tau} =$ = 299 ± 8
			$K_{4,6-DMDBT,\tau}^0 =$ = 4,2 ± 3,1	$\Delta H_{4,6-DMDBT,\sigma} =$ = -90 ± 5

Fonte: elaboração própria.

(*) - A velocidade específica é descrita pela Equação de Arrhenius: $k = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, em que o fator pré-exponencial é k^0 [mol g⁻¹ s⁻¹]

- A constante de equilíbrio de adsorção é definida pela Equação de van't Hoff: $K = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$, em que a constante pré-exponencial é K^0 [L mol⁻¹]

Continuação - Tabela 3.1 - Modelos e valores para fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias encontrados na literatura para HDT

Referência	Modelo	Condições Operacionais	Parâmetros Estimados	
			Constantes	Energia (kJ mol ⁻¹)
Farag <i>et al.</i> (2000)	$(-r_{DBT}) = k_{D0}C_{DBT} + k_{HS1}C_{DBT} - k_{HS1}C_{DBT}$	CoMo/Al ₂ O ₃	Não Avaliadas	$Ea_{DBT,D0} = 146$
	$(r_{CHB}) = k_{HS1}C_{DBT} - k_{HS1}C_{DBT} - k_{D1}C_{CHB}$	10000 mg kg ⁻¹ DBT em decano		
	$(r_{BF}) = k_{D0}C_{DBT} - k_{HP1}C_{BF}$	reator batelada micro autoclave		$Ea_{DBT,HS1} = 100$
	$(r_{DCH}) = k_{D1}C_{CHB} + k_{HP1}C_{BF}$	T = 300-380 °C P = 29 bar		
	$(-r_{4,6}) = k_{D0}C_{4,6} + k_{HS1}C_{4,6} - k_{HS1}C_{4,6}$	CoMo/Al ₂ O ₃		$Ea_{4,6-DMDBT,D0} = 213$
	$(r_{MCHT}) = k_{HS1}C_{4,6} - k_{HS1}C_{4,6} - k_{D1}C_{4,6}$	1000 mg kg ⁻¹ 4,6-DMDBT em decano		
	$(r_{3,3-DMBF}) = k_{D0}C_{4,6} - k_{HP1}C_{3,3-DMBF}$	reator batelada micro autoclave		$Ea_{4,6-DMDBT,HS1} = 54$
	$(r_{DMDCH}) = k_{D1}C_{DMDCH} + k_{HP1}C_{3,3-DMBF}$	T = 300-380 °C P = 29 bar		
Al-Rashidy <i>et al.</i> (2015)	$(-r_{DBT}) = \frac{k_1C_{DBT} + k_2C_{DBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{4-MDBT}C_{4-MDBT})^2}$	CoMoP/Al ₂ O ₃ 500 mg kg ⁻¹ S 4-MDBT e 500 mg kg ⁻¹ S DBT reator batelada micro autoclave T = 300-350 °C P = 62 bar	Não Avaliadas	$Ea_1 = 112,4 \pm 40,8$
	$(r_{BF}) = \frac{k_1C_{DBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{4-MDBT}C_{4-MDBT})^2}$			$Ea_2 = 99,1 \pm 55,2$
	$(r_{CHB}) = \frac{k_2C_{DBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{4-MDBT}C_{4-MDBT})^2}$			
	$(-r_{4-MDBT}) = \frac{k_3C_{4-MDBT} + k_4C_{4-MDBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{4-MDBT}C_{4-MDBT})^2}$			$Ea_4 = 99,5 \pm 50,9$
	$(r_{MBF}) = \frac{k_3C_{4-MDBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{4-MDBT}C_{4-MDBT})^2}$			
	$(r_{MCHB}) = \frac{k_4C_{4-MDBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{4-MDBT}C_{4-MDBT})^2}$			

Fonte: elaboração própria.

Continuação - Tabela 3.1 - Modelos e valores para fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias encontrados na literatura para HDT

Referência	Modelo	Condições Operacionais	Parâmetros Estimados	
			Constantes (*)	Energia (kJ mol ⁻¹)
Novaes <i>et al.</i> (2017)	$(r_{HDS}) = \frac{k_{HDS} C_S^{m_{HDS}} C_{H_2}^{n_{HDS}}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^2}$	NiMo/Al ₂ O ₃ diesel (destilado atmosférico) 4053 mg kg ⁻¹ de enxofre e 1214 mg kg ⁻¹ de nitrogênio T = 330-380 °C LHSV = 0,5-1,5 h ⁻¹ P = 90 bar	$k_{HDS}^0 =$ $= (7,9 \pm 1,1) \times 10^{12}$	$Ea_{HDS} = 117 \pm 8$
			$m_{HDS} = 1,8 \pm 0,21$	-
			$n_{HDS} = 0,52 \pm$ 0,61	-
			k_{HDN}^0 $= (1,4 \pm 0,6) \times 10^{12}$	$Ea_{HDN} = 157 \pm 15$
			$m_{HDN} = 1,1 \pm 0,35$	-
			$n_{HDN} = 0,2 \pm 0,25$	-
Albersberger <i>et al.</i> (2018)	$(-r_{DBT}) = k_{DBT} C_{DBT}$	NiMoW 920 mg kg ⁻¹ de quinolina e 150 mg kg ⁻¹ de DBT em tetradecano LHSV = 109 h ⁻¹ T = 310-370 °C P = 50 bar	Não Avaliadas	$Ea_{DBT} = 100 \pm 5$
	$(-r_Q) = k_Q C_Q$			$Ea_Q = 71 \pm 3$

Fonte: elaboração própria.

(*) - A velocidade específica é descrita pela Equação de Arrhenius: $k = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, em que o fator pré-exponencial é $k^0 [mol^{1-m_j-n_j} L^{m_j+n_j} g_{cat}^{-1} h^{-1}]$, em que j é a respectiva reação.

Continuação - Tabela 3.1 - Modelos e valores para fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias encontrados na literatura para HDT

Referência	Modelo	Condições Operacionais	Parâmetros Estimados	
			Constantes (*)	Energia (kJ mol ⁻¹)
Mello <i>et al.</i> (2018)	$(-r_{DBT}) = k_{DBT}C_{DBT}$	NiMoP/Al ₂ O ₃ 1000 mg kg ⁻¹ S DBT em n-hexadecano P = 31-51 bar T = 185-300 °C WHSV = 4-10 h ⁻¹	$k_{DBT}^0 =$ (6,5 ± 0,3)x10 ¹¹	$Ea_{DBT} = 90 \pm 5$
	$(-r_{DBT}) = k_{DDS,DBT}C_{DBT} + k_{HID,DBT}C_{DBT}C_{H_2}$		$k_{DBT,DDS}^0 =$ (3,2 ± 0,1)x10 ¹¹	$Ea_{DBT,DDS} = 106 \pm 4$
	$(r_{BF}) = k_{DDS,DBT}C_{DBT}$		$k_{DBT,HID}^0 =$ (1,31 ± 0,06)x10 ¹¹	$Ea_{DBT,HID} = 98 \pm 5$
	$(r_{CHB}) = k_{HID,DBT}C_{DBT}C_{H_2}$			
	$(-r_{4,6}) = k_{4,6}C_{4,6}C_{H_2}$	NiMoP/Al ₂ O ₃ 1000 mg kg ⁻¹ S.DBT em n-hexadecano P = 31-51 bar T = 185-300 °C WHSV = 4-10 h ⁻¹	$k_{4,6}^0 =$ (1,18 ± 0,04)x10 ¹²	$Ea_{4,6} = 109 \pm 4$
	$(-r_{4,6}) = k_{DDS,4,6}C_{4,6} + k_{HID,4,6}C_{4,6}C_{H_2}$		$k_{4,6,DDS}^0 =$ (5,9 ± 0,1)x10 ¹¹	$Ea_{4,6,DDS} = 107 \pm 1$
	$(r_{3,3'-DMBF}) = k_{DDS,4,6}C_{4,6}$		$k_{4,6,HID}^0 = 27 \pm$ 2,5	$Ea_{4,6,HID} = 6 \pm 1$
	$(r_{DMBCH}) = k_{HID,4,6}C_{4,6}C_{H_2}$			
Nascimento <i>et al.</i> (2020)	$(-r_{DBT}) = k_{DBT}C_{DBT}$	CoMoP/Al ₂ O ₃ 1000 mg kg ⁻¹ S DBT em n-hexadecano P = 30-60 bar T = 210-270 °C WHSV = 4-8 h ⁻¹	$k_{DBT}^0 =$ = (5,9 ± 1,0)x10 ¹⁰	$Ea_{DBT} = 102 \pm 13$
	$(-r_{DBT}) = k_{DDS,DBT}C_{DBT} + k_{HID,DBT}C_{DBT}C_{H_2}$		$k_{DBT,DDS}^0 =$ = (3,2 ± 0,3)x10 ¹⁰	$Ea_{DBT,DDS} = 100 \pm 10$
	$(r_{BF}) = k_{DDS,DBT}C_{DBT}$		$k_{DBT,HID}^0 =$ = (4,0 ± 0,7)x10 ¹⁰	$Ea_{DBT,HID} = 101 \pm 13$
	$(r_{CHB}) = k_{HID,DBT}C_{DBT}C_{H_2}$			

Fonte: elaboração própria.

(*) - A velocidade específica é descrita pela Equação de Arrhenius: $k = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, em que o fator pré-exponencial é k^0 [mol¹⁻ⁿ Lⁿ g_{cat}⁻¹ h⁻¹], em que n é a ordem do modelo- A constante de equilíbrio de adsorção é definida pela Equação de van't Hoff: $K = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$, em que a constante pré-exponencial é K^0 [L mol⁻¹]

Continuação - Tabela 3.1 - Modelos e valores para fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias encontrados na literatura para HDT

Referência	Modelo	Condições Operacionais	Parâmetros Estimados		
			Constantes (*)	Energia (kJ mol ⁻¹)	
Aleksandrov <i>et al.</i> (2022)	$(-r_S) = k_S C_S^n$	Carga real CoMo/Al ₂ O ₃ reator de gotejamento T = 335-365 °C LHSV = 0,8-2,5 h ⁻¹ P = 35-51 bar	$k_S^O = (4,2 \pm 0,2) \times 10^{12}$	$Ea_S = 146,3 \pm 7,3$	
	$(-r_N) = k_N C_N$		$k_N^O = (1,7 \pm 0,1) \times 10^7$	$Ea_N = 77,1 \pm 3,9$	
			$n = 1,5 \pm 0,1$	-	
			$k_S^O = (6,9 \pm 0,3) \times 10^{11}$	$Ea_S = 124,7 \pm 6,2$	
			$k_N^O = (4,9 \pm 0,2) \times 10^7$	$Ea_N = 81,2 \pm 4,1$	
			$n = 1,2 \pm 0,1$	-	
			$K_H = 0,082 \pm 0,004$	Não avaliadas	
			$K_N =$ $= (1,81 \pm 0,09) \times 10^{-3}$		
			$K_{H_2S} =$ $= (1,03 \pm 0,05) \times 10^{-3}$		
			$K_{NH_3} = 0,76 \pm 0,04$		
			$k_{Se}^O = (2,1 \pm 0,1) \times 10^{12}$		$Ea_{Se} = 115,4 \pm 5,8$
			$k_{Sr}^O = (3,1 \pm 0,2) \times 10^{14}$		$Ea_{Sr} = 130,1 \pm 6,5$
			$k_N^O = (2,1 \pm 0,1) \times 10^7$	$Ea_N = 77,2 \pm 3,9$	
			$n = 1,2 \pm 0,1$	-	
			$K_H = 0,025 \pm 0,001$	Não avaliadas	
			$K_{H_2S} =$ $= (1,42 \pm 0,05) \times 10^3$		
			$K_{NH_3} = 0,39 \pm 0,02$		
	$(-r_S) = \frac{k_S C_S^n P_{H_2}}{(1 + K_{H_2S} P_{H_2S} + K_{NH_3} C_{NH_3})(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$				
	$(-r_N) = \frac{k_N C_N P_{H_2}^2}{(1 + K_N C_N)^2 (1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}$				
	$(-r_{Se}) = k_{Se} C_{Se}^n$				
	$(-r_{Sr}) = \frac{k_{Sr} C_{Sr}^n P_{H_2}}{(1 + K_{H_2S} P_{H_2S} + K_{NH_3} C_{NH_3})(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$				
	$(-r_N) = \frac{k_N C_N P_{H_2}^2}{(1 + K_N C_N)^2 (1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}$				

Fonte: elaboração própria.

(*) - A velocidade específica é descrita pela Equação de Arrhenius: $k = k^O \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, em que o fator pré-exponencial é k^O [mol¹⁻ⁿ Lⁿ g_{cat}⁻¹ h⁻¹], em que n é a ordem do modelo- A constante de equilíbrio de adsorção é definida pela Equação de van't Hoff: $K = K^O \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$, em que a constante pré-exponencial é K^O [L mol⁻¹]

Continuação - Tabela 3.1 - Modelos e valores para fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias encontrados na literatura para HDT

Referência	Modelo	Condições Operacionais	Parâmetros Estimados	
			Constantes (*)	Energia (kJ mol ⁻¹)
Guedes <i>et al.</i> (2023)	$(-r_{DBT}) = k_{DBT}C_{DBT}$ $(-r_N) = k_N C_N$	CoMoP/Al ₂ O ₃ 3500 mg kg ⁻¹ S DBT e 150-450 mg kg ⁻¹ N Q em n-hexadecano T = 240 e 340°C P = 30 a 60 bar WHSV = 14 e 30h ⁻¹	$k_{DBT}^0 = (2,4 \pm 0,3) \times 10^{12}$	$Ea_{DBT} = 108,7 \pm 17,7$
	$(-r_{DBT}) = k_{DDS,DBT}C_{DBT} + k_{HID,DBT}C_{DBT}$		$k_N^0 = (6,6 \pm 1,6) \times 10^{42}$	$Ea_N = 468,8 \pm 114,4$
	$(r_{BF}) = k_{DDS,DBT}C_{DBT}$		$k_{DBT,DDS}^0 =$ $= (3,2 \pm 0,4) \times 10^9$	$Ea_{DBT,DDS} =$ $= 92,5 \pm 11,8$
	$(r_{CHB}) = k_{HID,DBT}C_{DBT}$		$k_{DBT,HID}^0 =$ $= (2,9 \pm 0,3) \times 10^{20}$	$Ea_{DBT,HID} =$ $= 229,7 \pm 22,8$
	$(-r_N) = k_N C_N$ $(r_{NN}) = k_N C_N$		$k_N^0 = (6,0 \pm 1,1) \times 10^{42}$	$Ea_N = 468,8 \pm 84,8$
	$(-r_{DBT}) = \frac{\kappa_{DBT}C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2}$		$\kappa_{DBT}^0 = (2,2 \pm 1,1) \times 10^6$	$E_{DBT} = 53,3 \pm 36,6$
	$(-r_N) = \frac{\kappa_{HDN}C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$		$\kappa_N^0 = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{11}$	$E_N = 108,2 \pm 35,9$
	$(-r_{DBT}) = \frac{\kappa_{DDS,HDS}C_{DBT} + \kappa_{HID,HDS}C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2}$		$K_N^0 = (4,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$\Delta H_N = 56,5 \pm 45,2$
	$(r_{BF}) = \frac{\kappa_{DDS,HDS}C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2} / (r_{CHB}) = \frac{\kappa_{HID,HDS}C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2}$		$\kappa_{DDS,HDS}^0 =$ $= (1,3 \pm 0,8) \times 10^5$	$E_{DDS,HDS} =$ $= 28,3 \pm 26,8$
	$(-r_N) = \frac{\kappa_{HDN}C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$		$\kappa_{HID,HDS}^0 =$ $= (4,8 \pm 0,8) \times 10^9$	$E_{HID,HDS} =$ $= 160,7 \pm 28,6$
	$(r_{NN}) = \frac{\kappa_{HDN}C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$		$\kappa_{HDN}^0 = (1,5 \pm 0,3) \times 10^{10}$	$E_{HDN} = 98,1 \pm 26,6$
			$K_N^0 = -1,0 \pm 0,5$	$\Delta H_N = -74,8 \pm 28,9$

Fonte: elaboração própria.

- (*) - A velocidade específica é descrita pela Equação de Arrhenius: $k = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, em que o fator pré-exponencial é k^0 [mol¹⁻ⁿ Lⁿ g_{cat}⁻¹ h⁻¹], em que n é a ordem do modelo
- A constante de equilíbrio de adsorção é definida pela Equação de van't Hoff: $K = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$, em que a constante pré-exponencial é K^0 [L mol⁻¹]
- A constante κ pode ser definida pela Equação: $\kappa = \kappa^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, em que a constante pré-exponencial é κ^0 [L g_{cat}⁻¹ h⁻¹]

3.2 Estimação de Parâmetros

A estimação de parâmetros é o processo de inferência de valores para parâmetros de um modelo, ajustando-os a fim de que as previsões das variáveis do modelo se aproximem o máximo possível dos dados experimentais. Esse procedimento envolve três etapas principais: desenvolver a função objetivo, otimizar essa função e realizar a análise estatística dos resultados obtidos (SCHWAAB e PINTO, 2007).

3.2.1 A função objetivo

A função objetivo é a medida quantitativa do ajuste do modelo aos dados experimentais, representada pela proximidade entre as previsões do modelo e os valores observados. Assim, a definição da função objetivo e sua otimização são fundamentais para a eficácia do procedimento, visto que estão relacionadas diretamente com o seu objetivo primordial. Dessa forma, a primeira etapa deve ser realizada baseada em conceitos estatísticos rigorosos, pois tem impacto direto nos resultados obtidos (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Um método amplamente utilizado que introduz uma base estatística rigorosa ao procedimento de estimação é a função de máxima verossimilhança. Como as variáveis experimentais estão sujeitas a flutuações aleatórias representadas por suas incertezas (BOX *et al.*, 2005), as mesmas podem ser interpretadas como variáveis aleatórias descritas por uma função de densidade de probabilidade:

$$P(\mathbf{z}^e; \mathbf{z}^*, \mathbf{V}_e) \quad (3.35)$$

que fornece a probabilidade de obter os valores experimentais \mathbf{z}^e , dados os valores reais desconhecidos \mathbf{z}^* e uma medida do erro experimental \mathbf{V}_e (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Para maximizar a probabilidade de observar os resultados experimentais obtidos, variam-se os parâmetros do modelo, considerando-se que os valores experimentais sejam os mais prováveis e mais próximos dos valores reais e desconhecidos. Assim, como o modelo é considerado perfeito, os valores reais e desconhecidos \mathbf{z}^* podem ser considerados iguais aos valores calculados a partir do modelo \mathbf{z}^m (BARD, 1974).

Quanto à função de densidade de probabilidades, frequentemente assume-se que as medidas experimentais seguem distribuição normal devido às características intrínsecas da distribuição normal (BARD, 1974). Embora seja difícil demonstrar que um conjunto de dados é ou não normalmente distribuído (RATKOWSKY, 1990), geralmente esta apresenta um comportamento próximo ao de muitas medidas experimentais. Além disso, muitas distribuições

tendem a se aproximar da distribuição normal à medida que o número de medidas aumenta (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Deste modo, se os experimentos forem realizados de forma independente e forem consideradas as restrições dadas pelas equações do modelo, obtém-se a seguinte função objetivo S pelo método da máxima verossimilhança (BARD, 1974):

$$S(\mathbf{z}^m, \boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} (\mathbf{z}_i^e - \mathbf{z}_i^m)^T \mathbf{V}_{e,i}^{-1} (\mathbf{z}_i^e - \mathbf{z}_i^m) \quad (3.36)$$

no qual $\boldsymbol{\theta}$ é um vetor dos parâmetros do modelo, \mathbf{V} é a matriz de covariâncias dos erros experimentais, NE é o número total de experimentos e i denota o experimento.

É muito comum dividir o vetor das variáveis \mathbf{z} em dois outros vetores: o das variáveis independentes \mathbf{x} e o das variáveis dependentes \mathbf{y} . No entanto, como em experimentos de escala laboratorial, há um maior controle sobre as variáveis independentes, os erros associados a elas podem ser considerados desprezíveis ($\mathbf{x}^m = \mathbf{x}^e$) (SCHWAAB e PINTO, 2007). Dessa forma, a equação pode ser reduzida a:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} [\mathbf{y}_i^e - \mathbf{y}_i^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta})]^T \mathbf{V}_{y,i}^{-1} [\mathbf{y}_i^e - \mathbf{y}_i^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta})] \quad (3.37)$$

Se as medidas das variáveis dependentes forem realizadas de forma que os desvios entre elas não estejam correlacionados, a função objetivo pode ser reescrita na forma conhecida como função de mínimos quadrados ponderados:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{[y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta})]^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (3.38)$$

no qual NY é o número de variáveis dependentes e σ_{ij}^2 é a variância associada à medida da variável dependente j no experimento i (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Admitindo que o erro das variáveis dependentes seja constante (ou seja, que é o mesmo para todas as variáveis dependentes e em todos os experimentos) chega-se à conhecida função de mínimos quadrados:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{NE} [y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta})]^2$$

Este resultado assegura uma interpretação estatística ao método de mínimos quadrados, conforme descrito por Gauss. No entanto, esta definição não é apropriada para problemas multivariáveis, já que a soma das diferentes variáveis foi removida junto a matriz \mathbf{V} , que fornece

uma normalização adequada para a soma entre as grandezas das respostas e unidades físicas diferentes entre variáveis (SCHWAAB e PINTO, 2007).

3.2.2 Minimização da Função Objetivo

A segunda etapa da estimação de parâmetros consiste na minimização da função objetivo, cujo sucesso depende da escolha adequada do método de otimização. As principais dificuldades nesse procedimento decorrem do caráter não linear dos modelos, da presença de mínimos locais e da alta correlação existente entre os parâmetros do modelo. Nesses casos, não é possível utilizar uma solução analítica, mas faz-se necessário a aplicação de métodos numéricos iterativos (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Os parâmetros ótimos para o modelo devem satisfazer a seguinte equação:

$$\nabla_{\theta} S(\theta) = \begin{bmatrix} \frac{\partial S(\theta)}{\partial \theta_1} \\ \frac{\partial S(\theta)}{\partial \theta_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial S(\theta)}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.39)$$

no qual NP é o número de parâmetros. Os métodos numéricos de otimização podem ser classificados pela forma de determinação dos pontos ótimos. Os métodos determinísticos, que envolvem cálculos em seu algoritmo que garantem resultados reprodutíveis e não envolvem aleatoriedade, porém é possível que o ótimo encontrado seja local. Estes ainda podem ser divididos em métodos diretos, que utilizam de inferências sobre os valores da função objetivo, e os indiretos, que realizam o cálculo das derivadas da função objetivo para determinar o ponto ótimo. O primeiro método determinístico é fortemente influenciado pela qualidade das estimativas iniciais, que devem ser próximas ao ótimo global e não a um ótimo local; enquanto o segundo, geralmente, demanda cálculos complexos para as derivadas.

Adicionalmente, existem os métodos não determinísticos, caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo a partir de pontos em toda a região de busca, aumentando a probabilidade de encontrar o ótimo global da função objetivo, porém atribuindo incertezas e probabilidades nos resultados. Em contrapartida aos determinísticos, essa classe de métodos destaca-se ao fornecer uma solução mais eficiente, robusta e de simples implementação computacional, superando as limitações dos outros grupos (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Ao comparar quatro métodos não determinísticos, SCHWAAB (2005) mostrou que o método do Enxame de Partículas leva em geral a melhores resultados do que o de Monte Carlo, o Algoritmo Genético e o Algoritmo de Recozimento Simulado. O método tido como melhor foi proposto por Kennedy e Eberhart em 1995 e baseia-se no comportamento coletivo de animais (KENNEDY, J., EBERHART, R.C., 1995). Ele otimiza a função objetivo através da troca de informações entre as partículas que compõem o grupo, possibilitando uma busca eficiente e abrangente pelo ótimo global (SCHWAAB, 2005).

3.2.3 Avaliação Estatística das Estimativas

A terceira etapa da estimação de parâmetros envolve a análise estatística dos resultados, que exige que a função objetivo tenha sido formulada considerando a matriz de covariâncias dos erros experimentais. Essa abordagem permite o tratamento matemático rigoroso por meio da aplicação das distribuições t de Student (t) e qui-quadrado (χ^2), essenciais para estabelecer intervalos de confiança para os parâmetros e avaliar a qualidade do ajuste do modelo aos dados. Dessa forma, a própria função objetivo pode ser interpretada como uma variável aleatória que segue uma distribuição de probabilidades específica, viabilizando a análise estatística completa dos resultados (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Uma análise estatística inicial baseia-se no valor mínimo da função objetivo. Supondo que os desvios entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo sejam normalmente distribuídos, a função objetivo torna-se uma soma ponderada dos quadrados de variáveis aleatórias com distribuição normal. Essa soma corresponde exatamente à definição da distribuição χ^2 , o que permite que a função objetivo seja interpretada estatisticamente.

O intervalo de confiança para a função objetivo pode ser definido da seguinte forma, conforme apresentado por Schwaab e Pinto (2007):

$$\chi_{GL}^2 \left(\frac{1-\alpha}{2} \right) \leq S(\hat{\theta}) \leq \chi_{GL}^2 \left(\frac{1+\alpha}{2} \right) \quad (3.40)$$

no qual $S(\hat{\theta})$ é o valor mínimo da função objetivo, α é o nível de confiança, GL é o número de graus de liberdade dado por $GL = NE - NP$ para aplicação em trabalhos experimentais a fim de determinar os limites inferior $\left(\frac{1-\alpha}{2} \right)$ e superior $\left(\frac{1+\alpha}{2} \right)$ da distribuição χ^2 .

Se o valor mínimo da função objetivo estiver dentro dos limites definidos pela equação acima, considera-se que o modelo é adequado para descrever os dados experimentais dentro da precisão estabelecida pelos erros experimentais. Caso $S(\hat{\theta})$ ultrapasse o limite superior da distribuição χ^2 , o modelo é inadequado, pois não reproduz os valores experimentais. Por outro lado, se o valor mínimo for inferior ao limite inferior da distribuição χ^2 , o modelo apresenta

uma precisão excessiva em relação aos erros experimentais, o que indica uma possível superparametrização.

Outra análise relevante é a determinação do nível de confiança dos parâmetros estimados, pois a apresentação dos valores estimados não é suficiente para caracterizar os parâmetros, sendo também necessário conhecer a incerteza dos parâmetros. Convencionalmente, admite-se que os parâmetros se comportam como variáveis aleatórias que seguem a distribuição normal, sendo suas incertezas definidas pela matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros (\mathbf{V}_θ):

$$\mathbf{V}_\theta = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_1 \partial \theta_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_2 \partial \theta_1} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_{NP} \partial \theta_1} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_2 \partial \theta_2} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} & \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_{NP} \partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

É possível notar que os elementos da diagonal de \mathbf{V}_θ correspondem às variâncias de cada estimativa dos parâmetros, podem ser usadas para a determinar os intervalos de confiança (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\hat{\theta}_r + t_{GL} \left(\frac{1-\alpha}{2} \right) \sqrt{v_{rr}} \leq \theta_r \leq \hat{\theta}_r + t_{GL} \left(\frac{1+\alpha}{2} \right) \sqrt{v_{rr}} \quad (3.42)$$

no qual v_{rr} representa o elemento rr da diagonal de \mathbf{V}_θ e corresponde à variância do parâmetro θ_r ; $t_{GL} \left(\frac{1-\alpha}{2} \right)$ e $t_{GL} \left(\frac{1+\alpha}{2} \right)$ representam os limites inferior e superior de uma variável associada à distribuição t com GL graus de liberdade.

3.2.4 Técnicas de Reparametrização

Na estimação de parâmetros de modelos cinéticos, a alta correlação entre os parâmetros é um problema recorrente, especialmente devido à não linearidade dos modelos (ESPIE e MACCHIETTO, 1988). As correlações entre as estimativas dos parâmetros se encontram frequentemente próximas a 1 nesses casos, o que indica uma alta dependência entre os valores estimados dos parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2008). Outros fatores são possíveis originadores, como representações inadequadas do modelo ou conjuntos experimentais mal planejado, porém geralmente não são os predominantes.

Um caso clássico neste campo é a equação de Arrhenius, que descreve a variação da velocidade específica da taxa de reação (k) como função da temperatura (T), conforme a equação a seguir:

$$k(T) = k^0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.43)$$

na qual k^0 é o fator pré-exponencial; E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases. Nesses estudos, k_0 e E_a são os parâmetros de interesse presentes na maioria dos modelos cinéticos.

Uma alternativa muito sugerida na literatura consiste na reparametrização dessas equações através da inclusão de uma temperatura de referência T_{ref} (BOX, 1960; HIMMELBLAU, 1970; KITTRELL, 1970; PRITCHARD AND BACON, 1975; AGARWAL AND BRISK, 1985; ESPIE e MACCHIETTO, 1988; WATTS, 1994). Esse processo pode ser feito de diversas formas, conforme as sugestões a seguir:

$$k(T) = k_{T_{ref}} \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.44)$$

$$k(T) = k_{T_{ref}} \exp \left[b \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (3.45)$$

$$k(T) = \exp \left[a - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (3.46)$$

$$k(T) = \exp \left[a + b \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (3.47)$$

nos quais novos parâmetros são introduzidos por meio da reparametrização e podem ser relacionados aos parâmetros originais da equação de Arrhenius:

$$k_{T_{ref}} = k^0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT_{ref}} \right) \quad (3.48)$$

$$a = \ln(k_{T_{ref}}) = \ln(k^0) - \exp \left(-\frac{E_a}{RT_{ref}} \right) \quad (3.49)$$

$$b = \frac{E_a}{RT_{ref}} \quad (3.50)$$

O primeiro parâmetro $k_{T_{ref}}$ é a velocidade específica na T_{ref} e, assim como A e B, dependem de T_{ref} , sendo este o 4º novo parâmetro introduzido na reparametrização.

O valor da temperatura de referência é geralmente definido como o ponto médio dos limites de temperatura dos dados experimentais (HIMMELBLAU, 1970; WATTS, 1994). Entretanto, não há garantia de que a temperatura de referência calculada seja aquela que minimize a correlação paramétrica. O ideal seria realizar uma otimização da temperatura de referência (SCHWAAB e PINTO, 2008b).

Um problema similar ocorre em modelos cinéticos de reações catalisadas em que aparecem as constantes de equilíbrio de adsorção, presente nos modelos de Langmuir-

Hinshelwood. A equação van't Hoff descreve a variação das constantes de equilíbrio de adsorção (K) com a temperatura:

$$K(T) = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3.51)$$

na qual K^0 é o fator pré-exponencial de adsorção e ΔH é a entalpia de adsorção, ambos sendo os parâmetros de interesse para estudos de adsorção. Para essa equação, o mesmo procedimento de reparametrização pode ser aplicado. A diferença se dá pelo significado físico do novo parâmetro $K_{T_{ref}}$, que é a constante de equilíbrio de adsorção na temperatura de referência (T_{ref}), fornecendo o valor específico para esta temperatura.

3.3 Planejamento de Experimentos

A realização de experimentos é essencial para compreender processos em diferentes escalas: seja laboratorial, piloto ou industrial. Por meio do planejamento de experimentos, busca-se minimizar o esforço necessário para alcançar os objetivos específicos da experimentação, sendo uma ferramenta fundamental. Assim, definem-se as variáveis mensuráveis e controláveis, equipamentos necessários, níveis das variáveis independentes, a sequência de experimentos e minimiza-se o número de experimentos, o tempo e o custos associados (SCHWAAB e PINTO, 2011; BOX e DRAPER, 2007; ATKINSON *et al.*, 2007).

Com relação aos objetivos da experimentação, dois tipos de investigações podem ser sugeridos: empírico e fenomenológico (BOX e HUNTER, 1965). A abordagem empírica investiga as respostas do sistema em função das variáveis independentes em uma determinada região experimental. Essa categoria é frequentemente utilizada para determinar superfícies de resposta e condições ótimas de operação (BOX e WILSON, 1951; HILL e HUNTER, 1966; BOX e DRAPER, 2007). Já a abordagem fenomenológica se concentra em validar ou descartar modelos teóricos e suas hipóteses que expliquem os mecanismos dos processos. Essa abordagem é aplicada no desenvolvimento e aperfeiçoamento de modelos matemáticos baseados em conceitos teóricos a partir de dados experimentais (BOX e HUNTER, 1965; KITTRELL, 1970; RIPPIN, 1988; BUZZI-FERRARIS, 1999).

Em investigações de novos processos, o conjunto de informações iniciais é geralmente limitado e faz-se necessário uma abordagem iterativa para a experimentação. Inicialmente, planejamentos fatoriais são úteis para identificar as respostas das variáveis, permitindo propor modelos matemáticos preliminares. Em seguida, novos experimentos são planejados de forma iterativa para aumentar o conhecimento sobre o sistema em investigação a fim de discriminar

entre diferentes modelos, selecionar o mais adequado aos dados experimentais e aumentar a sua precisão. Dessa forma, o planejamento de experimentos permite obter o melhor modelo com a precisão desejada e menor esforço possível (SCHWAAB e PINTO, 2011).

3.3.1 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é uma metodologia de planejamentos de experimentos que visa identificar as respostas das variáveis envolvidas em um processo, bem como as interações entre elas. Assim, possibilita-se o desenvolvimento de teorias e modelos matemáticos que descrevem o processo, o que é particularmente interessante para novos desenvolvimentos (BOX e DRAPER, 1987).

Em um planejamento fatorial, as condições experimentais são distribuídas uniformemente na região experimental por meio de níveis. Esses pontos de observação podem ser quantitativos, pela variação do valor de uma determinada variável, ou qualitativos, como diferentes tipos de catalisadores utilizados. Inicialmente, os níveis de cada variável são estabelecidos, seguidos pela combinação sistemática de todas as variáveis envolvidas.

Um dos métodos mais comuns e mais simples é o planejamento 2^k , no qual dois níveis são avaliados para cada variável e k é o número de variáveis. Logo, o nome deste tipo de planejamento é o número de experimentos a serem realizados. Para facilitar a análise dos efeitos de cada variável, é interessante normalizar a região experimental, definindo os limites inferior e superior como -1 e +1, respectivamente.

Quando o número de combinações experimentais se torna elevado, pode-se recorrer a planejamentos fracionados, também conhecidos como meio-fatoriais. Essa abordagem reduz o número de experimentos necessários, em contrapartida algumas interações podem não ser detectadas ou podem ser confundidas com os efeitos de outras variáveis (BOX e DRAPER, 1987).

Neste trabalho, o planejamento fatorial será usado apenas como um ponto de partida para os planejamentos sequenciais descritos a seguir.

3.3.2 Planejamento Sequencial

A execução sequencial de experimentos é caracterizada pela utilização de informações obtidas nos experimentos anteriores para o planejamento do próximo experimento. Logo, é necessário um conjunto de experimentos inicial, frequentemente planejado de forma fatorial. Essa abordagem pode ser extremamente útil, a depender dos objetivos do estudo.

Em geral, esses objetivos podem ser classificados em dois grupos: a discriminação entre modelos e a estimação de parâmetros acurados (BARD, 1974, SCHWAAB e PINTO, 2011). O primeiro tem como objetivo principal a determinação de condições experimentais que fornecem a informação para a seleção do modelo que melhor descreve o sistema estudado, dentre um conjunto de modelos candidatos. Já o segundo, busca identificar as condições experimentais que forneçam parâmetros mais acurados para um modelo específico.

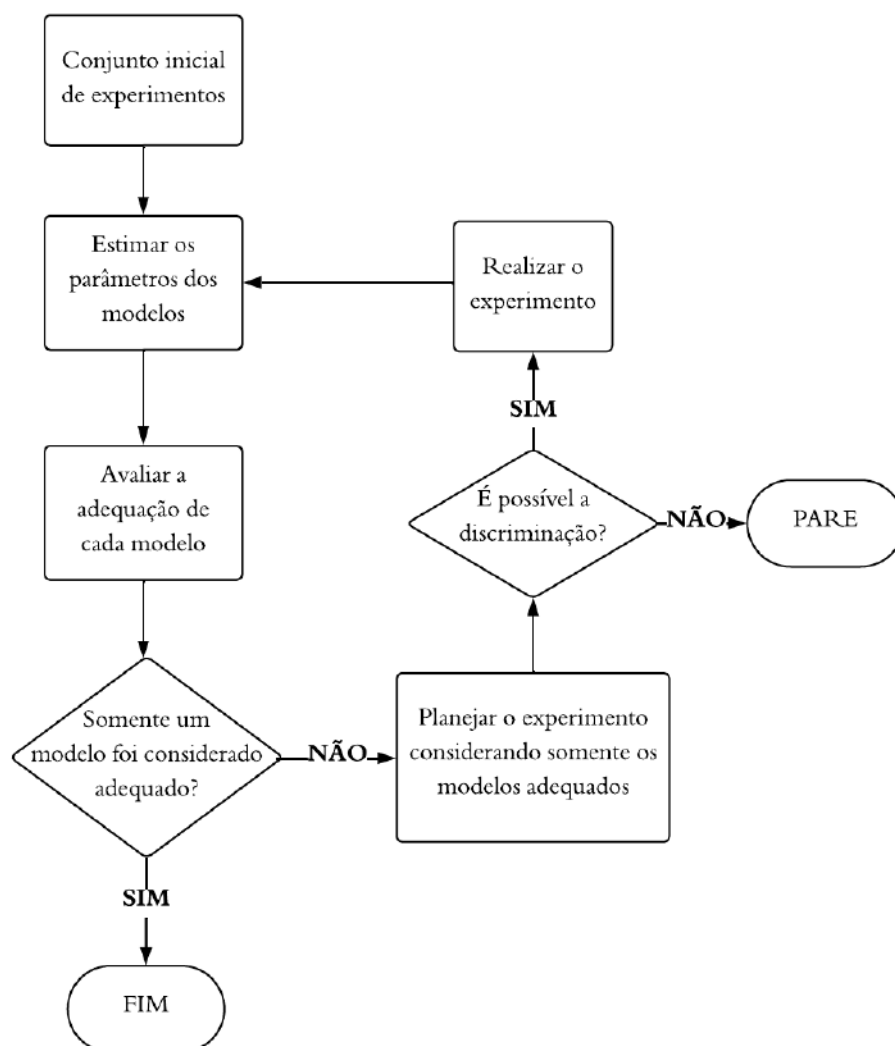
3.3.2.1 Planejamento para a discriminação de modelos

Para que a seleção do modelo mais adequado entre várias alternativas seja conduzida de forma consistente, é fundamental que o processo esteja embasado em conceitos estatísticos rigorosos. Estatisticamente, a superioridade de um modelo em relação a outro é caracterizada pela capacidade de representar os dados experimentais, considerando o erro experimental associado. No processo de estimação de parâmetros, cada modelo é ajustado aos dados experimentais, e a escolha do melhor modelo deve ser baseada no valor da função objetivo, que serve como métrica da qualidade do ajuste de cada modelo.

Contudo, há circunstâncias em que os dados experimentais disponíveis não são suficientes para distinguir os modelos. Isso pode ocorrer quando os erros experimentais e de predição mascararam as diferenças entre os modelos, já que os erros experimentais e de predição dos modelos podem não permitir que as diferenças entre os modelos sejam observadas. Nesse contexto, o uso de um planejamento experimental direcionado à discriminação entre modelos é essencial, pois permite identificar as condições experimentais que maximizam a capacidade de distinção entre os modelos avaliados (SCHWAAB e PINTO, 2011).

A Figura 3.6 apresenta um fluxograma geral para o planejamento sequencial de experimentos visando a discriminação de modelos. Neste fluxograma, consideram-se dois possíveis resultados: identificação de um único modelo como adequado, e o procedimento é concluído na etapa denominada FIM; a discriminação entre os modelos não é possível, isto é, nenhuma condição experimental na região considerada permite diferenciar os modelos, e o processo é finalizado na etapa denominada PARE.

Figura 3.6 – Fluxograma de planejamento sequencial de experimentos para a discriminação de modelos



Fonte: Baseado em SCHWAAB e PINTO (2011).

A impossibilidade de discriminação pode ocorrer devido a desempenhos muito semelhantes dos modelos na região experimental analisada ou a erros experimentais elevados, dificultando a distinção. Nesses casos, pode ser necessário revisar o planejamento, ampliando a região experimental ou reduzindo os erros, para aumentar a capacidade de diferenciar os modelos.

Além disso, apesar do fluxograma ser seguido de forma geral, os procedimentos propostos na literatura para a discriminação de modelos variam tanto na avaliação da adequação dos modelos quanto nos critérios de planejamento dos experimentos.

Os pioneiros na formulação de um critério de planejamento para a discriminação entre dois modelos concorrentes foram HUNTER e REINER (1965). Ao assumir uma distribuição

normal para os erros experimentais, considerados constantes, os autores introduziram o método cuja condição experimental ótima seria aquela que maximiza a seguinte função:

$$D_{m,n} = [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2 \quad (3.52)$$

no qual $D_{m,n}$ é o valor do discriminante entre os modelos m e n e \hat{y}_m e \hat{y}_n correspondem às predições dos modelos avaliados na nova condição experimental dada pelo vetor das variáveis independentes \mathbf{x}_{NE+1} . As predições utilizam os valores estimados dos parâmetros a partir de um conjunto inicial de NE experimentos previamente realizados. A etapa de avaliação da adequação dos modelos deve ser conduzida utilizando testes estatísticos, como o teste χ^2 (SCHWAAB e PINTO, 2011). Assim, a condição experimental \mathbf{x}_{NE+1} é aquela em que a diferença entre as respostas dos modelos é dentro da região experimental e será considerada a condição ideal para a realização do novo experimento.

Com base na soma dos discriminantes, este critério pode ser generalizado prontamente para a discriminação entre M modelos, conforme proposto por FROMENT (1975) utilizando a seguinte equação:

$$D = \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2 \quad (3.53)$$

Entretanto, estes critérios não consideram as variâncias experimentais nem as de predição de cada modelo. Consequentemente, pode-se favorecer uma condição experimental na qual um valor elevado da variância de predição inviabiliza a discriminação entre modelos, apesar da haver uma diferença significativa entre as respostas deles.

A fim de trazer esta melhoria para o critério de planejamento para discriminação de modelos, BOX e HILL (1967) propuseram um novo método fundamentado nos princípios da Teoria da Informação. Esse procedimento busca determinar o experimento adicional que maximiza mudança máxima na entropia, associada à quantidade de informação disponível para a discriminação entre os modelos. O novo critério proposto por BOX e HILL (1967) que mede a mudança de entropia é o seguinte:

$$\begin{aligned} D = & \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M P_{m,NE} P_{n,NE} \left\{ \frac{[\sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) - \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{[\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})][\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} \right. \\ & \left. + \left[\frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})} + \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.54)$$

na qual, $P_{m,NE}$ e $P_{n,NE}$ representam a probabilidade do modelo m e n respectivamente após a realização de NE experimentos, σ é a variância experimental e σ_m^2 corresponde à variância de

predição do modelo m . É importante ressaltar que as variâncias experimentais e de predição, assim como as predições dos modelos, dependem da nova condição experimental $NE+1$.

As probabilidades de cada modelo devem ser atualizadas e a adequação de cada modelo deve ser avaliada pelos respectivos resultados após cada experimento com base no Teorema de Bayes, conforme descrito pela equação:

$$P_{m,NE+1} = \frac{P_{m,NE} p_{m,NE+1}}{\sum_{i=1}^M P_{i,NE} p_{i,NE+1}} \quad (3.55)$$

na qual $p_{m,NE+1}$ é a função densidade de probabilidade associada à $NE+1$, a nova condição experimental, assumindo o modelo m como correto, considerando ainda que os desvios do modelo seguem uma distribuição normal, descrita por:

$$p_{m,NE+1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi[\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})]}} \exp \left\{ \frac{[y(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2[\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} \right\} \quad (3.56)$$

equação na qual y refere-se ao valor medido experimentalmente nessa condição.

Alguns trabalhos argumentam que o planejamento experimental obtido por esse critério em muitos exemplos simulados é o mesmo obtido com a aplicação do critério de HUNTER e REINER (1965), que é mais simples (DUMÉZ e FROMENT, 1976; DUMÉZ *et al.*, 1977; ATKINSON, 1978). Além disso, por focar na discriminação dos modelos e no aumento da quantidade de informação, o método pode forçar a escolha de um modelo, mesmo que todos os candidatos sejam inadequados (ATKINSON, 1978; MEETER *et al.*, 1970). BUZZI-FERRARIS e FORZATTI (1983) adicionaram que as probabilidades associadas aos modelos dependem da ordem em que os experimentos são realizados, devido à natureza recursiva do cálculo dessas probabilidades.

Já que considerar a variância experimental e a de predição dos modelos continua sendo de fundamental importância, BUZZI-FERRARIS e FORZATTI (1983) introduziram um novo critério para o planejamento sequencial de experimentos voltado à discriminação de modelos. Em seu procedimento, a condição experimental é selecionada de modo a maximizar a razão entre a variância dos desvios entre os modelos e o valor médio das variâncias de predição dos modelos, conforme a equação a seguir:

$$D(\mathbf{x}_{NE+1}) = \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{(M-1)[M\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sum_{m=1}^M \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} \quad (3.57)$$

No entanto, selecionar 2 modelos para avaliação pode ser preferível, uma vez que modelos ruins podem ser eliminados mais rapidamente. Quando a discriminação é planejada dessa forma, a Equação (3.57) fica reduzida à seguinte forma:

$$D_{m,n} = \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (3.58)$$

De um ponto de vista heurístico, as Equações (3.57) e (3.58) podem ser interpretadas como o teste estatístico F, utilizado para avaliar a possibilidade de discriminação entre os modelos com base nas variâncias. Assim, quando o maior valor do discriminante for menor que 1, indica-se que a diferença entre os modelos e a variância média dos modelos são similares. Neste caso, a distinção entre os modelos restantes não é viável dentro da região experimental e o procedimento de discriminação deve ser interrompido. Além disso, a adequação de cada modelo deve ser avaliada por meio de um teste estatístico, uma vez que, neste caso, não são atribuídas probabilidades aos modelos (BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1983; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Posteriormente, BUZZI-FERRARIS e FORZATTI (1984) desenvolveram uma extensão do critério dado pela Equação (3.57) para a discriminação de modelos com múltiplas variáveis de resposta, resultando na seguinte equação:

$$D_{m,n} = [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (3.59)$$

em que $\mathbf{V}_{m,n}$ representa a matriz das variâncias médias de predição para as NY variáveis dependentes, calculada pela equação:

$$\mathbf{V}_{m,n} = 2\mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1}) + \mathbf{V}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) + \mathbf{V}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (3.60)$$

na qual \mathbf{V} é a matriz de variâncias experimentais e \mathbf{V}_m e \mathbf{V}_n representam, respectivamente, as matrizes das variâncias de predição dos modelos m e n .

Os métodos desenvolvidos por BUZZI-FERRARIS e FORZATTI (1983 e 1984) tiveram êxito ao incorporar as covariâncias experimentais e de predição no critério de planejamento de experimentos. Contudo, a utilização de probabilidades associadas a cada modelo pode ser muito interessante para a comparação entre diferentes modelos, uma vez que oferece uma métrica quantitativa dos seus respectivos ajustes aos dados experimentais. Ademais, essa abordagem permite que o trabalho experimental se concentre nos modelos com maior probabilidade de sucesso, otimizando o procedimento.

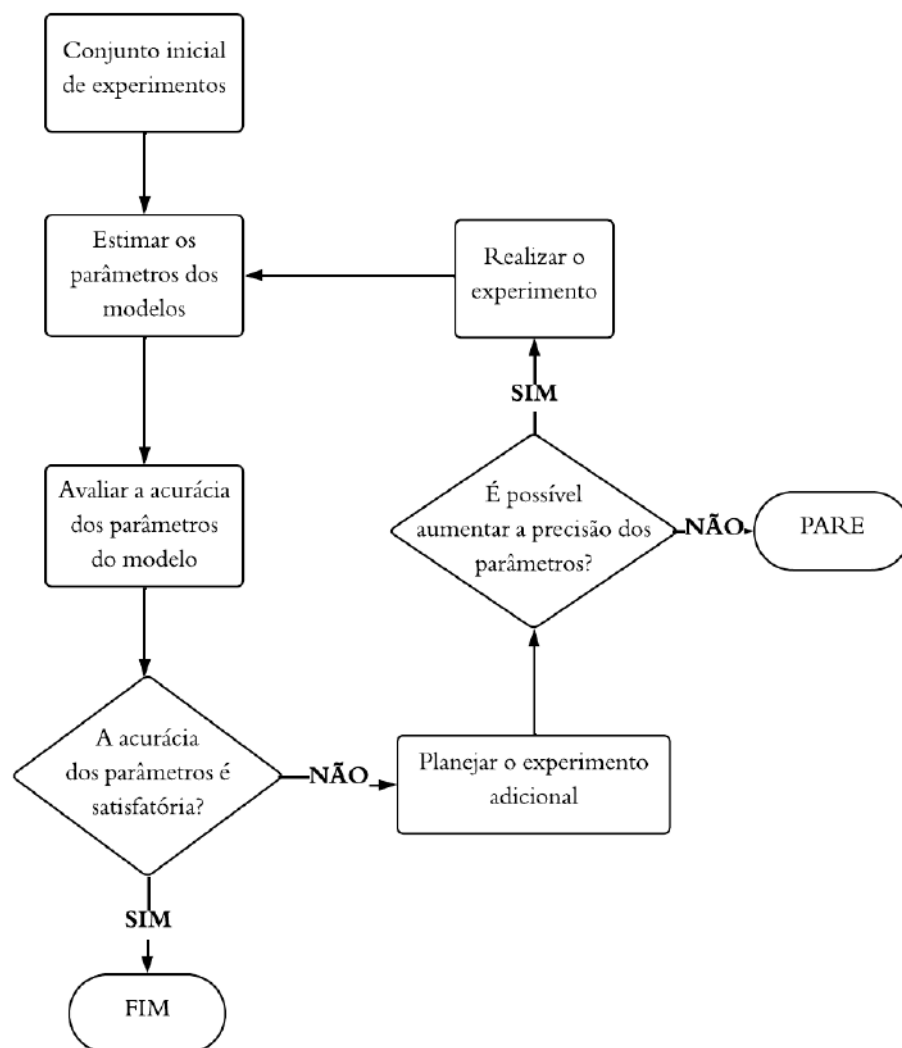
3.3.2.2 Planejamentos para a estimação de parâmetros precisos

Após a seleção de um modelo matemático considerado o mais adequado, seja por meio de um procedimento formal de discriminação ou com base em experiência prévia, é essencial realizar experimentos adicionais para melhorar a precisão associadas ao modelo. Nesse sentido, pode haver dois objetivos específicos: aumentar a precisão das predições ou dos parâmetros do

modelo. Entretanto, como a precisão das previsões de um modelo está intrinsecamente relacionada à precisão dos seus parâmetros, ambos os objetivos convergem para a necessidade de minimizar as incertezas dos parâmetros por meio da execução de experimentos planejados.

O procedimento para o planejamento sequencial de experimentos voltado para aprimorar a precisão dos parâmetros se encontra descrito pelo fluxograma na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Fluxograma de planejamento sequencial de experimentos para aumentar a precisão dos parâmetros de um modelo



Fonte: Baseado em SCHWAAB e PINTO (2011).

O fluxograma acima pode ser seguido independentemente do critério utilizado para determinar a precisão das estimativas dos parâmetros. Da mesma forma, o critério de planejamento deve medir a incerteza associada aos parâmetros e todos os critérios são baseados na definição da matriz de covariâncias posterior (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Considerando que são realizados NX experimentos adicionais, a matriz de covariâncias posterior dos parâmetros ($\hat{\mathbf{V}}_{\theta}$) pode ser calculada a partir de \mathbf{V}_{θ} da seguinte forma:

$$\hat{\mathbf{V}}_{\theta} = \left(\sum_{i=1}^{NX} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{ey,i}^{-1} \mathbf{B}_i + \mathbf{V}_{\theta}^{-1} \right)^{-1} \quad (3.61)$$

na qual $\mathbf{V}_{ey,i}$ é a matriz dos erros experimentais, \mathbf{B}_i é a matriz de sensibilidades após a quantidade i de experimentos, que é definida por:

$$\mathbf{B}_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial \hat{y}_1(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \hat{y}_1(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial \hat{y}_1(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial \hat{y}_2(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \hat{y}_2(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial \hat{y}_2(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \hat{y}_{NY}(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \hat{y}_{NY}(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial \hat{y}_{NY}(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.62)$$

na qual \hat{y}_k é a predição da k -ésima variável do vetor \mathbf{y} baseada nos parâmetros estimados com NE experimentos e depende da condição experimental após i experimentos (BARD, 1974; PINTO *et al.*, 1990; SCHWAAB e PINTO, 2011). A Equação (3.61) descreve a resposta da matriz de covariância dos parâmetros após a execução de novos experimentos introduzidas pela matriz de sensibilidades do modelo.

Em casos em que não existam estimativas prévias para os parâmetros do modelo ou que estas estimativas apresentem incertezas muito elevadas, pode-se concluir que os elementos de \mathbf{V}_{θ} são infinitos. Logo, o termo que é o seu inverso na Equação (3.61) é muito menor que o outro termo e pode ser desconsiderado, resultando na seguinte simplificação:

$$\hat{\mathbf{V}}_{\theta} = \left(\sum_{i=1}^{NX} \mathbf{B}_i^T \mathbf{V}_{ey,i}^{-1} \mathbf{B}_i \right)^{-1} \quad (3.63)$$

Ainda, quando a variância experimental for constante em toda região de experimentação (homocedástica), pode-se reduzir a equação (KOBBER, 2021):

$$\hat{\mathbf{V}}_{\theta} = \sigma^2 \left(\sum_{i=1}^{NX} \mathbf{B}_i^T \mathbf{B}_i \right)^{-1} \quad (3.64)$$

O primeiro critério para o planejamento sequencial com objetivo de aumentar a precisão foi proposto por SMITH (1918) e busca minimizar a maior variância de predição por meio de modelos polinomiais. Esta classe é denominada de método G-ótimo ou método de ponto. Posteriormente, muitos trabalhos (WALD, 1943; BOX e LUCAS, 1959; DRAPER e HUNTER 1966, 1967a, 1967b; HUNTER *et al.*, 1969; BOX, 1971; HILL e HUNTER, 1974 e BARD, 1974) se dedicaram a minimizar o determinante da matriz $\mathbf{B}^T \mathbf{B}$ por meio dos métodos denominados D-ótimos ou métodos de traço. Há ainda os métodos E-ótimos ou métodos de

volume que focam em alterar a forma da região de confiança ao maximizar o menor valor característico da matriz $\mathbf{B}^T\mathbf{B}$ ou minimizar o maior valor característico da matriz de covariâncias posterior como o inicialmente proposto por HOSTEN (1974).

Como o objetivo deste trabalho não é explorar esses métodos, os detalhes específicos de cada um não serão abordados.

3.3.2.3 Planejamento simultâneo para discriminação de modelos e para estimação de parâmetros

Sob uma perspectiva prática, os diferentes critérios e procedimentos existentes na literatura, quando corretamente aplicados, tendem a convergir para os mesmos resultados, mesmo que por caminhos distintos. Em processos industriais, é preferível planejar experimentos com poucos ensaios para rápida discriminação de modelos, enquanto, na avaliação de mecanismos reacionais, pode ser necessária uma abordagem mais criteriosa para identificar o mecanismo mais adequado. O nível de risco aceitável depende do contexto, a escolha estando a critério do experimentador (SCHWAAB et al., 2006; SCHWAAB e PINTO, 2011).

Considerando essas questões e a relevância da incorporação de probabilidades ao critério de planejamento de experimentos, SCHWAAB et al. (2006) propuseram o aprimoramento do método desenvolvido por BUZZI-FERRARIS E FORZATTI (1984). Partindo das premissas de que o modelo é perfeito, os experimentos são adequadamente conduzidos e os erros experimentais seguem uma distribuição normal, é possível estimar os parâmetros de um modelo m utilizando a função objetivo de mínimos quadrados ponderados, conforme dado na Equação (3.38), admitindo que os experimentos são independentes (SCHWAAB e PINTO, 2007, SCHWAAB et al., 2006). Sob essas condições, a função objetivo segue a distribuição χ^2 e SCHWAAB et al. (2006) propuseram que a probabilidade associada a cada modelo (φ_m) seja calculada conforme:

$$\varphi_m = 1 - p[\chi_{GL}^2 \leq S_m(\hat{\theta})] \quad (3.65)$$

em que χ_{GL}^2 representa a distribuição chi-quadrado com $GL = NY.NE - NP$ graus de liberdade e $S_m(\hat{\theta})$ corresponde o valor mínimo da função objetivo para o modelo m , que depende do vetor das estimativas dos parâmetros $\hat{\theta}$. O termo $p[\chi_{GL}^2 \leq S_m(\hat{\theta})]$ denota a probabilidade da função objetivo apresentar um valor superior ou igual à variável χ^2 para o nível de confiança estipulado. Dessa forma, modelos que descrevem adequadamente os dados experimentais tendem a apresentar valores baixos para esse termo, resultando em altas probabilidades φ_m , um possível

objetivo final do planejamento de parâmetros. Já no caso de todos os modelos apresentarem φ_m muito baixas, o processo de planejamento deve ser interrompido. Desta forma, esse parâmetro possibilita a avaliação independente de cada, diferentemente do critério desenvolvido por BOX e HILL (1967), e é denominado probabilidade absoluta.

A partir dessa definição, a probabilidade relativa de cada modelo também pode ser calculada pela equação:

$$P_m = \frac{\varphi_m}{\sum_{m=1}^M \varphi_m} \quad (3.66)$$

Ao utilizar o parâmetro estatístico P_m ao invés de φ_m , elimina-se a influência da ordem de execução dos experimentos. Com isso, SCHWAAB *et al.* (2006) aprimoraram o critério de BUZZI-FERRARIS e FORZATTI (1984), conforme apresentado a seguir:

$$D_{m,n} = (P_m P_n)^Z [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (3.67)$$

E na forma similar ao critério de BUZZI-FERRARIS e FORZATTI (1983) para uma variável de resposta, tem-se:

$$D_{m,n} = (P_m P_n)^Z \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (3.68)$$

em que Z é um parâmetro análogo ao utilizado na generalização do conteúdo de informação e a entropia por TSALLIS (1988). Esse parâmetro estará associado ao nível de risco desejado pelo experimentador: valores $Z > 1$, aumentam as diferenças entre os modelos, concentrando esforços na discriminação daqueles com maiores probabilidades relativas, reduzindo o número de experimentos planejados, mas elevando a confiança na escolha do melhor modelo; valores de $Z < 1$, por outro lado, tendem a equalizar as probabilidades dos modelos, tendem a equilibrar as probabilidades, resultando em planejamentos experimentais com maior número de experimentos (SCHWAAB *et al.*, 2006).

O término do processo de planejamento de experimentos é alcançado quando um dos modelos apresenta uma probabilidade relativa maior do que um valor previamente estabelecido ou quando se concluir que não é mais possível a discriminação entre os modelos avaliados. No segundo caso, as equações a seguir auxiliam na sua verificação (SCHWAAB *et al.*, 2006; SCHWAAB e PINTO, 2011), sendo ambas termos retirados do próprio critério desenvolvido por BUZZI-FERRARIS e FORZATTI (1983 e 1984, respectivamente):

$$R_{m,n} = \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (3.69)$$

$$R_{m,n} = [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (3.70)$$

É importante ressaltar que os critérios discutidos até o momento realizam as predições dos modelos baseando-se em parâmetros estimados para um conjunto inicial de dados experimentais e suas respectivas incertezas. No entanto, após cada novo experimento, o aumento de informações sobre o sistema reduz as incertezas paramétricas e de predição (SCHWAAB e PINTO, 2011; SCHWAAB *et al.*, 2008; SCHWAAB, 2007).

O impacto de uma nova condição experimental sobre as incertezas paramétricas pode ser predito utilizando a matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros por meio da Equação (3.61) (SCHWAAB e PINTO, 2011; BARD, 1974). Diante do exposto, incorporar essa matriz no planejamento experimental é essencial para selecionar condições que maximizem a discriminação entre modelos (SCHWAAB e PINTO, 2011; SCHWAAB *et al.*, 2008). Dando importância a essa questão, SCHWAAB *et al.* (2008) e DONCKELS *et al.* (2009) propuseram, de forma independente, um critério para múltiplas variáveis de resposta e outro para apenas uma única variável:

$$D_{m,n} = (P_m P_n)^Z [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \hat{\mathbf{V}}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (3.71)$$

$$D_{m,n} = (P_m P_n)^Z \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\sigma}_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\sigma}_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (3.72)$$

Sendo que a matriz de covariâncias posteriores dos desvios entre os modelos $\hat{\mathbf{V}}_{m,n}$ é definida como:

$$\hat{\mathbf{V}}_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = 2\mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\mathbf{V}}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (3.73)$$

em que $\hat{\mathbf{V}}_m$ é a matriz de covariâncias posteriores de predições de um modelo m , que por sua vez é calculada por meio da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros do modelo m $\hat{\mathbf{V}}_{\theta,m}$, conforme a Equação (3.74):

$$\hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) = \mathbf{B}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \hat{\mathbf{V}}_{\theta,m}(\mathbf{x}_{NE+1}) \mathbf{B}_m^T(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (3.74)$$

e \mathbf{B}_m é a matriz de sensibilidades do modelo m . Observa-se que todas as variâncias dependem da nova condição experimental (\mathbf{x}_{NE+1}) . Essa abordagem permite calcular a matriz de covariâncias dos desvios entre modelos e redefinir o critério de SCHWAAB *et al.* (2006), adaptando-o para utilizar essas matrizes.

SCHWAAB *et al.* (2008) demonstraram que esse critério não apenas discrimina modelos, mas também seleciona condições experimentais que minimizam o determinante da matriz de covariâncias dos parâmetros, simultaneamente melhorando a precisão paramétrica e a discriminação de modelos. Isso faz do método uma alternativa robusta frente aos critérios anteriormente apresentados.

KOBER *et al.* (2021) realizaram planejamentos experimentais sequenciais utilizando este critério para a seleção da isoterma de adsorção e observaram que a abordagem sequencial permitiu a reavaliação dos modelos considerados à medida que novas informações eram adquiridas, possibilitando a inclusão de modelos inicialmente não considerados. Esses resultados demonstraram que o uso de planejamentos experimentais sequenciais permitiu a seleção eficaz de condições experimentais para a discriminação de modelos.

4 METODOLOGIA

4.1 Testes Catalíticos

Os experimentos foram conduzidos em uma unidade *PID Eng & Tech*, controlada por um sistema supervisor. A Figura 4.1 ilustra a unidade de testes catalíticos acoplada à bomba Gilson, bem como o painel de controle dos gases, instalado na parede adjacente. A unidade consiste em um reator tubular de leito fixo, operando no sentido *upflow*, no qual os reagentes são introduzidos pela parte inferior do reator, caracterizando um leito inundado. As soluções reacionais foram armazenadas em vasos de aço inoxidável, com capacidade de 1,5 L, pressurizados com nitrogênio. Em um dos tanques, adicionou-se a solução reacional e no outro a carga de ativação do leito catalítico via sulfetação. A seleção da solução a ser bombeada foi realizada por meio de uma válvula de três vias na saída dos tanques. A alimentação da unidade foi feita por uma bomba HPLC de deslocamento positivo alternativo da Gilson Inc. modelo 307, que permite o controle da vazão de líquido na faixa de 0,05 a 5,00 mL min⁻¹.

Figura 4.1 – Unidade *PID Eng & Tech* empregada nos testes catalíticos e bomba Gilson.



A Figura 4.2 apresenta o interior da unidade. A carga reacional é misturada ao hidrogênio na entrada do reator, resultando em um escoamento bifásico (gás-líquido) que atravessa o leito de catalítico. O aquecimento do reator é realizado por um forno instalado dentro da cabine. A medição da temperatura é realizada por um termopar tipo K, posicionado no centro do reator, enquanto o controle é realizado por controladores TOHO (modelo TTM-005). As vazões mássicas dos gases (H₂ puro, N₂ puro e mistura H₂S/H₂) são ajustadas por três medidores e controladores de vazão mássica do tipo Mass Flow Metter/Controler (MFMC), modelo EL-FLOW F-211C, da BRONKHORST®.

Figura 4.2 – Interior da Unidade PID Eng & Tech empregada nos testes catalíticos



O efluente do reator é dirigido para um separador gás-líquido de alta pressão, equipado com um módulo Peltier para o resfriamento ou aquecimento do tanque de nível conforme a necessidade operacional. Um controlador de nível acoplado ao sistema permite a remoção de líquido até um volume máximo especificado, mantendo um mínimo de 20% da capacidade do tanque. Quando esse limite é alcançado, a válvula é acionada, permitindo a saída do líquido que é então coletado através de um amostrador automático e, posteriormente, analisado por cromatografia gasosa. O controle de pressão é monitorado por um sensor conectado diretamente a uma válvula micrométrica reguladora na linha de saída de gás com precisão de 0,2 bar. Tanto os controladores de nível do separador quanto o de pressão da unidade são da marca TOHO, modelo TTM-005.

O efluente gasoso é transportado por tubulações aquecidas, de forma a evitar a condensação das frações mais pesadas. Essa corrente passa por um tanque de lavagem contendo uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L^{-1} e o efluente livre de H_2S é conduzido para o sistema de exaustão. O sistema é equipado com alarme sonoro e intertravamento o qual é acionado quando pressão, nível ou temperatura ultrapassam valores de segurança previamente especificados para o experimento.

A interface do sistema supervisão, acessada via *touch screen*, permite o controle das vazões de gases, a abertura e o fechamento da porta da *hot box*, o monitoramento do nível de líquido no condensador e a identificação de alarmes.

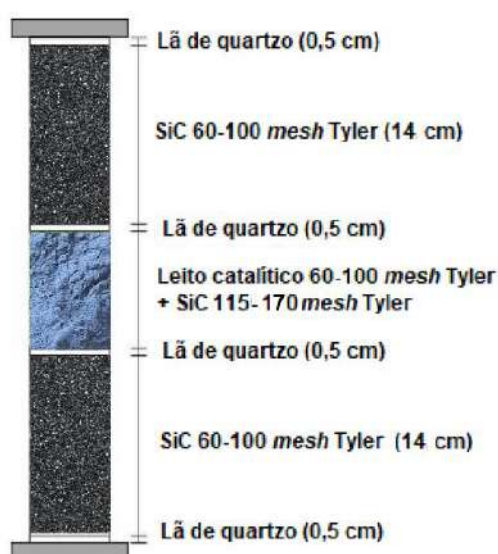
4.1.1 Montagem do reator e leito catalítico

Para a montagem do leito catalítico no reator, utilizou-se o carvão de silício (SiC) como material inerte, a fim de garantir o preenchimento total do reator e uma troca térmica constante

para o sistema. Primeiramente, o catalisador e o carvão de silício foram peneirados separadamente utilizando faixas granulométricas diferentes: $-60 + 100 \text{ mesh}$ Tyler para SiC e $-115 + 170 \text{ mesh}$ Tyler para o catalisador. Então, os catalisadores foram tratados termicamente para a remoção da umidade. Pesou-se aproximadamente $1,5 \text{ g}$ do catalisador e, em seguida, foi submetido à temperatura de 300°C por 60 minutos, sob uma taxa de aquecimento de 2°C min^{-1} em mufla. Após o resfriamento em dessecador, pesou-se $1,14 \text{ g}$ do catalisador tratado. Essa massa foi, então, diluída com $1,5 \text{ g}$ de SiC. Essa diluição é necessária para minimizar problemas relacionados à transferência de calor e massa no leito catalítico.

O reator utilizado possui geometria cilíndrica, com $32,7 \text{ cm}$ de comprimento e 1 cm de diâmetro interno e sua configuração é ilustrada na Figura 4.3. Para o preenchimento total do leito, adota-se uma configuração com três regiões bem definidas e separadas por lã de quartzo (espessura de $0,5 \text{ cm}$) evitando a passagem de sólidos. Esse procedimento é uma medida de segurança para evitar entupimentos da tubulação e para a proteção de válvulas e conexões (Bastos, 2011). Nas extremidades, zonas de $14,5 \text{ cm}$ são preenchidas com SiC na granulometria definida anteriormente ($0,150 - 0,250 \text{ mm}$) e no centro do reator localiza-se o leito catalítico diluído com aproximadamente $2,6 \text{ cm}$ de altura. Durante a montagem, tem-se o cuidado de preservar a posição do termopar inserido no centro do reator. Após o carregamento, o reator é fechado e instalado na unidade de testes.

Figura 4.3 – Configuração do Reator Carregado



4.1.2 Teste de pressão

Após a instalação do reator na unidade, um teste de pressão é realizado para garantir a segurança durante a reação catalítica, possibilitando verificação de possíveis vazamentos decorrentes da montagem do sistema. Como o hidrogênio é o principal gás utilizado na unidade de testes catalíticos essa é uma etapa de segurança importante, para assegurar a integridade do processo.

Primeiramente, é realizado um teste preliminar com N_2 (99,999% - Air Products) para detectar vazamentos grosseiros. Em seguida, o teste é conduzido à pressão de 70 *bar* de H_2 (99,999% - Air Products), valor cerca de 15% superior à condição operacional máxima (60 *bar*) e temperatura ambiente. Considera-se a unidade apta para testes catalíticos se, após 1 hora, a variação de pressão for inferior ou igual a 0,5 *bar*.

4.1.3 Secagem

Em seguida ao teste de pressão, procede-se à secagem do sistema a fim de remover a água residual adsorvida no catalisador durante o carregamento do leito. Para essa etapa, foram empregados 30 $mL\ min^{-1}$ de N_2 a 6 *bar* e 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , durante 30 minutos.

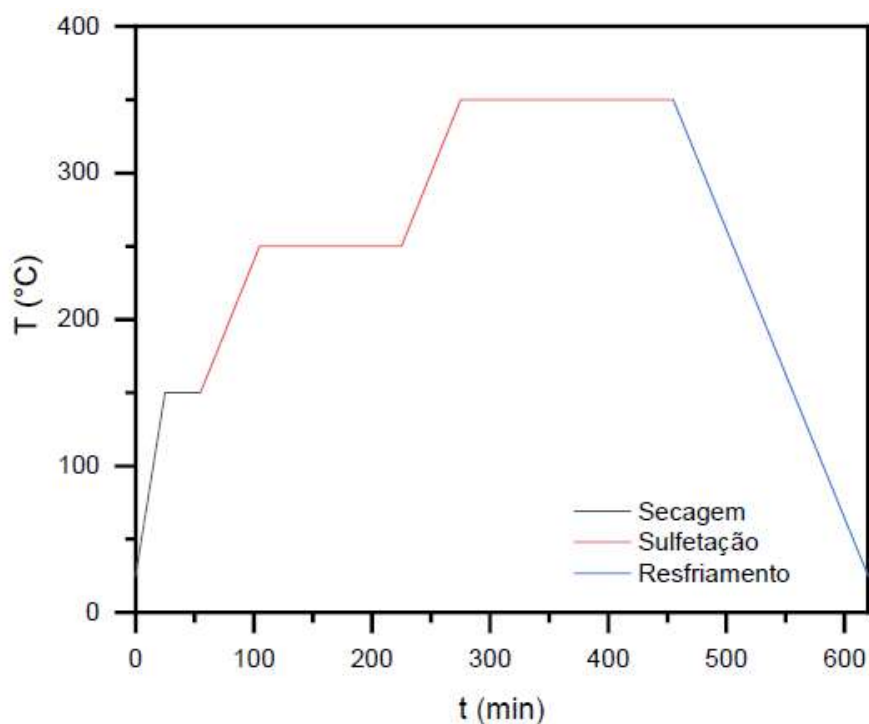
4.1.4 Ativação dos catalisadores

Para promover a obtenção da fase ativa do catalisador, procedeu-se à sulfetação utilizando uma solução de 4% (*m/m*) de dissulfeto de carbono em *n*-hexano (0,10 $mL\ min^{-1}$), sob uma pressão de 30 *bar* de H_2 e vazão de 40 $mL\ min^{-1}$. O tempo necessário para garantir a saturação completa do sistema foi determinado pela presença de líquido no separador gás-líquido na saída da unidade. Esse procedimento assegura que o catalisador esteja completamente impregnado pela solução de CS_2 , evitando a redução prematura do cobalto (Co) e do molibdênio (Mo), o que comprometeria a formação dos sítios ativos durante a sulfetação.

O aquecimento para a sulfetação ocorre em duas etapas, conforme ilustrado na Figura 4.4, que descreve tanto a etapa de secagem, quanto a de sulfetação, realizadas no mesmo dia. Na primeira etapa, o reator foi aquecido até 250 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} . Após atingir essa temperatura, o sistema foi mantido nessas condições por 2 horas.

Em seguida, o reator foi aquecido até 350 °C com a mesma taxa de aquecimento e mantido nessa temperatura por 3 horas.

Figura 4.4 – Rampa de Aquecimento da Etapa de Sulfetação e Secagem



4.1.5 Testes Catalíticos

Para os experimentos destinados à avaliação isolada da HDS, foram preparadas soluções cuja concentração inicial foi de 1000 mg kg^{-1} de enxofre proveniente do 4,6-DMDBT em *n*-hexadecano. Enquanto para os experimentos HDS e HDN simultâneas, utilizou-se a mesma concentração inicial de composto modelo sulfurado, com a adição de 150 mg kg^{-1} de nitrogênio proveniente da quinolina.

Inicialmente, foram realizados experimentos para a avaliação isolada da cinética de HDS de 4,6-DMDBT, estabelecendo uma referência para o planejamento experimental a ser realizado para a avaliação da cinética das reações simultâneas de HDS e HDN. Então, foram selecionadas condições experimentais com base em um planejamento fatorial completo de 3 níveis, a partir de estudos anteriores (FARAG *et al.*, 2000; MELLO *et al.*, 2018 e NASCIMENTO *et al.*, 2020). Com isso, foi gerado um planejamento parcial, composto de um subconjunto de 6 condições operacionais escolhido de forma a garantir uma variedade de conversão global das reações de HDS. Os valores dos níveis das variáveis do planejamento são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores das Condições Operacionais dos Experimentos com 4,6-DMDBT

Variável	Valor Mínimo	Valor Máximo
Temperatura (°C)	240 ± 1	300 ± 1
Pressão (bar)	$30,0 \pm 0,1$	$60,0 \pm 0,1$
WHSV (h⁻¹)	$8,0 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$

As 6 condições foram escolhidas de forma a obter informações dos limites do planejamento garantindo uma ampla gama de conversões. Os valores se encontram na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Condições Operacionais dos Experimentos com 4,6-DMDBT

Temperatura (°C)	WHSV (h ⁻¹)	P (bar)
270 ± 1	$11,0 \pm 0,1$	$60,0 \pm 0,1$
240 ± 1	$8,0 \pm 0,1$	$60,0 \pm 0,1$
300 ± 1	$14,0 \pm 0,1$	$30,0 \pm 0,1$
300 ± 1	$8,0 \pm 0,1$	$60,0 \pm 0,1$
270 ± 1	$11,0 \pm 0,1$	$30,0 \pm 0,1$
270 ± 1	$8,0 \pm 0,1$	$60,0 \pm 0,1$

Para a avaliação da cinética simultânea de HDS e HDN, os experimentos seguiram o planejamento sequencial descrito na Seção 4.5. No entanto, experimentos adicionais foram realizados com o objetivo de analisar os efeitos das variáveis operacionais T , P e $WHSV$ na conversão e distribuição de produtos. A metodologia descrita a seguir foi a mesma para os experimentos com ambas as soluções de alimentação do sistema.

Primeiramente, o sistema foi pressurizado com hidrogênio até o valor previamente definido. Após a estabilização da pressão, iniciou-se a alimentação da carga reacional e ajustou-se a vazão de hidrogênio para a condição de trabalho e a temperaturas do reator para 150 °C. A razão gás/líquido utilizada nos testes foi igual a 400 NL L⁻¹. Aguardou-se o preenchimento total da unidade pela fase líquida, que é constatado pelo gotejamento constante na saída de líquido. Em seguida, elevou-se a temperatura do reator para a condição operacional, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Quando o sistema atingiu a temperatura desejada, zerou-se a contagem do tempo e iniciou-se a reação. A partir deste momento, amostras foram coletadas a cada 30 min até que se atinja o regime permanente, sendo necessário em média um intervalo de 7 horas de reação.

O término do procedimento ocorre quando a variação da concentração das espécies for inferior a 2%, iniciando-se, então, o resfriamento do sistema para posterior despressurização da unidade. As alíquotas coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa.

4.1.6 Cromatografia gasosa

A quantificação de reagentes e produtos das reações foi realizada por cromatografia gasosa (CG) empregando um cromatógrafo a gás da marca Agilent Technologies (modelo 7820N) dotado de um detector de ionização de chama e coluna capilar DB-1 (60 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,5 μ m de espessura do filme). A Figura 4.6 mostra a foto do cromatógrafo utilizado no acompanhamento das reações.

Figura 4.5 – Cromatógrafo a Gás Modelo 7820N da Marca Agilent Technologies



As curvas de calibração dos compostos com padrão comercial (4,6-DMDBT, 3,3'-DMBF, MCHT, Q, 1-THQ, 2-PA, DHQ, PB e PCH) foram obtidas por meio de preparo de soluções, obtendo-se um fator de resposta para cada composto possivelmente presente na HDS de DBT e HDN de Q. A identificação do tempo de retenção do PCHE foi obtida a partir da cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, sendo o fator de resposta utilizado o mesmo do PCH, devido à similaridade estrutural entre ambos.

4.2 Cálculo de Conversões, Rendimentos e Balanços de Carbono

A conversão dos reagentes i (X_i) foi calculada com base nas concentrações de entrada do reagente ($C_{i,0}$) e de sua saída (C_i), conforme a seguinte equação:

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

O rendimento dos produtos de HDS (R_i) foi calculado pela razão entre a concentração do produto j e da concentração de entrada de reagente i , conforme a equação a seguir:

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

No contexto da HDN em processos industriais de hidrotratamento (HDT), a conversão é definida pela formação de moléculas sem nitrogênio em sua estrutura. Assim, os três produtos não nitrogenados da HDN de quinolina – PCH, PB e PCHE – foram considerados na determinação da conversão de HDN, expressa pelo somatório de seus rendimentos:

$$X_{HDN}(\%) = R_{PCH} + R_{PB} + R_{PCHE} \quad (4.3)$$

Os balanços de carbono para cada uma das reações foram calculados a partir da relação entre o somatório das concentrações na saída e na entrada do reator:

$$BC(\%) = \frac{\sum C_i}{\sum C_{i,0}} \times 100 \quad (4.4)$$

em que se verifica a razão entre o somatório das concentrações na saída e entrada do reator.

No caso das reações de HDN, os balanços de carbono apresentaram valores médios de 115%, devido a dificuldades na identificação e quantificação de alguns produtos. Assim, o balanço de carbono foi normalizado, de modo que a concentração final de compostos nitrogenados (C_N) fosse a diferença entre a quinolina presente na alimentação do reator ($C_{Q,0}$) e a concentração de não nitrogenados no efluente do reator (C_{NN}), conforme expresso na equação:

$$C_N = C_{Q,0} - C_{NN} \quad (4.5)$$

A concentração dos compostos não nitrogenados na saída do reator foi determinada pelo somatório das concentrações de PCH (C_{PCH}), PCHE (C_{PCHE}) e PB (C_{PB}), como mostrado na Equação (4.6).

$$C_{NN} = C_{PCH} + C_{PB} + C_{PCHE} \quad (4.6)$$

4.3 Modelagem

Para este estudo, considerou-se o balanço molar em um elemento diferencial de volume do reator de leito fixo, com as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Limitações difusionais intra e extrapartícula são desprezíveis, conforme demonstrado no Apêndice A;
- Modelo pseudo-homogêneo, não faz distinção entre as fases sólida e gasosa;
- Concentração com variação unidimensional na direção axial;
- Fluido newtoniano com escoamento em regime turbulento;
- Reator operado de modo isotérmico e isobárico;
- Vazão volumétrica constante;
- Estado estacionário.

Desse modo, pode-se expressar o balanço de molar para os componentes conforme a Equação (4.7), discutida no Apêndice B:

$$\left(\pm \frac{dC_i}{d\tau}\right) = \rho(\pm r_i) \quad (4.7)$$

em que C_i é a concentração expressa em mol L^{-1} ; τ é o tempo espacial expresso em $h \, g_{cat} \, g^{-1}$, ρ é a massa específica da corrente, constante e expressa em $g \, L^{-1}$ e $(\pm r_i)$ a taxa de reação expressa em $\text{mol } g_{cat}^{-1} h^{-1}$. O sinal positivo é adotado para produtos e o negativo para reagentes.

A Tabela 4.3 apresenta a relação e identificação dos modelos avaliados neste estudo, incluindo as equações para reações simultâneas de HDS e HDN. Foram avaliados modelos globais e individuais, considerando tanto a abordagem da lei de potências quanto a de Langmuir-Hinshelwood. Vale ressaltar que os modelos globais possuem importante aplicação industrial, conforme discutido na Seção 3.1, especialmente devido à complexidade envolvida na discriminação de todos os compostos contaminantes presentes em cargas reais de alimentação. Dessa forma, primeiramente foram utilizados modelos de lei de potências, conforme a Equação (3.2), e, posteriormente, modelos de Langmuir-Hinshelwood (Equação 3.3).

Tabela 4.3 - Modelos avaliados neste estudo

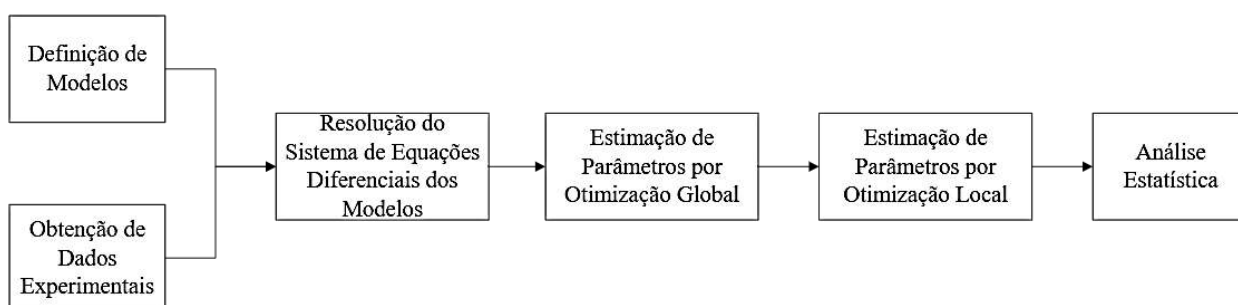
Tipo de Modelo	Nome	Sigla	Equacionamento
Lei de Potências (LP)	Pseudo-primeira Ordem	PGPO	$(-r_{CS}) = k_{CS}C_{CS}$ $(-r_Q) = k_Q C_Q$ (4.8)
	Global Segunda Ordem	PGSO	$(-r_{CS}) = k_{CS}C_{CS}C_{H_2}$ $(-r_Q) = k_Q C_Q C_{H_2}$ (4.9)
	Ordem Variável	PGOV	$(-r_{CS}) = k_{CS}C_{DBT}^\alpha C_{H_2}^\beta$ $(-r_Q) = k_Q C_Q^\alpha C_{H_2}^\beta$ (4.10)
	Individual Com 3 Produtos	PI3	$(-r_{CS}) = k_{1,CS}C_{CS} + k_{2,CS}C_{CS}C_{H_2}$ $(r_{DDS}) = k_{1,CS}C_{CS} - k_{3,CS}C_{CI}C_{H_2}$ $(r_{HID}) = k_{2,CS}C_{CS}C_{H_2} + k_{3,CS}C_{CI}C_{H_2}$ $(-r_N) = k_N C_N C_{H_2}$ $(r_{NN}) = k_N C_N C_{H_2}$ (4.11)
	Individual Com 2 Produtos	PI2	$(-r_{CS}) = k_{1,CS}C_{CS} + k_{2,CS}C_{CS}C_{H_2}$ $(r_{DDS}) = k_{1,CS}C_{CS}$ $(r_{HID}) = k_{2,CS}C_{CS}C_{H_2}$ $(-r_N) = k_N C_N C_{H_2}$ $(r_{NN}) = k_N C_N C_{H_2}$ (4.12)
Lei de Langmuir-Hinshelwood (LH)	Global Com Denominador de 1ª Ordem	LH1	$(-r_{CS}) = \frac{\kappa_{CS}C_{CS}}{1 + K_N C_N}$ $(-r_N) = \frac{\kappa_{HDN}C_N}{1 + K_N C_N}$ (4.13)
	Global Com Denominador de 2ª Ordem	LH2	$(-r_{CS}) = \frac{\kappa_{CS}C_{CS}}{(1 + K_N C_N)^2}$ $(-r_N) = \frac{\kappa_{HDN}C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$ (4.14)
	Individual	LHI	$(-r_{CS}) = \frac{\kappa_{DDS,CS}C_{CS} + \kappa_{HID,CS}C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2}$ $(r_{DDS}) = \frac{\kappa_{DDS,CS}C_{DBT,CS}}{(1 + K_N C_N)^2}$ $(r_{HID}) = \frac{\kappa_{HID,CS}C_{CS}}{(1 + K_N C_N)^2}$ $(-r_N) = \frac{\kappa_{HDN}C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$ $(r_{NN}) = \frac{\kappa_{HDN}C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$ (4.15)

A HDS isolada também foi avaliada, sendo desconsideradas as equações relativas à taxa de HDN nesses casos. Além disso, as moléculas modelo de HDS foram generalizadas como composto sulfurado (CS) na Tabela 4.3 para estender a aplicação dos modelos às diferentes possibilidades de compostos representativos como DBT e 4,6-DMDBT. Para a taxa de formação dos produtos, a generalização foi feita em função das rotas reacionais, enquanto as constantes k foram numeradas conforme a Figura 3.2.

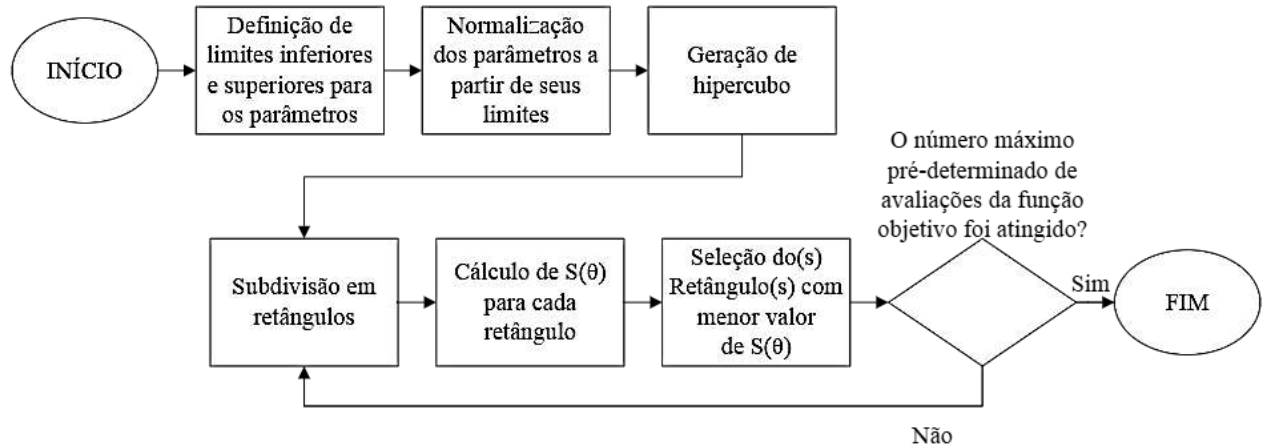
4.4 Código para Estimação de Parâmetros

O procedimento para o desenvolvimento e validação do código de estimação de parâmetros adotado pode ser observado na Figura 4.6.

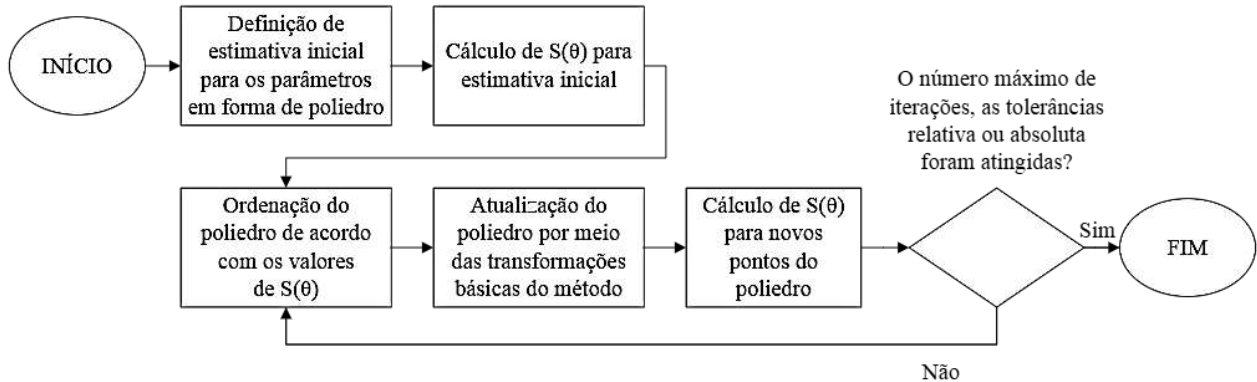
Figura 4.6 – Procedimento de Estimação de Parâmetros



Inicialmente, os modelos a serem avaliados foram selecionados com base na revisão bibliográfica apresentada na Seção 4.3. A partir dessa definição, foi desenvolvido um código de estimação de parâmetros no software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) utilizando a EML (*EMSO Model Library*), uma linguagem de modelagem de código aberto (SOARES & SECCHI, 2003). Neste código, o sistema de equações algébrico-diferenciais resultante da modelagem matemática foi resolvido pelo método de integração em múltiplos passos utilizando o integrador DASSLC (SECCHI, 2012), com tolerâncias relativas e absolutas de 10^{-6} e 10^{-8} , respectivamente. Como método determinístico para otimização global, utilizou-se o DIRECT (*DIVided RECTangles*) (JONES *et al.*, 1993) disponível no software EMSO e cuja aplicação está descrita na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Método *Divided RECTangles*

O método de otimização de poliedros flexíveis de NELDER e MEAD (1965) foi utilizado para a otimização local da estimação com uma tolerância relativa igual a 10^{-6} para a função objetivo, descrita na Equação (3.38) e para os parâmetros dos modelos. O procedimento do método está descrito na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Método de Poliedros Flexíveis de NELDER e MEAD (1965)

Além disso, foi utilizada uma reparametrização dos parâmetros por meio das equações de Arrhenius e van't Hoff, conforme as seguintes expressões:

$$k(T) = \exp \left[-a + b \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (4.16)$$

$$K(T) = \exp \left[-A + B \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (4.17)$$

Os novos parâmetros podem ser convertidos nos parâmetros cinéticos pelas respectivas equações:

$$a = -\ln(k^0) + \exp \left(-\frac{E_a}{RT_{ref}} \right) \quad (4.18)$$

$$b = \frac{E_a}{RT_{ref}} \quad (4.19)$$

$$A = -\ln(K^0) + \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_{ref}}\right) \quad (4.20)$$

$$B = \frac{\Delta H}{RT_{ref}} \quad (4.21)$$

Similarmente, foi realizada a reparametrização das constantes κ definidas pelas equações (3.33) e (3.34) conforme GUEDES *et al.* (2023) e contida em modelos de Langmuir-Hinshelwood avaliados pelas respectivas equações:

$$\kappa(T) = \exp\left[-\alpha + \beta\left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right] \quad (4.22)$$

$$\alpha = -\ln(\kappa^0) + \exp\left(-\frac{E}{RT_{ref}}\right) \quad (4.23)$$

$$\beta = \frac{E}{RT_{ref}} \quad (4.24)$$

em que E é um somatório de energias relacionadas às constantes envolvidas no produto de que constituem κ .

Adicionalmente, os resultados da estimação dos parâmetros foram submetidos a uma avaliação estatística incluída no software EMSO utilizando o teste t de Student e o teste F de Fisher, com um nível de confiança de 95%. O teste do Qui-Quadrado foi também utilizado para avaliar o valor da função objetivo das estimativas.

Antes da execução do código para estimação dos parâmetros cinéticos para o 4,6-DMDBT que é objetivo deste estudo, utilizou-se dados experimentais de estudos anteriores do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) para verificação do funcionamento do código. Os dados escolhidos foram obtidos para o DBT, utilizado como molécula modelo de composto refratário, em testes com o CoMoP/Al₂O₃ (NASCIMENTO, 2021).

Posteriormente, novos testes catalíticos foram realizados para avaliar a cinética com um composto ainda mais refratário, (4,6-DMDBT), visando o desafio tecnológico em estudo.

4.5 Planejamento de Experimentos

4.5.1 Planejamento Sequencial

Os experimentos foram planejados sequencialmente com o objetivo de discriminar entre dois melhores modelos globais para a cinética das reações paralelas de HDS de 4,6-DMDBT e HDN de quinolina: um modelo de lei de potências e um modelo de Langmuir Hinshelwood.

comparados aos valores calculados pelo modelo rigoroso. Em casos que o ajuste não foi adequado, aumentou-se em 20% o número de pontos de avaliação de $D(x)$ para treino. Em casos positivos, realizou-se uma otimização global do meta-modelo gerado utilizando o método de otimização do enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization* - PSO) para encontrar o próximo ponto experimental que traria mais informações para a discriminação entre os modelos. A partir desse resultado, utilizou-se o método de programação dos mínimos quadrados sequencial (*Sequential Least Squares Programming* - SLSQP) para realizar a otimização local e aumentar a acurácia da solução obtida pelo PSO. Com o ponto experimental determinado, avaliou-se se sua inclusão proporcionaria um ganho informacional significativo para a discriminação entre os modelos. Caso afirmativo, o experimento foi conduzido, e o ciclo reiniciado a partir da etapa de estimação de parâmetros; caso contrário, o processo foi concluído.

O planejamento experimental considerou a variação das seguintes variáveis: Temperatura (T em K), Pressão (P em bar) e $WHSV$ (h^{-1}), gerando o vetor $x = [T, P, WHSV]$. O conjunto inicial de experimentos foi definido com base no número mínimo de experimentos (NE_{min}), a partir do número de parâmetros (NP) do modelo com o maior número de parâmetros pela Equação (4.25), garantindo uma ampla gama de conversões:

$$NE_{min} = NP + 2 \quad (4.25)$$

Os critérios de parada adotados para o procedimento foram:

- diferença absoluta entre as funções objetivos normalizadas ($S(\hat{\theta})/N_{exp}$) entre etapas adjacentes menor que uma dada tolerância;
- distância entre o novo ponto sugerido e os pontos já realizados menor que $\Delta x = [1, 1, 0, 1]$.

4.5.1.1 Planejamento sequencial a partir de um conjunto inicial de 6 experimentos

A fim de igualar o número de parâmetros dos 2 modelos, considerou-se que as constantes κ são invariantes com relação à temperatura, adaptando a Equação (4.22) conforme segue:

$$\kappa = \exp[-\alpha] \quad (4.26)$$

Com base na Equação (4.22), foram planejadas seis condições iniciais. A condição mais severa de reação foi estabelecida considerando as limitações operacionais, como a temperatura de sulfetação, além de estudos da literatura (AL-RASHIDY *et al.*, 2015; ALBERSBERGER *et al.*,

2018; NASCIMENTO *et al.*, 2020 e GUEDES *et al.*, 2023). Da mesma forma, selecionou-se a condição mais branda. Os valores máximos e mínimos utilizados estão apresentados na Tabela 4.4, correspondendo ao planejamento fatorial 2^3 .

Tabela 4.4 – Condições do Planejamento Fatorial para Experimentos de HDS e HDN

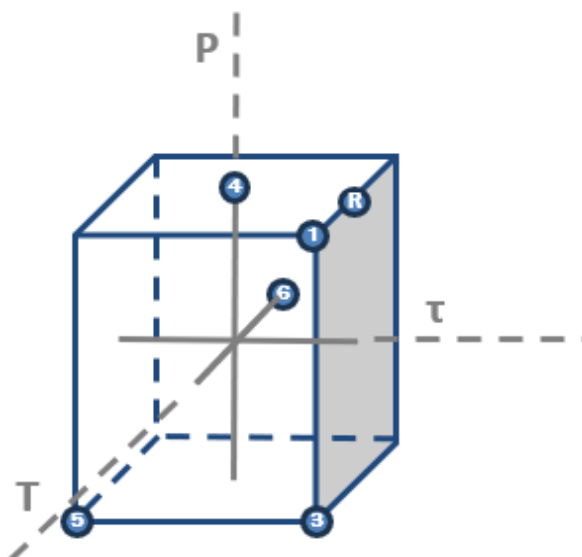
Variável	DBT	4,6-DMDBT
	Valor Mínimo	Valor Máximo
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	280 ± 1	340 ± 1
Pressão (bar)	$30,0 \pm 0,1$	$60,0 \pm 0,1$
WHSV (h^{-1})	$8,0 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$

As condições experimentais descritas na Tabela 4.5 foram escolhidas dentro do planejamento fatorial completo, de forma a garantir uma variedade de conversão global das reações de HDS e HDN. A condição de réplica foi escolhida de forma a afastar-se dos limites de conversão de ambas as reações e a representação dessas condições na região experimental está contida na Figura 4.7.

Tabela 4.5 – Condições Iniciais para o 1º Planejamento Sequencial

Nº Experimento	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão (bar)	WHSV (h^{-1})
1	340 ± 1	$60,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$
2 (Réplica - R)	310 ± 1	$60,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$
3	340 ± 1	$30,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$
4	340 ± 1	$60,0 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$
5	280 ± 1	$45,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$
6	310 ± 1	$60,0 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,1$

Figura 4.10 – Representação do Conjunto Inicial de 6 Experimentos em sua Região Experimental



4.5.1.2 Planejamento sequencial a partir de um conjunto inicial de 9 experimentos

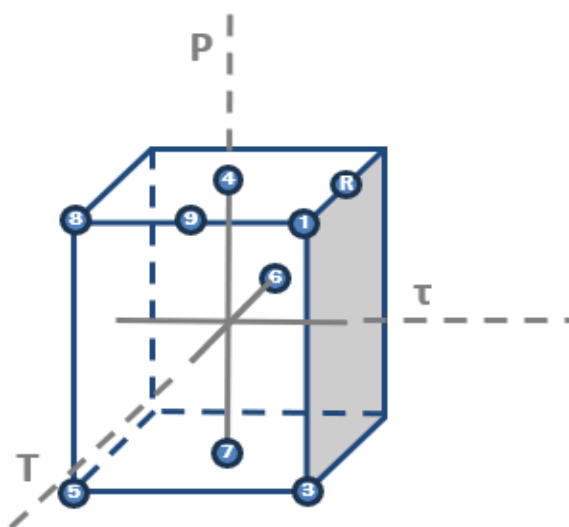
Com objetivo de aumentar a significância física do parâmetro cinético κ , foi utilizada a equação (4.22) para defini-la, que inclui o parâmetro β , que estabelece a relação entre κ e a temperatura. Essa relação se dá pela energia E correspondente à soma das energias referentes a cada constante no produto que gera κ .

Dessa forma, foram planejados 9 experimentos de forma a se obter o mesmo número de experimentos de um planejamento fatorial 2^3 com réplica central. A partir dos valores máximos e mínimos apresentados na Tabela 4.4, foram escolhidas mais 3 condições dentro do planejamento fatorial completo, de forma a obter uma ampla gama das conversões globais de HDS e HDN. O novo conjunto inicial de experimentos está apresentado na Tabela 4.6 e sua representação na região experimental na Figura 4.8.

Tabela 4.6 – Novas Condições Iniciais para o 2º Planejamento Sequencial

Nº Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)
7	310 ± 1	30,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1
8	340 ± 1	30,0 ± 0,1	14,0 ± 0,1
9	340 ± 1	60,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1

Figura 4.8 – Representação do Conjunto Inicial de 9 Experimentos em sua Região Experimental



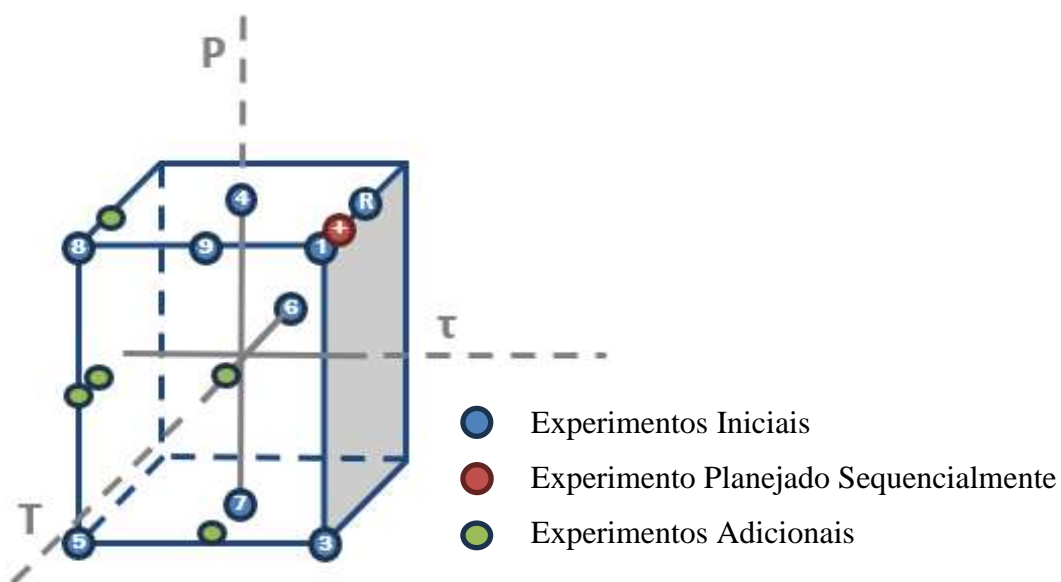
4.5.2 Planejamento de Experimentos Adicionais

A fim de fornecer mais pontos intermediários para a avaliação da cinética simultânea de HDS e HDN, foram realizados seis experimentos adicionais, totalizando 15 experimentos. A seleção das condições experimentais foi conduzida dentro da região experimental definida na Tabela 4.4, de forma que as conversões de HDS e HDN fossem bem distribuídas. Os experimentos adicionais estão descritos na Tabela 4.7 e a sua representação na região experimental está contida na Figura 4.9.

Tabela 4.7 – Condições Experimentais Adicionais

Nº Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)
11	320 ± 1	60,0 ± 0,1	14,0 ± 0,1
12	340 ± 1	45,0 ± 0,1	14,0 ± 0,1
13	300 ± 1	45,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1
14	320 ± 1	30,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1
15	330 ± 1	45,0 ± 0,1	14,0 ± 0,1

Figura 4.9 – Representação do Conjunto com Experimentos Adicionais em sua Região Experimental



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Validação do Código de Estimação de Parâmetros com Dados de Dibenzotiofeno

Com o objetivo de verificar o funcionamento do código de estimação desenvolvido no EMSO, os resultados obtidos neste estudo foram comparados com os do estudo anterior (NASCIMENTO, 2020), cujos melhores modelos avaliados estão descritos na Tabela 3.1. Os resultados da estimação de parâmetros, incluindo os valores da função objetivo ($S(\hat{\theta})$), do chi-quadrado (χ^2) e do coeficiente de determinação (R^2), estão apresentados na Tabela 5.1. Além disso, os gráficos de ajuste linear dos dados para cada modelo também estão apresentados para facilitar a avaliação.

Os resultados obtidos pelo código de estimação do EMSO desenvolvido neste estudo foram muito próximos aos do estudo de referência. Além disso, obteve-se uma maior significância estatística para a maioria dos parâmetros estimados, assim como um melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais, evidenciando a acurácia e eficácia do código desenvolvido. Isso pode estar relacionado a uma tolerância mais rigorosa utilizada.

Adicionalmente, foi possível confirmar as mesmas conclusões do estudo de referência a partir da estimação de parâmetros no EMSO. Entre os modelos de lei de potências avaliados, dois apresentaram parâmetros com significância estatística e ajustes aceitáveis aos dados experimentais: um modelo global e outro individual. O primeiro, denominado de PGOV, apresentou energia de ativação estimada em aproximadamente $85,8 \pm 15,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, resultado condizente com a literatura. O modelo individual PI2 apresentou o melhor ajuste e significância estatística, apesar dos valores de energia de ativação obtidos tenham sido ligeiramente inferiores aos reportados na literatura (FARAG *et al.*, 2000 e NASCIMENTO *et al.*, 2020). Dessa forma, confirmou-se o funcionamento correto do código.

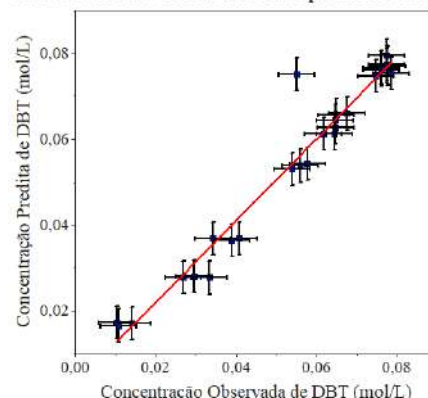
É importante ressaltar que o modelo PI3 foi descartado como melhor modelo devido à baixa significância estatística dos parâmetros relacionados às taxas de formação do CHB, cuja concentração e taxa eram desprezíveis.

Tabela 5.1 – Resultados de Estimação de Parâmetros para os Dados Experimentais com DBT

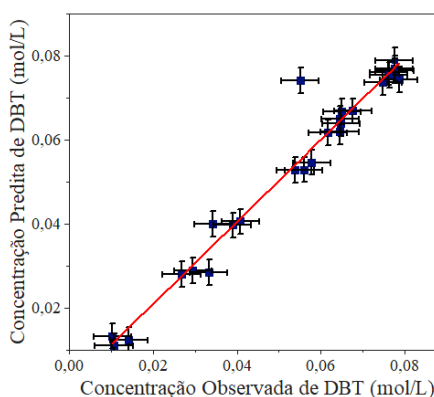
Sigla do Modelo	Parâmetro	NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)	Este trabalho
PGPO	a	$-1,7 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,1$
	b	$23,1 \pm 2,9$	$23,1 \pm 2,2$
	Ea_{DBT}	$102,2 \pm 12,8$	$103,4 \pm 9,6$
	$\ln k_{DBT}^0$	$24,8 \pm 2,8$	$21,7 \pm 2,2$
	R^2	-	0,9883
	$S(\hat{\theta})$	30,28	30,04
PGOV	α	$0,4 \pm 0,4$	$0,40 \pm 0,3$
	β	$0,1 \pm 0,2$	$0,02 \pm 0,02$
	a	$4,5 \pm 1,0$	$5,0 \pm 0,7$
	b	$24,0 \pm 4,3$	$24,1 \pm 3,1$
	Ea_{DBT}	$85,8 \pm 15,4$	$86,3 \pm 11,2$
	$\ln k_{DBT}^0$	$19,5 \pm 3,3$	$29,2 \pm 3,8$
PI3	R^2	-	0,9902
	$S(\hat{\theta})$	23,6	24,2
	a_1	$-1,7 \pm 0,1$	$-1,02 \pm 0,06$
	b_1	$23,8 \pm 2,6$	$21,2 \pm 1,8$
	$Ea_{DBT,1}$	$106 \pm 11,6$	$95,0 \pm 8,0$
	$\ln k_{DBT,1}^0$	$22,1 \pm 2,7$	$20,2 \pm 1,9$
	a_2	$-2,0 \pm 0,4$	$-2,00 \pm 0,09$
	b_2	$17,1 \pm 5,5$	$20,0 \pm 2,9$
	$Ea_{DBT,2}$	$79,3 \pm 25,5$	$90,0 \pm 12,9$
	$\ln k_{DBT,2}^0$	$15,1 \pm 5,9$	$18,0 \pm 3,0$
	a_3	$-1,1 \pm 0,9$	$-1,5 \pm 0,5$
	b_3^*	23 ± 73	$9,4 \pm 21,4$
PI2	$Ea_{DBT,3}^*$	$103,1 \pm 325,8$	$41,6 \pm 94,7$
	$\ln k_{DBT,3}^*$	$21,9 \pm 73,6$	7,9
	R^2	-	0,9880
	$S(\hat{\theta})$	81	58,0
	a_1	$-1,5 \pm 0,1$	$-0,68 \pm 0,03$
	b_1	$22,7 \pm 2,3$	$20,1 \pm 1,6$
	$Ea_{DBT,1}$	$100,5 \pm 10,2$	$89,3 \pm 7,0$
	$\ln k_{DBT,1}^0$	$21,2 \pm 2,4$	$19,4 \pm 1,6$
	a_2	$-1,7 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,1$
	b_2	$22,7 \pm 2,9$	$22,8 \pm 2,6$
	$Ea_{DBT,2}$	$101,3 \pm 12,9$	$101,6 \pm 11,7$
	$\ln k_{DBT,2}^0$	$21,0 \pm 3,0$	$21,4 \pm 2,7$
	R^2	-	0,9884
	$S(\hat{\theta})$	89,9	75,8

* Parâmetros sem significância estatística.

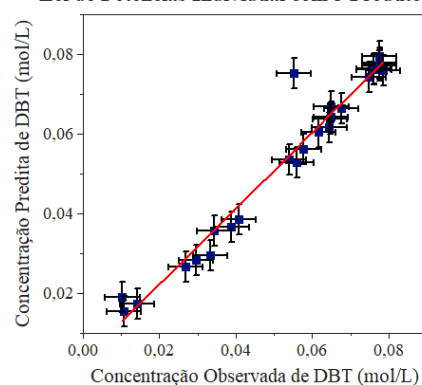
Lei de Potências Global de Pseudoprimeira Ordem



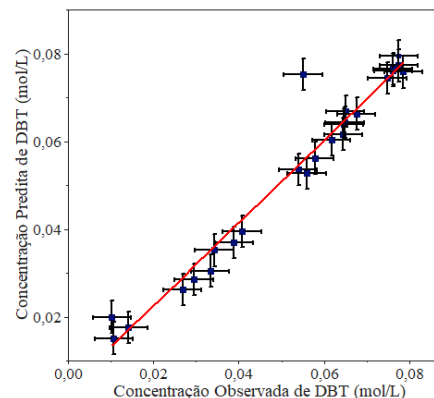
Lei de Potências Global de Ordem Variável



Lei de Potências Individual com 3 Produtos



Lei de Potências Individual com 2 Produtos

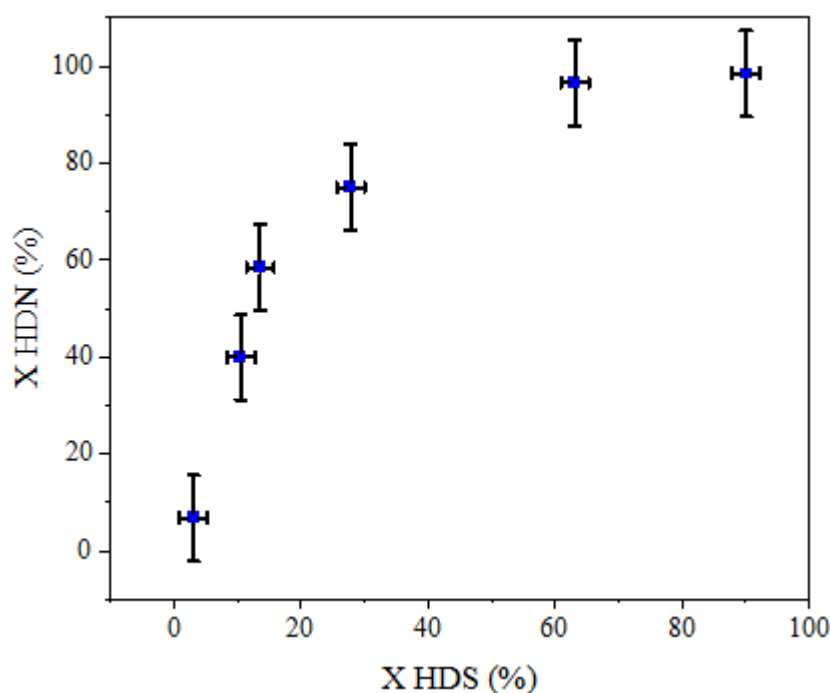


5.2 Planejamento Sequencial para Discriminação de Modelos

5.2.1 Conjunto inicial de 6 experimentos

A distribuição dos resultados de conversão global de HDS e HDN para os 6 experimentos iniciais descritos na Tabela 4.5 podem ser observados na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Dispersão de Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) para o Conjunto Inicial de 6 Experimentos



A opção por não realizar um planejamento fatorial completo decorreu do fato de que condições com a temperatura mínima estabelecida no planejamento fatorial, descrito pela Tabela 4.3 resultaram em conversões de HDS muito próximas de zero. Isso pode ser observado para o Experimento 5 da Tabela 4.5, que possui a menor conversão de HDS (3,0 %) na Figura 5.1. Mais experimentos realizados nessa temperatura não trariam novas informações aos modelos.

A partir dos 6 primeiros experimentos, estimou-se os parâmetros para os modelos globais em análise. Então selecionou-se os melhores modelos, um de cada tipo. Para este conjunto inicial de experimentos, os modelos que apresentaram melhor ajuste, de acordo com os resultados da Tabela 5.2, foram PGSO (Modelo 1) e LH1 (Modelo 2). Os demais resultados de estimação podem ser consultados no Apêndice E. Com base nos resultados da Tabela 5.2 para 6 experimentos, executou-se o código de planejamento sequencial para determinar as próximas condições experimentais.

Tabela 5.2 – Evolução das Estimações de Parâmetros no 1º Planejamento Sequencial

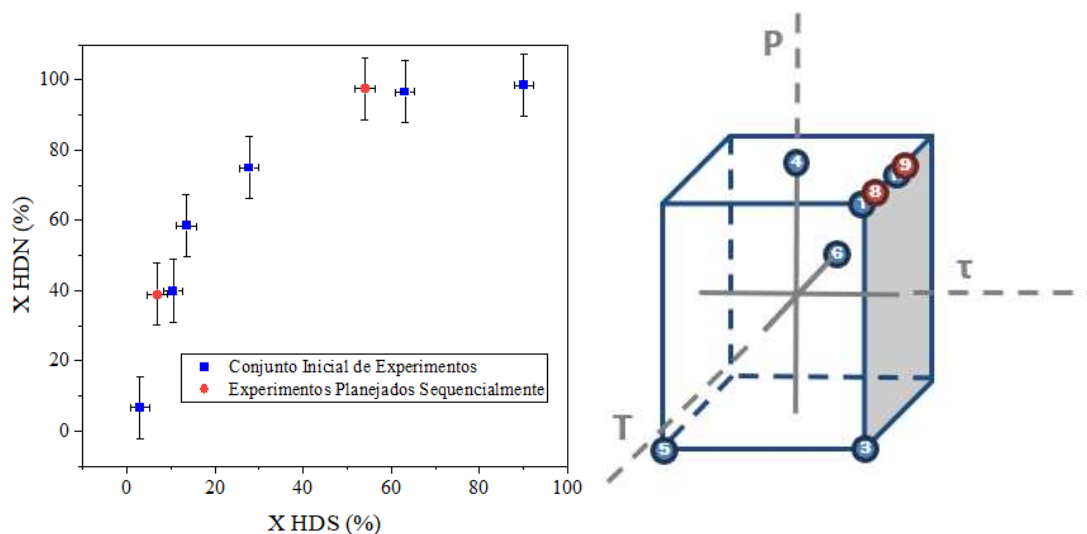
Sigla do Modelo	Parâmetro	6 experimentos	7 experimentos	8 experimentos
PGSO	$a_{4,6-DMDBT}$	$-1,0 \pm 0,9$	$-1,1 \pm 0,9$	$-1,0 \pm 0,7$
	$b_{4,6-DMDBT}$	47 ± 28	46 ± 21	47 ± 17
	$\ln k_{4,6-DMDBT}^0$	48 ± 30	48 ± 22	48 ± 18
	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ/mol)	229 ± 138	$229 \pm 101,3$	230 ± 83
	a_Q	$-2,8 \pm 0,1$	$-2,8 \pm 0,1$	$-2,7 \pm 0,1$
	b_Q	$37,8 \pm 5,2$	$36,5 \pm 4,6$	$37,8 \pm 4,4$
	$\ln k_Q^0$	$40,6 \pm 5,3$	$39,2 \pm 4,7$	$40,6 \pm 4,5$
	Ea_Q (kJ/mol)	183 ± 25	177 ± 22	183 ± 21
	R^2 (4,6-DMDBT Q)	0,9505 0,9939	0,9557 0,9916	0,9658 0,9919
LH1	$a_{4,6-DMDBT}$	$-3,7 \pm 0,7$	$-4,3 \pm 1,3$	$-4,3 \pm 1,0$
	$\ln \kappa_{4,6-DMDBT}$	$3,7 \pm 0,7$	$4,3 \pm 1,3$	$4,3 \pm 1,0$
	a_Q	$-5,3 \pm 0,9$	$-5,0 \pm 1,4$	$-5,1 \pm 1,1$
	$\ln \kappa_Q$	$5,3 \pm 0,9$	$5,0 \pm 1,4$	$-5,1 \pm 1,1$
	A_Q	$-7,7 \pm 1,0$	$-8,3 \pm 1,3$	$-8,3 \pm 1,1$
	B_Q	$-39,8 \pm 20,3$	$-43,2 \pm 23,2$	$-42,7 \pm 17,5$
	$\ln (K_Q^0)$	$-32,1 \pm 21,3$	$-34,9 \pm 24,5$	$-34,3 \pm 18,6$
	ΔH_Q (kJ/mol)	-193 ± 98	-210 ± 112	-206 ± 85
	R^2 (4,6-DMDBT Q)	0,9537 0,9956	0,9605 0,8859	0,9693 0,9115
Em VERDE, resultados que apresentaram melhora				
Em VERMELHO, resultados que não apresentaram melhora				

O procedimento de planejamento foi realizado até que o novo ponto estivesse muito próximo das condições já realizadas. Os experimentos planejados sequencialmente são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Experimentos planejados sequencialmente para HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q com um conjunto inicial de 6 experimentos

Nº Experimento	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	$[S_1(\widehat{\theta})/N_{exp}]$	$[S_2(\widehat{\theta})/N_{exp}]$
1-6	Reportados na Tabela 4.5			29,7	25,7
7	330 ± 1	60,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	25,6	27,0
8	305 ± 1	60,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	22,6	24,3
9	340 ± 1	60,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	Condição experimental já realizada	
Em VERDE, resultados que apresentaram melhora					
Em VERMELHO, resultados que não apresentaram melhora					

Figura 5.2 – Dispersão das Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) com a inclusão dos experimentos do 1º Planejamento Sequencial



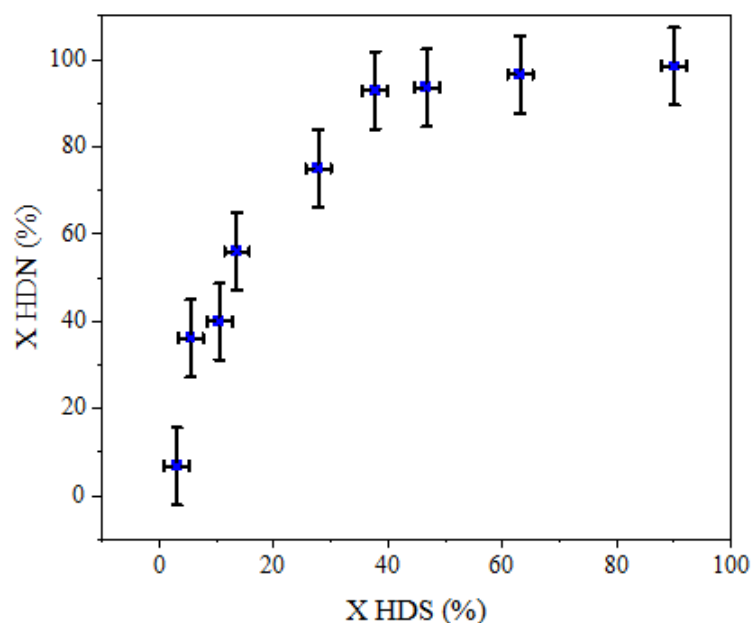
Dessa forma, duas novas condições experimentais foram indicadas pelo código e realizadas experimentalmente pelo planejamento sequencial. Após a conclusão do oitavo experimento, o código retornou um ponto já realizado anteriormente, indicando que as condições experimentais realizadas eram suficientes para obter parâmetros precisos e discriminar entre os modelos na região experimental determinada.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da estimação dos modelos globais, considerando diferentes conjuntos de experimentos ao longo do planejamento sequencial, a fim de avaliar a progressão das estimações dos parâmetros. A partir dos resultados, é possível observar que o ajuste das predições dos modelos aos dados experimentais do 4,6-DMDBT melhorou ao longo do planejamento sequencial. No entanto, para a quinolina, o ajuste já se encontrava aceitável ($>0,99$) para o modelo de Lei de Potências, apresentando poucas variações. Em contrapartida, o modelo de Langmuir-Hinshelwood apresentou uma piora significativa no ajuste para a quinolina como a inclusão do 7º experimento. Esse comportamento também foi observado na análise da significância estatística dos parâmetros. Isso pode ser atribuído à ausência de dependência da temperatura nos parâmetros de adsorção κ no modelo avaliado. Considerando que a adsorção e a reação da quinolina são altamente sensíveis à temperatura, a ausência dessa dependência pode justificar a redução na qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais. Dessa forma, com base nos coeficientes de determinação (R^2), o modelo cinético global de lei de potências de segunda ordem mostrou melhor desempenho na representação dos dados experimentais, quando comparado ao modelo de Langmuir-Hinshelwood com numerador independente da temperatura.

5.2.2 Conjunto inicial de 9 experimentos

Com o objetivo de aumentar a significância física dos parâmetros e aprimorar a acurácia dos modelos matemáticos, foi adotado um planejamento sequencial que incluiu um conjunto inicial com um número ampliado de experimentos. Na Figura 5.3, encontra-se a dispersão bem distribuída de conversão global de HDS e HDN para os 9 experimentos iniciais.

Figura 5.3 – Dispersão de Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) para o Conjunto Inicial de 9 Experimentos

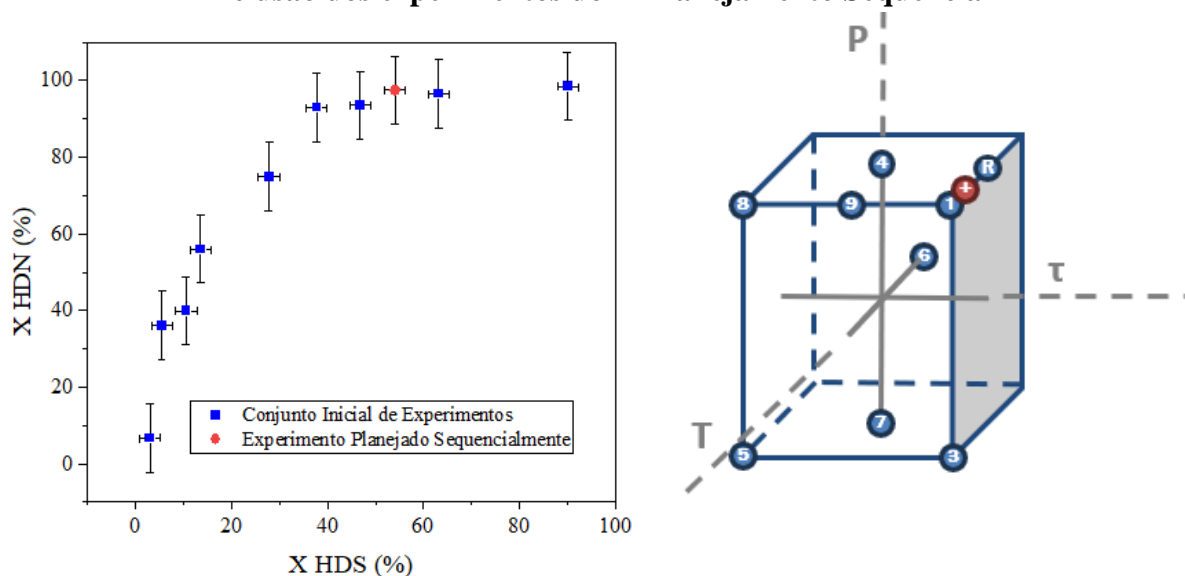


Dessa forma, a partir dos 9 primeiros experimentos iniciais nas Tabelas 4.5 e 4.6, foram estimados os parâmetros dos dois modelos em análise, incluindo o parâmetro β no coeficiente κ . Nesse caso, o modelo LH2 (Modelo 2) apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, conforme pode ser observado pela Tabela 5.5. Com base nesses resultados, executou-se o código para planejamento sequencial, porém apenas um novo ponto experimental foi sugerido, visto que os subsequentes estavam bem próximos das condições já avaliadas. Os experimentos planejados sequencialmente estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Experimentos planejados sequencialmente para a HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q com um conjunto inicial de 9 experimentos

Nº Experimento	T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	$[S_1(\hat{\theta})/N_{exp}]$	$[S_2(\hat{\theta})/N_{exp}]$
1-9	Reportados na Tabela 4.5 e 4.6			11,77	11,66
10 (+)	330 ± 1	60,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	10,83	10,51
11	340 ± 1	60,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	Condição experimental já realizada	
Em VERDE, resultados que apresentaram melhora					

Figura 5.4 – Dispersão das Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) com a inclusão dos experimentos do 2º Planejamento Sequencial



Novamente, o código indicou um ponto experimental já realizado, o que sugere que as condições experimentais adotadas foram adequadas para obtenção de parâmetros precisos e para distinção entre os modelos dentro da faixa experimental estabelecida. Na Tabela 5.5, são apresentados os resultados da estimação dos modelos globais utilizando os diferentes conjuntos de experimentos no planejamento, com o objetivo de analisar a evolução das estimativas dos parâmetros.

Ao comparar os valores de R^2 , os resultados obtidos permitiram observar que o modelo de Lei de Potências apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais de 4,6-DMDBT, enquanto as variações observadas para a quinolina foram menos expressivas. Já no caso do modelo de Langmuir-Hinshelwood, houve uma melhora significativa no ajuste para ambos os compostos com a adição do 10º ponto experimental, o que corrobora a hipótese de que a inclusão do parâmetro β no coeficiente κ contribui para aumentar a significância física do modelo e, portanto, um melhor ajuste aos dados experimentais. Também é possível observar uma melhora ao comparar o valor da função objetivo normalizada por experimentos e a diminuição na incerteza dos parâmetros do modelo LH1.

Dessa forma, apesar do melhor ajuste ter sido do modelo PGSO, o modelo global que traz mais informações fenomenológicas para esses conjuntos de experimentos e parâmetros com um ajuste adequado aos dados experimentais e significância estatística e física é o LH1.

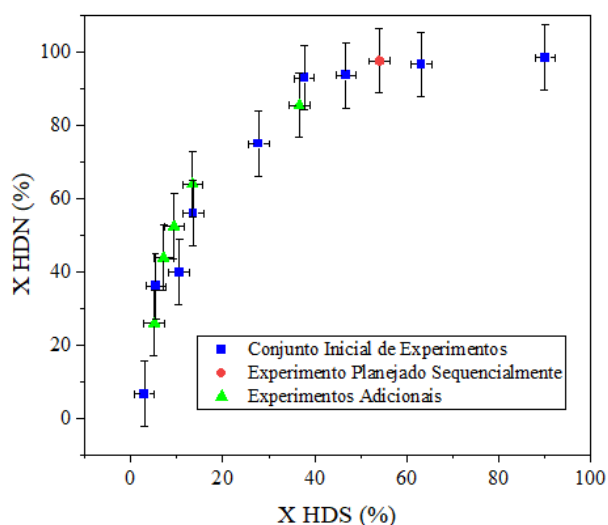
Tabela 5.5 – Evolução das Estimações de Parâmetros no 2º Planejamento Sequencial

Sigla do Modelo	Parâmetro	9 experimentos	10 experimentos
PGSO	$a_{4,6-DMDBT}$	$-1,4 \pm 1,0$	$-1,5 \pm 0,9$
	$b_{4,6-DMDBT}$	43 ± 22	41 ± 17
	$\ln k_{4,6-DMDBT}^0$	44 ± 23	42 ± 18
	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ/mol)	207 ± 105	197 ± 81
	a_Q	$-3,1 \pm 0,1$	$-3,1 \pm 0,1$
	b_Q	$35,4 \pm 4,4$	$35,6 \pm 4,2$
	$\ln k_Q^0$	$38,5 \pm 4,5$	$38,8 \pm 4,3$
	Ea_Q (kJ/mol)	172 ± 21	173 ± 20
	R^2 (4,6-DMDBT Q)	0,9565 0,9848	0,9585 0,9848
LH1	$a_{4,6-DMDBT}$	$-1,9 \pm 1,8$	$-2,1 \pm 1,2$
	$b_{4,6-DMDBT}$	36 ± 30	$33,0 \pm 21,5$
	$\ln \kappa_{4,6-DMDBT}^0$	38 ± 32	$35,0 \pm 22,7$
	$E_{4,6-DMDBT}^0$	174 ± 145	160 ± 104
	a_Q	$-3,6 \pm 1,4$	$-3,7 \pm 1,1$
	b_Q	29 ± 15	$28,0 \pm 12,2$
	$\ln \kappa_Q^0$	33 ± 17	$31,7 \pm 13,3$
	E_Q^0	142 ± 73	136 ± 59
	A_Q	$-4,7 \pm 3,5$	$-5,0 \pm 2,4$
	B_Q	-11 ± 15 (*)	$-12,1 \pm 6,7$
	$\ln (K_Q^0)$	-6 ± 19 (*)	$7,1 \pm 9,1$ (*)
	ΔH_Q (kJ/mol)	$-54,2 \pm 74,3$ (*)	$-58,4 \pm 32,6$
	R^2 (4,6-DMDBT Q)	0,9505 0,9797	0,9546 0,9805
Em VERDE, resultados que apresentaram melhora			
* Parâmetros sem significância estatística			

5.3 Testes Catalíticos

Os resultados experimentais completos para ambas as composições de solução de alimentação estão disponíveis no Apêndice F. Na Figura 5.5, encontra-se a dispersão de conversões globais de HDS e HDN bem distribuídas para os 15 experimentos.

Figura 5.5 – Dispersão de Conversões de HDS (X_{HDS}) e HDN (X_{HDN}) para o Conjunto de 15 Experimentos

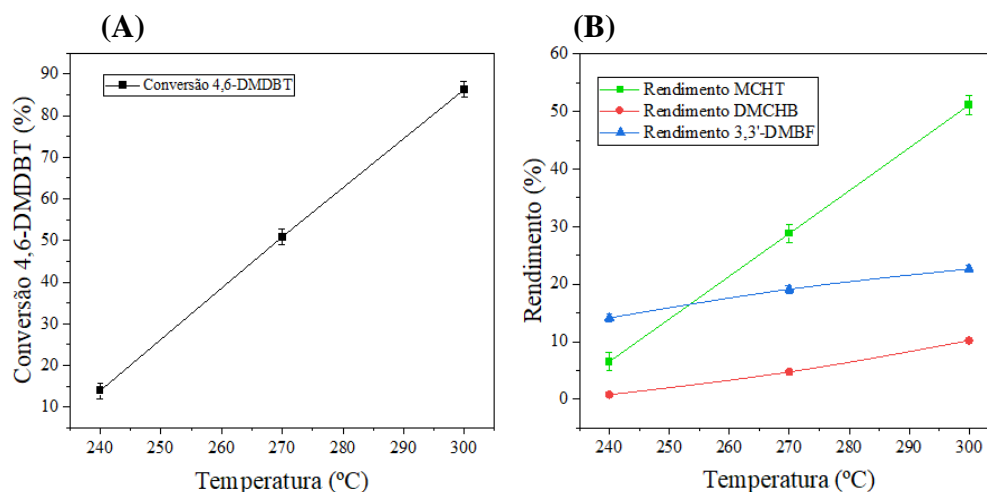


A seguir, são apresentados os principais resultados, com ênfase na avaliação dos efeitos das variáveis experimentais para cada composição.

5.3.1 Testes Catalíticos com 4,6-dimetildibenzotiofeno

Os efeitos da temperatura nas conversões de 4,6-DMDBT e rendimento em produtos estão apresentados na Figura 5.6, considerando o maior valor de pressão (60 bar) e WHSV (8h^{-1}).

Figura 5.6 – Efeitos da Temperatura na HDS de 4,6-DMDBT a 60 bar e WHSV = 8h^{-1}



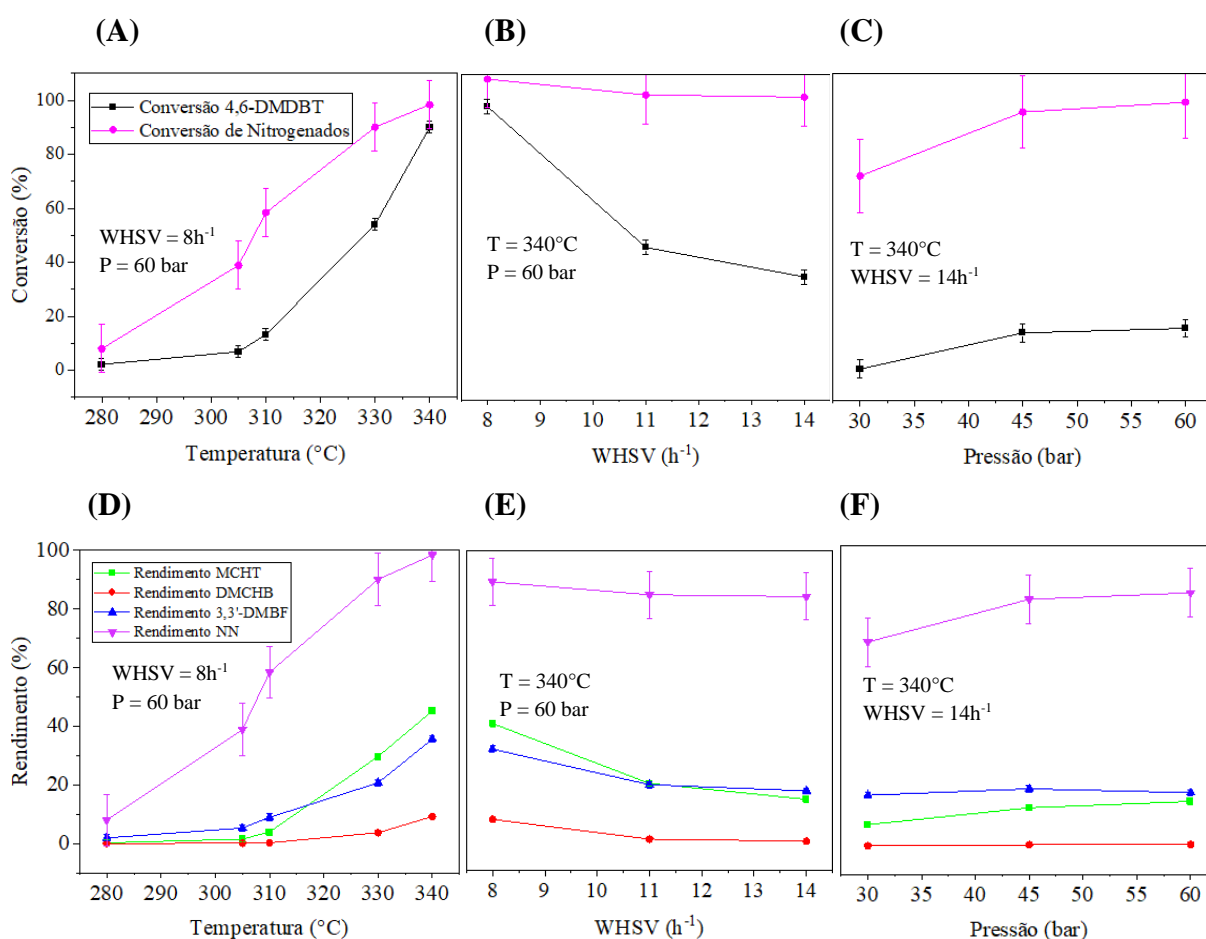
Como esperado, o aumento da temperatura favoreceu a conversão de 4,6-DMDBT (Figura 5.6A). Além disso, apesar do catalisador promovido por cobalto aumentar significativamente a atividade dos sítios envolvidos nas etapas de hidrogenólise de acordo com a literatura (STANISLAUS *et al.*, 2010), a rota HID, representada pelo MCHT foi a rota

principal nas duas temperaturas mais elevadas avaliadas (Figura 5.6B). Provavelmente, esse comportamento se deve ao impedimento estérico do 4,6-DMDBT, que dificulta sua adsorção e subsequente hidrogenólise (VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1998; STANISLAUS *et al.*, 2010; MELLO *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2021).

5.3.2 Testes Catalíticos com 4,6-dimetildibenzotiofeno e quinolina

Os efeitos da temperatura, da WHSV e da pressão nas conversões de 4,6-DMDBT e dos compostos nitrogenados e rendimentos estão apresentados na Figura 5.7.

Figura 5.7 – Efeitos das Variáveis de Processo na HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q



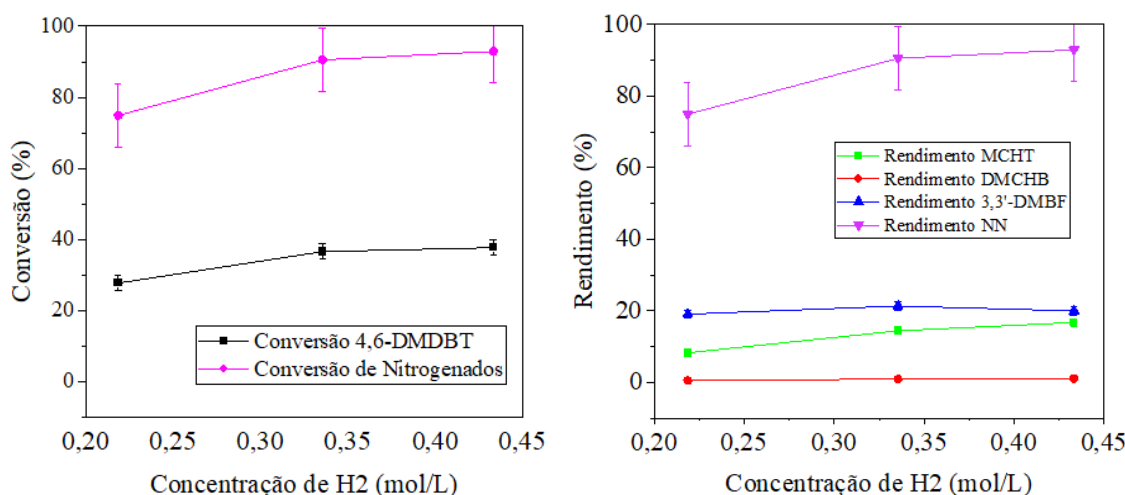
Especificamente, a temperatura foi avaliada sob as condições mais severas de pressão (60 bar) e tempo de contato, correspondente a uma WHSV de 8 h⁻¹. Conforme observado anteriormente, o aumento da temperatura favoreceu a conversão de 4,6-DMDBT (Figura 5.7A), sendo a rota de HID identificada como a principal via de reação nas temperaturas mais altas (Figura 5.7D). No entanto, devido à ocorrência simultânea da reação de HDN nesses experimentos, foram necessárias temperaturas mais elevadas para que conversões e rendimentos apresentados nas Figuras 5.3A e 5.3D pudessem ser alcançados.

Da mesma forma, a conversão dos compostos nitrogenados aumentou significativamente com a elevação da temperatura (Figura 5.7A). Ressalta-se que os efeitos da temperatura foram avaliados principalmente em relação à conversão de HDN, uma vez que a quinolina é rapidamente convertida, resultando em elevadas conversões deste composto em todas as temperaturas estudadas. Em temperaturas inferiores a 305 °C, observaram-se baixos rendimentos de produtos não nitrogenados, indicando a forte adsorção de quinolina e seus intermediários nitrogenados nos sítios ativos dos catalisadores (Figura 5.7D) (STANISLAUS *et al.*, 2010; FARAG *et al.*, 2014).

A influência da velocidade espacial horária mássica (WHSV) foi avaliada sob condições de temperatura de 340 °C e pressão de 60 bar. Conforme esperado, observou-se uma tendência de redução nas conversões de 4,6-DMDBT, atribuída ao menor tempo de contato entre os reagentes e os sítios ativos dos catalisadores (Figura 5.7B). Em relação à distribuição de produtos, o aumento da WHSV desfavoreceu a formação de produtos de HDS. No entanto, os mesmos efeitos não puderam ser claramente identificados para a conversão e rendimento da reação de HDN, considerando-se as incertezas experimentais (Figura 5.7E).

Nas condições de $T = 340\text{ °C}$ e $WHSV = 14\text{ h}^{-1}$, foi observado um aumento na conversão de 4,6-DMDBT e dos compostos nitrogenados com o aumento de pressão (Figura 5.7C). Contudo, a influência sobre a HDS foi identificada apenas no rendimento em MCHT (Figura 5.7F). Isso se deve ao fato desse composto ser produto da rota HID, cuja etapa lenta envolve a hidrogenação, estando, portanto, diretamente relacionada à concentração de hidrogênio. A Figura 5.8 apresenta a influência da concentração de H_2 nas mesmas condições experimentais de temperatura e WHSV, variando a pressão e concentração de H_2 .

Figura 5.8 – Efeitos da Concentração de H_2 na HDS de 4,6-DMDBT e HDN de Q a $T = 340\text{ °C}$ e $WHSV = 14\text{ h}^{-1}$



5.4 Estimação de Parâmetros

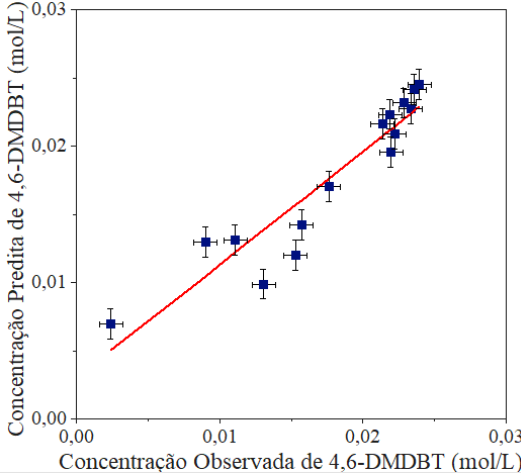
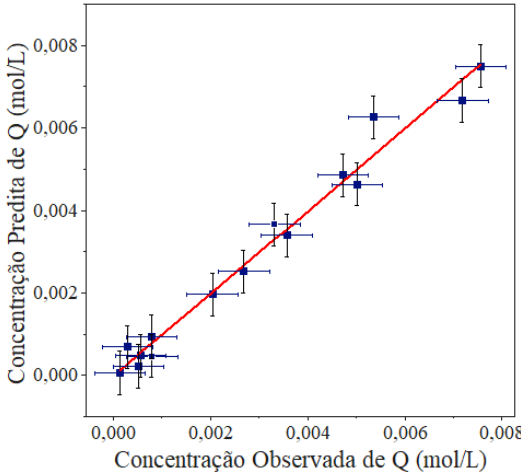
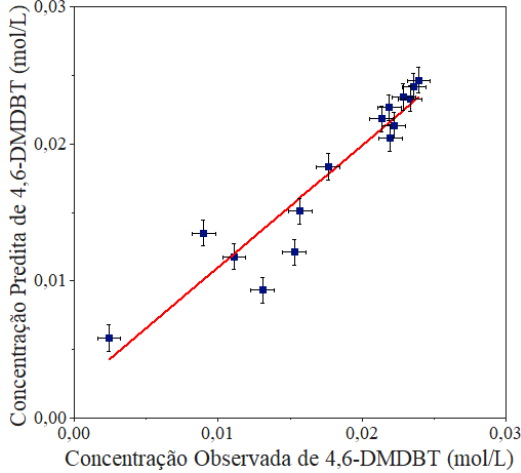
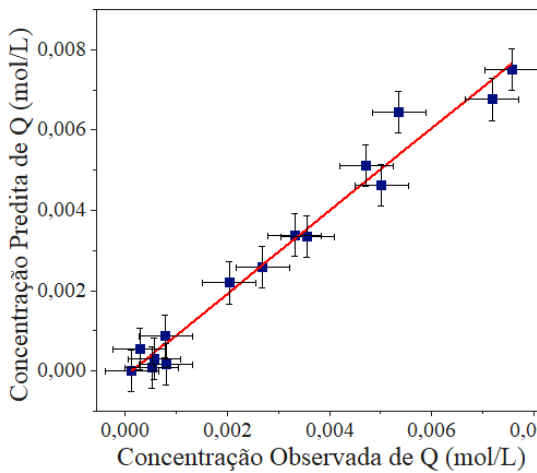
Os resultados das estimações para todos os modelos avaliados, assim como as respectivas tabelas e gráficos, estão dispostos no Apêndice E. As análises cinéticas e estatísticas realizadas nesta seção referem-se aos modelos que obtiveram melhor ajuste aos dados experimentais. Os resultados para os dois melhores modelos globais (um baseado na lei de potências e outro no modelo de Langmuir Hinshelwood) se encontram expostos na Tabela 5.6.

No que se refere à qualidade do ajuste dos modelos, todos os modelos avaliados apresentaram valores mínimos da função objetivo superiores ao limite superior da distribuição qui-quadrado (16,9 para modelos de 4 parâmetros e 19,7 para os de 6 parâmetros). Esse resultado indica ou que os modelos não representam adequadamente os dados experimentais, uma vez que os erros de predição são significativamente maiores do que os erros experimentais ou que os erros experimentais estão subestimados. Para mitigar essa limitação, é recomendável aprimorar o modelo por meio da realização de experimentos adicionais ou pela redução da correlação entre os parâmetros estimados. Além disso, deve-se considerar a possibilidade de subestimação dos erros experimentais. Nesse contexto, a condução de réplicas sob diferentes condições experimentais poderia proporcionar uma estimativa mais precisa da variabilidade associada aos dados experimentais (SCHWAAB e PINTO, 2007).

No entanto, ao avaliar o R^2 para cada predição de variável e sua comparação aos dados reais, esse indicativo não é confirmado. Todos os modelos globais apresentam R^2 maior que 0,97, sendo a que possui melhor resultado são os de predição da concentração de quinolina dentre os modelos globais. Nos modelos individuais, a predição da concentração de produtos não nitrogenados de HDN obteve melhor desempenho, e sua média se aproxima de 0,99.

Os dois modelos globais selecionados apresentaram os melhores ajustes para cada tipo de modelo (LP e LH), conforme indicado pelos valores de R^2 e da função objetivo, além de possuírem as maiores significâncias estatísticas. Tanto para o 4,6-DMDBT, quanto para a quinolina, um modelo global de segunda ordem, com uma ordem de 1 em relação a cada reagente, foi o mais adequado quando comparado ao modelo de ordem zero para o hidrogênio. Isso indica que a etapa determinante para a cinética de HDS e HDN para cada respectivo composto depende da concentração de hidrogênio, o que corrobora com o discutido para o efeito da pressão. Além disso, esse resultado indica claramente que a HID foi a rota preferida para o 4,6-DMDBT, conforme a distribuição dos produtos e estabelecido na literatura (STANISLAUS *et al.*, 2010; MELLO *et al.*, 2018). Da mesma forma, foram selecionados os modelos individuais explicitados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Resultados da Estimação de Parâmetros para HDS e HDN

Sigla do Modelo	HDS		HDN	
	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
PGSO $s(\hat{\theta}) = 117,9$	$a_{4,6}$	$-1,2 \pm 0,6$	a_Q	$-3,1 \pm 0,1$
	$b_{4,6}$	$45,9 \pm 14,2$	b_Q	$35,8 \pm 3,2$
	$\ln k_{4,6}^0$	$47,1 \pm 14,8$	$\ln k_Q^0$	$38,8 \pm 3,6$
	$Ea_{4,6}$ (kJ mol ⁻¹)	222 ± 69	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	$173 \pm 15,8$
	R^2 (4,6-DMDBT)	0,9724	R^2 (Q)	0,9869
				
LH1 $s(\hat{\theta}) = 104,7$	$a_{4,6}$	$-2,1 \pm 0,8$	a_Q	$-4,1 \pm 0,6$
	$b_{4,6}$	$34,8 \pm 14,6$	b_Q	$24,2 \pm 4,2$
	$\ln k_{4,6}^0$	$36,9 \pm 15,4$	$\ln k_Q^0$	$28,3 \pm 4,8$
	$Ea_{4,6}$ (kJ mol ⁻¹)	$169 \pm 3,8$	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	$117,4 \pm 20,4$
			A_Q	$-5,6 \pm 0,9$
			B_Q	$-11,8 \pm 7,8$
			$\ln K_Q^0$ (*)	$-6,2 \pm 8,7$
			ΔH_Q (kJ mol ⁻¹)	$-57,3 \pm 37,9$
	R^2 (4,6-DMDBT)	0,9743	R^2 (Q)	0,9816
				

* Parâmetros sem significância estatística

Continuação - Tabela 5.6 – Resultados da Estimação de Parâmetros para HDS e HDN

PI2
 $s(\hat{\theta}) = 250,5$

a_1	$-0,33 \pm 0,30$	a_Q	$-3,1 \pm 0,1$
b_1	$41,5 \pm 6,7$		
$\ln k_{DBT,1}^O$	$41,1 \pm 7,0$	b_Q	$36,0 \pm 2,6$
$Ea_{DBT,1}$ (kJ mol ⁻¹)	201 ± 32		
a_2 (*)	$-0,34 \pm 0,72$	$\ln k_Q^O$	$21,6 \pm 2,6$
b_2	$47,7 \pm 10,0$		
$\ln k_{DBT,2}^O$	$48,0 \pm 0,8$	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	174 ± 12
$Ea_{DBT,2}$ (kJ mol ⁻¹)	231 ± 49		
R^2 (4,6-DMDBT)	0,9706	R^2 (N)	0,9859
(MCHB 3,3'-DMBF)	0,8618 0,9631	(NN)	0,9929

LHI
 $s(\hat{\theta}) = 163,1$

a_1	$-1,1 \pm 0,5$	a_Q	$-4,6 \pm 0,4$
b_1	$24,0 \pm 9,6$	b_Q	$22,5 \pm 8,1$
$\ln k_{DBT,1}^O$	$25,2 \pm 10,1$	$\ln k_Q^O$	$27,1 \pm 8,5$
$Ea_{DBT,1}$ (kJ mol ⁻¹)	117 ± 47	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	$108,8 \pm 39,3$
a_2	$-1,8 \pm 0,7$	A_Q	$-6,4 \pm 0,52$
b_2	$27,7 \pm 14,3$	B_Q (*)	$-9,9 \pm 11,0$
$\ln k_{DBT,2}^O$	$29,5 \pm 15,0$	$\ln K_Q^O$ (*)	$-3,5 \pm 11,5$
$Ea_{DBT,2}$ (kJ mol ⁻¹)	$134 \pm 69,4$	ΔH_Q (kJ mol ⁻¹) (*)	$-47,9 \pm 53,4$
R^2 (4,6-DMDBT)	0,9828	R^2 (N)	0,9768
(MCHB 3,3'-DMBF)	0,9095 0,9566	(NN)	0,9880

* Parâmetros sem significância estatística

A qualidade dos parâmetros estimados foi avaliada a partir dos intervalos de confiança de cada parâmetro estimado e da significância estatística. De acordo com os resultados da Tabela 5.6, os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação aparente e fator pré-exponencial, inferidos pelos modelos de Lei de Potências neste trabalho possuem significado físico e estatístico, assumindo um nível de confiança de 95% para ambas as reações avaliadas. Tal observação pode ser confirmada pelo fato dos resultados de estimação conterem os valores calculados para a energia de ativação de cada reação considerando 1ª Ordem Global no Apêndice C.

Em relação aos modelos Langmuir-Hinshelwood, o modelo global apresentou todos os parâmetros cinéticos com significância física e estatística. Por outro lado, no modelo individual, as incertezas associadas à constante de equilíbrio e à entalpia de adsorção da quinolina foram elevadas. Ambos os parâmetros estando associados ao parâmetro B_Q , cuja significância estatística foi 0,96, sendo muito sensível à temperatura. No entanto, o significado físico dos parâmetros ainda foi preservado. Outro diferencial do modelo LHI foi sua melhor capacidade de descrever os dados experimentais referentes aos compostos sulfurados, em comparação com os nitrogenados. Tal comportamento provavelmente decorre da maior riqueza de informações fenomenológicas fornecidas por esse modelo sobre os efeitos de competição entre o 4,6-DMDBT e a quinolina pelos sítios ativos do catalisador, em relação aos demais modelos avaliados.

Ao comparar as energias de ativação aparente obtidas para a HDS dos modelos de Lei de Potências, percebe-se que o modelo global apresenta a energia de ativação aparente igual a $E_{HDS} = 222 \pm 69 \text{ kJ mol}^{-1}$; enquanto o individual energias de ativação aparente para a rota DDS igual a $E_{DDS} = 201 \pm 32 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $E_{HID} = 231 \pm 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ para HID. Com esses resultados, tem-se que $E_{HID} > E_{DDS}$ e o intervalo de E_{HDS} contempla os das duas rotas. Isso pode ser atribuído ao fato da rota preferencial da HDS ser a HID para o 4,6-DMDBT, porém a rota DDS é a preferencial para o catalisador CoMoP/Al₂O₃ (STANISLAUS *et al.*, 2010).

A comparação entre os parâmetros cinéticos estimados e aqueles reportados na literatura apresenta desafios devido às diferenças nos modelos, condições experimentais, composições das cargas reacionais e catalisadores empregados. Dessa forma, realizou-se a análise comparativa dos valores inferidos de energia de ativação e entalpia de adsorção considerando estudos que adotaram condições experimentais semelhantes às utilizadas neste trabalho. A Tabela 3.1 apresenta os valores de energia de ativação aparente para HDS de DBT e HDN de Q encontrados na literatura.

Para a HDS de 4,6-DMDBT, ressalta-se que os trabalhos reportados só utilizaram exclusivamente DBT ou 4,6-DMDBT como reagente. Ao comparar com os resultados deste trabalho, considerando o intervalo de confiança, percebe-se que os valores de energia de ativação são superiores aos relatados na literatura. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do 4,6-DMDBT ser mais refratário que o DBT para a HDS, além de corroborar com a forte adsorção da quinolina e seus intermediários nos sítios hidrogenantes do catalisador.

Para as reações de HDN no leito CoMoP, foi encontrado na literatura o intervalo estimado para a energia de ativação de $71 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ no trabalho de ALBERSBERGER (2018), cujo intervalo tem interseção com o resultado para o modelo LHI. Além disso, os valores encontrados por NOVAES *et al.* (2017) para o catalisador promovido por níquel mostraram-se compatíveis com os modelos global e individual de Langmuir-Hinshelwood. Em relação à entalpia de adsorção da quinolina, LAREDO *et al.* (2001), inferiram um valor de -112 kJ mol^{-1} a partir da equação de van't Hoff, sendo esse valor próximo aos estimados neste trabalho, considerando as incertezas experimentais.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido um código para estimação de parâmetros cinéticos para modelos de lei de potências e Langmuir-Hinshelwood, tanto globais quanto individuais para as reações de HDT avaliadas. Esse código foi validado por meio de comparação com um estudo anterior e exibiu resultados consistentes com aqueles reportados na literatura.

Além disso, a fim de otimizar o trabalho experimental, também foi implementado código de planejamento sequencial de experimentos, permitindo maximizar a obtenção de informações a partir de cada experimento. Primeiramente, um conjunto de 6 experimentos foi utilizado, seguido pelo planejamento sequencial de mais 2 experimentos. Nessa etapa, o modelo global de lei de potências de segunda ordem mostrou ser mais adequado que o modelo de Langmuir-Hinshelwood adaptado. A principal causa foi a estimação ser de apenas 4 parâmetros devido à limitação no número de experimentos e o modelo de Langmuir-Hinshelwood ainda não apresentava significância física completa. Posteriormente, com o conjunto inicial ampliado para 9 experimentos e a adição de apenas um experimento adicional, o modelo de Langmuir-Hinshelwood com todos os seus parâmetros foi considerado o modelo global que traz mais informações fenomenológicas com um ajuste adequado aos dados experimentais e significância estatística e física.

Adicionalmente, com a ampliação do número de experimentos realizados, foi possível confirmar os efeitos das variáveis de processos (temperatura, pressão e velocidade espacial horária mássica) sobre as conversões e as distribuições dos produtos, bem como os efeitos de inibição da quinolina e de seus derivados nitrogenados sobre a HDS de 4,6-DMDBT. Complementarmente, a partir dos códigos desenvolvidos para a estimação de parâmetros, foram avaliados oito modelos distintos. Dentre eles, com base na significância estatística e física dos parâmetros estimados, o modelo de Langmuir-Hinshelwood, considerando simultaneamente o consumo de reagentes e formação de produtos, mostrou-se mais adequado, por fornecer uma descrição mais completa em termos fenomenológicos do sistema estudado. Além disso, os valores obtidos de energia de ativação aparente e entalpias de adsorção apresentaram boa concordância com aqueles reportados na literatura, corroborando a validade do modelo proposto.

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se aprimorar as estimações dos modelos por meio da realização de experimentos adicionais, sugeridos pelo planejamento sequencial e da redução da correlação entre os parâmetros estimados pela otimização da temperatura de referência utilizada na reparametrização. Além disso, a possibilidade de subestimação dos erros

experimentais deve ser considerada, sendo recomendada a realização de um maior número de réplicas experimentais para melhor quantificação da variabilidade experimental. Finalmente, a fim de melhor utilizar a estratégia de estimação de parâmetros desenvolvida no presente estudo, sugere-se a adição de mais modelos para comparação simultânea, incluindo modelos individuais. Para tal, recomenda-se a automatização do cálculo das matrizes de sensibilidade via diferenciação simbólica ou diferenciação automática. Outra sugestão é a aplicação de outro critério para aumentar a acurácia dos modelos avaliados nesse trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-RASHIDY, Ahmad H.; ALI, Syed A.; AHMED, Shakeel; RAZZAK, Shaikh A.; HOSSAIN, Mohammad 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.

ALEKSANDROV, P. V.; RESHETNIKOV, S. I.; BUKHTIYAROVA, G. A.; NOSKOV, A. S. **Deep hydrodesulfurization of gas oils with high sulfur content: Experiment and kinetic modeling.** *Chemical Engineering Journal*, v. 446, p. 137059, 2022.

ATKINSON, A.C. **Posterior probabilities for choosing a regression model**, *Biometrika*, v. 65, pp. 39-48, 1978.

ATKINSON, A. C.; DONEV, A. N.; TOBIAS, R. D. **Optimum Experimental Designs, with SAS.** 1st. ed. New York: Oxford University Press, 2007.

BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation.** 1st. ed. San Diego: Academic Press, 1974.

BASAK, K.; SAU, M.; MANNA, U.; VERMA, R. P. Industrial hydrocracker model based on novel continuum lumping approach for optimization in petroleum refinery. *Catalysis Today*, v. 98, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 253-264, 2004.

BECK, J.V., ARNOLD, K.J. **Parameter estimation in engineering and science.** New York, John Wiley & Sons, 1977.

BOX, G.E.P., WILSON, K.B., **On the experimental attainment of optimum conditions**, *Journal of the Royal Statistical Society B*, v. 13, pp. 1-45, 1951.

BOX, G.E.P. **Fitting empirical data**, *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 86, pp. 792-816, 1960.

BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., **The experimental study of physical mechanisms**, *Technometrics*, v. 7, pp. 23-42, 1965.

BOX, G.E.P., HILL, W.J. **Discrimination among mechanistic models**, *Technometrics*, v. 9, pp. 57-71, 1967.

BOX, G.E.P., LUCAS, H.L. **Design of experiments in non-linear situations**, *Biometrika*, v. 46, pp. 77-90, 1959.

BOX, M.J. **An experimental design criterion for precise estimation of a subset of the parameters in a nonlinear model**, *Biometrika*, v. 58, pp. 149-153, 1971.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery.** 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. **Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: the reaction kinetics**. *AIChE Journal*, v. 27, p. 663-673, 1981.

BUZZI-FERRARIS, G., FORZATTI, P. **A new sequential experimental design procedure for discriminating among rival models**, *Chemical Engineering Science*, v. 38, pp. 225-232, 1983.

BUZZI-FERRARIS, G.; FORZATTI, P. Sequential experimental design for model discrimination in the case of multiple responses. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 1, p. 81-85, 1984.

BUZZI-FERRARIS, G. **Planning of experiments and kinetic analysis**, *Catalysis Today*, v. 52, pp. 125-132, 1999.

CARPIO, R. R.; FURLAN, F. F.; GIORDANO, R. C.; SECCHI, A. R. **A Kriging-based approach for conjugating specific dynamic models into whole plant stationary simulations**. *Computers and Chemical Engineering*, v. 119, p. 190–194, 2018.

CHEHADEH, Dduha; MA, Xiaoliang; AL BAZAAZ, Hamza. **Recent progress in hydrotreating kinetics and modeling of heavy oil and residue: A review**. *Fuel*, v. 334, p. 126404, 15 fev. 2023

CHEN, Zhengyu; ZHAO, Xiangyu; WU, Jian; XU, Chunming; ZHANG, Linzhou. **Recent progress toward molecular-level kinetic model for complex hydrocarbon conversion processes**. *Chemical Engineering Journal*, v. 487, p. 150462, 2024.

DELGADO, F.; GAUTO, MARCELO. **PETRÓLEO: QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICAS, PREÇOS E MERCADOS: O caso das correntes nacionais**. *FGV Energia*. Janeiro, 2021.

DONCKELS, Brecht M. R. et al. **An anticipatory approach to optimal experimental design for model discrimination**. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 95, n. 1, p. 53-63, 15 jan. 2009.

DUMÉZ, F.J., FROMENT, G.F. **Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. Kinetics, catalyst coking, and reactor design**, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 15, pp. 291-301, 1976.

DUMÉZ, F.J., HOSTEN, L.H., FROMENT, G.F. **The use of sequential discrimination in the kinetic study of 1-butene dehydrogenation**, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 16, pp. 298-301, 1977.

DRAPER, N.R., HUNTER, W.G. **Design of experiments for parameter estimation in multiresponse situations**, *Biometrika*, v. 53, pp. 525-533, 1966.

DRAPER, N.R., HUNTER, W.G. **The use of prior distributions in the design of experiments for parameter estimation in non-linear situations**, *Biometrika*, v. 54, pp. 147-153, 1967.

DRAPER, N.R., HUNTER, W.G., 1967b, **The use of prior distributions in the design of experiments for parameter estimation in non-linear situations: multiresponse case**, *Biometrika*, v. 54, pp. 662-665. HILL e HUNTER, 1974.

EGOROVA, Marina; PRINS, Roel. **The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 241, n. 1, p. 162-172, 1 jul. 2006.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética; Ministério de Minas e Energia – MME. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2034**. *Estudos do Plano Decenal de Expansão de Energia 2034*. Rio de Janeiro, 2024.

ESPIE, D.M., MACCHIETTO, S. **Nonlinear transformations for parameter estimation**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27, 2175–2179, 1988.

FARAG, Hamdy; MOCHIDA, Isao; SAKANISHI, Kinya. **Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 194–195, p. 147–157, 2000.

FARAG, H.; MOCHIDA, I. **A comparative kinetic study on ultra-deep hydrodesulfurization of pre-treated gas oil over nanosized MoS₂, CoMo-sulfide, and commercial CoMo/Al₂O₃ catalysts**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 372, p. 121–129, 2012.

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

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Tradução de Lucia Helena V. F. de Carvalho et al. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

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

FROMENT, G. F. **Single event kinetic modeling of complex catalytic processes**. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 47, n. 1, p. 83-124, 2005.

FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. **Deactivation of hydroprocessing catalysts**. *Catalysis Today*, v. 52, n. 2–3, p. 381–495, 1999.

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

GUEDES JUNIOR, G. S.; NASCIMENTO, I. G.; AHMAD, M.; KILLEEN, C.; BOSCOBOINIK, J. A.; TRELEWICZ, J.; PINTO, J. C.; MELLO, M. D.; SILVA, M. A. P. **Kinetics of simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions using CoMoP/Al₂O₃ and NiMoP/Al₂O₃.** *Chemical Engineering Science*, v. 275, p. 118725, 2023.

HILL, W.J., HUNTER, W.G., **A review of response surface methodology: a literature survey**, *Technometrics*, v. 8, pp. 571-590, 1966.

HIMMELBLAU, D.M. **Process analysis by statistical methods**. New York, John Wiley & Sons, 1970.

HOSTEN, L.H. **A sequential experimental design procedure for precise parameter estimation based upon the shape of the joint confidence region**, *Chemical Engineering Science*, v. 29, pp. 2247-2252, 1974.

HUNTER W.G., REINER, A.M. **Design for discriminating between two rival models**. *Technometrics*, v. 7, p. 307-323, 1965.

HUNTER, W.G., HILL, W.J., HENSON, T.L. **Designing experiments for precise estimation of all or some of the constants in a mechanistic model**, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 47, pp. 76-80, 1969.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, **Executive summary**. *World Energy Outlook 2024*. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024/executive-summary>. Acessado em 27 de outubro 2024.

JIAN, M.; PRINS, R. **Kinetic study of the HDN of quinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts**. In: PRASADA RAO, T. S. R.; MURALI DHAR, G. (ed.). *Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis*. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 113. Amsterdam: Elsevier, 1998. p. 111.

JOHNSON, M., MOORE, L., YLVISAKER, D., 1990, **Minimax and maximin distance designs**, *Journal of Statistical Planning and Inference*, v. 26, n. 2, pp. 131-148.

JONES, D.R.; PERTTUNEN, C.D. S. **Lipschitzian Optimization Without The Lipschitz Constant**. *Journal Of Optimization Theory And Application*, 79:157-181, October 1993.

KENNEDY, J., EBERHART, R.C. **Particle swarm optimization**. In: *Proc. IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia*, pp. 1942- 1948, 1995.

KITTRELL, J.R. **Mathematical modeling of chemical reactions**, *Advances in Chemical Engineering*, v. 8, pp. 97-183, 1970.

KOBER, R.; KUNZLER, D. D. F.; SCHWAAB, M.; STEFFANI, E.; BARBOSA-COUTINHO, E.; PINTO, J. C. **Sequential experimental designs for discrimination among adsorption equilibrium models**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 170, p. 434-443, jun. 2021.

KRIGE, D.G. (1951) **A Statistical Approaches to Some Basic Mine Valuation Problems on the Witwatersrand.** *Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa*, 52, 119-139.

KWAO, S.; VEDACHALAM, S.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. **Review of current advances in hydrotreating catalyst support.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 135, p. 1–16, 2024.

LAREDO S., G. C.; DE LOS REYES H., J. A.; CANO D., J. L.; CASTILLO M., J. J. **Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene.** *Applied Catalysis A: General*, v. 207, n. 1, p. 103–112, 2001.

LAREDO, G. C.; ALTAMIRANO, E.; REYES, J. A. **Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: part 2.** *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 207–214, 2003.

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

LAXMINARASIMHAN, C. S.; VERMA, R. P.; RAMACHANDRAN, P. A. **Continuous lumping model for simulation of hydrocracking.** *AIChE Journal*, v. 42, n. 9, p. 2645-2653, 1996.

LIKENS, G. E.; BUTLER, T. J. **Acid rain: causes, consequences, and recovery in terrestrial, aquatic, and human systems.** *Encyclopedia of the Anthropocene, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, v. 5, p. 23-31, 2018.

MAITY, S.K.; ANCHEYTA, J.; ALONSO, F.; RAYO, P. **Hydrodesulfurization activity of used hydrotreating catalysts.** *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 453-459, 2013.

MAPIOUR, M.; SUNDARAMURTHY, V.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. **Effects of the operating variables on hydrotreating of heavy gas oil: Experimental, modeling, and kinetic studies.** *Fuel*, v. 89, p. 2536–2543, 2010.

MANEK, E.; HAYDARY, J. **Hydrocracking of vacuum residue with solid and dispersed phase catalyst: Modeling of sediment formation and hydrodesulfurization.** *Fuel Processing Technology*, v. 159, p. 320–327, 2017.

MARTENS, G. G.; MARIN, G. B. **Kinetics for hydrocracking based on structural classes: Model development and application.** *AIChE Journal*, v. 47, n. 7, p. 1607-1622, 2001.

MEETER, D.; PIRIE, W.; BLOT, W. **A comparison of two model-discrimination criteria.** *Technometrics*, v. 12, n. 3, p. 457-470, 1970.

MELLO, Matheus Dorneles de; BRAGGIO, Flávia de Almeida; MAGALHÃES, Bruno da Costa; ZOTIN, José Luiz; SILVA, Mônica Antunes Pereira da. **Effects of phosphorus content on simultaneous ultradeep HDS and HDN reactions over NiMoP/alumina catalysts.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 37, p. 10287–10299, 2017.

MELLO, M. D.; BRAGGIO, F. A.; MAGALHÃES, B. C.; ZOTIN, J. L.; 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.

MÉNDEZ, F. J.; FRANCO-LÓPEZ, O. E.; BOKHIMI, X.; SOLÍS-CASADOS, D. A.; ESCOBAR-ALARCÓN, L.; KLIMOVA, T. E. **Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, p. 479–491, 2017.

MILLER, J. T.; HINEMAN, M. F. **Non-first-order hydrodenitrogenation kinetics of quinoline.** *Journal of Catalysis*, v. 85, p. 117–126, 1983.

MOSES, P. G.; HINNEMANN, B.; TOPSØE, H.; NØRSKOV, J. K. **The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study.** *Journal of Catalysis*, v. 248, n. 2, p. 188–203, 2007.

NASCIMENTO, I. G.; LOCATEL, W. R.; MAGALHÃES, B. C.; TRAVALLONI, L.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M.A.P. **Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization reactions using CoMoP/Al₂O₃ and NiMoP/Al₂O₃.** *Catalysis Today*, vol. 381, p. 200-208, 2020.

NELDER, J. A.; MEAD, R. **A simplex method for function minimization.** *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.

NOVAES, Leandro da Rocha; RESENDE, Neuman Solange de; SALIM, Vera Maria Martins; SECCHI, Argimiro Resende. **Modeling, simulation and kinetic parameter estimation for diesel hydrotreating.** *Fuel*, v. 209, p. 184–193, 2017.

PAGARWAL, A.K., BRISK, M.L. **Sequential experimental design for precise parameter estimation. 1. Use of reparameterization.** *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 24, 203–207, 1985.

POLISCHUK, C.; ELEEZAA, J.; VEDACHALAM, S.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. **A review of foulant sources, operational issues, and remedies during the processing of oil sand derived bitumen fractions.** *Fuel*, v. 340, p. 127516, 2023.

PRITCHARD, D.J., BACON, D.W., 1975. **Statistical assessment of chemical kinetic models.** *Chemical Engineering Science* 30, 567–574.

QADER, S. A.; HILL, G. R. **Hydrocracking of gas oil.** *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 8, n. 1, p. 98-105, 1969.

VANRYSELBERGHE, Valérie; GALL, Raphaël Le; FROMENT, Gilbert F. **Hydrodesulfurization of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 4, p. 1235-1242, 1998. DOI: 10.1021/ie970533p.

VANRYSELBERGHE, Valérie; FROMENT, Gilbert F. **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 10, p. 3311-3318, 1996. DOI: 10.1021/ie960099b.

VRINAT, M. L.; GACHET, C. G.; CAVALLETTO, G.; DE MOURGUES, L. **Influence of hydrogen sulfide on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a sulfided cobalt-molybdenum/alumina catalyst.** *Applied Catalysis*, v. 3, n. 1, p. 57–64, 1 jun. 1982.

RATKOWSKY, A.D., 1990, **Handbook of Nonlinear Regression Models.** New York, Marcel Dekker.

RIPPIN, D.W. **Statistical methods for experimental planning in chemical engineering,** *Computers and Chemical Engineering*, v. 12, pp. 109-116, 1988.

SÁNCHEZ, Sergio; RODRÍGUEZ, Miguel A.; ANCHEYTA, Jorge. **Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy oils.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 25, p. 9409-9413, 2005.

SAU, M.; NARASIMHAN, C. S. L.; VERMA, R. P. **A kinetic model for hydrodesulfurisation.** Elsevier Science B. V., Editors: FROMENT, G. F.; DELMON, B.; GRANGE, P. *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*. 1. ed. p. 421-435. Amsterdam, 1997.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros.** 2005. 156f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M.; SILVA, F. M.; QUEIPO, C. A.; BARRETO, A. G.; NELE, M.; PINTO, J. C. **A new approach for sequential experimental design for model discrimination.** *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 5791-5806, 2006.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros.** Rio de Janeiro: E-Papers, 2007.

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

SCHWAAB, M.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. **Sequential experimental design for model discrimination. Taking into account the posterior covariance matrix of differences between model predictions.** *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 2408-2419, 2008.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais II. Planejamento de Experimentos.** Rio de Janeiro: E-Papers, 2011.

SECCHI, A. R. **DASSLC: User's Manual – v. 3.9 (Differential-Algebraic System Solver in C).** Disponível em <http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/> (2012).

SMITH, K. **On the standard deviations of adjusted and interpolated values of an observed polynomial function and its constants and the guidance they give towards a proper choice of the distributions of observations,** *Biometrika*, v. 12, pp. 1-85, 1918.

STANGELAND, B. E. **A kinetic model for the prediction of hydrocracker yields.** *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 13, n. 1, p. 71-76, 1974.

STANISLAUS, Antony; MARAFI, Abdulazeem; RANA, Mohan S. **Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production.** *Catalysis Today*, v. 153, p. 1–68, 2010.

SZKLO, Alexandre; ULLER, Victor Cohen; BONFÁ, Marcio Henrique P. (orgs.). **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia.** 3. ed., atual. e ampl. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

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

TSALLIS, C. **Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics.** *Journal of Statistical Physics*, v. 52, p. 479-487, 1988.

YANG, L.; LI, X.; WANG, A.; PRINS, R.; WANG, Y.; CHEN, Y.; DUAN, X. **Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk Ni₂P.** *Journal of Catalysis*, v. 317, p. 144–152, 2014.

YUI, S. M.; SANFORD, E. C. **Mild hydrocracking of bitumen-derived coker and hydrocracker heavy gas oils: Kinetics, product yields, and product properties.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 28, n. 9, p. 1278-1284, 1989.

WALD, A. **On the efficient design of statistical investigations,** *The Annals of Mathematical Statistics*, v. 14, pp. 134-140, 1943.

WANG, H.; PRINS, R. **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni–MoS₂/γ-Al₂O₃.** *Journal of Catalysis*, v. 264, p. 31–43, 2009.

WATTS, D.G. **Estimating parameters in nonlinear rate equations.** *Canadian Journal of Chemical Engineering* 72, 701–710, 1994.

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 – AVALIAÇÃO DAS LIMITAÇÕES DIFUSIONAIS

Para melhor compreender os processos de transferência de massa que ocorrem no sistema em estudo, foram calculados os critérios de MEARS (1971) e o critério de WEISZ e PRATER (1954). O primeiro verifica a resistência interfacial em transferência de massa extrapartícula, enquanto o segundo avalia a resistência intrapartícula.

Os dados apresentados na Tabela A.1 foram utilizados nos cálculos para a verificação dos critérios nas condições operacionais mais severas avaliadas neste trabalho ($T = 340^{\circ}\text{C}$, $P = 60$ bar e $\text{WHSV} = 8\text{h}^{-1}$).

Tabela A.1 – Dados de Entrada para Avaliação das Limitações Difusionais

Variável	Símbolo	Valor	Unidade
Temperatura	T	340	$^{\circ}\text{C}$
Pressão	P	60	bar
WHSV	WHSV	8	h^{-1}
Taxa de Reação do 4,6-DMDBT	$(-r_{4,6-\text{DMDBT}})$		$\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}$
Velocidade Específica	k		$\text{m}^3 \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$
Concentração de 4,6-DMDBT	$C_{4,6-\text{DMDBT}}$	0.00243	mol L^{-1}
WHSV	WHSV	8	h^{-1}
Conversão de 4,6-DMDBT	$X_{4,6-\text{DMDBT}}$	0,9007	
Densidade da Carga	ρ_{carga}	729	kg m^{-3}
Densidade do Leito	ρ_{leito}		
Diâmetro da Partícula	d_p		
Ordem da Reação	n	1	
Coeficiente de Transferência de Massa	k_c		
Viscosidade do Carga	μ_{carga}	$3,3162 \cdot 10^{-3}$	Pa s
Vazão Volumétrica	v_0	0,2	mL min^{-1}
Diâmetro do Reator	d_{reator}	1	cm
Massa de Catalisador	m_{cat}	1,14	g
Massa de Inerte	m_{SiC}	1,5	g
Densidade do Catalisador	ρ_{cat}	3,28	g cm^{-3}
Densidade do Inerte	ρ_{SiC}	3,22	g cm^{-3}
Massa Molar da Carga	MM_{carga}	226,41	g mol^{-1}
Volume Molar do 4,6-DMDBT	$\bar{V}_{4,6-\text{DMDBT}}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Tortuosidade	T	4	
Volume de Mesoporos	$\frac{V_{\text{vazio}}}{\rho_{\text{cat}}}$	1,19	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

A.1 Critério de Mears

Para o critério de Mears (C_M), a seguinte equação deve ser satisfeita para que a transferência de massa externa à partícula seja considerada insignificante:

$$C_M = \frac{(-r_{4,6-DMDBT})\rho_{leito}d_p^2n}{2C_{4,6-DMDBT}k_c} < 0,15 \quad (A.1)$$

a) Cálculo da taxa de reação ($-r_{4,6-DMDBT}$)

Este cálculo foi realizado utilizando a velocidade específica calculada para uma reação de primeira ordem, conforme descrito no Apêndice B.1.

$$(-r_{4,6-DMDBT}) = kC_{4,6-DMDBT} \quad (A.2)$$

$$(-r_{4,6-DMDBT}) = \frac{-WHSV \ln(1 - X_{4,6-DMDBT}) C_{4,6-DMDBT}}{\rho_{carga}} \quad (A.3)$$

$$(-r_{4,6-DMDBT}) = \frac{-8 \left(\frac{1h}{3600s} \right) \ln(1 - 0.9007) 0.00243 \left(\frac{10^3 L}{1m^3} \right)}{729} \quad (A.4)$$

$$(-r_{4,6-DMDBT}) = -7,04 \cdot 10^{-6} \times 2,43 = 1,71 \cdot 10^{-5} = \text{mol kg}_{cat}^{-1} \text{s}^{-1} \quad (A.5)$$

b) Cálculo da densidade do leito (ρ_{leito})

Pela definição de densidade:

$$\rho_{leito} = \frac{m_{leito}}{V_{leito}} \quad (A.6)$$

A massa do leito é determinada pela soma da massa de catalisador CoMoP/Al₂O₃ (m_{cat}) e o inerte carbetto de silício (m_{SiC}).

$$m_{leito} = m_{cat} + m_{SiC} \quad (A.7)$$

$$m_{leito} = (1,14 + 1,5) \left(\frac{1\text{kg}}{10^3\text{g}} \right) = 2,64 \times 10^{-3} \text{kg} \quad (A.8)$$

Já o volume do leito é calculado a partir do diâmetro do reator e da altura do leito.

$$V_{leito} = \frac{\pi d_{leito}^2}{4} h_{leito} \quad (A.9)$$

$$V_{leito} = \frac{\pi 1^2}{4} 2,7 \left(\frac{1\text{m}^3}{10^6\text{cm}^3} \right) = 2,12 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \quad (A.10)$$

Assim, pode calcular a densidade do leito:

$$\rho_{leito} = \frac{2,64 \cdot 10^{-3}}{2,12 \cdot 10^{-6}} = 1245 \text{ kg m}^{-3} \quad (A.11)$$

c) Cálculo do diâmetro de partícula (d_p)

Para garantir a classificação granulométrica das partículas do leito, foram utilizadas peneiras com *mesh* Tyler de 115 e 170.

Tabela A.2 – Dados do Cálculo do Diâmetro da Partícula

Mesh Tyler	$d_{\#}^{-}$ (mm)	$d_{\#}^{+}$ (mm)	$d_{\#,m}$ (mm)	d_p (mm)
- 115 +170	0,090	0,125	0,1075	0,1144

A partir das informações da Tabela A.2, o diâmetro das partículas foi determinado pela relação:

$$d_p = \frac{d_{\#,m}}{0,94} \quad (\text{A.12})$$

em que $d_{\#,m}$ é o diâmetro médio dos furos das peneiras.

$$d_p = \frac{(0,090 + 0,125)}{2,094} = \frac{0,1075}{0,94} = 0,1144 \text{ mm} \quad (\text{A.13})$$

$$d_p = 0,1144 \text{ mm} \left(\frac{1 \text{ m}}{10^3 \text{ mm}} \right) = 1,244 \cdot 10^{-4} \text{ m} \quad (\text{A.14})$$

d) Cálculo do coeficiente de Transferência de Massa (k_c)

Para calcular k_c , foi utilizada a seguinte equação:

$$k_c = \frac{Sh D_{AB}}{d_p} \quad (\text{A.15})$$

na qual o número de Sherwood (Sh) é determinado por:

$$Sh = 2 + f Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \begin{cases} f = 0,6 \rightarrow 0 < Re < 200 \\ f = 0,69 \rightarrow 20 < Re < 2000 \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

cuja definição do número de Reynolds da partícula (Re_p) é:

$$Re_p = \frac{\rho_{carga} u d_p}{\mu_{carga}} \quad (\text{A.17})$$

em que a velocidade do fluido em meio poroso (u) é calculada a partir da velocidade do fluido (q) e a porosidade do leito (ϵ_{leito}):

$$u = \frac{q}{\epsilon_{leito}} \quad (\text{A.18})$$

$$q = \frac{4v_0}{\pi d_{reator}^2} = \frac{4 \cdot 0,2}{\pi 1^2} \frac{\text{mL}}{\text{min. cm}^2} = 4,24 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (\text{A.19})$$

$$\epsilon_{leito} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + V_{sólido}} = \frac{V_{leito} - V_{sólido}}{V_{leito}} = 1 - \frac{V_{sólido}}{V_{leito}} = 1 - \frac{V_{cat} + V_{sic}}{V_{leito}} \quad (\text{A.20})$$

$$\varepsilon_{leito} = 1 - \frac{\frac{m_{cat}}{\rho_{cat}} + \frac{m_{SiC}}{\rho_{SiC}}}{V_{leito}} = 1 - \frac{\frac{1,14}{3,28} + \frac{1,5}{3,22}}{2,12} = 0,616 \quad (A.21)$$

Logo,

$$u = \frac{4,24 \cdot 10^{-5}}{0,616} = 6,88 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s} \quad (A.22)$$

$$Re_p = \frac{729 \cdot 6,88 \cdot 10^{-5} \cdot 1,244 \cdot 10^{-4}}{3,316 \cdot 10^{-3}} = 1,887 \cdot 10^{-3} \quad (A.23)$$

e o número de Schmidt (Sc):

$$Sc = \frac{\mu_{carga}}{\rho_{carga} D_{AB}} \quad (A.24)$$

em que o coeficiente de difusão de A no meio B (D_{AB}) é:

$$D_{AB} = \frac{1,17 \cdot 10^{-13} \cdot MM_{carga}^{1/2} T}{\mu_{carga} \bar{V}_{4,6-DMDBT}^{0,6}} \quad (A.25)$$

$$D_{AB} = \frac{1,17 \cdot 10^{-13} \cdot 226,42^{1/2} \cdot 613}{3,316 \cdot 10^{-3} \cdot (1,49 \cdot 10^{-4})^{0,6}} = 6,44 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (A.26)$$

Logo,

$$Sc = \frac{3,316 \cdot 10^{-3}}{729 \cdot 6,44 \cdot 10^{-5}} = 0,07 \quad (A.27)$$

$$Sh = 2 + 0,6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} = 2 + 0,6 \cdot 1,887 \cdot 10^{-3^{1/2}} \cdot (0,07)^{1/3} = 2,011 \quad (A.28)$$

Finalmente,

$$k_c = \frac{2,011 \cdot 6,44 \cdot 10^{-5}}{1,244 \cdot 10^{-4}} = 1,04 \text{ m s}^{-1} \quad (A.29)$$

e) Cálculo do Critério de Mears (C_M)

Dessa forma, é possível calcular:

$$C_M = \frac{1,71 \cdot 10^{-5} \cdot 1245 \cdot (1,244 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1}{2 \cdot 0,00243 \cdot 1,04} = 5,24 \cdot 10^{-4} < 0,15 \quad (A.30)$$

Assim, é possível afirmar que resistência interfacial na transferência de massa extrapartícula é desprezível.

A.2 Critério de Weisz-Prater

Para o critério de Weisz-Prater (C_{WP}), a seguinte equação deve ser satisfeita para que a transferência de massa interna à partícula seja considerada insignificante:

$$C_M = \frac{(-r_{4,6-DMDBT})\rho_{cat}d_p^2}{4C_{4,6-DMDBT}D_{AB,ef}} < 1 \quad (A.31)$$

a) Cálculo do coeficiente de difusividade efetivo ($D_{AB,ef}$)

$$D_{AB,ef} = \frac{D_{AB}\varepsilon_{cat}}{\tau} \quad (A.32)$$

em que a porosidade do catalisador pode ser calculada por:

$$\varepsilon_{cat} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + V_{sólido}} = \frac{V_{vazio}}{V_{vazio} + \frac{m_{cat}}{\rho_{cat}}} = \frac{\frac{V_{vazio}}{\rho_{cat}}}{\frac{V_{vazio}}{\rho_{cat}} + \frac{1}{\rho_{cat}}} \quad (A.33)$$

$$\varepsilon_{cat} = \frac{1,19}{1,19 + \frac{1}{3,28}} = 0,796 \quad (A.33)$$

Logo,

$$D_{AB,ef} = \frac{6,44 \cdot 10^{-5} \cdot 0,796}{4} = 1,28 \cdot 10^{-5} \quad (A.34)$$

b) Cálculo do Critério de Weisz-Prater (C_{WP})

Dessa forma, obtém-se:

$$C_{WP} = \frac{1,71 \cdot 10^{-5} \cdot 3,28 \cdot 10^3 (1,244 \cdot 10^{-4})^2}{4 \cdot 0,00243 \cdot 1,28 \cdot 10^{-5}} = 0,007 < 1 \quad (A.35)$$

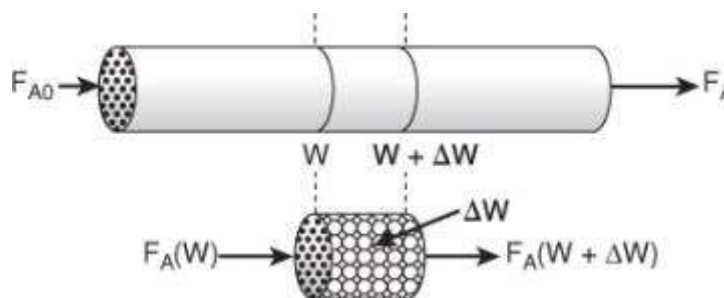
Assim, é possível afirmar que resistência interfacial na transferência de massa intrapartícula é desprezível.

APÊNDICE B – MODELAGEM CINÉTICA DO REATOR

Para a modelagem cinética das reações de hidrotratamento (HDT), foi considerado que as reações ocorrem predominantemente na superfície do catalisador, com o balanço molar sendo realizado em função da massa do catalisador (W , em g_{cat}). Dessa forma, considerou-se também que a difusão dentro do catalisador é rápida, enquanto a reação química é mais lenta, e que os efeitos de transferência de massa externa não afetam significativamente a taxa de reação. Nesse contexto, as propriedades do sistema, como concentração e temperatura, foram tratadas como homogêneas, apesar da heterogeneidade natureza física do sistema. Este tipo de abordagem é conhecido como modelo pseudo-homogêneo.

Adicionalmente, utilizou-se o conceito de reator tubular com escoamento empistonado fluxo pistão (*PFR: Plug Flow Reactor*), conforme representado na Figura B.1.

Figura B.1 – Representação de um PFR



Fonte: FOGLER, 2009

O balanço molar para este tipo de reator pode ser obtido a partir da equação geral de balanço molar (B.1), admitindo as seguintes premissas: ausência de mistura axial, regime de escoamento turbulento, homogeneidade das propriedades ao longo do raio do reator e operação em condições isotérmicas e isobáricas no estado estacionário.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Vazão de} \\ i \text{ que entra} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Vazão de} \\ i \text{ que sai} \\ \text{do sistema} \end{array} \right] \pm \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de geração} \\ \text{ou consumo do} \\ \text{sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo de } i \\ \text{no sistema} \end{array} \right] \quad (\text{B.1})$$

$$\text{Entrada} - \text{Saída} \pm \text{Geração ou Consumo} = \text{Acúmulo}$$

$$F_i(W) - F_i(W + \Delta W) \pm (\pm r_i)\Delta W = 0 \quad (\text{B.2})$$

$$(\pm r_i) = \frac{F_i(W + \Delta W) - F_i(W)}{\Delta W} \quad (\text{B.3})$$

Ao avaliar a equação (B.3) no limite $\Delta W \rightarrow 0$, obtém-se:

$$\pm r_i = \pm \frac{dF_i}{dW} \quad (\text{B.4})$$

sendo F_i a vazão molar do componente i , em mol h⁻¹, e pode ser calculada pela equação:

$$F_i = C_i v \quad (\text{B.5})$$

na qual C_i é a concentração da espécie i (em mol L⁻¹) e v é a vazão volumétrica (em L h⁻¹), que é considerada constante. Substituindo (B.5) em (B.4) obtém-se, por fim, a expressão para o cálculo da taxa de reação (mol g_{cat}⁻¹ h⁻¹):

$$(\pm r_i) = v \left(\pm \frac{dC_i}{dW} \right) \quad (\text{B.6})$$

A vazão volumétrica, por sua vez, pode ser calculada a partir da densidade (em g L⁻¹) e da vazão mássica (g h⁻¹) do fluido, conforme a relação a seguir.

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (\text{B.7})$$

Ao substituir (B.7) em (B.6):

$$\rho(\pm r_i) = \dot{m} \left(\pm \frac{dC_i}{dW} \right) \quad (\text{B.8})$$

Pela relação entre \dot{m} e o tempo espacial (h)

$$\tau = \frac{W}{\dot{m}} \quad (\text{B.9})$$

temos, por fim:

$$\left(\pm \frac{dC_i}{d\tau} \right) = \rho(\pm r_i) \quad (\text{B.10})$$

em que ambos os sinais \pm são negativos quando há consumo e positivos quando há geração.

B.1 Cálculo da Velocidade Específica para Lei de Potências Global de 1ª Ordem

A Lei de Potências de 1ª ordem é descrita por:

$$(\pm r_i) = kC_i \quad (\text{B.11})$$

em que k é a velocidade específica em L g⁻¹ h⁻¹.

Substituindo a equação (B.11) na equação (B.10) para um reagente i , obtém-se:

$$- \frac{dC_i}{d\tau} = \rho k C_i \quad (\text{B.12})$$

Pela definição de conversão:

$$X_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \quad (\text{B.13})$$

$$C_i = C_{i0} (1 - X_i) \quad (\text{B.14})$$

Ao substituir a equação (B.14) na equação (B.11), obtém-se:

$$- \frac{d[C_{i0}(1 - X_i)]}{d\tau} = \rho k C_{i0}(1 - X_i) \quad (\text{B.15})$$

$$C_{i0} \frac{dX_i}{d\tau} = \rho k C_{i0}(1 - X_i) \quad (\text{B.16})$$

$$\int_0^{X_i} \frac{dX_i}{(1 - X_i)} = \rho k \int_0^{\tau} d\tau \quad (\text{B.17})$$

$$- \ln(1 - X_i) = \rho k \tau \quad (\text{B.18})$$

$$k = - \frac{\ln(1 - X_i)}{\rho \tau} \quad (\text{B.19})$$

Em termos de velocidade espacial (h^{-1}), que corresponde ao inverso do tempo espacial (τ):

$$k = - \frac{WHSV \ln(1 - X_i)}{\rho} \quad (\text{B.20})$$

B.2 Cálculo da Velocidade Específica para Lei de Potências Global de 2ª Ordem

A Lei de Potências de 2ª ordem é descrita por:

$$(\pm r_i) = k C_i^2 \quad (\text{B.21})$$

em que k é a velocidade específica em $\text{L}^2 \text{mol}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Substituindo a equação (B.21) na equação (B.10) para um reagente i :

$$- \frac{dC_i}{d\tau} = \rho k C_i^2 \quad (\text{B.22})$$

Ao substituir a equação (B.14) na equação (B.21), obtém-se:

$$- \frac{d[C_{i0}(1 - X_i)]}{d\tau} = \rho k C_{i0}^2 (1 - X_i)^2 \quad (\text{B.23})$$

$$C_{i0} \frac{dX_i}{d\tau} = \rho k C_{i0}^2 (1 - X_i)^2 \quad (\text{B.24})$$

$$\int_0^{X_i} \frac{dX_i}{(1 - X_i)^2} = \rho k C_{i0} \int_0^{\tau} d\tau \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{1}{1 - X_i} - 1 = \rho k C_{i0} \tau \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{X_i}{1 - X_i} = \rho k C_{i0} \tau \quad (\text{B.27})$$

$$k = \frac{X_i}{\rho C_{i0} \tau (1 - X_i)} \quad (\text{B.28})$$

Em termos de velocidade espacial (h^{-1}), que é o inverso de τ :

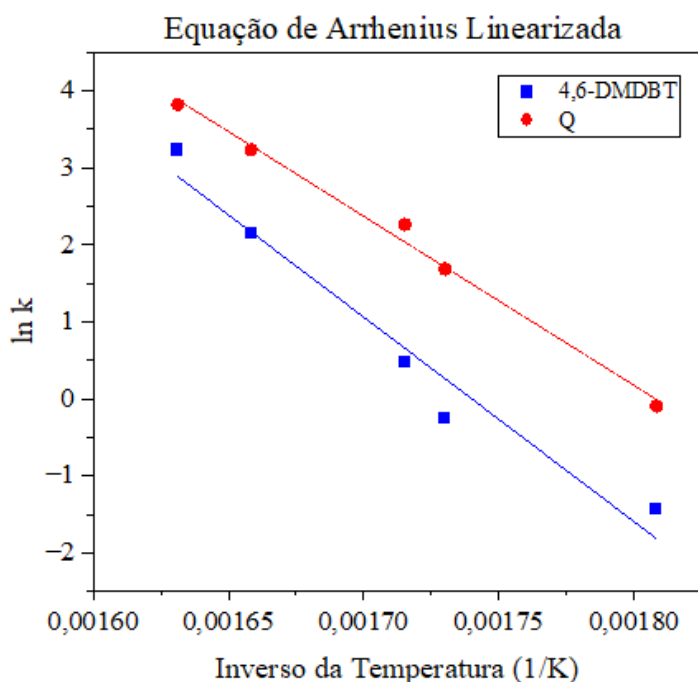
$$k = \frac{X_i W H S V}{\rho C_{i0} (1 - X_i)} \quad (\text{B.29})$$

APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

A fim de obter uma referência para a verificação dos resultados das estimações feitas neste trabalho, foram calculadas as velocidades específicas (k) para modelos de lei de potências de 1ª e 2ª ordem, considerando diferentes temperaturas, sob as condições de WHSV = 8 h⁻¹ e pressão de 60 bar, conforme descrito no Apêndice A. Com base nesses dados, foi realizada uma regressão linear entre os valores dos inversos da temperatura e os respectivos valores de $\ln(k)$, permitindo a determinação do fator pré-exponencial (k°) e da energia de ativação aparente (E_a) para cada modelo avaliado.

Nesse contexto, a concentração de hidrogênio foi considerada constante, sendo o seu efeito incorporado no valor de k° . Os resultados indicaram que o modelo de 1ª ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

C.1 Lei de Potências Global de 1ª Ordem



Equação para HDS

$$\ln k_{4,6} = -26583 \frac{1}{K} + 46,253$$

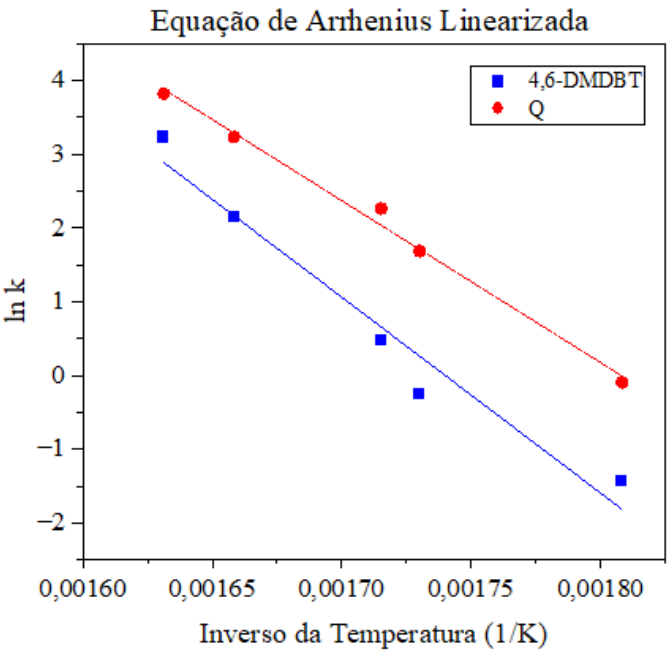
Parâmetro	Valor
$\ln k^\circ_{4,6}$	46,253
$k^\circ_{4,6}$ (L g ⁻¹ h ⁻¹)	1,22E+20
E_a/R	-2,66E+04
E_a (kJ mol ⁻¹)	- 221,02
R^2	0,9602

Equação para HDN

$$\ln k_Q = -21991 \frac{1}{K} + 39,7575$$

Parâmetro	Valor
$\ln k^\circ_Q$	39,757
k°_Q (L g ⁻¹ h ⁻¹)	1,85E+17
E_a/R	-2,20E+04
E_a (kJ mol ⁻¹)	- 182,84
R^2	0,9928

C.2 Lei de Potências Global de 2ª Ordem



Equação para HDS	
$\ln k_{4,6} = -33143 \frac{1}{K} + 61,553$	
Parâmetro	Valor
$\ln k^{\circ} 4,6$	61,553
$k^{\circ} 4,6$ (L g ⁻¹ h ⁻¹)	5,40E+26
Ea/R	-3,31E+04
Ea 4,6 (kJ mol ⁻¹)	-275,5675
R^2	0,9151

Equação para HDN	
$\ln k_Q = -36066 \frac{1}{K} + 68,489$	
Parâmetro	Valor
$\ln k^{\circ} Q$	68,489
$k^{\circ} Q$ (L g ⁻¹ h ⁻¹)	5,55E+29
Ea/R	-3,61E+04
Ea (kJ mol ⁻¹)	-299,8708
R^2	0,9660

APÊNDICE D – PLANEJAMENTO SEQUENCIAL

A função objetivo do planejamento sequencial utilizada baseia-se nos estudos de SCHWAAB *et al.* (2008) e DONCKELS *et al.* (2009), que propuseram, de forma independente. O critério de planejamento sequencial para múltiplas variáveis de resposta se encontra a seguir:

$$D_{m,n} = (P_m P_n)^Z [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \hat{\mathbf{V}}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (\text{D.1})$$

A matriz de covariâncias posteriores dos desvios entre os modelos $\hat{\mathbf{V}}_{m,n}$ é definida como:

$$\hat{\mathbf{V}}_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = 2\mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\mathbf{V}}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (\text{D.2})$$

em que $\hat{\mathbf{V}}_m$ é a matriz de covariâncias posteriores de predições de um modelo m , que por sua vez é calculada por meio da matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros do modelo m $\hat{\mathbf{V}}_{\theta,m}$, conforme a seguinte equação:

$$\hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) = \mathbf{B}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \hat{\mathbf{V}}_{\theta,m}(\mathbf{x}_{NE+1}) \mathbf{B}_m^T(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (\text{D.3})$$

Para o cálculo da matriz de sensibilidade, utilizou-se a sua definição:

$$\mathbf{B}_m = \begin{bmatrix} \frac{\partial \hat{y}_1(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \hat{y}_1(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_2} & \cdots & \frac{\partial \hat{y}_1(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial \hat{y}_2(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \hat{y}_2(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_2} & \cdots & \frac{\partial \hat{y}_2(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \hat{y}_{NY}(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \hat{y}_{NY}(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_2} & \cdots & \frac{\partial \hat{y}_{NY}(\mathbf{x}_i, \theta_{NE})}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (\text{D.4})$$

a equação da taxa $[\rho(-r_i)]$ e o seguinte equacionamento:

$$\frac{d\mathbf{B}_m}{d\tau} = \frac{d[\rho(-r_i)]}{dC_i} \mathbf{B}_m + \frac{d[\rho(-r_i)]}{d\theta} \quad (\text{D.5})$$

A partir da resolução da Equação Diferencial Ordinária (EDO) da equação (D.5), é possível calcular a matriz de sensibilidade para cada modelo. Para tal, foram calculadas as derivadas $\frac{d[\rho(-r_i)]}{dC_i}$ e $\frac{d[\rho(-r_i)]}{d\theta}$ para cada modelo a partir das estimações dos seus parâmetros, conforme descrito a seguir.

D.1 Modelo de Lei de Potências Global de Segunda Ordem (PGPO)

$$\begin{cases} \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{d\tau} = \rho(-r_{4,6-DMDBT}) = -kC_{4,6-DMDBT}C_{H_2} \\ \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{d\tau} = \rho(-r_Q) = -kC_Q C_{H_2} \end{cases} \quad (\text{D.6})$$

$$\frac{d[\rho(-r_{4,6-DMDBT})]}{dC_{4,6-DMDBT}} = -\rho C_{H_2} \exp \left[-a_{4,6-DMDBT} + b_{4,6-DMDBT} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \left(\frac{1}{h} \right) \quad (D.7)$$

$$\frac{d[\rho(-r_{4,6-DMDBT})]}{d\alpha_{4,6-DMDBT}} = \rho C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} \exp \left[-a_{4,6-DMDBT} + b_{4,6-DMDBT} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \left(\frac{mol}{L \cdot h} \right) \quad (D.8)$$

$$\frac{d[\rho(-r_{4,6-DMDBT})]}{dB_{4,6-DMDBT}} = -\rho C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \exp \left[-a_{4,6-DMDBT} + b_{4,6-DMDBT} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \left(\frac{mol}{L \cdot h} \right) \quad (D.9)$$

$$\frac{d[\rho(-r_Q)]}{dC_Q} = -\rho C_{H_2} \exp \left[-a_Q + b_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \left(\frac{1}{h} \right) \quad (D.10)$$

$$\frac{d[\rho(-r_Q)]}{d\alpha_Q} = \rho C_Q C_{H_2} \exp \left[-a_Q + b_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \left(\frac{mol}{L \cdot h} \right) \quad (D.11)$$

$$\frac{d[\rho(-r_Q)]}{dB_Q} = -\rho C_Q C_{H_2} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \exp \left[-a_Q + b_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \left(\frac{mol}{L \cdot h} \right) \quad (D.12)$$

D.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood Global com Denominador de 1ª Ordem (LH1)

$$\begin{cases} \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{d\tau} = \rho(-r_{4,6}) = \rho \frac{kK_{4,6}C_{H_2}C_{4,6}C_{H_2}}{1 + K_Q C_Q} = \rho \frac{\kappa_{HDS}C_{4,6}C_{H_2}}{1 + K_Q C_Q} \\ \frac{dC_Q}{d\tau} = \rho(-r_Q) = \rho \frac{kK_Q C_{H_2} C_Q C_{H_2}}{1 + K_Q C_Q} \end{cases} \quad (D.13)$$

$$\frac{d[\rho(-r_{4,6-DMDBT})]}{dC_{4,6-DMDBT}} = -\rho C_{H_2} \frac{\exp \left[-\alpha_{4,6-DMDBT} + \beta_{4,6-DMDBT} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right]}{1 + C_Q \exp \left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right]} \left(\frac{1}{h} \right) \quad (D.14)$$

$$\frac{d[\rho(-r_{4,6-DMDBT})]}{d\alpha_{4,6-DMDBT}} = \rho C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} \frac{\exp \left[-\alpha_{4,6-DMDBT} + \beta_{4,6-DMDBT} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right]}{1 + C_Q \exp \left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right]} \left(\frac{mol}{L \cdot h} \right) \quad (D.15)$$

$$\frac{d[\rho(-r_{4,6-DMDBT})]}{d\beta_{4,6-DMDBT}} = -\rho C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \frac{\exp \left[-\alpha_{4,6-DMDBT} + \beta_{4,6-DMDBT} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right]}{1 + C_Q \exp \left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right]} \left(\frac{mol}{L \cdot h} \right) \quad (D.16)$$

$$\frac{d[\rho(-r_{4,6-DMDBT})]}{dA_Q} = \rho C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} C_Q \frac{\exp \left[-(\alpha_{4,6-DMDBT} + A_Q) + (\beta_{4,6-DMDBT} + B_Q) \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right]}{\left\{ 1 + C_Q \exp \left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \right\}^2} \left(\frac{mol}{L \cdot h} \right) \quad (D.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\rho(-r_{4,6-DMDBT})]}{dB_Q} &= \\ &= -\rho C_{4,6-DMDBT} C_{H_2} C_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \frac{\exp \left[-(\alpha_{4,6-DMDBT} + A_Q) + (\beta_{4,6-DMDBT} + B_Q) \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right]}{\left\{ 1 + C_Q \exp \left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right] \right\}^2} \left(\frac{mol}{L \cdot h} \right) \end{aligned} \quad (D.18)$$

$$\frac{d[\rho(-r_Q)]}{dC_Q} = -\rho C_{H_2} \frac{\exp\left[-\alpha_Q + \beta_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]}{\left\{1 + C_Q \exp\left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]\right\}^2} \left(\frac{1}{h}\right) \quad (D.19)$$

$$\frac{d[\rho(-r_Q)]}{d\alpha_Q} = \rho C_Q C_{H_2} \frac{\exp\left[-\alpha_Q + \beta_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]}{1 + C_Q \exp\left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]} \left(\frac{mol}{L \cdot h}\right) \quad (D.20)$$

$$\frac{d[\rho(-r_Q)]}{d\beta_Q} = -\rho C_Q C_{H_2} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right) \frac{\exp\left[-\alpha_Q + \beta_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]}{1 + C_Q \exp\left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]} \left(\frac{mol}{L \cdot h}\right) \quad (D.21)$$

$$\frac{d[\rho(-r_Q)]}{dA_Q} = \rho C_Q^2 C_{H_2} \frac{\exp\left[-(\alpha_Q + A_Q) + (\beta_Q + B_Q) \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]}{\left\{1 + C_Q \exp\left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]\right\}^2} \left(\frac{mol}{L \cdot h}\right) \quad (D.22)$$

$$\frac{d[\rho(-r_Q)]}{dB_Q} = \rho C_Q^2 C_{H_2} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right) \frac{\exp\left[-(\alpha_Q + A_Q) + (\beta_Q + B_Q) \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]}{\left\{1 + C_Q \exp\left[-A_Q + B_Q \left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right]\right\}^2} \left(\frac{mol}{L \cdot h}\right) \quad (D.23)$$

APÊNDICE E – RESULTADOS DAS ESTIMAÇÕES DOS PARÂMETROS

As Tabelas E.1 a E.3 apresentam os resultados das estimações de parâmetros para modelos avaliados, os quais não foram listados nas Seções 5.3 e 5.4.

Tabela E.1 – Resultados da Estimação de Parâmetros de Modelos Adicionais ao Longo do Planejamento Sequencial a partir do Conjunto Inicial de 6 Experimentos

Sigla do Modelo	Parâmetro	6 experimentos	7 experimentos	8 experimentos
PGPO	$a_{4,6-DMDBT}^*$	$-0,13 \pm 1,26$	$-0,32 \pm 0,84$	$-0,23 \pm 0,70$
	$b_{4,6-DMDBT}$	$44,0 \pm 26,7$	$40,7 \pm 18,9$	$42,6 \pm 15,8$
	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ mol ⁻¹)	213 ± 130	198 ± 92	207 ± 76
	$\ln k_{4,6-DMDBT}$	$42,5 \pm 28,0$	$41,0 \pm 19,7$	$42,9 \pm 16,5$
	a_Q	$-1,85 \pm 0,09$	$-1,84 \pm 0,08$	$-1,80 \pm 0,08$
	b_Q	$36,3 \pm 4,6$	$35,3 \pm 3,6$	$36,5 \pm 3,7$
	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	160 ± 22	171 ± 18	177 ± 18
	$\ln k_Q^0$	$34,8 \pm 4,7$	$37,2 \pm 3,7$	$38,3 \pm 3,7$
	R ² (4,6-DMDBT Q)	0,9550 0,9954	0,9574 0,9951	0,9665 0,9943
LH2	$a_{4,6-DMDBT}$	$-4,0 \pm 0,7$	$-4,3 \pm 1,2$	$-4,3 \pm 1,0$
	$\ln \kappa_{4,6-DMDBT}$	$4,0 \pm 0,7$	$4,3 \pm 1,2$	$4,3 \pm 1,0$
	a_Q	$-5,8 \pm 1,2$	$-4,8 \pm 1,3$	$-4,8 \pm 1,2$
	$\ln \kappa_Q$	$5,8 \pm 1,2$	$4,8 \pm 1,3$	$4,8 \pm 1,2$
	A_Q	$-6,2 \pm 1,0$	$-6,5 \pm 0,8$	$-6,5 \pm 0,8$
	B_Q	$-28,8 \pm 24,0$	$-30,2 \pm 21,2$	$-29,4 \pm 17,4$
	$\ln (K_Q^0)$	$-22,6 \pm 25,0$	$-23,7 \pm 22$	$-22,9 \pm 18,2$
	ΔH_Q (kJ mol ⁻¹)	-140 ± 116	-149 ± 103	-142 ± 84
	R ² (4,6-DMDBT Q)	0,9532 0,9943	0,9583 0,8263	0,9667 0,8632

* Parâmetros sem significância estatística.

Tabela E.2 – Resultados da Estimação de Parâmetros de Modelos Adicionais ao Longo do Planejamento Sequencial a partir do Conjunto Inicial de 9 Experimentos

Sigla do Modelo	Parâmetro	9 experimentos	10 experimentos
PGPO	$a_{4,6-DMDBT}^*$	$-0,13 \pm 1,26$	$-0,32 \pm 0,84$
	$b_{4,6-DMDBT}$	$44,0 \pm 26,7$	$40,7 \pm 18,9$
	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ mol ⁻¹)	213 ± 130	198 ± 92
	$\ln k_{4,6-DMDBT}^0$	$42,5 \pm 28,0$	$41,0 \pm 19,7$
	a_Q	$-1,85 \pm 0,09$	$-1,84 \pm 0,08$
	b_Q	$36,3 \pm 4,6$	$35,3 \pm 3,6$
	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	160 ± 22	171 ± 18
	$\ln k_Q^0$	$34,8 \pm 4,7$	$37,2 \pm 3,7$
	R ² (4,6-DMDBT Q)	0,9550 0,9954	0,9574 0,9951
LH2	$a_{4,6-DMDBT}$	$-2,0 \pm 1,4$	$-2,0 \pm 1,2$
	$b_{4,6-DMDBT}$	$32,9 \pm 27,2$	$33,9 \pm 22,0$
	$\ln \kappa_{4,6-DMDBT}$	$34,9 \pm 28,6$	$35,9 \pm 23,2$
	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ mol ⁻¹)	159 ± 132	164 ± 106
	a_Q	$-3,7 \pm 1,5$	$-3,7 \pm 1,0$
	b_Q	$27,3 \pm 17,6$	$28,1 \pm 11,6$
	$\ln k_Q$	$31,0 \pm 18,1$	$31,8 \pm 11,6$
	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	132 ± 85	136 ± 56
	A_Q	$-4,1 \pm 2,7$	$-4,0 \pm 2,1$
	B_Q	$-12,9 \pm 14,5$ (*)	$-11,5 \pm 7,9$
	$\ln (K_Q^0)$	$-8,8 \pm 17,2$ (*)	$-15,5 \pm 9,9$
	ΔH_Q (kJ mol ⁻¹)	-62 ± 74 (*)	-56 ± 38
	R ² (4,6-DMDBT Q)	0,9503 0,9790	0,9544 0,9803

* Parâmetros sem significância estatística.

Tabela E.3 – Resultados da Estimação de Parâmetros para Conjunto de 15 Experimentos

Sigla do Modelo	Parâmetro	Este trabalho
PGPO	$a_{4,6-DMDBT}$	$-7,2 \pm 0,6$
	$b_{4,6-DMDBT}$	$42,3 \pm 14,4$
	$\ln k_{4,6-DMDBT}^0$	$49,5 \pm 15,0$
	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ mol ⁻¹)	173 ± 70
	a_Q	$-8,9 \pm 0,1$
	b_Q	$35,7 \pm 4,9$
	$\ln k_Q^0$	$45,6 \pm 5,1$
	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	$173 \pm 23,9$
	R ² (4,6-DMDBT Q)	0,9657 0,9673
	$S(\hat{\theta})$	158,3
LH2	$a_{4,6-DMDBT}$	$-2,0 \pm 0,8$
	$b_{4,6-DMDBT}$	$35,9 \pm 15,8507$
	$\ln \kappa_{4,6-DMDBT}$	$37,9 \pm 16,7$
	$Ea_{4,6-DMDBT}$ (kJ mol ⁻¹)	174 ± 77
	a_Q	$-4,0 \pm 0,7$
	b_Q	$27,8 \pm 5,77361$
	$\ln k_Q$	$31,8 \pm 6,5$
	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	135 ± 28
	A_Q	$-4,5 \pm 0,9$
	B_Q	$-4,2 \pm 3,57863$
	$\ln (K_Q^0) *$	$-0,2 \pm 4,5$
	ΔH_Q (kJ mol ⁻¹)	-21 ± 17
	R ² (4,6-DMDBT Q)	0,9743 0,9810
	$S(\hat{\theta})$	105,1

* Parâmetros sem significância estatística.

Continuação – Tabela E.3 – Resultados da Estimação de Parâmetros para Conjunto de 15 Experimentos

Sigla do Modelo	Parâmetro	Este trabalho
PI3	a_1	$-0,35 \pm 0,35$
	b_1	$40,2 \pm 7,70934$
	$\ln k_{4,6-DMDBT,1}^O$	$40,6 \pm 10,1$
	$Ea_{4,6-DMDBT,1}$ (kJ mol ⁻¹)	195 ± 37
	a_2 (*)	$-0,42 \pm 0,76$
	b_2	$-48,6 \pm 16,5481$
	$\ln k_{4,6-DMDBT,2}^O$	$49,0 \pm 17,3$
	$Ea_{4,6-DMDBT,2}$ (kJ mol ⁻¹)	236 ± 80
	a_3	$-1,6 \pm 1,6$
	b_3 (*)	$11,7 \pm 34,4596$
	$\ln k_{4,6-DMDBT,3}^O$ (*)	$13,3 \pm 36,0$
	$Ea_{4,6-DMDBT,3}$ (kJ mol ⁻¹) (*)	57 ± 167
	a_Q	$-3,1 \pm 0,1$
	b_Q	$35,9 \pm 2,44582$
	$\ln k_Q$	$39,0 \pm 2,5$
	Ea_Q (kJ mol ⁻¹)	174 ± 12
	R ²	0,9687 0,9846 0,8125 0,8005 0,99203
	$S(\hat{\theta})$	636,6

* Parâmetros sem significância estatística.

APÊNDICE F – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tabela F.1 – Resultados Experimentais da Avaliação das Reações Simultâneas de HDS e HDN

Leito	Data	EXP	T (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)	Conc. S 4.6-DMDBT (ppm)	Conc. N Q (ppm)	Conversão 4.6-DMDBT (%)	Conc. Inicial de 4.6DMDBT (mol L ⁻¹)	Conc. de 4.6DMDBT (mol L ⁻¹)	Conc de MCHT saída (mol L ⁻¹)	Conc de DMCHB saída (mol L ⁻¹)
CoMoP(4)	28/05/2024	847	340	60	8	1010,093	147,555	90,07	0,024420	0,0024253	0,01104140	0,00225417
CoMoP(5)	03/07/2024	853	340	30	8	1010,991	151,131	63,14	0,024441	0,0090091	0,00626384	0,00048797
CoMoP(5)	04/07/2024	854	310	60	11	1011,793	151,232	10,52	0,024461	0,0218876	0,00061707	0,00003432
CoMoP(6)	23/07/2024	858	310	30	11	1002,021	151,826	5,46	0,024224	0,0229011	0,00021737	0,00000731
CoMoP(6)	27/08/2024	860	340	30	14	1010,354	147,766	27,80	0,024426	0,0176365	0,00201703	0,00012380
CoMoP(6)	29/08/2024	861	280	45	8	1006,676	146,852	3,00	0,024337	0,0236057	0,00006591	0,00000936
CoMoP(7)	26/09/2024	864	340	60	14	1017,222	146,025	37,73	0,024592	0,0153126	0,00412026	0,00025312
CoMoP(7)	04/10/2024	865	340	60	11	1017,222	146,025	46,79	0,024592	0,0130862	0,00558954	0,00044865
CoMoP(8)	17/12/2024	869	330	60	8	1000,017	145,585	54,03	0,024176	0,0111129	0,00717003	0,00088974
CoMoP(9)	24/01/2025	874	320	60	14	1014,680	147,998	9,42	0,024530	0,0222209	0,00057542	0,00001731
CoMoP(9)	27/01/2025	875	340	45	14	1025,646	151,768	36,65	0,024796	0,0157087	0,00357177	0,00022246
CoMoP(9)	28/01/2025	876	300	45	11	1023,814	151,768	5,14	0,025235	0,0239384	0,00016579	0,00000813
CoMoP(9)	29/01/2025	877	320	30	11	1020,674	152,138	7,14	0,025159	0,0233633	0,00030623	0,00001470
CoMoP(9)	30/01/2025	878	330	45	14	1030,815	152,878	13,57	0,025404	0,0219574	0,00098305	0,00004387
Média	-	R	310	60	8	1013,234	148,857	13,13	0,024593	0,0213646	0,00098723	0,000056832

APÊNDICE F – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Continuação – Tabela F.1 – Resultados Experimentais da Avaliação das Reações Simultâneas de HDS e HDN

Conc. de DMBF saída (mol L ⁻¹)	Rendimento MCHT (%)	Rendimento DMCHB (%)	Rendimento DMBF (%)	Conversão Quinolina (%)	Conc. de Q na carga (mol L ⁻¹)	Conc. de Q saída (mol L ⁻¹)	Conc. de PCH saída (mol L ⁻¹)	Conc. de PB saída (mol L ⁻¹)	Conc. de PCHE saída (mol L ⁻¹)	Conc. de DHQ A saída (mol L ⁻¹)	Conc. de DHQ B saída (mol L ⁻¹)	Conc. de DHQ saída (mol L ⁻¹)
0,00869876	45,22	9,23	35,62	99,45	0,008147	5,50005E-06	0,007453	0,000563	4,5E-06	4,19E-05	3,51E-06	4,54E-05
0,00868044	25,63	2,00	35,52	99,20	0,008345	5,57187E-06	0,006786	0,001267	6,05E-06	0,00013	1,44E-05	0,000144
0,00192170	2,52	0,14	7,86	92,77	0,008350	6,69103E-06	0,002957	0,000375	0	0,003858	0,000426	0,004284
0,00109863	0,90	0,03	4,54	83,95	0,008383	1,26240E-05	0,002417	0,000601	8,21E-06	0,003281	0,000349	0,003629
0,00464860	8,26	0,51	19,03	93,55	0,008159	1,37292E-05	0,004807	0,001306	4,07E-07	0,001093	0,000116	0,001209
0,00065600	0,27	0,04	2,70	55,19	0,008108	8,35881E-06	0,000421	0,000122	0	0,003495	0,000346	0,003841
0,00490599	16,75	1,03	19,95	98,69	0,008063	4,00185E-06	0,006811	0,000679	4,29E-06	0,000351	3,89E-05	0,00039
0,00546759	22,73	1,82	22,23	98,32	0,008063	5,48210E-06	0,006888	0,000653	4,88E-06	0,000282	3,28E-05	0,000315
0,00500336	29,66	3,68	20,70	98,15	0,008038	5,59781E-06	0,006670	0,000560	1,27E-05	0,000402	3,96E-05	0,000442
0,00171689	2,35	0,07	7,00	95,62	0,008172	6,63119E-06	0,004329	0,000274	0	0,002755	0,000312	0,003066
0,00529263	14,40	0,90	21,35	98,19	0,008380	5,92697E-06	0,006665	0,000918	4,16E-06	0,000504	4,02E-05	0,000544
0,00112253	0,66	0,03	4,45	74,38	0,008380	9,17474E-06	0,000952	0,000240	0	0,004453	0,000474	0,004927
0,00147469	1,22	0,06	5,86	87,02	0,008400	1,16026E-05	0,002936	0,000742	1,27E-07	0,002997	0,000336	0,003333
0,00241971	3,87	0,17	9,52	93,99	0,008441	7,00424E-06	0,005136	0,000611	0	0,001813	0,000199	0,002013
0,00218448	4,01	0,23	8,88	95,65	0,008233	6,22865E-06	0,004526	0,000386	1,47E-06	0,002546	0,000257	0,002804

APÊNDICE F – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Continuação – Tabela F.1 – Resultados Experimentais da Avaliação das Reações Simultâneas de HDS e HDN

Conc. de 2-PA saída (mol L ⁻¹)	Conc. de 1,2,3,4- THQ saída (mol L ⁻¹)	Conc. de 2-PCHA saída (mol L ⁻¹)	Rendim. PCH (%)	Rendim. PB (%)	Rendim. PCHE (%)	Rendim. DHQ A (%)	Rendim. DHQ B (%)	Rendim. DHQ (%)	Rendim. 2-PA (%)	Rendim. 1,2,3,4- THQ (%)	Rendim. 2-PCHA (%)	Conversão HDN (%)	Conc. de NN saída (mol L ⁻¹)	Conc. de N saída (mol L ⁻¹)
0,000036	0,000040	0	91,48	6,91	0,06	0,51	0,04	0,56	0,45	0,49	0,00	98,44	0,008020	0,000127
0,000075	0,000061	0	81,32	15,19	0,07	1,55	0,17	1,73	0,89	0,73	0,00	96,58	0,008059	0,000285
0,000130	0,000597	0	35,42	4,49	0,00	46,21	5,10	51,31	1,55	7,15	0,00	39,91	0,003332	0,005018
0,000381	0,001333	0	28,84	7,17	0,10	39,13	4,16	43,29	4,55	15,90	0,00	36,10	0,003026	0,005356
0,000309	0,000513	0	58,92	16,01	0,00	13,40	1,43	14,82	3,79	6,28	0,00	74,94	0,006114	0,002045
0,000092	0,003625	0	5,20	1,50	0,00	43,10	4,27	47,37	1,13	44,70	0,00	6,70	0,000543	0,007565
0,000074	0,000101	0	84,47	8,42	0,05	4,35	0,48	4,84	0,91	1,26	0,00	92,94	0,007494	0,000569
0,000066	0,000130	0	85,43	8,10	0,06	3,50	0,41	3,91	0,82	1,61	0,00	93,59	0,007546	0,000517
0,000205	0,000144	0	82,98	6,96	0,16	5,00	0,49	5,50	2,55	1,79	0,00	90,10	0,007242	0,000796
0,000145	0,000351	0	52,97	3,35	0,00	33,71	3,81	37,52	1,77	4,30	0,00	56,33	0,004603	0,003569
0,000096	0,000146	0	79,54	10,96	0,05	6,02	0,48	6,50	1,15	1,74	0,00	90,54	0,007587	0,000793
0,000113	0,002138	0	11,36	2,87	0,00	53,14	5,66	58,79	1,35	25,51	0,00	14,23	0,001193	0,007187
0,000299	0,001078	0	34,96	8,84	0,00	35,68	4,00	39,67	3,55	12,84	0,00	43,80	0,003679	0,004721
0,000174	0,000500	0	60,85	7,23	0,00	21,48	2,36	23,85	2,06	5,93	0,00	68,08	0,005747	0,002694
0,000158	0,0003518	0	54,97	4,69	0,02	30,94	3,13	34,07	1,91	4,27	0,00	59,67	0,004733	0,003319