

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

## **CINÉTICA E MODELAGEM DO REATOR DE HDT**

Autora: RAISSA MARIA COTTA FERREIRA DA SILVA  
Orientador: Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Janeiro/1995  
Campinas - SP

CM-00129523-1

Si38c Silva, Raíssa Maria Cotta Ferreira da  
Cinética e modelagem do reator de HDT. / Raíssa  
Maria Cotta Ferreira da Silva.--Campinas, SP: [s.n.],  
1995.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Reatores químicos. 3. Catálise. 4. Petróleo – Refinação. 5. Cinética química. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese defendida e aprovada em 27 de janeiro de 1995 pela banca examinadora constituída pelos professores:



---

Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO  
(UNICAMP - FEQ)



---

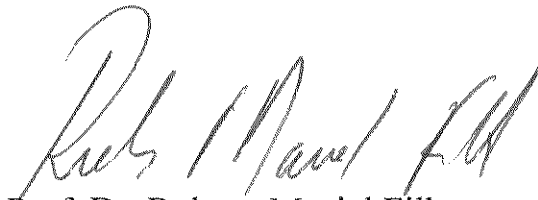
Profa. Dra. MARIA APARECIDA SILVA  
(UNICAMP - FEQ)



---

Profa. Dra. MARIA REGINA WOLF MACIEL  
(UNICAMP - FEQ)

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng<sup>a</sup> Raissa Maria Cotta Ferreira da Silva e aprovada pela Comissão Julgada em 27 de janeiro de 1995.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho  
Orientador

A querida mamãe,  
esteio de nossa família.

## Meus Agradecimentos

Com atenção e carinho meus agradecimentos aqueles que tanto contribuíram para a realização deste trabalho:

- Ao professor Doutor Rubens, que aprendi a admirar pela competência técnica e pelo perfil de educador que possui, meus sinceros agradecimentos pelas sugestões, orientações, apoio, compreensão e acima de tudo muita paciência;
- Aos colegas da Área de Processamento da PETROBRAS/CEN-SUD, pela contribuição que tenho recebido para o meu desenvolvimento profissional. Em especial meus sentimentos de gratidão pelo incentivo e sugestões dados pela Engenheira Vera Maria, que é uma profissional que me traz grande satisfação de pertencer ao seu grupo de trabalho;
- As colegas da PETROBRAS/CENPES/DITER (Engenheiras Regina Oddone, Sandra Lima e Rosana Serfaty) pelo apoio e fornecimento de dados para elaboração destes estudos;
- Aos Professores Cláudio Oller e Reinaldo Giudici (USP/Departamento de Engenharia Química) pelo fornecimento e apoio dado na utilização de ferramentas técnicas usadas neste trabalho;
- A funcionária Marluce e ao funcionário aposentado Mauro, ambos da biblioteca do CEN-SUD, pela atenção e cooperação na localização de material técnico publicado. Ao desenhista do CEN-SUD, Aldo Dias, pela dedicação, eficiência e rapidez com que colaborou na elaboração de gráficos e desenhos;
- A digitadora Eucrênia, pela atenção, dedicação, cooperação e sugestões dadas na parte de digitação e diagramação geral deste trabalho.

## Nomenclatura

|           |                                                                                                    |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CEN-SUD   | Centro de Ensino e Desenvolvimento de Recursos Humanos Sudeste                                     |
| CENPES    | Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello da PETROBRAS                 |
| FCC       | Craqueamento Catalítico Fluido                                                                     |
| HC        | Hidrocrackeamento                                                                                  |
| HCC       | Hidrocrackeamento de Alta Severidade                                                               |
| HDA       | Hidrogenação de Aromáticos                                                                         |
| HDF       | Hidroacabamento, Termo Semelhante a Hidrodessulfurização para Processamento de Lubrificantes       |
| HDM       | Hidrodesmetalização                                                                                |
| HDN       | Hidrodesnitrogenação                                                                               |
| HDO       | Hidrodesoxigenação                                                                                 |
| HDR       | Hidrorrefino                                                                                       |
| HDS       | Hidrodessulfurização                                                                               |
| HDT       | Hidrotratamento                                                                                    |
| HO        | Hidrogenação de Olefinas                                                                           |
| LHSV      | Velocidade Espacial do Reator, ou seja, Vazão Volumétrica da Alimentação por Volume de Catalisador |
| PEV       | Ponto de Ebulição Verdadeiro da Fração de Petróleo                                                 |
| $P_{H_2}$ | Pressão Parcial de Hidrogênio                                                                      |
| PETROBRAS | Petróleo Brasileiro S.A.                                                                           |
| SEREC     | Serviço de Recursos Humanos da PETROBRAS                                                           |
| $\eta$    | Fator de Efetividade da Reação para um Determinado Catalisador                                     |
| $\tau$    | Sítio Ativo do Catalisador                                                                         |
| $\sigma$  | Sítio Ativo do Catalisador                                                                         |

## Resumo

O hidrotratamento (HDT) de frações do petróleo é feito para remover compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados, bem como para estabilizar as correntes por hidrogenação de compostos insaturados. Este processo tornou-se extremamente importante para atender a crescente demanda de combustíveis com baixo teor de impurezas, que vem sendo criada pelo desejo da sociedade em melhorar a qualidade do meio ambiente e obter produtos satisfatórios.

Em destilados médios como o diesel, a maior parte do enxofre está presente na forma de compostos heterocíclicos condensados tais como benzotiofeno, dibenzotiofeno e benzonaftotiofeno. Quando o corte torna-se mais pesado o percentual de compostos heterocíclicos sulfurados aumenta mais rapidamente do que os compostos mais simples como mercaptans e heterocíclicos de um anel, por exemplo o tiofeno, que são organo-sulfurados mais fáceis de dessulfurizar. Da mesma forma, a fração de destilados médios contém nitrogênio na forma de compostos heterocíclicos condensados, que exigem condições de temperatura e pressão mais severas para a remoção do heteroátomo.

A hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN) de destilados médios com catalisador comercial de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é estudada sob largas condições operacionais tais como 340 a 380°C e 35 a 100 atm. Utilizou-se dados experimentais levantados em unidade piloto. Estudou-se diferentes modelos de *Langmuir-Hinshelwood* para as reações de HDS e HDN, porém os resultados não foram razoáveis. Daí, partiu-se para uma modelagem com uma expressão de "Power Law", proposta para cada uma destas reações. Os parâmetros das equações cinéticas foram estimados utilizando um programa em FORTRAN, que resolve equações diferenciais ordinárias pelo método de *Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem* e usa o método de *Marquardt* para a procura do conjunto de parâmetros cinéticos ( constante cinética e ordem de reação). Os resultados com as equações de "Power Law" foram muito mais satisfatórios.

Poucos estudos sobre modelagem de reator de hidrotratamento foram publicados na literatura. Tendo em vista que a carga do reator de HDT é uma mistura de gás e líquido, caracterizando um sistema "trickle bed", o problema de hidrodinâmica das fases vapor e líquido é mais complicado do que no reator de leito fixo com carga homogênea. Além disso, as limitações à transferência de massa externa entre a fase gás-líquido, bem como a possível vaporização parcial da carga são aspectos que tornam o sistema trifásico mais complexo.

Um reator "trickle bed" adiabático para hidrotratamento de diesel usando catalisador comercial  $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi simulado matematicamente, a fim de se examinar o comportamento do sistema específico das reações estudadas anteriormente. Um modelo pseudo-homogêneo é usado neste trabalho e as resistências à transferência externa de massa foram desprezadas. Para cada carga, as equações de balanço de massa e energia foram integradas ao longo do leito catalítico utilizando o método de *Runge-Kutta de 4ª ordem*.

A performance de dois reatores industriais existentes é examinada. O hidrotratamento de diesel foi analisado a fim de identificar a necessidade de usar condições mais severas de processamento para a especificação do produto. Os estudos de simulação levaram a escolha de condições operacionais diferentes das existentes nos dois reatores industriais. Estudou-se a subdivisão do leito catalítico com adição intermediária de uma corrente para resfriamento conhecida como "quench", com o objetivo de se aumentar a flexibilidade operacional no tratamento de diferentes tipos de cargas.

## Abstract

The reason for the hydrotreating of petroleum fractions is to remove sulfur, nitrogen, oxygen and heavy metal, in order to stabilize the fractions by hydrogenation of unsaturated compounds. This process has become extremely important to attend the growing demand of low impurity fuel oils that has been created by society's desire to improve the environment quality and to achieve satisfactory products.

In the middle distillates, like diesel, most of the sulfur is present in the form of condensed heterocyclic compounds such as benzothiophenes, dibenzothiophenes and benzonaphthothiophenes. As the feedstocks become heavier, the percentage of condensed sulfur heterocyclics increases faster than simpler compounds such as mercaptans and single-ring heterocyclic, which are relatively easy to desulfurize. In the same way, the fraction of middle distillates has nitrogen in the form of condensed heterocyclics, that requires more severe pressure and temperature conditions to remove that heteroatom.

The hydrodesulfurization (HDS) and the hydrodenitrogenation (HDN) of middle distillates over a commercial Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been studied under wide operating conditions just as 340 to 380°C and 38 to 98 atm. Many different models of Langmuir-Hinshelwood were studied to reactions of HDS and HDN, but the results were not good enough. For that reason, a model of "Power Law" was presented to each of those reactions. The parameters of kinetic equations were estimated by using a FORTRAN program which solved the ordinary differential equations by the 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta-Gill method and Marquardt method for searching of set of kinetic parameters (kinetic constants and the orders of reactions).

An adiabatic diesel hydrotreating trickle bed reactor packed with a commercial Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was simulated numerically in order to check up the behaviour of this specific reaction system using the kinetic model developed. One dimensional pseudo-homogeneous model were used in this work. For each feed, the mass and energy balance equations were integrated along the length of the catalytic bed using the 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta method.

The performance of two existing industrial reactors was checked. The diesel hydrotreating was analyzed in order to identify the necessity of using the most severe processing conditions to the specifications of the product. Using simulations studies was made the choice to different operating conditions from the current ones in both plant

reactors. The subdivision of the catalytic bed was studied with middle addition of a quench stream in order to improve the operational flexibility in the treating of different types of feedstocks.

# Índice

|                                                                      |       |
|----------------------------------------------------------------------|-------|
| Lista de Figuras                                                     | x     |
| Lista de Gráficos                                                    | xiii  |
| Lista de Tabelas                                                     | xvi   |
| <br>1 INTRODUÇÃO E ORGANIZAÇÃO DA TESE .....                         | <br>1 |
| 1.1 Introdução .....                                                 | 1     |
| 1.2 Organização da Tese .....                                        | 2     |
| <br>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA                                          | 4     |
| 2.1 Introdução .....                                                 | 4     |
| 2.2 Esquemas do Processo de HDR .....                                | 5     |
| 2.2.1 Considerações Preliminares .....                               | 5     |
| 2.2.2 Unidade de Hidrotratamento .....                               | 10    |
| 2.2.3 Unidades de Hidroconversão .....                               | 23    |
| 2.2.4 Catalisadores Usados em HDR .....                              | 26    |
| 2.2.5 Variáveis Operacionais .....                                   | 27    |
| 2.2.6 Caracterização das Cargas .....                                | 30    |
| 2.2.7 Reator de HDR .....                                            | 32    |
| 2.3 Cinética das Reações de HDR .....                                | 34    |
| 2.3.1 Considerações Preliminares .....                               | 34    |
| 2.3.2 Cinética das Reações de Hidrodessulfurização (HDS) .....       | 43    |
| 2.3.3 Cinética das Reações de Hidrodesoxigenação (HDO) .....         | 58    |
| 2.3.4 Cinética das Reações de Hidrodesnitrogenação (HDN) .....       | 63    |
| 2.3.5 Cinética das Reações de Hidrogenação de Aromáticos (HDA) ..... | 79    |
| 2.3.6 Misturas Binárias .....                                        | 87    |
| 2.4 Modelagem de Reator de HDT .....                                 | 96    |
| 2.5 Conclusões .....                                                 | 115   |
| <br>3 MODELAGEM CINÉTICA                                             | 119   |
| 3.1 Introdução .....                                                 | 119   |
| 3.2 Conceitos Fundamentais .....                                     | 120   |
| 3.2.1 Etapas Envolvidas em Reações Catalíticas Heterogêneas .....    | 120   |

|       |                                                                   |     |
|-------|-------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.2 | Difusão Externa .....                                             | 123 |
| 3.2.3 | Difusão Interna.....                                              | 125 |
| 3.2.4 | Adsorção Química .....                                            | 126 |
| 3.2.5 | Equações para a Taxa de Reação .....                              | 130 |
| 3.2.6 | Difusão e Reação nos Poros .....                                  | 135 |
| 3.2.7 | Metodologia de Análise Cinética .....                             | 139 |
| 3.2.8 | Estimativa de Parâmetros .....                                    | 141 |
| 3.3   | Levantamento de Dados .....                                       | 142 |
| 3.4   | Modelo Cinético Proposto .....                                    | 155 |
| 3.5   | Comparação entre os Modelos Cinéticos Disponíveis .....           | 167 |
| 3.6   | Conclusões .....                                                  | 179 |
| 4     | MODELAGEM DO REATOR DE HDT DE DIESEL .....                        | 181 |
| 4.1   | Introdução .....                                                  | 181 |
| 4.2   | Conceitos Fundamentais .....                                      | 182 |
| 4.2.1 | Considerações Preliminares .....                                  | 182 |
| 4.2.2 | Regimes de Escoamento em Reatores "Trickle Bed" .....             | 184 |
| 4.2.3 | Modelagem Matemática .....                                        | 185 |
| 4.2.4 | Hidrodinâmica .....                                               | 190 |
| 4.2.5 | Transferência de Massa .....                                      | 196 |
| 4.2.6 | Molhamento Incompleto do Catalisador .....                        | 198 |
| 4.3   | Modelo Estático do Reator de HDT de Diesel .....                  | 199 |
| 4.4   | Simulação com o Modelo Proposto .....                             | 204 |
| 4.5   | Conclusões .....                                                  | 235 |
| 5     | CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS<br>FUTUROS ..... | 236 |
| 5.1   | Conclusões Gerais .....                                           | 236 |
| 5.2   | Recomendações para Trabalhos Futuros .....                        | 237 |
|       | ANEXOS .....                                                      | 239 |
|       | BIBLIOGRAFIA .....                                                | 282 |

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.2.1.1 - Severidade para Reações de Hidrotratamento .....                                                                    | 8  |
| Figura 2.2.2.1 - Seção de Reação (Fluxograma Típico) .....                                                                           | 13 |
| Figura 2.2.2.2 - Seção de Reação com Esgotamento de Oxigênio .....                                                                   | 14 |
| Figura 2.2.2.3 - Seção de Reação com Aquecimento Conjunto de Carga e $H_2$ no Forno .....                                            | 15 |
| Figura 2.2.2.4 - Seção de Reação com Aquecimento da Carga no Forno .....                                                             | 16 |
| Figura 2.2.2.5 - Seção de Reação com Aquecimento de $H_2$ no Forno .....                                                             | 17 |
| Figura 2.2.2.6 - Seção de Estabilização (Produtos Leves) .....                                                                       | 20 |
| Figura 2.2.2.7 - Seção de Estabilização (Produtos Médios) - Alternativa 1 .....                                                      | 21 |
| Figura 2.2.2.8 - Seção de Estabilização (Produtos Médios) - Alternativa 2 .....                                                      | 22 |
| Figura 2.2.3.1 - Unidade de Hidroconversão - Seção de Reação em Estágio Único .....                                                  | 24 |
| Figura 2.2.3.2 - Unidade de Hidroconversão - Seção de Reação em Dois Estágios .....                                                  | 25 |
| Figura 2.2.5.1 - Variação da Conversão (X) com a Pressão Parcial de $H_2$ .....                                                      | 29 |
| Figura 2.2.7.1 - Desenho Esquemático de um Reator "Trickle Bed" .....                                                                | 33 |
| Figura 2.3.1.1 - Estrutura dos Hidrocarbonetos Organo-sulfurados .....                                                               | 35 |
| Figura 2.3.1.2 - Estrutura dos Hidrocarbonetos Organo-oxigenados .....                                                               | 35 |
| Figura 2.3.1.3 - Estrutura dos Hidrocarbonetos Organo-nitrogenados .....                                                             | 36 |
| Figura 2.3.1.4 - Estrutura dos Hidrocarbonetos Aromáticos .....                                                                      | 36 |
| Figura 2.3.1.5 - Exemplos de Reações de HO .....                                                                                     | 37 |
| Figura 2.3.1.6 - Exemplos de Reações de HDS .....                                                                                    | 38 |
| Figura 2.3.1.7 - Exemplos de Reações de HDO .....                                                                                    | 39 |
| Figura 2.3.1.8 - Exemplos de Reações de HDN .....                                                                                    | 40 |
| Figura 2.3.1.9 - Exemplos de Reações de HDA .....                                                                                    | 41 |
| Figura 2.3.1.10 - Exemplos de Reações de HC .....                                                                                    | 42 |
| Figura 2.3.2.1 - Etapas da Reação de HDS de Tiofeno Propostas por Gates et al. (1979) .....                                          | 50 |
| Figura 2.3.2.2 - Mecanismo de HDS do Benzotiofeno Proposto por Van Parijs et al. (1986) .....                                        | 53 |
| Figura 2.3.2.3 - Etapas da Reação de HDS de Dibenzotiofeno Propostas por Houalla et al. (1978) .....                                 | 54 |
| Figura 2.3.2.4 - Etapas das reações de HDS de Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno Propostas por Sapre et al. (1980) e de Nafto[1,2-d]tiofeno |    |

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Propostas por Levaché (1982) .....                                                                                                                                          | 58 |
| Figura 2.3.3.1 - Etapas da Reação de HDO de 1-Naftol Propostas por<br>Li et al. (1985) .....                                                                                | 60 |
| Figura 2.3.3.2 - Etapas da Reação de HDO de Benzofurano Propostas por<br>Edelman et al. (1988) .....                                                                        | 61 |
| Figura 2.3.3.3 - Etapas da Reação de HDO de Dibenzofurano Propostas por<br>Krishnamurthy et al. (1985) .....                                                                | 62 |
| Figura 2.3.3.4 - Etapas da Reação de HDO de Dibenzofurano Propostas por<br>La Vopa e Satterfield (1985) .....                                                               | 63 |
| Figura 2.3.4.1 - Etapas da Reação de HDN de Piridina Propostas por<br>Hanlon (1987) .....                                                                                   | 68 |
| Figura 2.3.4.2 - Etapas da Reação de HDN de Quinolina Propostas por<br>Satterfield e Yang (1984) .....                                                                      | 70 |
| Figura 2.3.4.3 - Etapas da Reação de HDN de Quinolina Propostas por<br>Gioia e Lee (1986) .....                                                                             | 73 |
| Figura 2.3.4.4 - Etapas da Reação de HDN de Acridina Propostas por<br>Zawadski et al. (1982) .....                                                                          | 75 |
| Figura 2.3.4.5 - Etapas da Reação de HDN de 7,5 - Benzoquinolina Propostas por<br>Moreau et al. (1988) .....                                                                | 75 |
| Figura 2.3.4.6 - Etapas da Reação de HDN de 5,6 - Benzoquinolina Propostas por<br>Shabtai et al. (1989) .....                                                               | 77 |
| Figura 2.3.4.7 - Etapas da Reação de HDN de Indol Propostas por<br>Bhinde (1979) .....                                                                                      | 78 |
| Figura 2.3.4.8 - Etapas da Reação de HDN de Anilina Propostas por<br>Mathur et al. (1982) .....                                                                             | 79 |
| Figura 2.3.5.1 - Etapas da Reação de Hidrogenação de (a) Benzeno e (b) Bifenil<br>Proposta por Sapre e Gates (1981) .....                                                   | 82 |
| Figura 2.3.5.2 - Etapas da Reação de Hidrogenação de (a) Naftaleno e<br>(b) 2-Fenilnaftaleno Propostas por Sapre e Gates (1981) .....                                       | 84 |
| Figura 2.3.5.3 - Etapas da Reação de Hidrogenação e Hidrocraqueamento de<br>Antraceno Propostas por Wiser et al. (1970) .....                                               | 85 |
| Figura 2.3.5.4 - Etapas da Reação de Hidrogenação de (a) Fluorantreno Propostas<br>por Lavinas et al. (1897) e de (b) Fluoreno Propostas por<br>Lapinas et al. (1991) ..... | 86 |

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 2.4.1 - Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito Durante a Partida da Planta Conforme a Tabela 2.4.11 .....                             | 108 |
| Figura 2.4.2 - Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito com a Mudança na Temperatura de Entrada Conforme a Tabela 2.4.12 .....                 | 108 |
| Figura 2.4.3 - Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito com a Mudança na Taxa de Óleo Conforme a Tabela 2.4.12 ..                              | 109 |
| Figura 2.4.4 - Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito com a Mudança na Concentração de Enxofre da Alimentação Conforme a Tabela 2.4.12 ..... | 109 |
| Figura 2.4.5 - Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito com a Mudança na Razão $H_2$ /Óleo Conforme a Tabela 2.4.12                            | 110 |
| Figura 3.2.1.1 - Etapas Envolvidas em Reações Catalíticas Heterogêneas com Sistema Gasoso-Líquido-Sólido .....                                                             | 122 |
| Figura 3.2.4.1 - Diagrama Esquemático da Energia Potencial de Lennard-Jones para Adsorção .....                                                                            | 129 |
| Figura 4.1.1 - Esquema do Processo de Modelagem de Reator .....                                                                                                            | 181 |
| Figura 4.2.2.1 - Regimes de Escoamento em Reatores Cocorrentes "Downflow" ...                                                                                              | 184 |
| Figura 4.2.4.1 - Correlação entre "Holdup" Líquido Residual e Número de Eötvos                                                                                             | 193 |
| Figura 4.2.4.2 - Influência da Velocidade Superficial do Gás no "Holdup" de Líquido Externo.....                                                                           | 193 |
| Figura 4.3.1 - Reator de HDT .....                                                                                                                                         | 200 |

## Lista de Gráficos

|                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Gráfico 3.3.1 - Reatividade da Carga K em Termos de HDS e HDN -<br>Condições: 1484,7 psia e 340°C .....                                                                                         | 153 |
| Gráfico 3.3.2 - Reatividade da Carga C em Termos de HDS e HDN -<br>Condições: 1044,7 psia e 360°C .....                                                                                         | 154 |
| Gráfico 3.4.1 - Gráfico de Conversão Calculada versus Conversão Experimental<br>de Enxofre Utilizando o Modelo Proposto para HDS Mostrado na<br>tabela 3.4.9 .....                              | 163 |
| Gráfico 3.4.2 - Gráfico de Conversão Calculada versus Conversão Experimental<br>de Enxofre Utilizando o Modelo Proposto para HDN Mostrado na<br>tabela 3.4.9 .....                              | 164 |
| Gráfico 3.4.3 - Gráfico de $\ln(k_S)$ versus $1/(RT)$ Obtido de Linearização da Ex-<br>pressão de Arrhenius para a Constante Cinética da Reação de<br>HDS .....                                 | 165 |
| Gráfico 3.4.4 - Gráfico de $\ln(k_N)$ versus $1/(RT)$ Obtido de Linearização da Ex-<br>pressão de Arrhenius para a Constante Cinética da Reação de<br>HDN .....                                 | 166 |
| Gráfico 3.5.1 - Conversão de Enxofre Prevista versus Conversão de Enxofre<br>Experimental com o Modelo de Monteiro et al. (1994) para as<br>Cargas dos Testes das Corridas M, N e O .....       | 175 |
| Gráfico 3.5.2 - Conversão de Nitrogênio Prevista versus Conversão de Nitrogênio<br>Experimental com o Modelo de Monteiro et al. (1994) para as<br>Cargas dos Testes das Corridas M, N e O ..... | 176 |
| Gráfico 3.5.3 - Conversão de Enxofre Prevista versus Conversão de Enxofre<br>Experimental com o Modelo Proposto Neste Trabalho para as<br>Cargas dos Testes das Corridas M,N e O .....          | 177 |
| Gráfico 3.5.4 - Conversão de Nitrogênio Prevista versus Conversão de Nitrogênio<br>Experimental com o Modelo Proposto Neste Trabalho para as<br>Cargas dos Testes das Corridas M, N e O .....   | 178 |
| Gráfico 4.4.1 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitro-<br>gênio, Carga K, Reator A, Pressão de 35 atm e Temperatura<br>de 340°C .....                                    | 209 |

|                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Gráfico 4.4.2 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga K, Reator A, Pressão de 35 atm e Temperatura de 340°C .....                 | 210 |
| Gráfico 4.4.3 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga K, Reator B, Pressão de 58 atm e Temperatura de 340°C .....  | 211 |
| Gráfico 4.4.4 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga K, Reator B, Pressão de 58 atm e Temperatura de 340°C .....                 | 212 |
| Gráfico 4.4.5 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga H, Reator A, Pressão de 35 atm e Temperatura de 340°C .....  | 213 |
| Gráfico 4.4.6 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga H, Reator A, Pressão de 35 atm e Temperatura de 340°C .....                 | 214 |
| Gráfico 4.4.7 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga H, Reator B, Pressão de 58 atm e Temperatura de 340°C .....  | 215 |
| Gráfico 4.4.8 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga H, Reator B, Pressão de 58 atm e Temperatura de 340°C .....                 | 216 |
| Gráfico 4.4.9 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga H, Reator A, Pressão de 58 atm e Temperatura de 380°C .....  | 217 |
| Gráfico 4.4.10 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga H, Reator A, Pressão de 58 atm e Temperatura de 380°C .....                | 218 |
| Gráfico 4.4.11 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga H, Reator A, Pressão de 75 atm e Temperatura de 380°C ..... | 219 |
| Gráfico 4.4.12 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga H, Reator A, Pressão de 75 atm e Temperatura de 380°C .....                | 220 |
| Gráfico 4.4.13 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 380°C ..... | 221 |
| Gráfico 4.4.14 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 380°C .....                | 222 |

|                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Gráfico 4.4.15 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 390°C .....                | 223 |
| Gráfico 4.4.16 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 390°C .....                               | 224 |
| Gráfico 4.4.17 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 400°C .....                               | 225 |
| Gráfico 4.4.18 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 360°C .....                | 226 |
| Gráfico 4.4.19 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 360°C .....                               | 227 |
| Gráfico 4.4.20 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 370°C .....                | 228 |
| Gráfico 4.4.21 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 370°C .....                               | 229 |
| Gráfico 4.4.22 - Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio, Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 380°C .....                | 230 |
| Gráfico 4.4.23 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 380°C .....                               | 231 |
| Gráfico 4.4.24 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga K, Reator A, Pressão de 58 atm, Temperatura de 360°C e $\eta=0,4$ para Reação de HO ..... | 232 |
| Gráfico 4.4.25 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga K, Reator A, Pressão de 58 atm, Temperatura de 360°C e $\eta=0,6$ para Reação de HO ..... | 233 |
| Gráfico 4.4.26 - Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico, Carga K, Reator A, Pressão de 58 atm, Temperatura de 360°C e $\eta=1,0$ para Reação de HO ..... | 234 |

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.2.1.1 - Faixa Típica de Operação para Hidrorrefino .....                                                          | 8  |
| Tabela 2.2.1.2 - Cargas das Unidades de Hidrorrefino .....                                                                 | 9  |
| Tabela 2.2.2.1 - As Reações de HDT e seus Efeitos sobre os Derivados .....                                                 | 10 |
| Tabela 2.2.3.1 - As reações de HC e seus Efeitos sobre o Pré-Tratamento de Carga de FCC .....                              | 23 |
| Tabela 2.2.4.1 - Composição Típica de Catalisadores de Hidrorrefino .....                                                  | 27 |
| Tabela 2.2.5.1 - Atividades de Catalisadores de Hidrotratamento .....                                                      | 30 |
| Tabela 2.2.6.1 - Caracterização Básica para Acompanhamento de Processos em HDR .....                                       | 31 |
| Tabela 2.3.1.1 - Reações em Hidrorrefino .....                                                                             | 34 |
| Tabela 2.3.2.1 - Reatividades de Organo - sulfurados Determinadas por Nag et al. (1979) .....                              | 44 |
| Tabela 2.3.2.2 - Reatividades de Compostos Dibenzotiofenos Metil-substituídos Determinadas por Houalla et al. (1980) ..... | 45 |
| Tabela 2.3.2.3 - Conversões de Compostos Organo-sulfurados Heterocíclicos Determinadas por Singhal et al. (1981) .....     | 46 |
| Tabela 2.3.2.4 - Estudos Cinéticos Realizados sobre HDS de Compostos Organo-sulfurados .....                               | 47 |
| Tabela 2.3.2.5 - Equação da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno Proposta por Satterfield e Roberts (1968) .....               | 48 |
| Tabela 2.3.2.6 - Equação da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno Proposta por Kawaguchi et al. (1978) .....                    | 49 |
| Tabela 2.3.2.7 - Equações da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno Propostas por Van Parijs e Froment (1986) - Modelo A .....   | 50 |
| Tabela 2.3.2.8 - Equações da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno Propostas por Van Parijs e Froment (1986) - Modelo B .....   | 51 |
| Tabela 2.3.2.9 - Equação da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno Proposta por Radomyski et al. (1988) .....                    | 51 |
| Tabela 2.3.2.10 - Equação da Taxa de Reação de HDS de Benzotiofeno Proposta por Kilanowski e Gates (1980) .....            | 52 |
| Tabela 2.3.2.11 - Equações da Taxa de Reação de HDS de Benzotiofeno Propostas por Van Parijs et al. (1986) .....           | 53 |

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.3.2.12 - Equações da Taxa de Reação de HDS de Dibenzotiofeno<br>Propostas por Broderick e Gates (1981) .....                                        | 56 |
| Tabela 2.3.2.13 - Equação da Taxa de Reação de HDS de Dibenzotiofeno<br>Proposta por Kim e Choi (1988) .....                                                 | 57 |
| Tabela 2.3.3.1 - Estudos Cinéticos Realizados sobre HDO de Compostos Organo-<br>oxigenados .....                                                             | 59 |
| Tabela 2.3.4.1 - Reatividades de Compostos Quinolinas Dimetil Substituídos<br>Determinadas por Bhinde (1979) .....                                           | 64 |
| Tabela 2.3.4.2 - Reatividades de Compostos Organo-nitrogenados Determinadas<br>por Mathur et al. (1982) .....                                                | 65 |
| Tabela 2.3.4.3 - Estudos Cinéticos Realizados sobre HDN de Compostos<br>Organo-nitrogenados .....                                                            | 66 |
| Tabela 2.3.4.4 - Equações da Taxa de Reação de Hidrogenação de Piridina e<br>HDN de Piperidina Propostas por McIlivried (1971).....                          | 67 |
| Tabela 2.3.4.5 - Equações da Taxa de Reação de HDN de Quinolina Propostas por<br>Shih et al. (1977) .....                                                    | 69 |
| Tabela 2.3.4.6 - Equações da Taxa de Reação de HDN de Quinolina Propostas por<br>Satterfield e Yang (1984) .....                                             | 71 |
| Tabela 2.3.4.7 - Equação da Taxa para HDN de Quinolina Proposta por Miller e<br>Hineman (1984) .....                                                         | 72 |
| Tabela 2.3.4.8 - Equações da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDN de<br>Quinolina Propostas por Gioia e Lee (1986) .....                                   | 73 |
| Tabela 2.3.5.1 - Estudos Cinéticos Realizados sobre Hidrogenação de Aromáticos                                                                               | 81 |
| Tabela 2.3.6.1 - Estudos sobre inibidores de Hidrodessulfurização .....                                                                                      | 87 |
| Tabela 2.3.6.2 - Equação da Taxa de Reação para HDS de Tiofeno em Presença<br>de Aromáticos Proposta por LaVopa e Satterfield (1988) .....                   | 88 |
| Tabela 2.3.6.3 - Estudos sobre inibidores de Hidrodesnitrogenação .....                                                                                      | 89 |
| Tabela 2.3.6.4 - Equação da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDN de Acridina<br>em Presença de Organo-sulfurados Proposta por Nagai<br>et al. (1986) ..... | 91 |
| Tabela 2.3.6.5 - Estudos sobre inibidores de Hidrogenação de Compostos<br>Aromáticos .....                                                                   | 92 |
| Tabela 2.3.6.6 - Equação da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDA de<br>Bifenil em Presença de H <sub>2</sub> S Proposta por Sapre e Gates (1982) ....      | 93 |

|                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2.3.6.7 - Equação da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDA de Naftaleno em Presença de Quinolina Proposta por Bhinde (1979) .....                                                               | 94  |
| Tabela 2.3.6.8 - Equação da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDA de Naftaleno em Presença de Dibenzotiofeno Proposta por Lo (1981) .....                                                              | 95  |
| Tabela 2.3.6.9 - Equação de Taxa de Reação de HDA de 2-metilnaftaleno em Presença de 2,4-dimetilpiridina Proposta por Ho et al. (1984) .....                                                            | 95  |
| Tabela 2.4.1 - Modelos da Cinética e da Equação de Solubilidade do Hidrogênio no Resíduo Propostos por Kodama (1980) .....                                                                              | 98  |
| Tabela 2.4.2 - Modelo da Desativação do Catalisador Proposto por Kodama (1980) .....                                                                                                                    | 99  |
| Tabela 2.4.3 - Características Físicas e Químicas dos Catalisadores e Cargas Usadas por Kodama (1980) para Estimativa dos Parâmetros do Modelo da Cinética de HDS e de Desativação do Catalisador ..... | 100 |
| Tabela 2.4.4 - Coeficiente de Dispersão Axial de Massa e Calor do Modelo Proposto por Chao e Chang (1987) .....                                                                                         | 100 |
| Tabela 2.4.5 - Equações do Balanço de Massa para a Fase Fluida Externa do Modelo Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão Proposto por Chao e Chang (1987) .....                                                | 101 |
| Tabela 2.4.6 - Equações do Balanço de Energia para a Fase Fluida Externa do Modelo Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão Proposto por Chao e Chang (1987) .....                                              | 101 |
| Tabela 2.4.7 - Balanços no Interior da Partícula de Catalisador do Modelo Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão Proposto por Chao e Chang (1987) .....                                                       | 102 |
| Tabela 2.4.8 - Grupos Adimensionais do Modelo Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão para o Balanço de Massa no Líquido .....                                                                                 | 103 |
| Tabela 2.4.9 - Grupos Adimensionais do Modelo Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão para o Balanço de Energia .....                                                                                          | 104 |
| Tabela 2.4.10 - Grupos Adimensionais do Modelo Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão para os Balanços na Partícula Proposto por Chao e Chang (1987) .....                                                    | 105 |
| Tabela 2.4.11 - Dados para Simulação de Reator "Trickle Bed" com o Modelo Dinâmico de uma Dimensão Pseudo-homogêneo Proposto por Chao e Chang (1987) .....                                              | 106 |

|                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2.4.12 - Simulação do Reator "Trickle Bed" com o Modelo Dinâmico de uma Dimensão Pseudo-homogêneo Proposto por Chao e Chang (1987) .....                         | 106 |
| Tabela 2.4.13 - Modelagem para Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento de Gasóleo Pesado de Vácuo Proposta por Mohanty et al. (1991) .....                             | 112 |
| Tabela 2.4.14 - Modelagem para Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento de Querosene de Aviação Proposta por Mohanty et al. (1991) .....                                | 113 |
| Tabela 2.4.15 - Modelagem para Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento de Diesel Proposta por Mohanty et al. (1991) .....                                              | 113 |
| Tabela 2.4.16 - Modelagem para Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento da Corrente de Diesel Proposta por Mohanty et al. (1991) - Catalisador HARSHAW HT400E .....     | 114 |
| Tabela 2.4.17 - Modelagem para Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento da Corrente de Diesel Proposta por Mohanty et al. (1991) - Catalisador PROCATALYSE HR 304 ..... | 115 |
| Tabela 3.2.2.1 - Equações da Taxa de Transporte Externo de Massa .....                                                                                                  | 123 |
| Tabela 3.2.2.2 - Coeficiente de Transferência de Massa por Difusão Externa .....                                                                                        | 124 |
| Tabela 3.2.3.1 - Conceito de Difusividade Efetiva .....                                                                                                                 | 126 |
| Tabela 3.2.4.1 - Modelo para Expressão da Taxa de Adsorção Proposta por Irving Langmuir .....                                                                           | 130 |
| Tabela 3.2.5.1 - Equação de "Power Law" para Catálise Heterogênea .....                                                                                                 | 131 |
| Tabela 3.2.5.2 - Etapas para Determinação da Equação da Taxa de Langmuir-Hinshelwood .....                                                                              | 132 |
| Tabela 3.2.5.3 - Termo Cinético e de Força Motriz para Determinação da Equação Cinética de Langmuir-Hinshelwood .....                                                   | 133 |
| Tabela 3.2.5.4 - Termo de Adsorção para Determinação da Equação Cinética de Langmuir-Hinshelwood .....                                                                  | 134 |
| Tabela 3.2.6.1 - Definição do Fator Interno de Efetividade e Fator Global de Efetividade .....                                                                          | 135 |
| Tabela 3.2.6.2 - Balanço de Massa para Difusão e Reação no Interior dos Poros Esféricos de um Catalisador .....                                                         | 137 |
| Tabela 3.2.6.3 - Balanço de Massa para Difusão e Reação no Interior dos Poros Cilíndricos de um Catalisador .....                                                       | 138 |

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 3.2.6.4 - Definição do Módulo de Thiele Generalizado .....                                                                     | 139 |
| Tabela 3.2.7.1 - Métodos de Análise Cinética .....                                                                                    | 140 |
| Tabela 3.3.1 - Características do Catalisador e Condições Operacionais dos Testes                                                     | 143 |
| Tabela 3.3.2 - Dados da Corrida A .....                                                                                               | 144 |
| Tabela 3.3.3 - Dados da Corrida B .....                                                                                               | 144 |
| Tabela 3.3.4 - Dados da Corrida C .....                                                                                               | 145 |
| Tabela 3.3.5 - Dados da Corrida D .....                                                                                               | 146 |
| Tabela 3.3.6 - Dados da Corrida E .....                                                                                               | 146 |
| Tabela 3.3.7 - Dados da Corrida F .....                                                                                               | 147 |
| Tabela 3.3.8 - Dados da Corrida G .....                                                                                               | 147 |
| Tabela 3.3.9 - Dados da Corrida H .....                                                                                               | 148 |
| Tabela 3.3.10 - Dados da Corrida I .....                                                                                              | 148 |
| Tabela 3.3.11 - Dados da Corrida J .....                                                                                              | 149 |
| Tabela 3.3.12 - Dados da Corrida K .....                                                                                              | 150 |
| Tabela 3.3.13 - Dados da Corrida L .....                                                                                              | 151 |
| Tabela 3.3.14 - Características dos Métodos Analíticos para Determinação de<br>Enxofre Total e Nitrogênio Total .....                 | 152 |
| Tabela 3.3.15 - Expressões para Transformação de Resultados por Análises<br>Químicas Diferentes .....                                 | 152 |
| Tabela 3.4.1 - Arquivo Parcial de Dados para Estimativa dos Parâmetros do<br>Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a HDS e HDN.....     | 156 |
| Tabela 3.4.2 - Modelo de Langmuir-Hinshelwood para as Reações de HDS e<br>HDN Testados com o Banco de Dados da tabela 3.4.1 .....     | 156 |
| Tabela 3.4.3 - Arquivo Completo de Dados para Estimativa dos Parâmetros do<br>Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a HDN.....          | 157 |
| Tabela 3.4.4 - Modelo Langmuir-Hinshelwood Testados para a Hidrodesnitroge-<br>nação (HDN) com o Banco de Dados da tabela 3.4.3 ..... | 158 |
| Tabela 3.4.5 - Resultado da Estimativa dos Parâmetros para o Modelo 1 .....                                                           | 159 |
| Tabela 3.4.6 - Resultado da Estimativa dos Parâmetros para o Modelo 2 .....                                                           | 159 |
| Tabela 3.4.7 - Resultado da Estimativa dos Parâmetros para o Modelo 3 .....                                                           | 160 |
| Tabela 3.4.8 - Resultado da Estimativa dos Parâmetros para o Modelo 4 .....                                                           | 160 |
| Tabela 3.4.9 - Modelos de "Power Law" para as Reações de HDS e HDN Testa-<br>dos com o Banco de Dados da tabela 3.4.1 .....           | 162 |

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 3.5.1 - Expressões para as Conversões de Enxofre e Nitrogênio Propostas por Este Trabalho .....                                    | 168 |
| Tabela 3.5.2 - Metodologia Usada por Monteiro et al. (1994) na Obtenção das Equações Cinéticas de HDN e HDS .....                         | 168 |
| Tabela 3.5.3 - Equação Cinética Proposta por Monteiro et al. (1994) para a Reação de HDN .....                                            | 169 |
| Tabela 3.5.4 - Equação Cinética Proposta por Monteiro et al. (1994) para a Reação de HDS .....                                            | 170 |
| Tabela 3.5.5 - Dados da Corrida M .....                                                                                                   | 171 |
| Tabela 3.5.6 - Dados da Corrida N .....                                                                                                   | 172 |
| Tabela 3.5.7 - Dados da Corrida O .....                                                                                                   | 173 |
| Tabela 3.5.8 - Previsões dos Modelos Usando Cargas "Teste" .....                                                                          | 174 |
| Tabela 4.2.3.1 - Balanços de Massa, Energia e Momento em Reator "Trickle Bed" .....                                                       | 188 |
| Tabela 4.2.3.2 - Modelo Pseudo-Homogêneo .....                                                                                            | 189 |
| Tabela 4.2.4.1 - Correlações para Perda de Pressão para Escoamento de Duas Fases Cocorrentes "Downflow" .....                             | 190 |
| Tabela 4.2.4.2 - Correlações para "Holdup" de Líquido para Escoamento de Duas Fases Cocorrentes "Downflow" .....                          | 194 |
| Tabela 4.2.5.1 - Correlações de Transferência de Massa para Reatores "Trickle Bed" .....                                                  | 196 |
| Tabela 4.2.6.1 - Correlações para Estimativa do Grau de Molhamento da Partícula .....                                                     | 198 |
| Tabela 4.3.1 - Balanço de Massa .....                                                                                                     | 201 |
| Tabela 4.3.2 - Balanço de Energia .....                                                                                                   | 202 |
| Tabela 4.3.3 - Correlação para Cálculo da Fração da Fase Líquida .....                                                                    | 203 |
| Tabela 4.3.4 - Cinéticas Utilizadas nas Simulações e Propriedades do Catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 204 |
| Tabela 4.4.1 - Cargas Usadas na Simulação do Reator de HDT de Diesel .....                                                                | 205 |
| Tabela 4.4.2 - Correlações para Cálculo de Densidade 15,6/15,6°C e °API .....                                                             | 205 |

# 1 Introdução e Organização da Tese

## 1.1 Introdução

O processo de Hidrorrefino consiste na hidrogenação de frações de petróleo em presença de um catalisador. São basicamente duas as aplicações mais importantes desta etapa do refino, que se subdivide em processo de Hidroconversão e de Hidrotratamento. O processo de Hidroconversão é usado no processamento de cargas pesadas para produção de frações mais leves do que a carga, com melhoria da qualidade da fração não convertida. A utilização do Hidrotratamento é de fundamental importância na produção de óleos lubrificantes de alta qualidade e especificação de combustíveis como querosene de aviação e diesel, tendo em vista que surgem petróleos com mais altos teores de impurezas e cresce o grau de exigência do consumidor.

São várias as reações que podem ocorrer simultaneamente no processo de Hidrorrefino, a saber: hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodessmetalização (HDM) e hidrocrackeamento (HC). As condições operacionais e as características da carga, bem como o tipo de catalisador, são que determinam as reações mais importantes do sistema. Nas unidades de hidrotratamento, o hidrocrackeamento não ocorre em extensão apreciável, ao contrário das unidades de hidroconversão, que trabalham em condições mais severas de temperatura e pressão, com o propósito de gerar uma carga mais leve a partir de reações de hidrocrackeamento.

Diante da importância de se conhecer o comportamento em termos de reatividade das diversas cargas para um projeto econômico do reator e seu acompanhamento operacional, este trabalho tem como primeiro objetivo o estudo da cinética de hidrodessulfurização e de hidrodesnitrogenação de cortes da faixa de destilados médios que compõem o "pool" de diesel. Os dados usados foram obtidos de uma planta piloto com catalisador comercial de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As reações de hidrogenação de aromáticos não foram estudadas, devido ao fato de não se dispor de método analítico confiável para medida do teor de aromáticos nos tipos de cargas com as quais se trabalhou.

Na etapa seguinte do trabalho, partiu-se para uma modelagem do reator de

hidrotratamento de diesel, que é do tipo "trickle bed", com o objetivo de se analisar as condições de pressão e temperatura necessárias para especificação das correntes estudadas em termos de teor de enxofre e de nitrogênio, bem como de se avaliar a necessidade de se usar mais de um leito catalítico com injeção intermediária de uma corrente de "quench". O modelo proposto é pseudo-homogêneo e o reator adiabático. As expressões cinéticas usadas, foram levantadas na primeira fase do trabalho. Porém, não foi possível validar o modelo em unidade industrial, pois não se dispunha de um reator carregado com o catalisador novo de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no período em que se efetuou os estudos. Para alcançar os objetivos propostos dividiu-se o trabalho em quatro capítulos, explicados no próximo item.

## 1.2 Organização da Tese

Na "Revisão Bibliográfica" do capítulo 2, realiza-se inicialmente uma descrição dos processos de Hidrorrefino (Hidrotratamento e Hidroconversão) com o objetivo de apresentar as condições operacionais, tipos de cargas processadas e benefícios alcançados com o hidrorrefino. O trabalho em questão, está voltado para o Hidrotratamento, porém julgou-se necessário situar este processo dentro do contexto geral do Hidrorrefino. São apresentados resumidamente os tipos de catalisadores existentes e características do reator "trickle bed" para sistemas trifásicos. Ainda nesta parte do trabalho, apresentou-se uma revisão bibliográfica sobre a cinética das diversas reações de HDT, com a finalidade de se estudar os tipos de expressões que poderiam ser utilizadas na modelagem cinética das reações em estudo (HDS e HDN). Foram levadas em conta nesta revisão, as demais reações de HDA e HDO com o objetivo de se fazer uma comparação entre as reações e observar o efeito inibidor dos diversos reagentes e produtos.

O capítulo 3 refere-se à "Modelagem Cinética" das reações de HDS e HDN. Inicialmente apresentou-se os conceitos teóricos fundamentais relacionados com a reação em três fases. Em seguida, apresentou-se o banco de dados disponível e o tratamento dado para levantamento da cinética. Inicialmente tentou-se utilizar uma expressão de *Langmuir-Hinshelwood* para representar a cinética das cargas estudadas. Porém, os

resultados não foram coerentes, assim partiu-se para uma expressão de "Power Law", que ofereceu resultados mais satisfatórios. Este capítulo contém ainda, uma comparação entre o modelo levantado e outros modelos disponíveis para este mesmo banco de dados.

O capítulo 4 inicia-se com uma breve descrição dos conceitos teóricos envolvidos em sistemas "trickle bed" como é o caso do reator de HDT de diesel. Em seguida, apresenta-se um modelo simplificado para o reator, considerando o sistema adiabático e modelo pseudo-homogêneo. A cinética para as reações de HDS e HDN utilizadas no modelo são as obtidas no capítulo 3, porém como não se dispunha de uma cinética para a reação hidrogenação de olefinas, foi utilizada uma expressão de literatura, tendo em vista que esta reação é extremamente exotérmica e altera sensivelmente o perfil de temperatura do leito. São realizadas simulações com as condições operacionais de unidades industriais existentes.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Introdução

O processo de Hidrorrefino (HDR) vem ganhando importância no mundo inteiro e principalmente no Brasil. Este processo catalítico de hidrogenação trabalha com cargas em condições severas de operação (temperaturas e pressões elevadas) e consome um insumo de alto custo de produção como o de hidrogênio. As vantagens alcançadas com esta etapa do refino estão ligadas ao melhor aproveitamento de cargas pesadas, melhoria da qualidade do produto e proteção ambiental, através de remoção de poluentes como enxofre e nitrogênio. Assim, a resistência criada ao processo de HDR, por este possuir elevados custos de investimentos e operacionais, vem sendo superada pelos benefícios obtidos.

Na primeira parte do trabalho, é feita uma descrição sucinta do processo de Hidrorrefino (HDR), englobando o objetivo que se tem com este processamento, os tipos existentes, características operacionais, bem como as cargas tratadas nas unidades industriais.

Em seguida, é apresentado um breve comentário sobre os catalisadores comerciais usados, por serem estes fundamentais no controle da direção "reacional" do processo. Atenção especial foi dada ao equipamento mais importante da unidade: o reator. É feita uma descrição apenas do reator de leito fixo usado em HDR, porém novas tecnologias utilizam reatores como o de leito expandido, que não foi objeto deste estudo.

Neste capítulo é apresentado um resumo do estado da arte sobre as cinéticas das reações envolvidas no processo. As investigações reportam apenas os trabalhos que descreveram rigoroso controle nos preparativos para levantamento de dados e análises químicas, objetivando eliminar possíveis causas de erros em experimentos como limitações difusionais nos catalisadores. E, finalmente, são apresentadas as poucas referências encontradas sobre a modelagem do reator de leito fixo de HDR, que é um dos objetivos deste estudo.

## 2.2 Esquemas do Processo de HDR

### 2.2.1 Considerações Preliminares

O processo de Hidrorrefino (HDR), também conhecido como Hidroprocessamento, consiste na mistura de frações de petróleo com hidrogênio em presença de um catalisador, sob certas condições operacionais determinadas em função do objetivo que se tem com esta etapa do refino.

As unidades de hidrogenação são classificadas na literatura de acordo com a sua finalidade em:

- unidades de hidrotratamento;
- unidades de hidroconversão.

As unidades de hidrotratamento (HDT) têm como finalidade melhorar as propriedades da carga a ser hidrogenada e proteger catalisadores de processos subseqüentes. O produto da unidade tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves por hidrocraqueamento. As cargas típicas destas unidades variam desde a faixa da nafta até de gasóleo pesado de vácuo.

As unidades de hidroconversão (HC) tem como objetivo produzir frações mais leves do que a carga e eventualmente melhorar a qualidade da fração não convertida. As primeiras unidades de hidroconversão construídas foram as de hidrocraqueamento de alta severidade (HCC). Posteriormente, surgiram as unidades de hidrocraqueamento brando (MHC) com condições operacionais menos severas. As cargas típicas de HC ficam na faixa de gasóleo pesado de vácuo e resíduo.

A classificação dos processos de HDR quanto aos seus objetivos é, algumas vezes, difícil de ser utilizada para uma determinada unidade de hidrogenação, porque as fronteiras de cada um desses grupos se sobrepõem. Desta forma, dispondo da conversão da unidade esta tarefa torna-se mais fácil (*Fontes, 1990*). A conversão de uma unidade é definida como sendo o percentual da parcela da carga com ponto de ebulição verdadeiro (PEV) acima de 370°C que é craqueada a frações mais leves, ou seja:

$$\text{convers\~ao}(\%) = \left( 1 - \frac{370^+ \text{ no produto}}{370^+ \text{ na carga}} \right) \times 100$$

Aplicando o conceito de conversão, podemos considerar que para conversões inferiores a 20% as unidades seriam ainda classificadas como de Hidrotratamento. Com conversões variando de 20 a 50% temos um processo de Hidrocraqueamento Brando (MHC) e com valores superiores a 50% Hidrocraqueamento de Alta Severidade (HCC).

A severidade da unidade é função de três parâmetros operacionais do reator: temperatura média de operação, pressão parcial de hidrogênio e velocidade espacial. Quanto maiores a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio e quanto menor a velocidade espacial, maior será a severidade da operação. A variável mais importante para alterar a severidade das reações de HDR é a temperatura de operação no reator, seguida da pressão parcial de hidrogênio. Entretanto, restrições cinéticas determinam um limite inferior para a temperatura, enquanto que restrições metalúrgicas, danos ao catalisador e limitações termodinâmicas das reações reversíveis de desidrogenação impõem um limite superior. A figura 2.2.1.1 mostra um esquema de como variam as conversões das reações de HDT em função do aumento da severidade do processo.

Os processos de Hidrorrefino englobam o processamento de uma grande variedade de frações do petróleo, visando obter um produto mais adequado a finalidade a que se destina. Estas cargas incluem derivados leves como naftas e querosene de aviação, médios como gasóleos leves e lubrificantes, bem como pesados da faixa de gasóleos pesados e resíduos. A tabela 2.2.1.1 apresenta a faixa típica de operação em hidrorrefino para as diversas correntes usadas, bem como o corte de destilação em que estas normalmente se encontram. A tabela 2.2.1.2 mostra um esquema das correntes que podem ser utilizadas em HDR e das reações desejáveis no processamento em cada caso.

As naftas usadas como carga de reforma catalítica passam por um pré-tratamento, cujo objetivo é a remoção de enxofre, nitrogênio e metais, os quais envenenam catalisadores metálicos como os do processo de Reforma Catalítica. Por outro lado, a nafta de coque precisa sofrer tratamento para remoção de enxofre e nitrogênio, bem como para hidrogenação de olefinas, uma vez que estes compostos estão presentes nesta fração em grande quantidade, comparando-a com os outros cortes de nafta da refinaria. A nafta de pirólise deve ser tratada principalmente para melhorar a sua estabilidade à oxidação, neste caso a hidrogenação de olefinas é primordial, embora paralelamente seja vantajosa a remoção de enxofre e nitrogênio.

O querosene de aviação é tratado para conferir ao produto maior estabilidade à

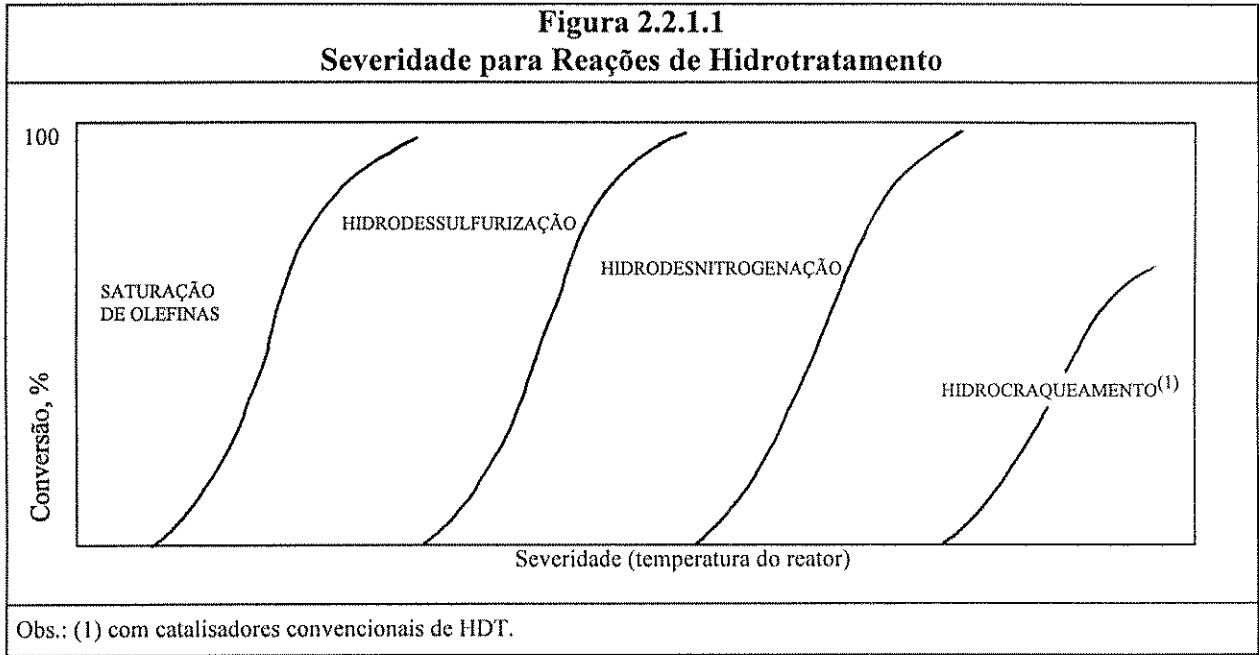
oxidação, adequação do ponto de fuligem e do teor de enxofre. Neste caso, as especificações quanto a estabilidade à oxidação e ao ponto de fuligem estão ligadas a menores teores de nitrogênio e aromáticos.

A redução do teor de enxofre é o principal objetivo do tratamento das correntes de gasóleos leve e pesado da destilação, também chamados de diesel leve (DL) e diesel pesado (DP). O gasóleo leve de destilação a vácuo (GOL) que é incorporado ao "pool" de diesel, também deve ser tratado para remoção de S; esta corrente possui um teor mais alto de compostos organo-nitrogenados e aromáticos polinucleares do que as correntes anteriores. Desta forma, a hidrogenação de aromáticos polinucleares e a remoção de nitrogênio tornam-se importantes para especificação do diesel. As correntes de gasóleo leve de coqueamento retardado e gasóleo leve de craqueamento catalítico fluido (óleo leve de reciclo - LCO), também conhecidas como frações instáveis por se oxidarem facilmente, podem ser adicionadas ao "pool" de diesel e, por isso, devem ser tratadas a fim de adequarem-se quanto a estabilidade à oxidação e número de cetano. Desta forma, as reações de remoção de enxofre e nitrogênio, e ainda, de hidrogenação de olefinas e aromáticos polinucleares são igualmente importantes no tratamento.

Quando se deseja realizar um pré-tratamento da carga de gasóleo pesado de destilação a vácuo (GOP) ou de gasóleo pesado coqueamento retardado, que alimentará a unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC), algumas das reações mais importantes são as de remoção de nitrogênio, enxofre e metais, especialmente Ni e V, que causam envenenamento do catalisador de FCC; o nitrogênio também é nocivo a catalisadores de sítios ácidos como os deste processo. Além disso, outras reações também muito importantes neste pré-tratamento são as de hidrogenação de aromáticos polinucleares, pois somente os anéis saturados são craqueáveis. Portanto, os objetivos neste caso são de reduzir custos com catalisadores, aumentar os rendimentos dos produtos nobres (GLP e gasolina), diminuir problemas com corrosão e reduzir emissão de gases e formação de coque.

Os gasóleos pesados de destilação a vácuo e/ou de coqueamento retardado também poderiam ser convertidos em destilados médios e leves (nafta e QAV), onde ocorreriam então, não somente as reações de hidrogenação de aromáticos, remoção de enxofre e nitrogênio, como também reações de hidrocraqueamento com quebra de moléculas de hidrocarbonetos. Na rota de produção de lubrificantes via Hidroprocessamento, usa-se o gasóleo pesado de vácuo como carga da unidade, onde ocorrem reações de remoção de enxofre e nitrogênio, hidrogenação de aromáticos e hidrocraqueamento.

A fração de lubrificantes pode passar por um hidroacabamento (HDF), com o objetivo básico de remover enxofre ou por um hidrotratamento (HDT), onde a remoção de aromáticos e a remoção de nitrogênio e enxofre se tornam igualmente de grande importância. O tratamento a ser escolhido vai depender especialmente do tipo de petróleo que a refinaria processa.



| Tabela 2.2.1.1<br>Faixa Típica de Operação para Hidrorrefino                                                                                                                                                                                           |                                 |                        |                    |                                        |                                                         |                         |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------|--------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------|------------|
| CARGA                                                                                                                                                                                                                                                  | FAIXA DE DESTILAÇÃO TÍPICA (°C) | ORIGEM DA FRAÇÃO       | PRINCIPAIS REAÇÕES | P <sub>H2</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> ) | R H <sub>2</sub> /HC (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ) | LHSV (h <sup>-1</sup> ) | TEMP. (°C) |
| Nafta                                                                                                                                                                                                                                                  | 60(90) - 120(200)               | Destilação Atmosférica | HDS                | 14-32                                  | 50- 80                                                  | 5-12                    | 300-360    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        |                                 | Coqueamento Retardado  | HDT                | 20-40                                  | 150-200                                                 | 2- 6                    | 340-360    |
| Querosene de aviação                                                                                                                                                                                                                                   | 120(170)-250(300)               | Destilação Atmosférica | HDS<br>HDT         | 20-40                                  | 80-100                                                  | 4- 6                    | 320-360    |
| Gasóleo Leve                                                                                                                                                                                                                                           | 150(200)-300(400)               | Destilação Atmosférica | HDS                | 10-20                                  | 80-120                                                  | 3-6                     | 320-380    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        | 300(350)-400(450)               | Destilação a Vácuo     | HDS                | 30-40                                  | 200-400                                                 | 1-3                     | 360-400    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        | 150(200)-300(400)               | Coqueamento Retardado  | HDT                | 50-100                                 | 300-700                                                 | 0.5-2                   | 360-400    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        | 150(200)-300(400)               | FCC                    | HDT                | 20-60                                  | 150-500                                                 | 1-4                     | 340-380    |
| Gasóleo Pesado                                                                                                                                                                                                                                         | 250(300)-350(400)               | Destilação Atmosférica | HDS                | 15-25                                  | 150-200                                                 | 2-4                     | 340-400    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        | 250(300)-350(400)               | Coqueamento Retardado  | HDT                | 50-100                                 | 300-700                                                 | 0.5-1.0                 | 360-400    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        | 250(300)-350(400)               | FCC                    | HDT                | 20-60                                  | 150-500                                                 | 1-2                     | 340-380    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        | 400(450)-500(580)               | Destilação a Vácuo     | HDS                | 30-40                                  | 200-400                                                 | 1-3                     | 360-400    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        | 400(450)-500(580)               | Destilação a Vácuo     | HCC                | 70-120                                 | 500-1500                                                | 0.5-1                   | 360-400    |
| Lubrificantes                                                                                                                                                                                                                                          | múltipla                        |                        | HDF                | 10-40                                  | 100-300                                                 | 0.5-2                   | 260-350    |
|                                                                                                                                                                                                                                                        |                                 |                        | HDT                | 80-120                                 | 400-1000                                                | 0.3-1                   | 260-380    |
| Parafinas                                                                                                                                                                                                                                              | múltipla                        |                        | HDT                | 40-100                                 | 400-1000                                                | 0.3-1                   | 260-350    |
| Obs.: os valores entre parênteses são máximos;<br>R H <sub>2</sub> /HC é relação H <sub>2</sub> por carga de hidrocarboneto;<br>LHSV é velocidade espacial;<br>P <sub>H2</sub> é pressão parcial de hidrogênio;<br>FCC é Craqueamento Catálico Fluido. |                                 |                        |                    |                                        |                                                         |                         |            |

Fonte: Figueiredo e Martins Neto (1986)

| Tabela 2.2.1.2                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                     |     |            |    |                            |    |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------|----|----------------------------|----|-----|-----|
| Cargas das Unidades de Hidrorrefino                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                     |     |            |    |                            |    |     |     |
|                                                                                                                                                                                                                                                               | MUITO IMPORTANTE                                                                    |     | IMPORTANTE |    | GANHO ADICIONAL SECUNDÁRIO |    |     |     |
| CARGA                                                                                                                                                                                                                                                         | OBJETIVO                                                                            | HDS | HDN        | HA | HPA                        | HO | HCC | HDM |
| Nafta de destilação atmosférica                                                                                                                                                                                                                               | Pré-tratamento de carga de reforma catalítica.                                      |     |            |    |                            |    |     |     |
| Nafta de coqueamento retardado                                                                                                                                                                                                                                | Especificação quanto a corrosividade e estabilidade à oxidação.                     |     |            |    |                            |    |     |     |
| Nafta de pirólise                                                                                                                                                                                                                                             | Especificação quanto a estabilidade à oxidação.                                     |     |            |    |                            |    |     |     |
| Querosene de aviação                                                                                                                                                                                                                                          | Especificação quanto a corrosividade, ponto de fuligem e estabilidade à oxidação.   |     |            |    |                            |    |     |     |
| Gasóleo leve de destilação atmosférica                                                                                                                                                                                                                        | Especificação quanto a teor de enxofre, número de cetano e estabilidade à oxidação. |     |            |    |                            |    |     |     |
| Gasóleo leve de Destilação a Vácuo                                                                                                                                                                                                                            | Especificação quanto a teor de enxofre, número de cetano e estabilidade à oxidação. |     |            |    |                            |    |     |     |
| Gasóleo leve de coqueamento retardado                                                                                                                                                                                                                         | Especificação quanto a teor de enxofre, número de cetano e estabilidade à oxidação. |     |            |    |                            |    |     |     |
| Gasóleo pesado de destilação atmosférica                                                                                                                                                                                                                      | Especificação quanto a teor de enxofre, número de cetano e estabilidade à oxidação. |     |            |    |                            |    |     |     |
| Gasóleo pesado de vácuo                                                                                                                                                                                                                                       | Pré-tratamento de carga para FCC ou para MHC/HCC.                                   |     |            |    |                            |    |     |     |
|                                                                                                                                                                                                                                                               | Produção de derivados mais leve em processo de MHC/HCC.                             |     |            |    |                            |    |     |     |
| Gasóleo pesado de coqueamento retardado                                                                                                                                                                                                                       | Pré-tratamento de carga para FCC.                                                   |     |            |    |                            |    |     |     |
| Gasóleo leve de craqueamento catalítico fluido                                                                                                                                                                                                                | Especificação quanto a teor de enxofre, número de cetano e estabilidade à oxidação. |     |            |    |                            |    |     |     |
| Lubrificantes                                                                                                                                                                                                                                                 | Especificação quanto a teor de enxofre, cor e estabilidade à oxidação.              |     |            |    |                            |    |     |     |
| Parafina sólida                                                                                                                                                                                                                                               | Especificação de aromáticos para fins alimentícios/farmacêuticos.                   |     |            |    |                            |    |     |     |
| Parafina líquida                                                                                                                                                                                                                                              | Especificação quanto a cor e estabilidade à oxidação.                               |     |            |    |                            |    |     |     |
| Legenda:<br>HA : Hidrogenação de aromáticos de um anel<br>HCC : Hidrocraqueamento<br>HDM : Hidrodesmetalização<br>HDN : Hidrodesnitrogenação<br>HDS : Hidrodessulfurização<br>HO : Hidrogenação de olefinas<br>HPA : Hidrogenação de aromáticos polinucleares |                                                                                     |     |            |    |                            |    |     |     |

2.2.2 Unidade de Hidrotratamento

A indústria de refino realiza o hidrotratamento de cargas basicamente por dois motivos:

- obter a especificação de produtos, através de reações de hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, hidrogenação de aromáticos e de olefinas, dependendo das características da corrente a ser hidrogenada. A tabela 2.2.2.1 mostra um resumo dos efeitos de diversas destas reações sobre os derivados de petróleo;
- obter a proteção de catalisadores de diversos processos através do pré-tratamento da carga. O nitrogênio envenena catalisadores que possuem centros ácidos como os de Reforma Catalítica, Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) e Hidrocraqueamento (HCC). O enxofre é veneno para o catalisador de Reforma Catalítica e os metais como Ni e V envenenam catalisadores de FCC.

| Tabela 2.2.2.1                                      |                               |                                                                           |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| As Reações de HDT e seus Efeitos sobre os Derivados |                               |                                                                           |
| REAÇÕES                                             | DERIVADOS                     | EFEITOS                                                                   |
| HDS                                                 | Nafta para Reforma Catalítica | Remoção de N e S que envenenam catalisadores de reforma catalítica        |
|                                                     | Querosene de Aviação (QAV)    | Especificação quanto a teor de S e corrosividade.                         |
|                                                     | Diesel                        | Especificação quanto a teor de S e corrosividade.                         |
|                                                     | Lubrificantes                 | Especificação quanto a teor de S e corrosividade.                         |
| HDN                                                 | Querosene de Aviação (QAV)    | Melhora a especificação quanto a cor e aumenta a estabilidade à oxidação. |
|                                                     | Diesel                        | Melhora a especificação quanto a cor e aumenta a estabilidade à oxidação. |
|                                                     | Lubrificantes                 | Melhora a especificação quanto a cor e aumenta a estabilidade à oxidação. |
| HDA                                                 | Querosene de Aviação (QAV)    | Melhora o ponto de fuligem.                                               |
|                                                     | Diesel                        | Aumenta o ponto de anilina, densidade API e índice de cetano.             |
|                                                     | Lubrificantes                 | Aumenta o índice de viscosidade de óleos lubrificantes básicos.           |
| HO                                                  | Nafta de Coque                | Aumenta a estabilidade à oxidação.                                        |
|                                                     | Diesel                        | Aumenta a estabilidade à oxidação.                                        |

As condições operacionais das unidades de hidrotratamento variam dentro de uma faixa ampla, dependendo do tipo de carga e da extensão do tratamento desejado. A temperatura de reator pode variar de 250°C no caso de cargas mais leves como a nafta em início de campanha até a 400°C para cargas pesadas como gasóleo pesado de vácuo em final de campanha. Ao longo do tempo de operação, a atividade do catalisador vai caindo, levando a necessidade de se aumentar a temperatura do reator para manter a mesma conversão. A pressão parcial de hidrogênio pode variar de 15 a 120 kgf/cm<sup>2</sup>, a pressão aumenta quando maior severidade é exigida. Velocidade espacial mais baixa indica tempo de reação mais longo, desta forma quando se trabalha com cargas leves as velocidades espaciais são mais altas do que com cargas pesadas, pois estas últimas exigem maior severidade.

A figura 2.2.2.1 mostra um fluxograma típico da seção de reação de uma unidade de hidrotratamento com "quench" no reator, porém existem unidades sem "quench" como na figura 2.2.2.2. A seguir é feita uma breve descrição dos processos existentes e suas diferenças.

Os sistemas tornam-se mais elaborados à medida que aumenta a severidade do tratamento em virtude das características da carga, pois com maiores teores de enxofre e nitrogênio a serem removidos e com as reações de hidrogenação de olefinas e aromáticos, o calor liberado aumenta devido à exotermicidade destas reações e passa a exigir um controle maior com estudos específicos de recuperação de calor, com necessidade de subdivisão do leito catalítico para injeção intermediária de "quench".

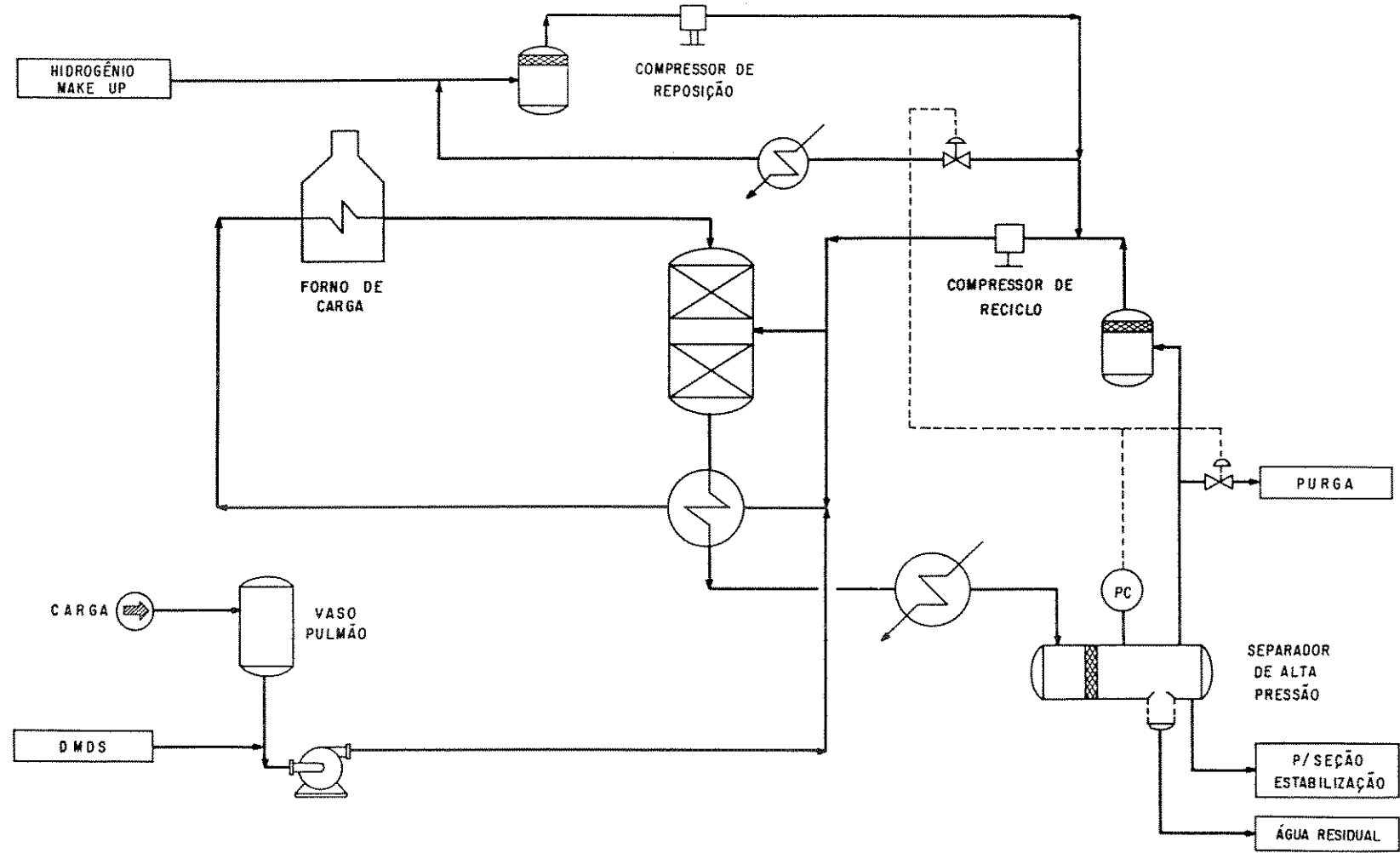
A seção de reação é composta basicamente de uma bateria de preaquecimento de carga, de um forno, de um reator de leito fixo, do sistema de "flash" do hidrogênio e do sistema de recirculação de hidrogênio realizado por compressor. Se a carga entra parcialmente vaporizada ou totalmente líquida, compondo um sistema trifásico com a corrente de hidrogênio e catalisador, o reator de leito fixo é do tipo "trickle bed". A carga é preaquecida na bateria de trocadores pelo efluente do reator, recuperando parte do calor liberado pela reação no reator. O forno fornece a quantidade de calor restante, que é necessária para levar a mistura carga e hidrogênio à temperatura de entrada do reator. Na entrada de cada passo do forno existe a possibilidade de injeção de vapor de média pressão (~ 10 kgf/cm<sup>2</sup>) para a operação de descoqueamento das serpentinas. A presença de oxigênio dissolvido na carga da unidade de hidrogenação pode levar a reações de polimerização e formar depósitos nos equipamentos a montante do reator, principalmente

nos trocadores de calor. Assim, o oxigênio contido na corrente deve ser removido antes da carga passar pela bateria de preaquecimento. Três procedimentos são sugeridos para evitar esta deposição: envio de correntes das unidades geradoras para as de hidrotratamento sem tancagem intermediária, "inertização" de tanques de carga intermediária ou torres esgotadoras de oxigênio na unidade. De todas as opções citadas a mais econômica é o envio direto da carga, seguida da inertização de tanques e do esgotamento de  $O_2$  na unidade. A retificação do oxigênio que é absorvido pela carga durante o seu período de armazenamento é realizada mediante a elevação de temperatura da corrente, seguida de uma forte redução de pressão quando a carga entra na torre retificadora, a figura 2.2.2.2 mostra o esquema deste esgotamento de  $O_2$ . Os gases ricos em oxigênio são condensados e coletados em um vaso de topo, onde os gases residuais são liberados para tocha e os hidrocarbonetos líquidos são recirculados para a torre.

São várias as alternativas de adição de hidrogênio à carga. As figuras 2.2.2.1 e 2.2.2.2 mostram a adição de hidrogênio logo no início da bateria de preaquecimento. Este procedimento minimiza a formação de depósitos nos trocadores e melhora os coeficientes de troca térmica, porém aumenta a perda de carga na bateria de preaquecimento e dificulta a divisão da corrente de carga para entrada nas serpentinas do forno, em virtude da presença de fluxo bifásico.

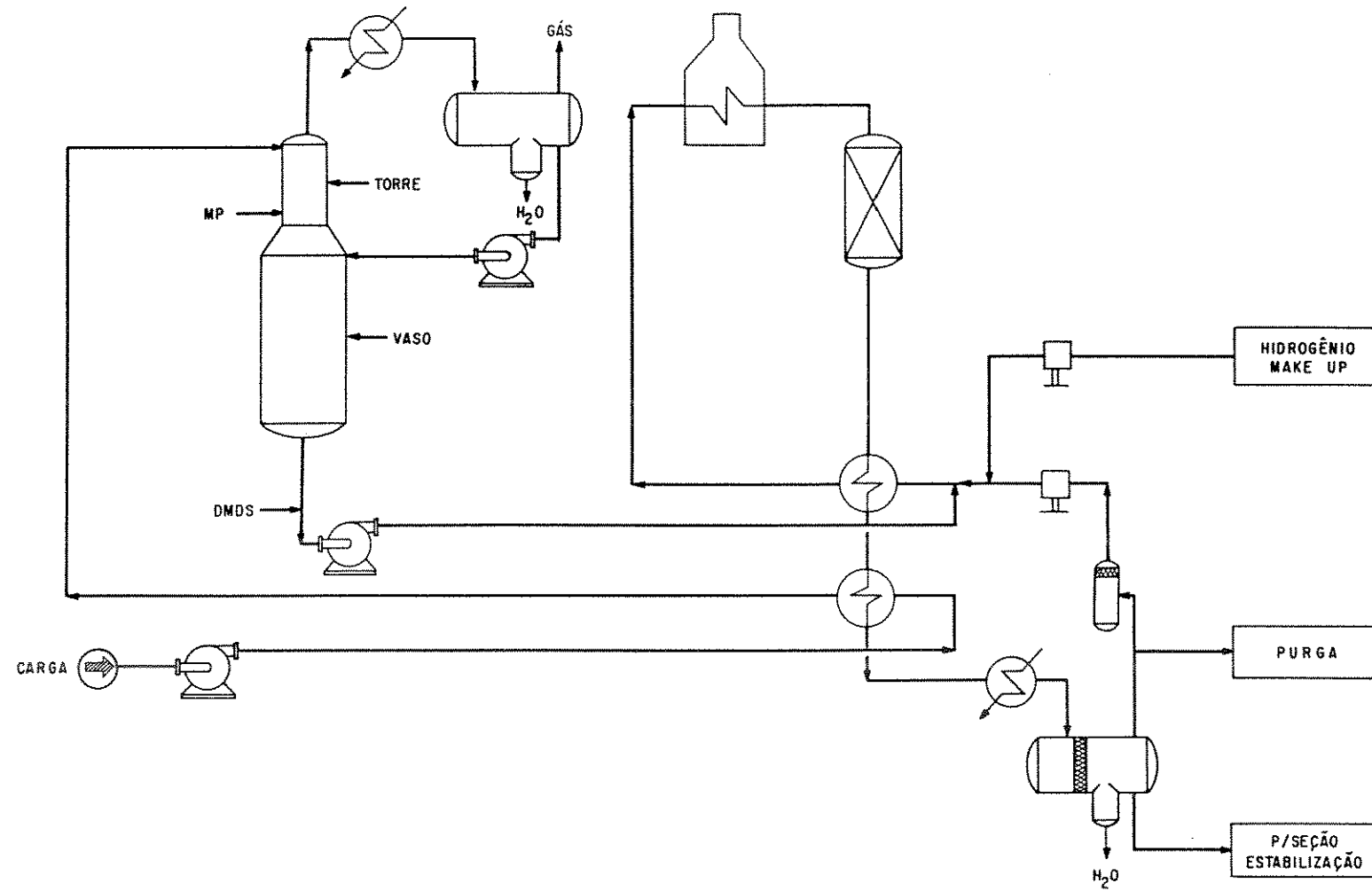
Alguns projetos realizam a injeção de  $H_2$  após a bateria de preaquecimento antes do forno, outros preaquecem carga e  $H_2$  separadamente, passando apenas a corrente a ser tratada pelo forno, como indicado pelos esquemas da seção de reação nas figuras 2.2.2.3 e 2.2.2.4. Por outro lado, algumas licenciadoras de projeto preferem aquecer somente o hidrogênio no forno como indicado na figura 2.2.2.5, por facilitar a operação da unidade e tornar o projeto mais simples. Entretanto, como a capacidade calorífica do hidrogênio é maior, necessita-se de mais calor por variação de temperatura ( $\Delta T$ ). Além disso, o hidrogênio precisa ser aquecido até uma temperatura tal que a sua mistura com a carga alcance a temperatura de entrada do reator.

**Figura 2.2.2.1**  
**Seção de Reação (Fluxograma Típico)**



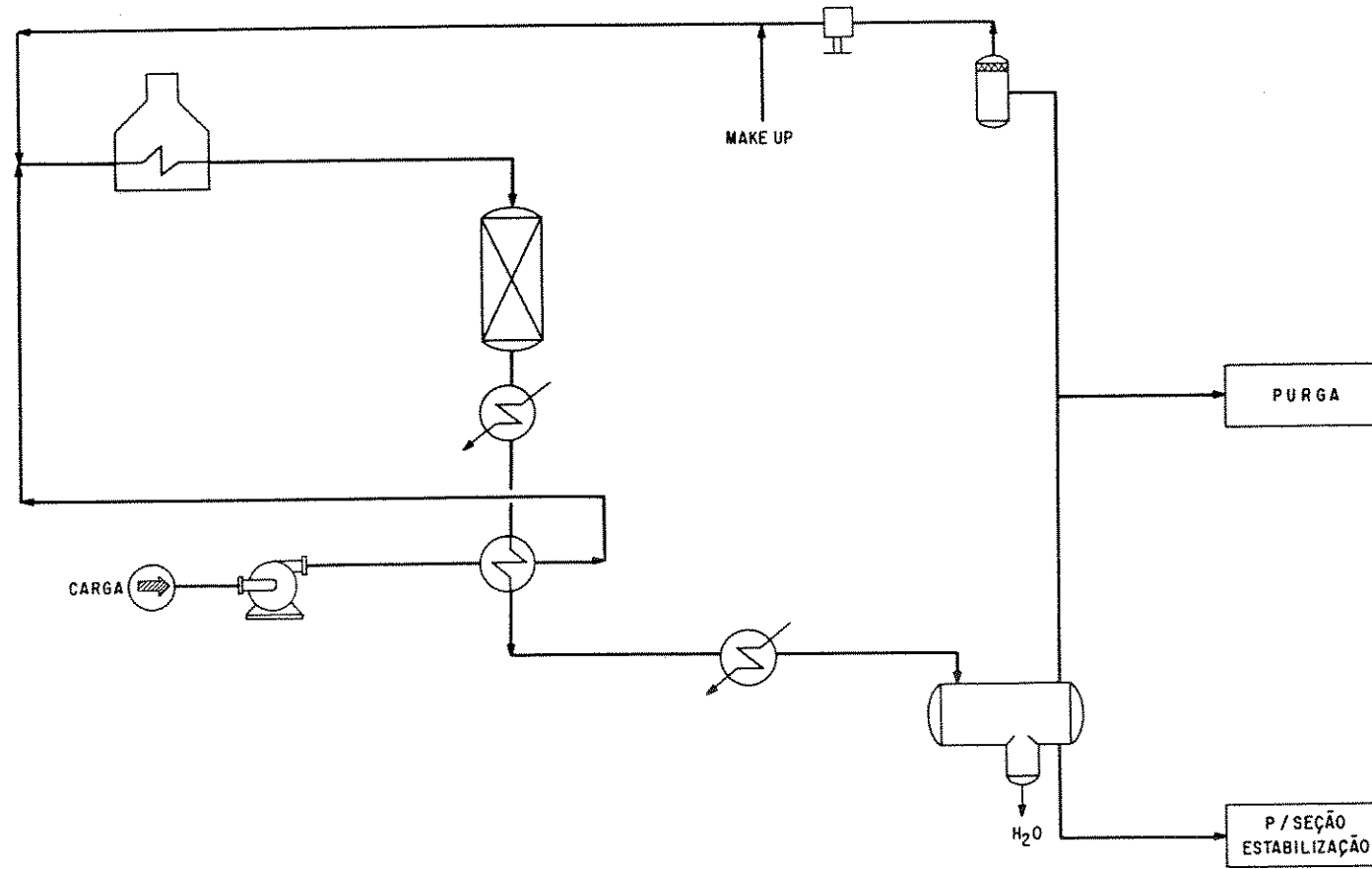
Fonte: Fontes (1990)

Figura 2.2.2.2  
Seção de Reação com Esgotamento de Oxigênio



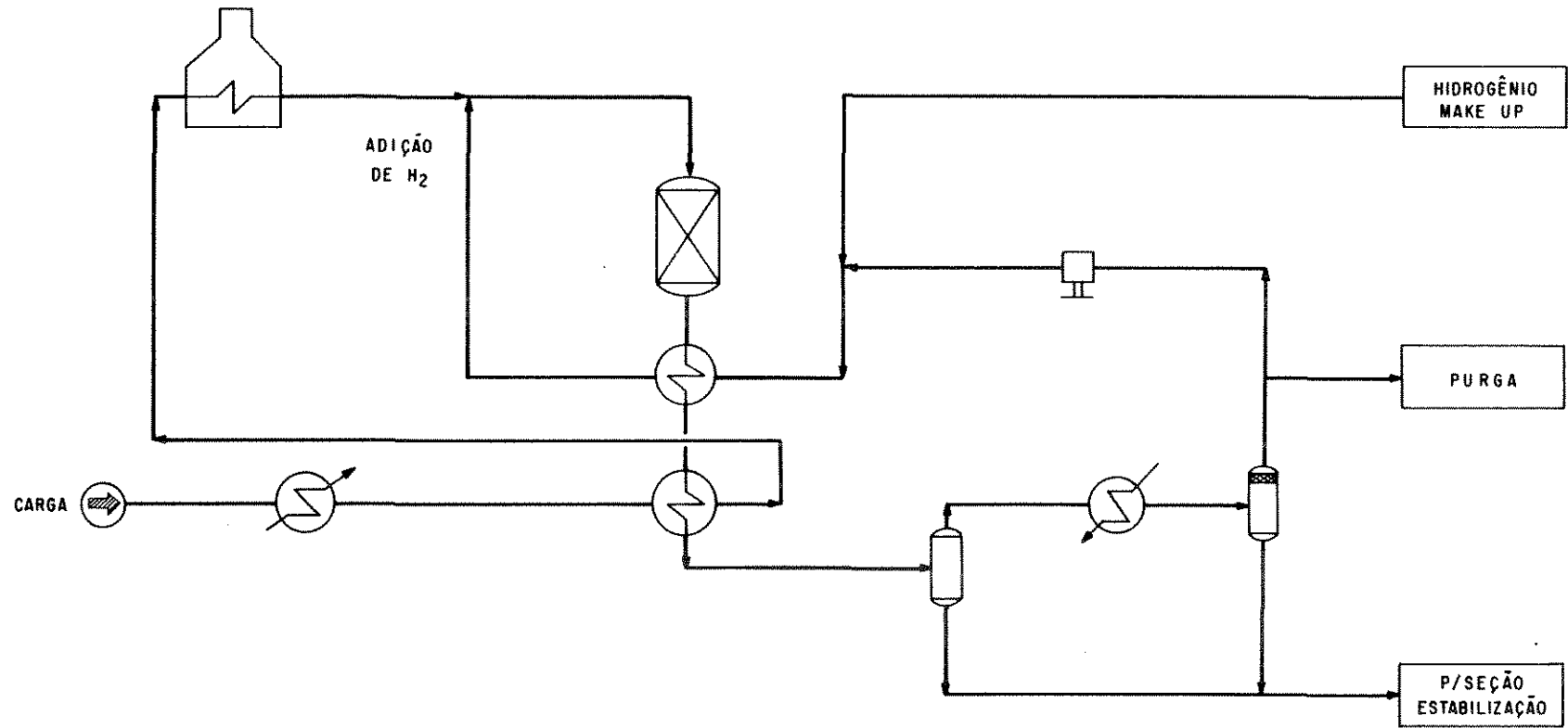
Fonte: Fontes (1990)

**Figura 2.2.2.3**  
**Seção de Reação com Aquecimento Conjunto da Carga e  $H_2$  no Forno**

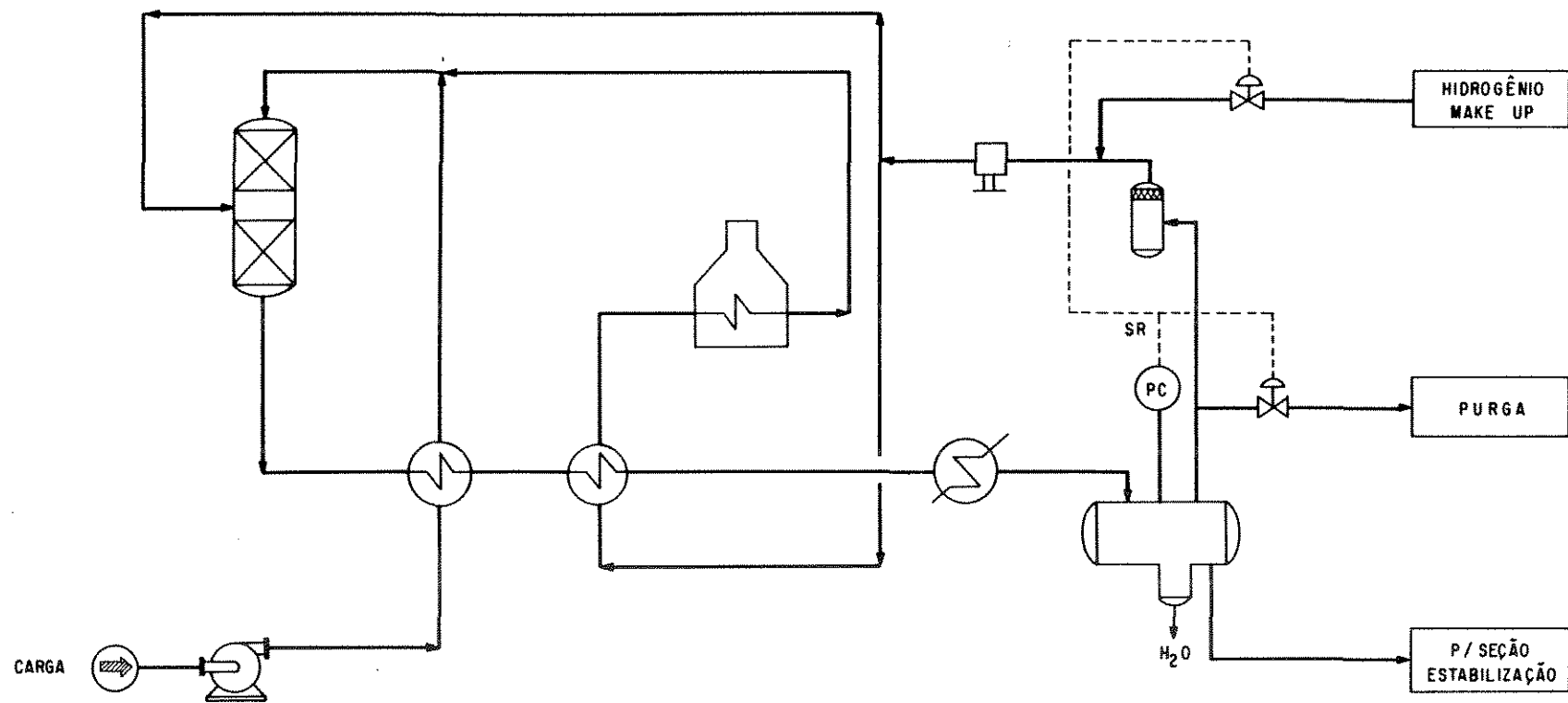


Fonte: Fontes (1990)

**Figura 2.2.2.4**  
**Seção de Reação com Aquecimento da Carga no Forno**



**Figura 2.2.2.5**  
**Seção de Reação com Aquecimento de  $H_2$  no Forno**



No projeto de uma unidade a tendência natural é tentar recuperar o máximo possível do calor da corrente efluente do processo, desde que seja economicamente viável. No caso de uma unidade de hidrotratamento um aumento da recuperação de calor na bateria de preaquecimento levaria a uma redução da carga térmica do forno. Porém, como as reações são bastante exotérmicas, existe a possibilidade de ocorrência do fenômeno do "run away", que é um descontrole de temperatura que leva a danificação do reator e catalisador. Desta forma, os projetistas fixam a carga térmica do forno em torno de 20 a 25% do valor necessário para elevar a temperatura de limite de bateria até a de entrada do reator, a fim de obter flexibilidade operacional no controle da temperatura se a unidade passar a trabalhar com cargas reativas. O uso de "quench" no reator, que é a redução de temperatura neste equipamento, através de injeção de uma corrente geralmente de  $H_2$  de reciclo entre os leitos catalíticos, é uma outra opção para controlar a temperatura do processo. Neste caso o critério do valor da carga térmica para projeto do forno pode ser menos conservativo (*Fontes, 1990*).

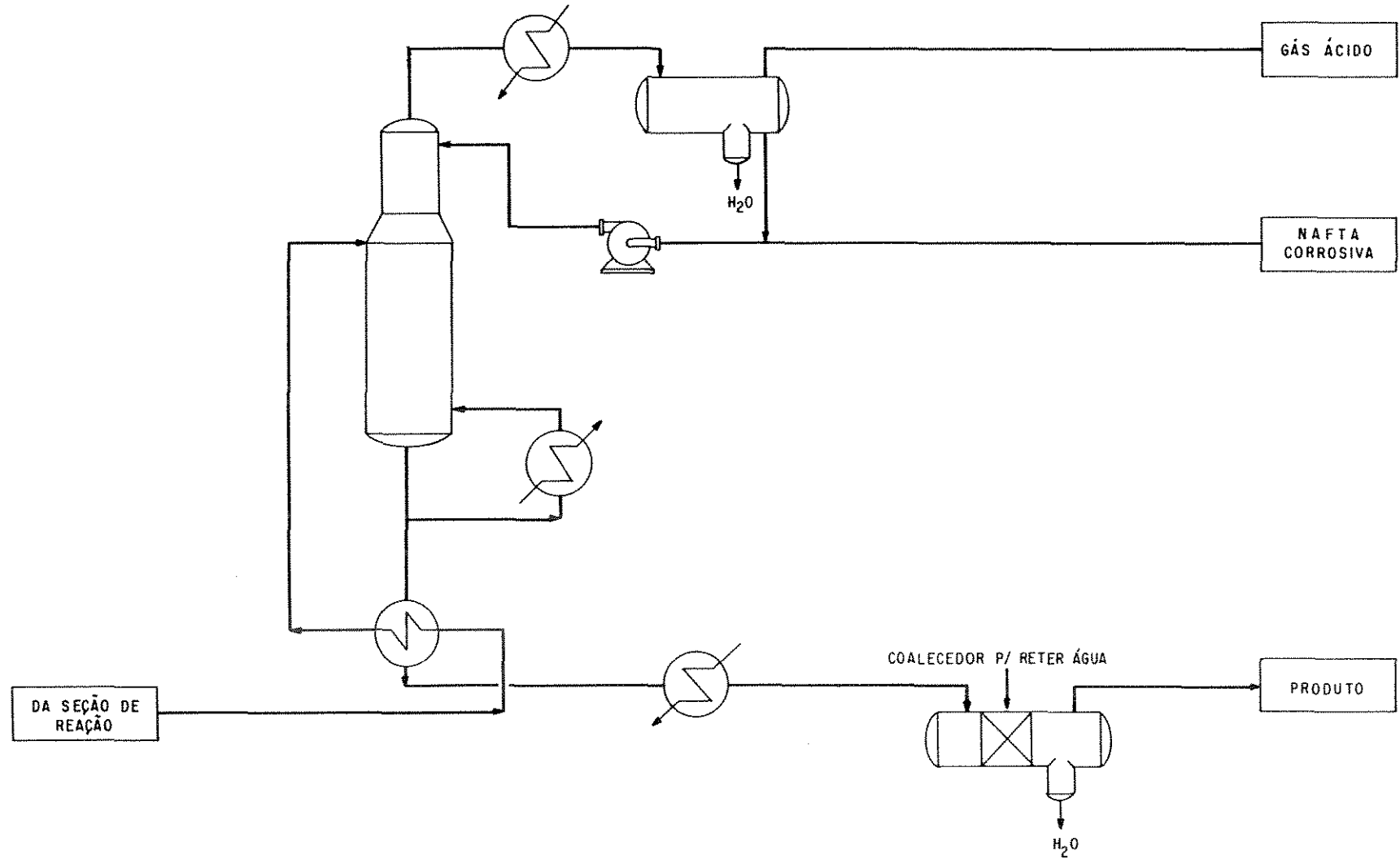
A adição de hidrogênio de reposição, ou seja, de "make-up", pode ser feita antes ou após o compressor de gás de reciclo. Se a adição for feita na região de baixa pressão, o compressor de gás de reciclo deverá ter uma capacidade maior, ao passo que na região de alta pressão o "head" do compressor de gás de reposição deverá ser maior. A decisão deve ser tomada baseada em uma análise econômica, levando-se em conta a capacidade e o "head" de cada compressor. Assim, segundo observações de *Fontes (1990)*, normalmente unidades que operam com altas razões  $H_2$ /óleo tem injeção de hidrogênio de reposição a montante do compressor de gás de reciclo, pois neste caso esta corrente é muito pequena em relação a total circulada no sistema e desta forma, não vai mudar muito a capacidade do compressor de reciclo.

A corrente que sai do reator é resfriada pela carga da unidade, podendo em alguns casos haver um resfriamento com água subsequente. Após resfriamento, o efluente do reator passa para o sistema de "flash" de hidrogênio, onde ocorrerá separação do gás de reciclo, água de injeção e produto tratado, existem vários esquemas para esta etapa do processo. Para produtos mais leves, quando a pressão é mais baixa, é utilizado um sistema com um vaso trifásico com duas fases líquidas (hidrocarbonetos e água) e uma gasosa (gás de reciclo). Em unidades de alta pressão, que operam com cargas mais pesadas, os equipamentos tem custo mais altos; torna-se econômico neste caso, reduzir as dimensões do vaso separador de alta pressão, substituindo-o por dois vasos com condensador

intermediário, sendo o segundo vaso de menor pressão que o primeiro. Assim, no primeiro equipamento do sistema deve ocorrer apenas a separação do gás de reciclo e de alguma água, no segundo ocorrerá a separação da água restante transferida com o produto hidrogenado.

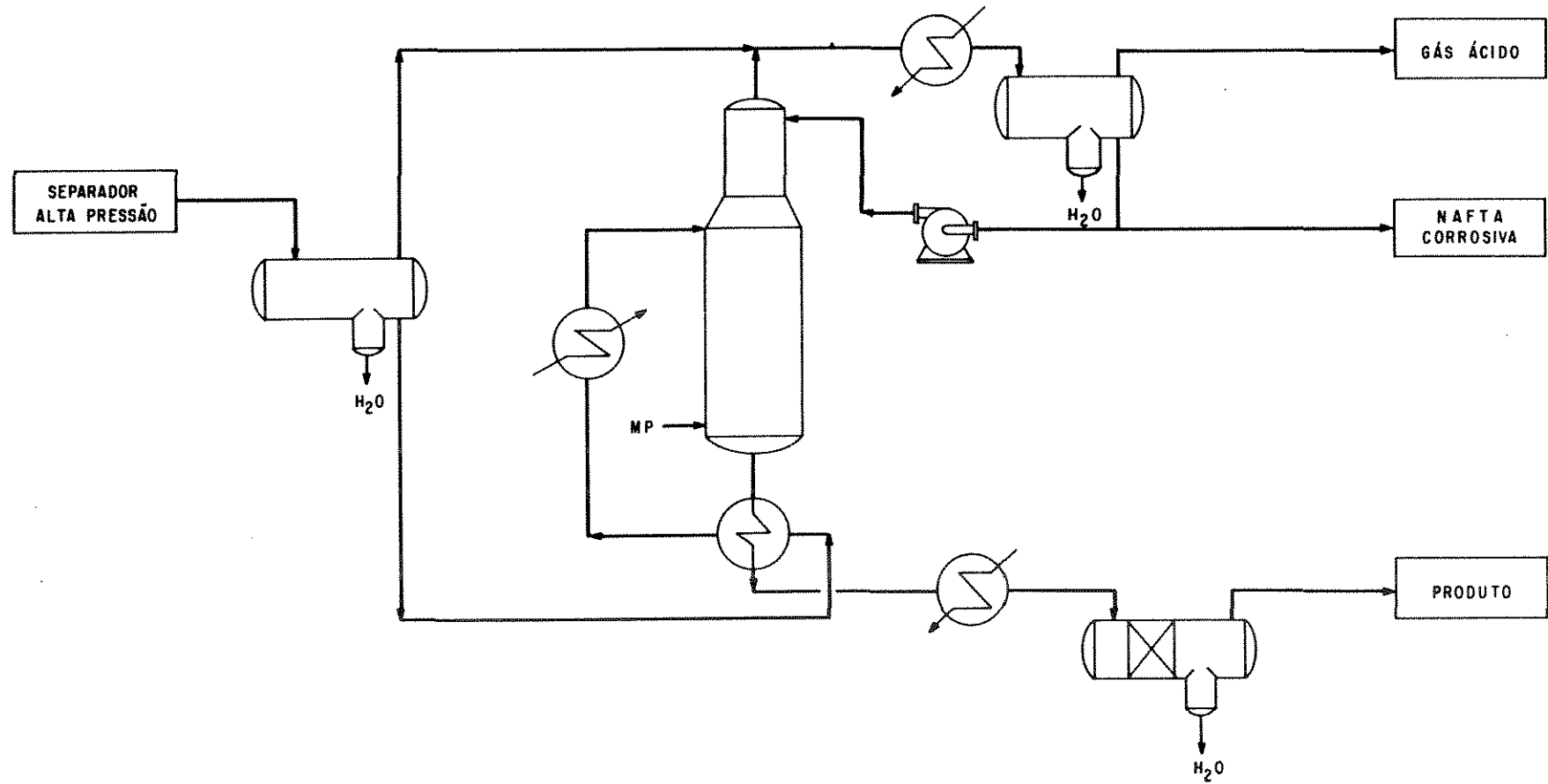
O produto hidrogenado efluente da seção de reação vai para a seção de estabilização, onde será feito o ajuste da especificação quanto a corrosividade e ponto de fulgor, já que a corrente sai do sistema "flash" de hidrogênio contaminada com  $H_2S$ ,  $H_2$  e hidrocarbonetos leves. As figuras 2.2.2.6 e 2.2.2.7 mostram os fluxogramas simplificados da seção de estabilização de produtos leves e médios respectivamente. A diferença entre os dois é que para cargas médias se prevê um aquecimento maior antes da entrada na torre estabilizadora, com a presença de um trocador adicional antes da torre, bem como "stripper" com vapor de média pressão ( $\sim 10 \text{ kgf/cm}^2$ ). Existe ainda o esquema de estabilização para produtos médios mostrado na figura 2.2.2.8, que possui uma torre de "stripper" com vapor de média pressão ( $\sim 10 \text{ kgf/cm}^2$ ) e outra com aquecimento de fundo realizado por um forno.

**Figura 2.2.2.6**  
**Seção de Estabilização (Produtos Leves)**



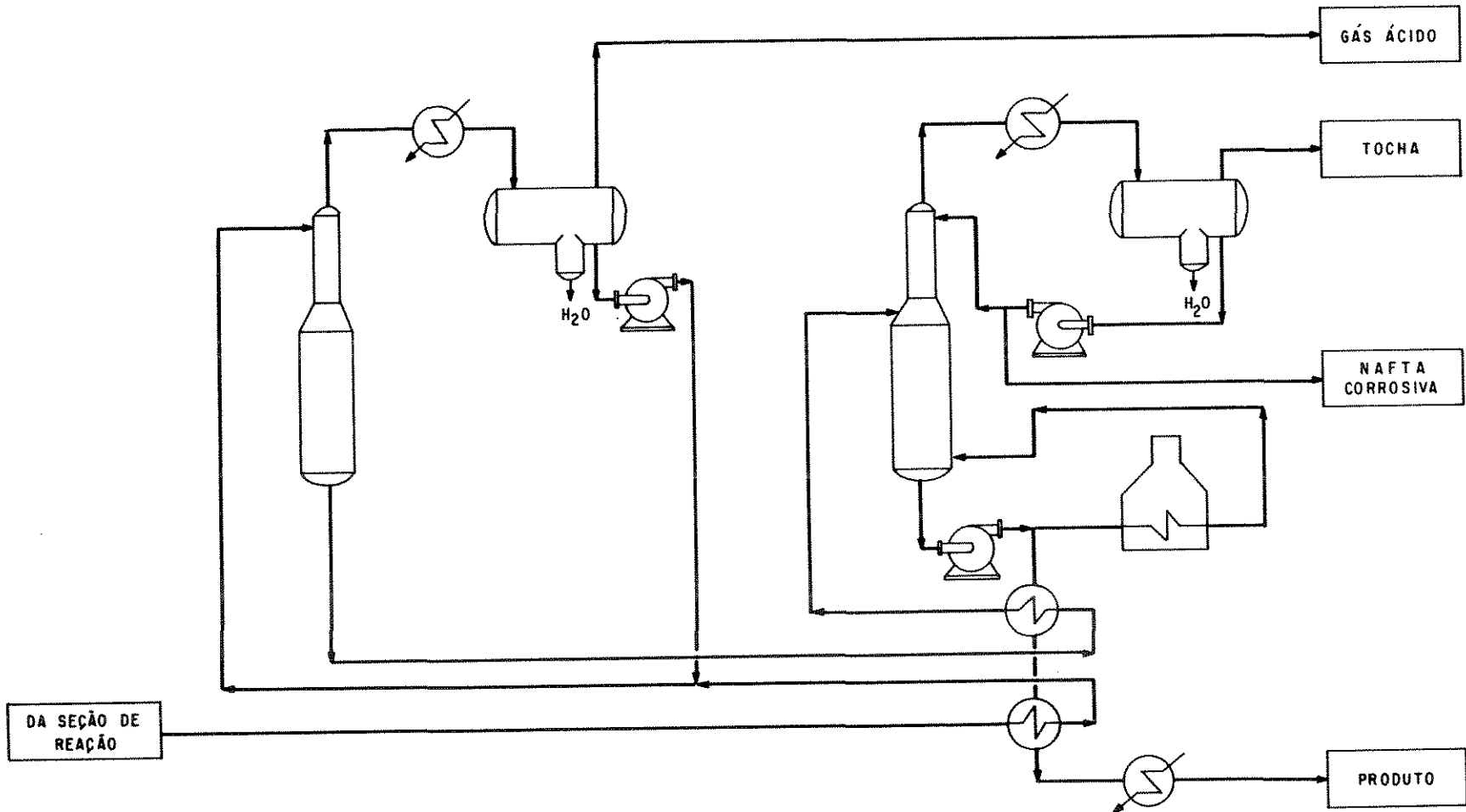
Fonte: Fontes (1990)

**Figura 2.2.2.7**  
**Seção de Estabilização (Produtos Médios) - Alternativa 1**



Fonte: Fontes (1990)

**Figura 2.2.2.8**  
**Seção de Estabilização (Produtos Médios) - Alternativa 2**



Fonte: *Fontes (1990)*

2.2.3 Unidades de Hidroconversão

As finalidades mais freqüentes das unidades de hidroconversão são:

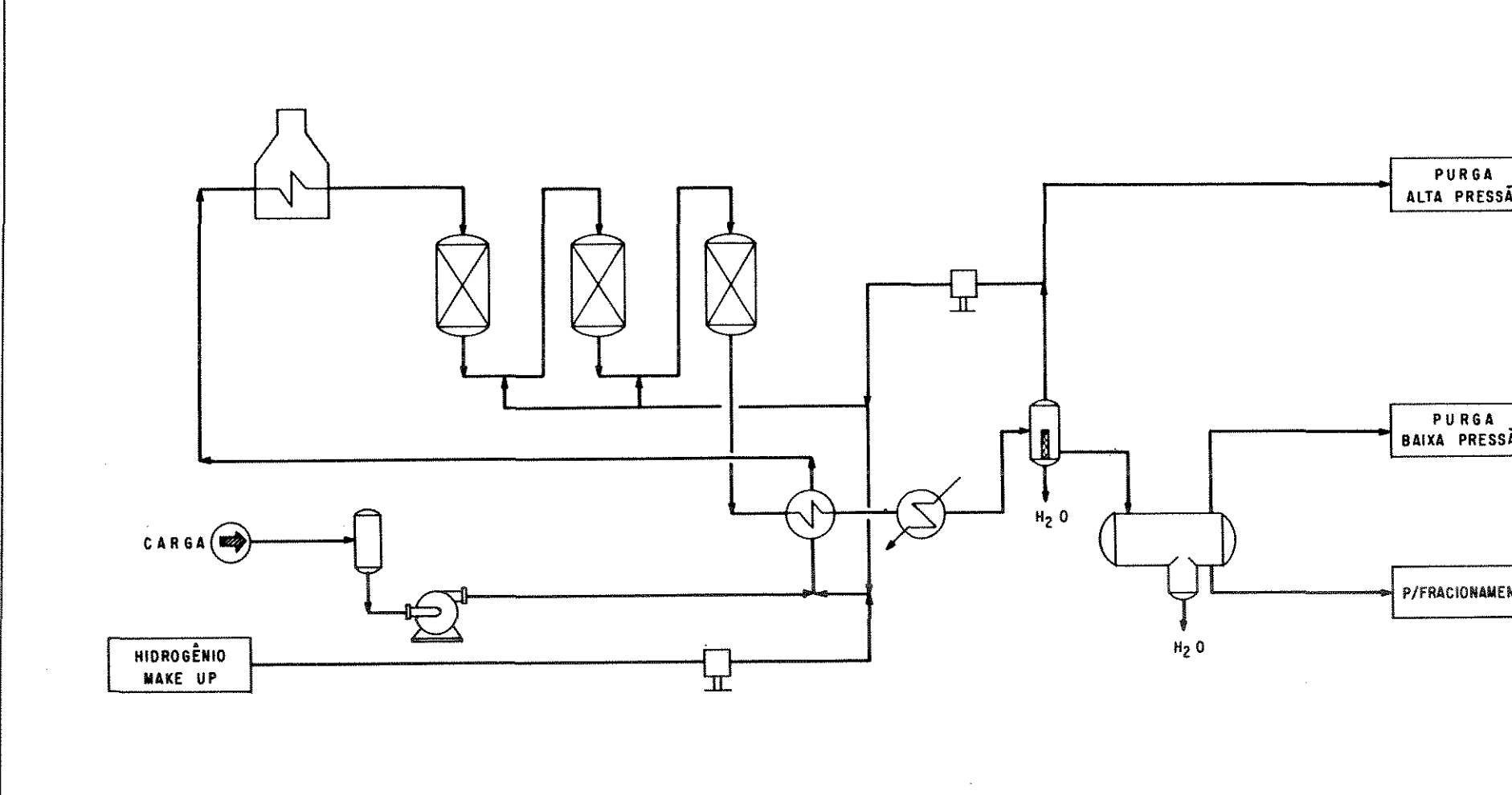
- obter melhoria da qualidade da carga de FCC através de pré-tratamento para remoção de metais e aumentar a suscetibilidade da carga ao craqueamento. A tabela 2.2.3.1 mostra os efeitos de algumas das reações de hidroconversão sobre o processo subsequente de FCC;
- produção de derivados mais leves do que a carga. Neste caso as condições de operações já são mais severas.

Os catalisadores de hidro craqueamento brando (MHC) possuem suporte ácido para percentuais de conversão da carga mais baixos, porém os catalisadores de hidro craqueamento severo (HCC) possuem composição zeolítica que aumenta a conversão da carga (>50%). Desta forma em unidades de HCC que processam cargas com teores superiores a 50 ppm, usa-se colocar uma seção do leito de catalisador de HDT antes da seção com catalisador de HCC, a fim de remover o nitrogênio para evitar o envenenamento do catalisador zeolítico. Para teores superiores a 2.000 ppm é mais recomendável realizar dois estágios de reação com separação intermediária do gás rico em NH<sub>3</sub>.

A figura 2.2.3.1 mostra o fluxograma simplificado da unidade de hidroconversão em um estágio e a figura 2.2.3.2 apresenta um fluxograma com a seção de reação em dois estágios. Os produtos da unidade de HCC devem seguir para uma unidade de fracionamento. No caso do processo de hidroconversão o reator pode ser de leito fixo ou de leito expandido. Este último consiste em uma tecnologia nova usada para cargas pesadas como resíduo, as quais levam a rápida desativação do catalisador, por conter teores elevados de metais e elevada capacidade de formação de coque. Assim, o novo processo possibilita a adição e descarte de catalisador com a unidade em operação.

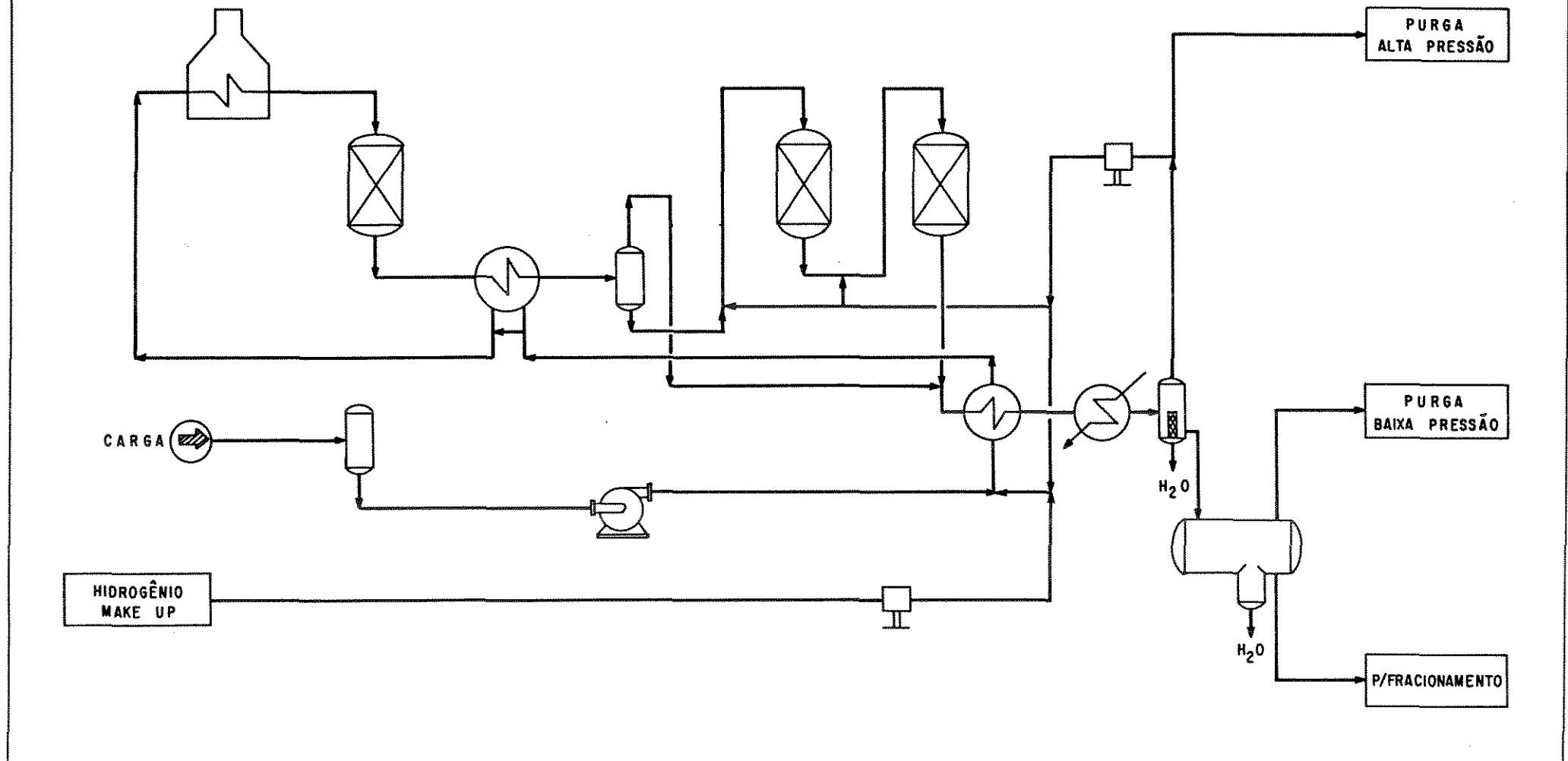
| Tabela 2.2.3.1                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| As reações de HC e seus Efeitos sobre o Pré-Tratamento de Carga de FCC |                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| REAÇÕES                                                                | EFEITOS                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| HDS                                                                    | Melhoria da qualidade dos produtos quanto ao teor de S e a corrosividade.                                                                                                                                                                                                      |
| HDN                                                                    | Redução de custo de catalisador (nitrogênio envenena centros ácidos do catalisador de FCC) e melhoria da qualidade dos produtos quanto a cor e estabilidade à oxidação.                                                                                                        |
| HPA                                                                    | A hidrogenação de compostos aromáticos polinucleares aumenta a suscetibilidade da carga ao craqueamento, reduzindo a formação de coque e gases, e, aumentando o rendimento de produtor de produtos nobres (GLP e gasolina).                                                    |
| HDM                                                                    | Remoção de metais (Ni e V) que envenenam o catalisador de FCC com conseqüente redução de custo de catalisador.                                                                                                                                                                 |
| HC                                                                     | As reações de hidro craqueamento transformam hidrocarbonetos de alto peso molecular em hidrocarbonetos de mais baixo peso molecular, permitindo o aumento da utilização de cargas para FCC que normalmente formariam excessiva quantidade de coque como é o caso dos resíduos. |

Figura 2.2.3.1



Fonte: *Fontes (1990)*

**Figura 2.2.3.2**  
**Unidade de Hidroconversão - Seção de Reação em Dois Estágios**



Fonte: Fontes (1990)

## 2.2.4 Catalisadores Usados em HDR

A escolha adequada do catalisador é indispensável para se obter o controle "reacional" do processo, que é realizado dirigindo-se a reação na direção dos produtos desejados. Um bom catalisador deve ter as seguintes características:

- atividade: capacidade do catalisador em promover a reação de conversão dos reagentes nos produtos. A atividade pode ser expressa pela quantidade de reagente consumido por unidade de tempo por unidade de quantidade de catalisador a uma dada temperatura. A energia de ativação para a reação também fornece uma indicação da atividade do catalisador, pode-se considerar que o catalisador seja tanto mais ativo quanto menor a energia de ativação da reação efetuada em sua presença. Outra maneira de avaliar a atividade do catalisador é pela temperatura necessária para se atingir uma determinada velocidade de reação com uma quantidade fixa de catalisador. Quanto menor esta temperatura, mais ativo é o catalisador;
- seletividade: capacidade do catalisador de favorecer a conversão dos reagentes em um determinado produto. A uma determinada temperatura pode existir mais de uma alternativa termodinamicamente viável para um reagente, o catalisador deve ter a propriedade de selecionar um ou alguns dos diversos caminhos disponíveis;
- estabilidade: capacidade do catalisador em manter sua atividade e seletividade;
- resistência mecânica: resistência à compressão, choque ou atrito.

Os catalisadores de HDR são chamados de multifuncionais por possuírem as seguintes finalidades: realizar hidrogenação de aromáticos, olefinas e diolefinas, hidrogenólise de ligações C - heteroátomo (S, N e O), bem como craqueamento e isomerização (função ácida). Estas aplicações devem ser balanceadas visando atingir os objetivos que se tem com o catalisador.

Os catalisadores empregados em hidrotratamento (HDT) são basicamente óxidos de metais total ou parcialmente convertidos em sulfetos (fase ativa) suportados em  $\gamma$ -alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). A conversão dos óxidos a sulfetos (sulfetação) é feita no próprio reator de hidrotratamento. A fase ativa realiza as reações de hidrogenólise e hidrogenação. O suporte tem o papel básico de fornecer uma área específica elevada, na qual os componentes ativos encontram-se dispersos sob a forma de pequenas partículas. Além disso, o suporte fornece resistência mecânica e estabilidade térmica impedindo

sinterização (crescimento das partículas da fase ativa). A  $\gamma$ -alumina possui área específica entre 200 e 400 m<sup>2</sup>/g, volume de poros de 0,5 a 1,0 cm<sup>3</sup>/g e acidez classificada de fraca a moderada.

Existe um efeito sinérgico entre os sulfetos de metais dos grupos VI-B (Mo e W) e VIII (Co e Ni) para diversas reações envolvidas no processo de hidrotratamento, tal que a atividade de catalisadores contendo sulfetos de ambos os grupos é muito superior a dos sulfetos individuais. Assim, os sulfetos mistos são normalmente empregados como fase ativa (Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, Co-W), sendo que a relação ótima entre o metal do grupo VIII e o metal do grupo VI-B fica na faixa de 0,33 a 0,54, levando os catalisadores a possuírem a composição típica indicada na tabela 2.2.4.1.

A diferença básica entre catalisadores convencionais de hidrotratamento (HDT) e hidroconversão (HC) está no suporte empregado. Para os processos de HC normalmente usa-se Ni-W em SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em fase amorfa ou zeolítica tipo Y modificado (catalisadores ultra-estáveis - US), neste caso, tanto a fase dispersa com o suporte são cataliticamente ativos.

| Tabela 2.2.4.1                                                                                                                                                                                  |                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Composição Típica de Catalisadores de Hidrotratamento                                                                                                                                           |                        |
| COMPONENTES                                                                                                                                                                                     | COMPOSIÇÃO MÁSSICA (%) |
| Co-Mo ou Ni-Mo                                                                                                                                                                                  | 2 a 6                  |
| MoO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                | 12 a 25                |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Suporte)                                                                                                                                              | 70 a 86                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Promotor) <sup>(*)</sup>                                                                                                                                         | 0 a 4                  |
| Obs.: (*) Este promotor é usado quando o catalisador é de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e tem a função de reduzir a acidez da alumina e estabilizar soluções mistas de Ni-Mo. |                        |

Fonte: *Faro* (1989)

### 2.2.5 Variáveis Operacionais

#### Temperatura de Reação

O aumento da temperatura leva a um aumento da conversão. Porém, existe um limite inferior que é imposto por restrições cinéticas tais como baixas velocidades de reação e um superior que não deve ser ultrapassado para se evitar a desativação do catalisador através de sua sinterização, bem como impedir as reações de desidrogenação. Um aumento de temperatura deve ser em alguns casos, acompanhado de um aumento da

pressão parcial de  $H_2$  para maior proteção do catalisador.

As mudanças de temperatura são necessárias basicamente em duas situações: uma delas é no caso de ocorrência de variação das características da carga e a outra é devido à alteração da atividade do catalisador ao longo tempo de campanha. O objetivo é sempre manter o produto especificado com maior tempo possível de operação sem troca de leito catalítico.

O perfil de temperatura ao longo do reator também varia em função da natureza da carga. A influência da temperatura não é a mesma para todas as reações. A temperatura tem efeito fortemente positivo na conversão de reações de hidrodessulfurização e hidrocraqueamento e positivo em menor escala sobre as reações de hidrodensnitração.

### Velocidade Espacial

A velocidade espacial, definida como sendo a razão entre vazão volumétrica da carga e volume do leito catalítico, pode ser alterada pela modificação da vazão de carga durante a operação ou pela modificação do volume de catalisador na parada, de acordo com as limitações de projeto da unidade. A necessidade de mudança da velocidade espacial ocorre devido às alterações das propriedades da carga, da disponibilidade de  $H_2$  e da produção desejada.

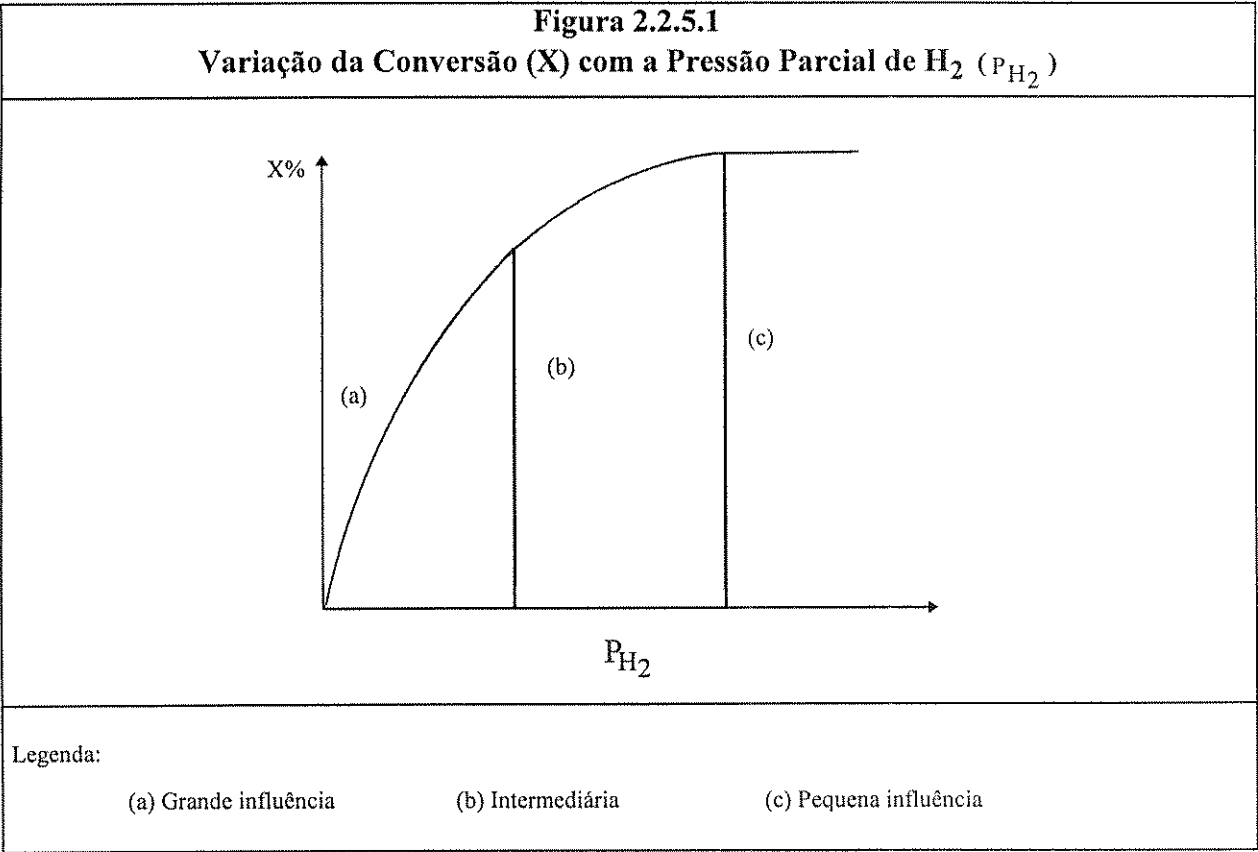
O aumento da velocidade espacial leva a uma redução do tempo de reação, e, portanto, da conversão. Esta variável operacional tem um forte efeito em todas as reações de hidrorrefino.

### Pressão Parcial de Hidrogênio

A pressão parcial de hidrogênio pode ser alterada principalmente pela mudança do grau de pureza do hidrogênio no gás de reciclo, tendo em vista que a pressão total da unidade é uma variável de projeto, não sendo portanto manipulada durante a operação. As mudanças desta variável operacional alteram a relação  $H_2$ /óleo. Esta relação pode também ser modificada pelo aumento da vazão de gás de reciclo, porém devido às limitações de vazão do compressor, a opção de variar a pressão parcial de  $H_2$  é mais usada. Valores elevados da relação  $H_2$ /óleo favorecem a difusão do hidrogênio até o catalisador, alteram a hidrodinâmica do reator e aumentam a adsorção de calor no leito devido ao fato do hidrogênio ter maior capacidade calorífica.

A curva da figura 2.2.5.1 mostra como a conversão varia com a pressão parcial de hidrogênio. Existem três regiões distintas: uma de grande influência, onde pequenas variações da pressão parcial de  $H_2$  provocam grandes mudanças na conversão, uma intermediária, onde as variações são em menor extensão e outra de pequena influência, onde os centros ativos do catalisador devem estar saturados com  $H_2$ .

O efeito da variação da pressão parcial de hidrogênio é maior para reações de hidrodesnitrogenação e hidrogenação de aromáticos, comparadamente às outras reações de HDT.



Fonte: *Figueiredo e Martins Neto (1986)*

Tipo de Carga

A natureza da carga influencia diretamente nas condições da unidade. Existe uma variedade muito grande do tipo de carga a ser tratada, em função da sua faixa de destilação e da sua constituição em termos de olefinas, compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, aromáticos de um anel, aromáticos polinucleares e metais.

Um dos parâmetros da carga que mais afetam as condições operacionais é o peso molecular ou faixa de destilação. Uma pequena variação pode ter um impacto grande na performance da unidade devido também ao efeito da mudança desta variável

nas outras características da carga. Quanto mais elevado for o peso molecular da carga, maior será o teor de compostos de enxofre e nitrogênio cíclicos. A elevação do ponto final de ebulição da carga aumenta o teor de aromáticos polinucleares ou policíclicos.

Tipo de Catalisador

Os catalisadores de CoMo são mais adequados quando o objetivo é a hidrodessulfurização de cargas de destilação direta. Para cargas craqueadas e/ou com alto teor de nitrogênio, os catalisadores de NiMo apresentam melhor desempenho. O efeito é mais acentuado em pressões elevadas, quando o catalisador de NiMo tem maior desempenho relativo que em baixas pressões. A tabela 2.2.5.1 apresenta uma comparação entre os catalisadores usados nas reações de hidrogenação de aromáticos olefinas, hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação.

| Tabela 2.2.5.1                                 |                                                                                                             |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Atividades de Catalisadores de Hidrotratamento |                                                                                                             |
| REAÇÃO                                         | DESEMPENHO                                                                                                  |
| Hidrogenação de aromáticos/olefinas            | <div>Sulfetos puros: Mo &gt; W &gt;&gt; Ni &gt; Co</div> <div>Pares: NiW &gt; NiMo &gt; CoMo &gt; CoW</div> |
| Hidrodessulfurização                           | <div>Sulfetos puros: Mo &gt; W &gt; Ni &gt; Co</div> <div>Pares: CoMo &gt; NiMo &gt; NiW &gt; CoW</div>     |
| Hidrodesnitrogenação                           | <div>Sulfetos puros: Mo &gt; W &gt; Ni &gt; Co</div> <div>Pares: NiMo = NiW &gt; CoMo &gt; CoW</div>        |

Fonte: *Faro* (1989)

**2.2.6 Caracterização das Cargas**

Toda carga a ser processada deve ser caracterizada de modo que se possa acompanhar o processo. Da mesma forma, a análise do produto é fundamental para verificar se este atende as especificações. O acompanhamento é feito através de análises químicas e físicas das correntes, bem como por método de avaliação por cálculo, sendo que vale a pena lembrar a necessidade de se especificar o método utilizado. A tabela 2.2.6.1 contém um resumo das principais análises de acompanhamento das diversas reações, bem como os métodos disponíveis. O método mais adequado para uma deter-

minada carga depende de vários fatores, entre os quais a faixa de destilação, teor estimado da característica a ser medida e composição da amostra devido a possíveis interferências.

| Tabela 2.2.6.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Caracterização Básica para Acompanhamento de Processos em HDR                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| REAÇÕES EM HDR                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | ANÁLISE DE ACOMPANHAMENTO                                | MÉTODOS DISPONÍVEIS                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Hidrodessulfurização (HDS)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Enxofre total.                                           | Lâmpada (ASTM D-1266, MB-327), bomba (ASTM 129, MB-106), LECO (ASTM D-1552, UOP 380, MB 902), LECO SC132 (UOP 864), Nickel - Raney (UOP 357), fluorescência de raios-x (ASTM D-2622, UOP 836), HOUSTON (ASTM D-4045).                                                                           |
| Hidrodesnitrogenação (HDN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Nitrogênio total.                                        | Kjeldahl (ASTM D-3228, UOP-384, PETROBRAS N-11879), Quimiluminescência (ASTM D-4629).                                                                                                                                                                                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Nitrogênio básico.                                       | Titulação ponteciométrica em meio aquoso.                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Hidrodeoxigenação (HDO)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Não é feito acompanhamento específico.                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Hidrogenação de olefinas (HO)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Medida de insaturação de olefinas.                       | Número de bromo <sup>(1)</sup> (ASTM D-1159, MB-811).                                                                                                                                                                                                                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Medida do teor de diolefinas conjugadas.                 | Valor de dienos <sup>(2)</sup> (UOP 326-82, PETROBRAS N-1723).                                                                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Teor de hidrocarbonetos olefinicos.                      | FIA (ASTM D-1319).                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Hidrogenação de aromáticos (HDA)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Porcentagem de carbono aromático, naftênico e parafínico | Método n-d-M <sup>(3)</sup> (ASTM D-3238):<br>- índice de refração - n (ASTM D-1218, ASTM D-1747);<br>- densidade - d (ASTM D-1480, ASTM D-1217, ASTM D-941, ASTM D1298, ASTM D4052);<br>- Massa molecular - M (estimada com viscosidades a 2 temperaturas ASTM D-2502 e destilação ASTM D-86). |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Teor de aromáticos.                                      | FIA (ASTM D 1319).                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Grau de aromaticidade.                                   | Ponto de anilina <sup>(4)</sup> (ASTM D -611).                                                                                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Teor de monoaromáticos, diaromáticos e poliaromáticos.   | CHEVRON (Espectrometria no UV-VIS).                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Conversão de asfaltenos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Teor de asfaltenos.                                      | Método IP 143, resíduo carbono RAMSBOTTON.                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Hidrodessmetalização                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Teor de metais.                                          | Espectrofotometria de absorção atômica.                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Hidrocrackeamento                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Destilação.                                              | ASTM D-86, ASTM D-1160, destilação simulada (cromatografia gasosa, ASTM D-2887).                                                                                                                                                                                                                |
| Obs.: (1) Número de bromo é definido como sendo o número de gramas de bromo que reagem com 100 g de amostra sob as condições do ensaio.<br>(2) Valor de dienos é definido como sendo o número de gramas de iodo equivalentes à quantidade de anidrido maléico que reage com 100 g de amostra sob as condições de ensaio em presença de tolueno.<br>(3) O método n-d-M é um método de avaliação por cálculo, através da determinação da densidade, índice de refração, viscosidade a duas temperaturas e de destilação ASTM D-86.<br>(4) Ponto de anilina é a temperatura em que volumes iguais de anilina e amostra são completamente miscíveis. |                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

Fonte: Dos Reis (1989)

### 2.2.7 Reator de HDR

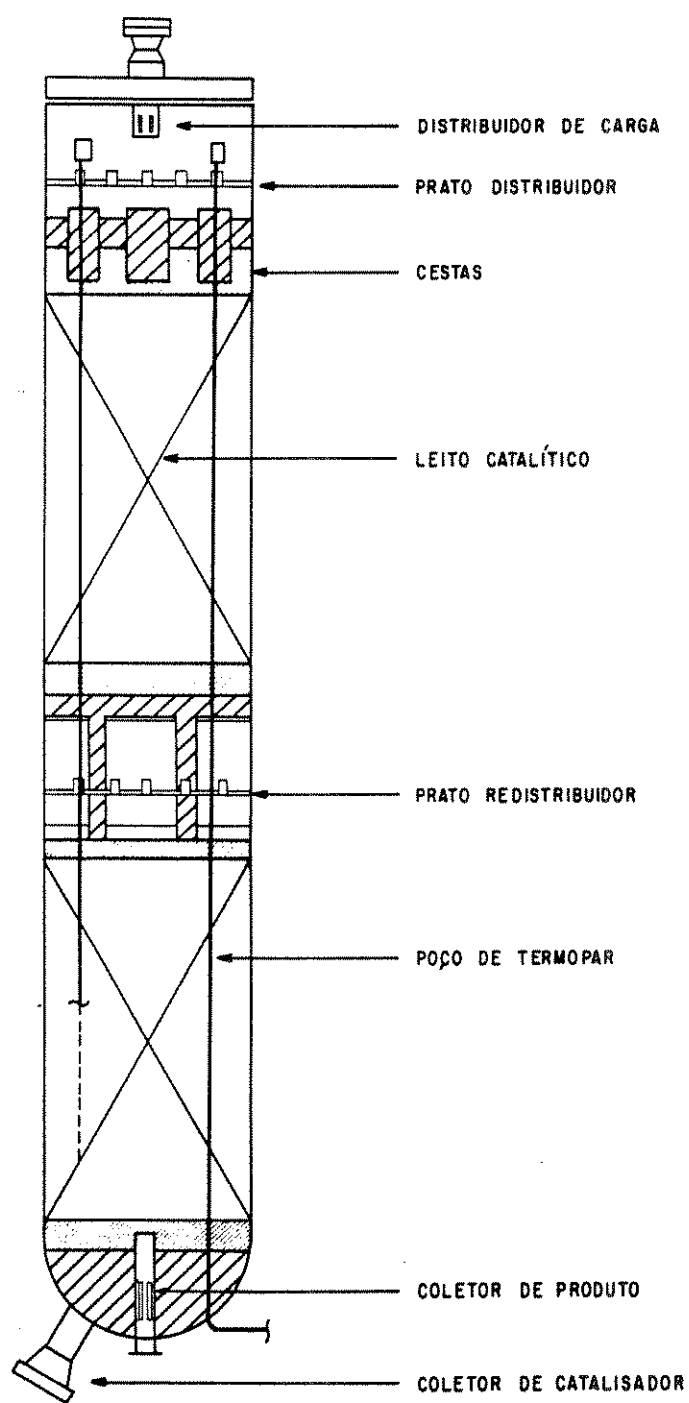
No projeto econômico de um reator de hidrorrefino torna-se necessário o conhecimento da cinética do processo. Como geralmente as pressões são muito elevadas, a construção de vasos com relação altura/diâmetro (L/D) maiores do que 10 é mais viável em termos de custos. Entretanto, altas relações L/D acarretam maiores variações de pressão ( $\Delta P$ ) ao longo do reator, aumentando os custos de operação (*Figueiredo e Martins Neto, 1986*).

No interior do reator, a carga pode encontrar-se totalmente vaporizada, parcialmente vaporizada ou totalmente líquida, dependendo da sua faixa de destilação e das condições operacionais do processo. No caso do tratamento de nafta e de querosene, normalmente, as condições de temperatura e pressão levam a vaporização total da carga, enquanto que para diesel a carga deve estar parcialmente vaporizada, e, por fim, para gasóleo pesado ou resíduo a carga permanece totalmente líquida. Nos dois últimos casos o sistema é "trickle bed" e cuidados especiais devem ser tomados no projeto do reator, para que haja um bom molhamento do leito.

A figura 2.2.7.1 mostra um desenho esquemático do reator "trickle bed". Os fatores que contribuem para uma eficiência elevada de operação do reator são basicamente a garantia de boa distribuição da carga ao longo do leito catalítico e baixo grau de desativação do catalisador. São dois os elementos responsáveis por fornecer uma boa distribuição da corrente ao longo do leito catalítico: o distribuidor de carga e o prato distribuidor de líquido. O reator possui ainda cestas contendo partículas esféricas inertes, que têm a função de reter as partículas que são arrastadas pela corrente.

Para reatores com alturas mais elevadas, são distribuídos diversos suportes de catalisador para diminuir os esforços nas camadas inferiores, que poderiam danificar o catalisador. Normalmente é colocado um distribuidor de fluxo entre duas camadas consecutivas a fim de evitar a formação de caminhos preferenciais ao longo do leito. Dependendo das características da carga e condições operacionais, pode ser necessária a adição de uma corrente de resfriamento entre os leitos chamada de "quenich".

**Figura 2.2.7.1**  
**Desenho Esquemático de um Reator "Trickle Bed"**



## 2.3 Cinética das Reações de HDR

### 2.3.1 Considerações Preliminares

As reações que ocorrem no processo de Hidrorrefino (HDR) dependem basicamente da natureza da carga, propriedades do catalisador e condições operacionais. Para reações irreversíveis as conversões dos reagentes podem, em princípio, aumentar até a conversão total em uma dada temperatura de reação. Isto não ocorre com as reações reversíveis, onde existe uma conversão máxima que pode ser atingida em cada condição de temperatura e pressão parcial de H<sub>2</sub>.

No caso de cargas médias e pesadas a maioria das reações se passa em fase líquida e a constante de equilíbrio é função apenas da temperatura, sendo o efeito da pressão sobre as variação de volume desprezível. As reações de hidrotratamento (HDS, HDN, HO, HDO, HDA, HDM) são extremamente exotérmicas.

A tabela 2.3.1.1 contém as principais considerações termodinâmicas e cinéticas sobre as reações de HDR. As figuras 2.3.1.1, 2.3.1.2, 2.3.1.3 e 2.3.1.4 trazem as estruturas dos principais compostos presentes nas frações de petróleo.

| Tabela 2.3.1.1<br>Reações em Hidrorrefino                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS: <ul style="list-style-type: none"><li>Reações <u>irreversíveis</u> nas condições de operação usuais:<ul style="list-style-type: none"><li>Hidrodessulfurização</li><li>Hidrogenação de olefinas e diolefinas</li><li>Hidrocraqueamento</li><li>Hidrodesmetalização</li></ul></li><li>Reações <u>reversíveis</u> nas condições de operação usuais:<ul style="list-style-type: none"><li>Hidrogenação de aromáticos</li><li>Etapas de hidrogenação das reações de hidrodesnitrogenação</li></ul></li></ul> |
| CONSIDERAÇÕES CINÉTICAS: <ul style="list-style-type: none"><li>Comparação entre as velocidades dos diversos tipos de reação:<ul style="list-style-type: none"><li>Diolefinas conjugadas &gt; olefinas ≥ sulfurados ≥ oxigenados ≥ nitrogenados ≥ aromáticos com um anel</li><li>Hidrocarbonetos aromáticos polinucleados → velocidade de reação próxima à dos sulfurados</li></ul></li></ul>                                                                                                                                           |

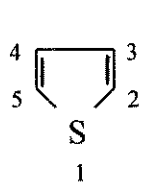
Fonte: Cid (1990)

**Figura 2.3.1.1**  
**Estrutura dos Hidrocarbonetos Organo-sulfurados**

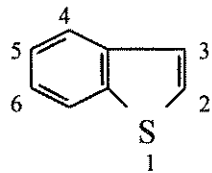
R-SH  
Mercaptans

R-S-R'  
Sulfetos

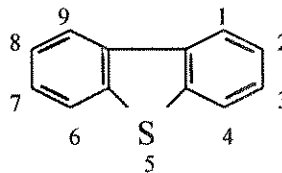
R-S-S-R'  
Dissulfetos



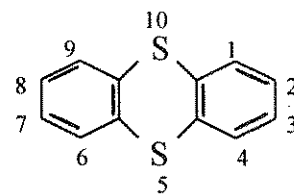
Tiofeno



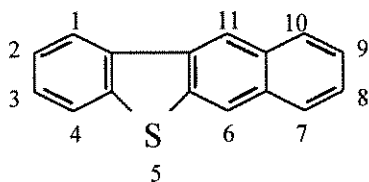
Benzotiofeno



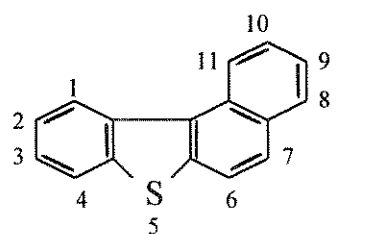
Dibenzotiofeno



Tiantreno

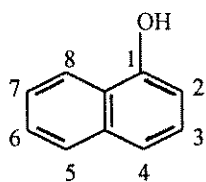


Benzo [b] nafto [2,3,d] tiofeno

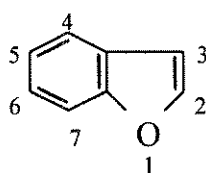


Benzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno

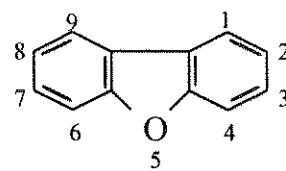
**Figura 2.3.1.2**  
**Estrutura dos Hidrocarbonetos Organo-oxigenados**



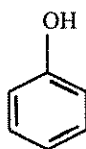
1- Naftol



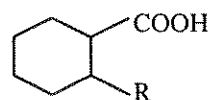
Benzofurano



Dibenzofurano

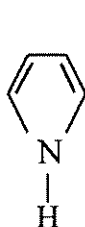


Fenol

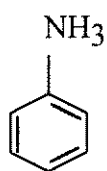


Ácidos naftênicos

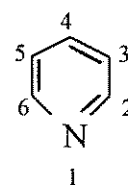
**Figura 2.3.1.3**  
**Estrutura dos Hidrocarbonetos Organo-nitrogenados**



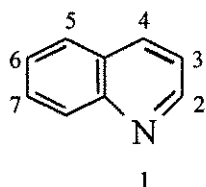
Pirrol



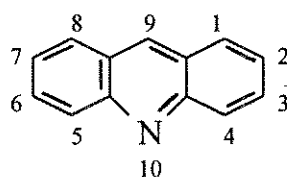
Anilina



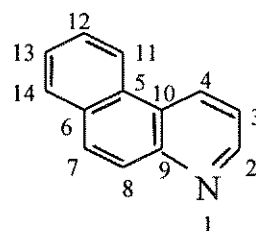
Piridina



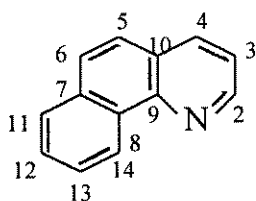
Quinolina



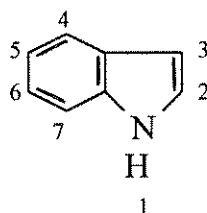
Acridina



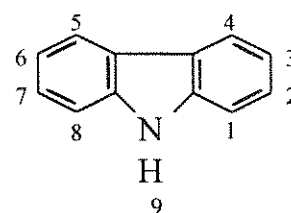
5,6 Benzoquinolina



7,8 Benzoquinolina



Indol

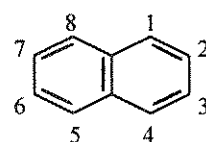


Carbazol

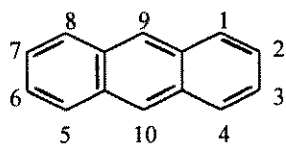
**Figura 2.3.1.4**  
**Estrutura dos Hidrocarbonetos Aromáticos**



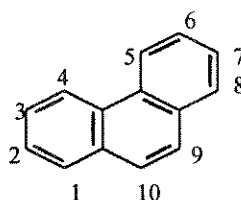
Benzeno



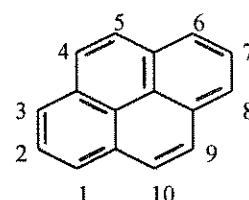
Naftaleno



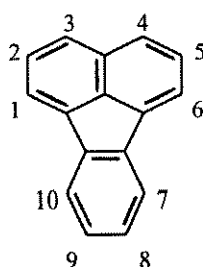
Antraceno



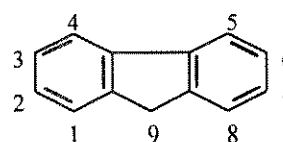
Fenantreno



Pireno



Fluorantreno



Fluoreno

## Reações de Hidrogenação de Olefinas (HO)

As reações de hidrogenação de olefinas são rápidas e se tornam muito importantes quando a carga é proveniente de processos como craqueamento térmico branco, coqueamento retardado e mesmo o craqueamento catalítico fluido, pois estas unidades produzem correntes ricas em olefinas, originando frações instáveis que em contato com o ar sofrem oxidação com formação de polímeros.

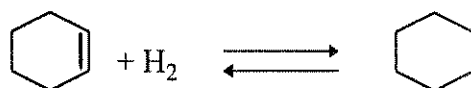
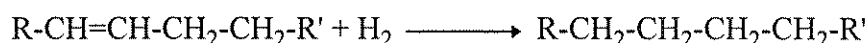
As reações de hidrogenação de olefinas são altamente exotérmicas, desta forma quando o teor de olefinas na carga é alto deve-se dar atenção especial ao controle de temperatura do reator. O consumo de  $H_2$  é evidentemente de 1 mol de  $H_2$ /dupla ligação hidrogenada e a geração média de calor é de 30 kcal/mol  $H_2$  consumido segundo *Tarhan (1983)*. A figura 2.3.1.5 mostra exemplos de reações de hidrogenação de olefinas.

**Figura 2.3.1.5**  
**Exemplos de Reações de HO**

a) Hidrogenação parcial de diolefinas conjugadas:



b) Saturação de olefinas:



Fonte: *Cid (1990)*

## Reações de Hidrodessulfurização (HDS)

Entre os compostos sulfurados presentes nas frações de petróleo encontram-se mercaptans, sulfetos alifáticos e aromáticos tais como tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno. A figura 2.3.1.6 apresenta algumas das reações de hidrodessulfurização mais importantes.

A hidrodessulfurização de mercaptans, sulfetos e dissulfetos alifáticos é mais fácil, enquanto que os sulfetos aromáticos exigem condições mais severas.

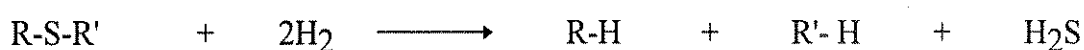
Segundo dados fornecidos por *Tarhan (1983)*, para as reações de HDS, podemos considerar um consumo médio de  $H_2$  de cerca de 2 mol  $H_2$ /mol de S removido e uma geração média de calor de 32 kcal/mol  $H_2$  consumido.

**Figura 2.3.1.6**  
**Exemplos de Reações de HDS**

a) Mercaptans



b) Sulfetos



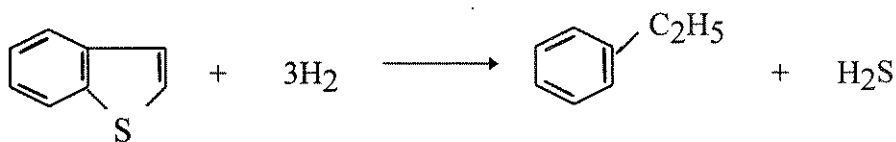
c) Dissulfetos



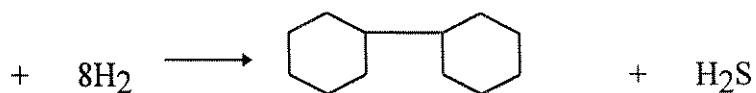
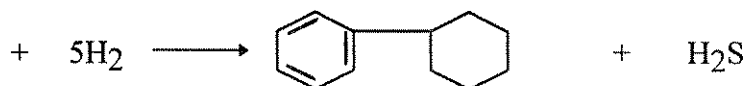
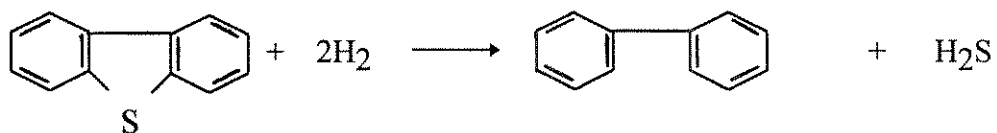
d) Tiofenos



e) Benzotiofenos



f) Dibenzotiofenos



Fonte: *Cid (1990)*

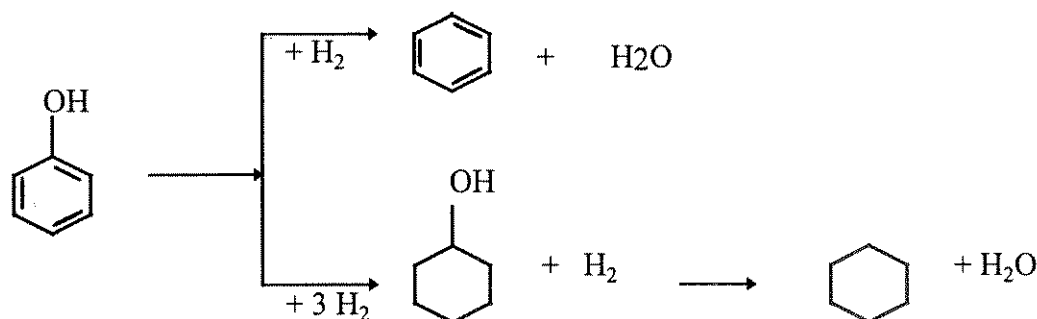
### Reações de Hidrodesoxigenação (HDO)

Os compostos oxigenados são relativamente fáceis de serem hidrodesoxigenados, porém estas reações não são muito estudadas porque os teores de oxigênio nos petróleos convencionais são mais baixos. A figura 2.3.1.7 mostra algumas reações típicas de HDO.

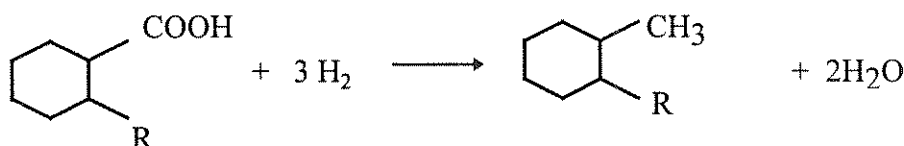
Convém lembrar que resinas complexas e asfaltenos, ambos contendo oxigênio, não podem ser hidrodesoxigenados em reações de HDT. Da mesma forma, o enxofre e o nitrogênio contidos nestas estruturas complexas não são removidos em HDT.

**Figura 2.3.1.7**  
**Exemplos de Reações de HDO**

**a) Fenóis**



**b) Ácidos naftênicos**



Fonte: Cid (1990)

### Reações de Hidrodesnitrogenação (HDN)

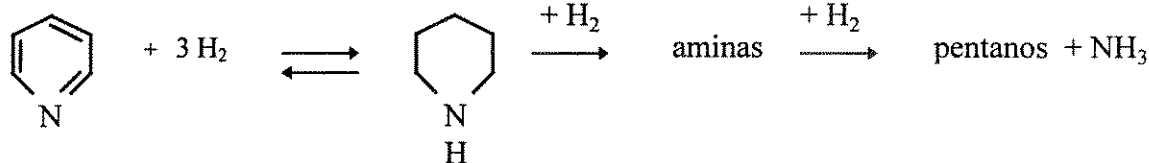
Os compostos nitrogenados presentes nas frações de petróleo são divididos em básicos tais como aminas alifáticas, piridinas, anilinas e quinoleínas, e, neutros tais como pirróis, indóis e carbazóis. As principais reações de hidrodesnitrogenação foram apresentadas na figura 2.3.1.8.

Compostos que não contém nitrogênio em cadeia cíclica, tais como as aminas alifáticas e nitrilas, que estão presentes em pequena quantidade nas frações são mais fáceis de serem hidrodesnitrogenados do que os compostos nitrogenados que contém o nitrogênio em anel. As reações de hidrodesnitrogenação são em geral mais lentas do que as reações de hidrodesoxigenação e hidrodessulfurização.

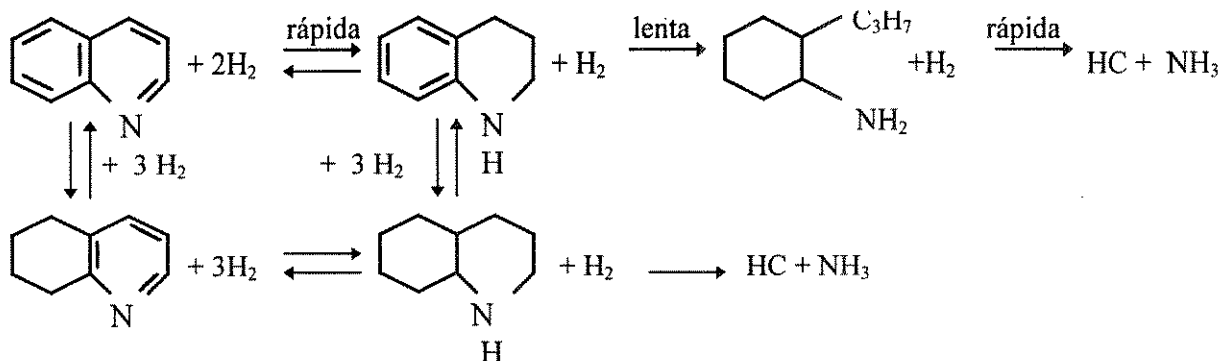
O consumo médio de  $H_2$  para as reações de HDN é de 3 gmol  $H_2$ /mol de N removido e a geração média de calor fica em torno de 19 kcal/3 mol  $H_2$  consumido segundo Tarhan (1983).

**Figura 2.3.1.8**  
**Exemplos de Reações de HDN**

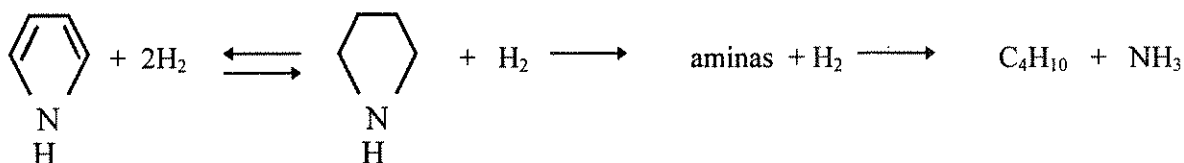
a) Piridinas



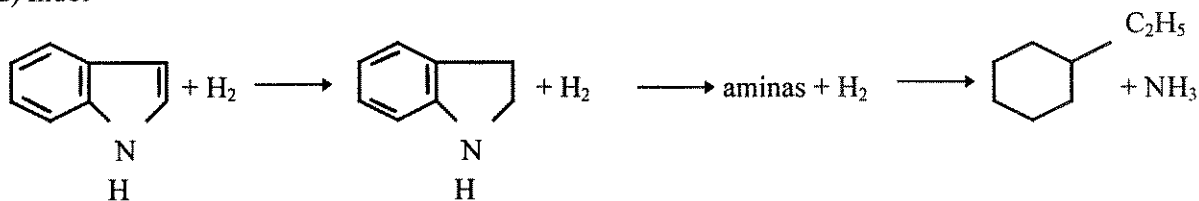
b) Quinoleínas



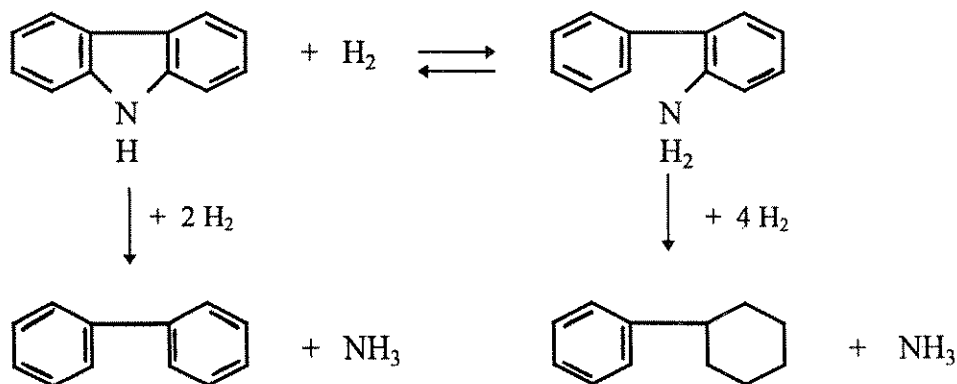
c) Pirrol



d) Indol



e) Carbazol



continua ...

f) Anilinas



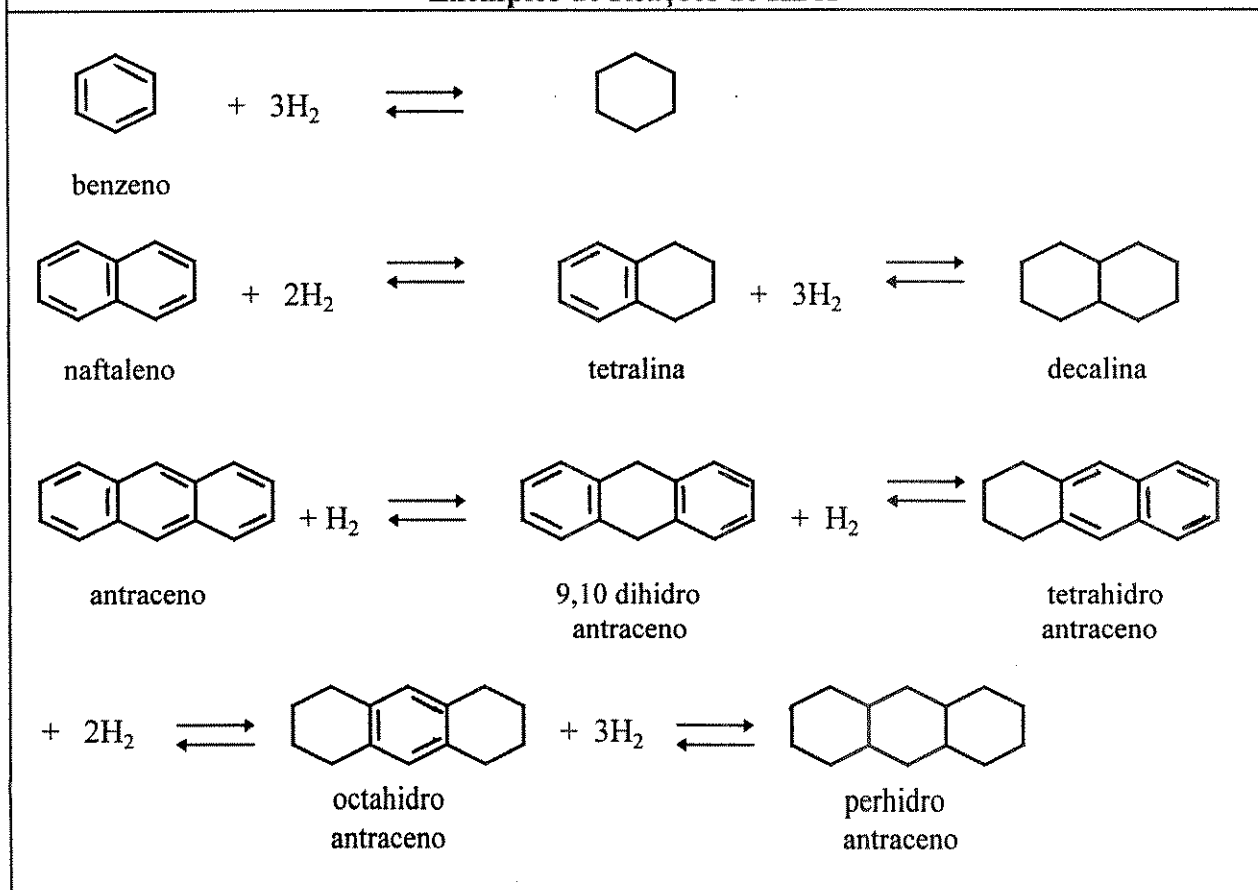
Fonte: Cid (1990)

### Reações de Hidrogenação de Aromáticos (HDA)

As reações de hidrogenação de aromáticos são mais difíceis do que as reações de HO, HDS, HDO e HDN. A figura 2.3.1.9 mostra as principais reações de HDA, que englobam reações de hidrogenação de aromáticos de um anel (HA) e hidrogenação de aromáticos polinucleares (HDPA).

O consumo de hidrogênio é de 3 mol/mol anel aromático hidrogenado e a geração média de calor fica em torno de 16,7 kcal/mol  $\text{H}_2$  consumido, sendo os valores fornecidos por Tarhan (1983).

Figura 2.3.1.9  
Exemplos de Reações de HDA



Fonte: Cid (1990)

## Reações de Hidrocraqueamento (HC)

Existem várias reações de hidrocraqueamento, a figura 2.3.1.10 mostra as mais importantes. Observa-se que nestas reações o tipo de catalisador e as condições operacionais são fundamentais na distribuição de produtos.

Convém ressaltar que a abertura do anel aromático só pode ocorrer depois da saturação do anel transformando-o em naftênico.

**Figura 2.3.1.10**  
**Exemplos de Reações de HC**

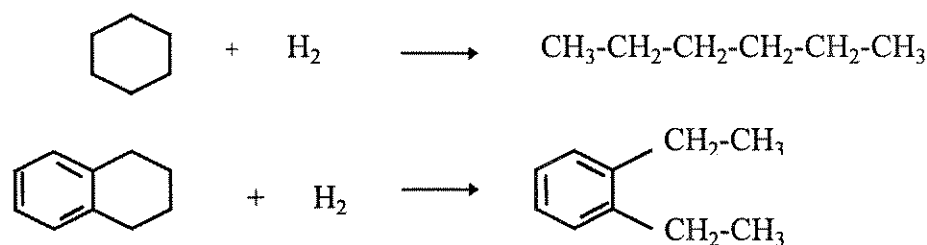
a) Hidrocraqueamento de parafinas:



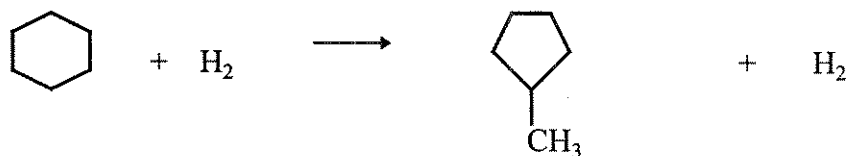
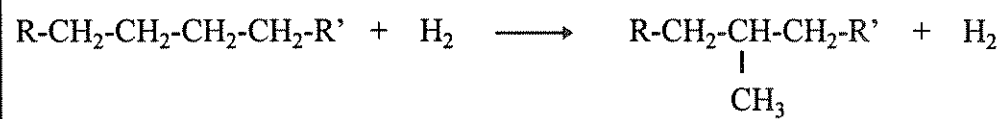
b) Hidrodesalcoilação:



c) Abertura de anel naftênico:



d) Hidroisomerização de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos:



Fonte: Cid (1990)

## Reações de Hidrodesmetalização

Em frações pesadas do petróleo estão presentes os asfaltenos, que são compostos policíclicos de alto peso molecular e altamente condensados, contendo em sua complexa estrutura átomos de S, N e O. Frequentemente associados aos asfaltenos ocorrem complexos organo-metálicos nitrogenados, denominados porfirinas, que são ligadas a metais como Ni e V. A hidrodesmetalização consiste na degradação destes complexos produzindo hidrocarbonetos e sulfetos metálicos. Tendo em vista a deposição destes metais nos poros do catalisador, estas reações levam a sua desativação irreversível. Devido ao alto consumo de catalisador por desativação, o que leva a baixos tempos de campanha, já existem novas tecnologias com utilização de leito expandido, onde se pode fazer adição contínua de catalisador.

### **2.3.2 Cinética das Reações de Hidrodessulfurização (HDS)**

#### Termodinâmica

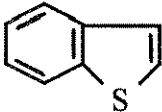
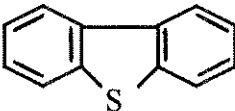
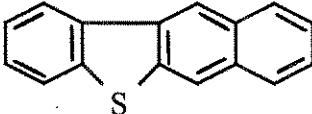
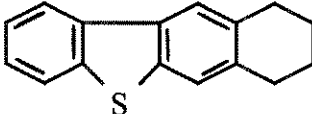
As reações de hidrodessulfurização de compostos organo-sulfurados são exotérmicas e irreversíveis nas condições usuais de hidrorrefino.

#### Reatividade

Os compostos organo-sulfurados como mercaptans, sulfetos e dissulfetos alifáticos são mais reativos do que os sulfetos aromáticos. Porém, existem grandes divergências entre os resultados encontrados pelos pesquisadores com relação a comparação da reatividade dos diversos compostos cíclicos, o que sugere uma forte dependência com as condições da reação, tais como: pressão, temperatura, concentração de reagentes, hidrogênio e presença de prováveis compostos inibidores da reação como o sulfeto de hidrogênio.

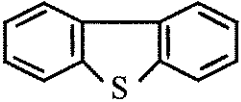
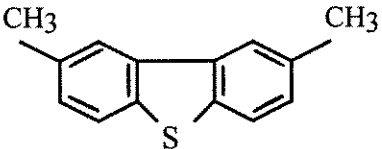
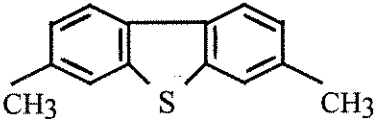
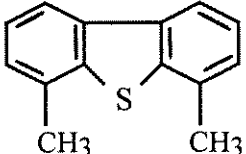
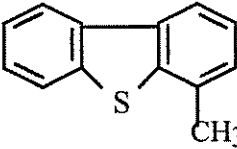
A tabela 2.3.2.1 apresenta as reatividades de vários compostos organo-sulfurados determinadas por *Nag et al. (1979)*, usando um reator batelada, n-hexadecano como solvente e catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em condições de temperatura e pressão de 300°C e 71 atm, respectivamente. Este estudo foi feito em fase líquida, e, por isso,

talvez seja mais representativo das condições industriais. Pelos resultados apresentados nas condições de temperatura e pressão indicadas, verifica-se que os compostos com 3 anéis são uma ordem de grandeza menos reativos do que os compostos de 2 anéis, mas suas reatividades são semelhantes aos compostos que contém mais de 3 anéis.

| Tabela 2.3.2.1                                                                                                                                                                                              |                                                                                     |                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Reatividades de Organo-sulfurados Determinadas por Nag et al. (1979)(1)                                                                                                                                     |                                                                                     |                                                                            |
| COMPOSTO                                                                                                                                                                                                    | ESTRUTURA                                                                           | CONSTANTE DA TAXA DE REAÇÃO PSEUDO-PRIMEIRA-ORDEM (ℓ/(g de catalisador.s)) |
| Tiofeno                                                                                                                                                                                                     |    | 1,38 x 10 <sup>-3</sup>                                                    |
| Benzotiofeno                                                                                                                                                                                                |    | 8,11 x 10 <sup>-4</sup>                                                    |
| Dibenzotiofeno                                                                                                                                                                                              |   | 6,11 x 10 <sup>-5</sup>                                                    |
| Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno                                                                                                                                                                                 |  | 1,61 x 10 <sup>-4</sup>                                                    |
| 7,8,9,10-tetrahidrobenzo[b]nafto [2,3,d] tiofeno                                                                                                                                                            |  | 7,78 x 10 <sup>-5</sup>                                                    |
| Obs.: (1) As constantes da taxa de reação pseudo-primeira-ordem foram determinadas com reator batelada, 300°C, 71 atm, n-hexadecano como solvente e catalisador de Co-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . |                                                                                     |                                                                            |

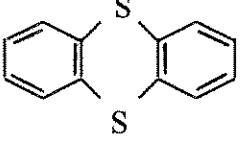
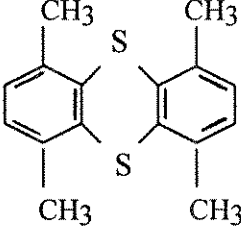
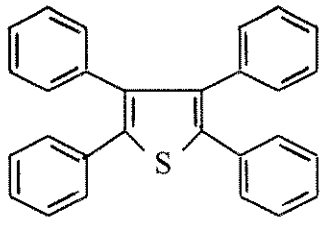
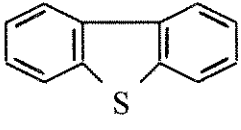
Fonte: Girgis e Gates (1991)

Houalla et al. (1980) estudaram o efeito do grupo metil como substituinte do dibenzotiofeno. Os resultados estão na tabela 2.3.2.2 e se referem as seguintes condições de reação: reator contínuo, temperatura de 300°C, pressão de 102 atm, catalisador de Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e n-hexadecano como solvente. Observando-se os valores obtidos, verifica-se que 3,7-dimetildibenzotiofeno, 2,8-dimetildibenzotiofeno e dibenzotiofeno tem reatividades da mesma ordem de grandeza, enquanto que 4,6-dimetildibenzotiofeno e 4-metildibenzotiofeno tem reatividades semelhantes e são uma ordem de grandeza menos reativos que os anteriores.

| <p align="center"><b>Tabela 2.3.2.2</b><br/> <b>Reatividades de Compostos Dibenzotiofenos Metil-substituídos</b><br/> <b>Determinadas por Houalla et al. (1980) (1)</b></p>                                    |                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| COMPOSTO                                                                                                                                                                                                       | <p align="center"><b>CONSTANTE DA TAXA DE REAÇÃO</b><br/> <b>PSEUDO-PRIMEIRA-ORDEM</b><br/> <b>(ℓ/(g de catalisador . s))</b></p> |
| <br>Dibenzotiofeno                                                                                                            | $7,38 \times 10^{-5}$                                                                                                             |
| <br>2,8-dimetildibenzotiofeno                                                                                                 | $6,72 \times 10^{-5}$                                                                                                             |
| <br>3,7-dimetildibenzotiofeno                                                                                                 | $3,53 \times 10^{-5}$                                                                                                             |
| <br>4,6-dimetildibenzotiofeno                                                                                               | $4,92 \times 10^{-6}$                                                                                                             |
| <br>4-metildibenzotiofeno                                                                                                   | $6,64 \times 10^{-6}$                                                                                                             |
| <p>Obs.: (1) As constantes da taxa de reação pseudo-primeira ordem foram determinadas com reator tubular, 300°C, 102 atm, n-hexadecano como solvente e catalisador de Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</p> |                                                                                                                                   |

Fonte: *Girgis e Gates (1991)*.

*Singhal et al. (1981)* trabalhando com reator contínuo, pressão de 41atm, temperatura de 310°C e catalisador de Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, propuseram um mecanismo de adsorção em vários pontos para os compostos organo-sulfurados, tendo em vista os resultados semelhantes encontrados para as conversões de tiantreno, 1,4,6,9-tetrametiltiantreno e tetrafeniltiofeno mostradas na tabela 2.3.2.3. As conversões destes compostos citados são muito maiores do que a do dibenzotiofeno.

| Tabela 2.3.2.3<br>Conversões de Compostos Organo-sulfurados Heterocíclicas<br>Determinadas por Singhal et al. (1981)                                                                                                 |                                                                                     |                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| COMPOSTO                                                                                                                                                                                                             | ESTRUTURA                                                                           | % CONVERSÃO (PRODUTOS)                                                                                                  |
| Tiantreno                                                                                                                                                                                                            |    | 100<br>(benzeno)                                                                                                        |
| 1,4,6,9-tetrametiltiantreno                                                                                                                                                                                          |    | 100<br>(p-xileno)                                                                                                       |
| Tetrafeniltiofeno                                                                                                                                                                                                    |    | 94<br>(tetrafenil derivado do butano, buteno e butadieno; dicitlohexildifenil e ciclohexiltrifenil derivados do buteno) |
| Dibenzotiofeno                                                                                                                                                                                                       |  | 40-45<br>(bifenil e ciclohexilbenzeno)                                                                                  |
| Obs.: As conversões foram determinadas com reator tubular em fase vapor, 310°C, 41 atm, velocidade espacial de 6 h <sup>-1</sup> , catalisador de Co-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , em excesso de hidrogênio. |                                                                                     |                                                                                                                         |

Fonte: Singhal et al. (1981)

### Mecanismo de Reação

A etapa de hidrogenólise é o rompimento da ligação C - S, ao passo que as reações de saturação de dupla ligação são chamadas de hidrogenação. Se a adsorção ocorre através do átomo de enxofre podemos esperar uma etapa primária de hidrogenólise. Entretanto, se a adsorção for através da ligação  $\pi$  é provável que a etapa inicial seja a de hidrogenação seguida da hidrogenólise (Vrinat, 1983; Singhal et al., 1979).

De uma maneira geral, as informações da literatura sustentam que a etapa controladora da velocidade da reação, isto é, a etapa mais lenta é a reação de superfície entre o composto de enxofre e o hidrogênio adsorvidos. Além disso, as pesquisas têm indicado que a hidrogenólise e a hidrogenação ocorrem em sítios separados. Porém, algumas outras questões ainda parecem indefinidas, como o tipo de adsorção do hidrogênio, se esta é dissociativa ou não, bem como o modo de adsorção do composto de enxofre.

fre, se esta ocorre por átomo de enxofre e/ou ligação  $\pi$ . Apesar do efeito inibidor do  $H_2S$  relatado por diversas referências (Satterfield e Roberts, 1968; Singhal et al., 1981; Broderick e Gates, 1981; Vrinat e Mourgues, 1982; Van Parijs et al., 1986), é bem conhecido que uma determinada pressão parcial de  $H_2S$  é requerida para manter a atividade do catalisador.

Dentre os compostos organo-sulfurados mais estudados estão o tiofeno, benzo-tiofeno, dibenzotiofeno e benzonaftotiofeno. Vrinat (1983) e Girgis e Gates (1991) apresentam diversas referências bibliográficas para mecanismos de reações envolvendo a hidrodessulfurização destes compostos. A tabela 2.3.2.4 contém estas informações juntamente com algumas outras indicações adicionais. Trata-se agora de cada um destes compostos em particular, mas já pode ser adiantando que os investigadores tem encontrado diferentes mecanismos para cada um destes organo-sulfurados.

| Tabela 2.3.2.4                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                             |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Estudos Cinéticos Realizados sobre HDS de Compostos Organo-sulfurados |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                             |
| COMPOSTOS                                                             | CONDIÇÕES                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | REFERÊNCIAS                                 |
| Tiofeno                                                               | Reator tubular com reciclo, 235 a 265°C, 1 atm, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                                                                                              | Satterfield e Roberts (1968) <sup>(1)</sup> |
|                                                                       | Reator tubular em fase vapor, 235 a 265°C, 1 atm, solvente benzeno, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                                                                          | Morooka e Hamrin (1977) <sup>(1)</sup>      |
|                                                                       | Reator tubular em fase vapor, 270 a 350°C, 1 atm, solvente n-hexano, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                                                                         | Kawaguchi et al. (1978) <sup>(1)</sup>      |
|                                                                       | Reator tubular em fase vapor, 260 a 350°C, 2 a 30 atm, solvente n-heptano, razão molar $H_2$ /Tiofeno de 4 a 9, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                              | Van Parijs e Froment (1986)                 |
|                                                                       | Reator tubular em fase vapor, 196 a 236°C e 310 a 350°C, 1 a 2 atm, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ e Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                                               | Radomyski et al. (1988)                     |
| Benzotiofeno                                                          | Reator batelada em fase líquida, 200 a 400°C, 86 atm e catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                                                                                       | Daly (1978) <sup>(2)</sup>                  |
|                                                                       | Reator batelada em fase líquida, 200 a 300°C, 50 atm, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                                                                                        | Geneste et al. (1980)                       |
|                                                                       | Reator tubular, 302 a 332°C, 1 atm e catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                                                                                                         | Kilanowski e Gates (1980) <sup>(1)</sup>    |
|                                                                       | Reator tubular em fase vapor, 240-300°C, 2-30 atm razão molar $H_2$ /Benzotiofeno de 4 a 9, solvente n-heptano, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$                                                                                                                                                              | Van Parijs et al. (1986)                    |
| Dibenzotiofeno                                                        | Sistema com dois reatores, catalisadores de Co-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , Ni-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , Ni-W/ $\gamma$ - $Al_2O_3$<br>(a) Reator tubular, 300°C, 102 atm, solvente n-hexadecano com 0,15% mol dibenzotiofeno.(b) Reator batelada, 300°C, 71 atm, solvente n-hexadecano com 0,37% mol de dibenzotiofeno. | Houalla et al. (1978)                       |

continua ...

|                             |                                                                                                                                                                                   |                                         |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Dibenzotiofeno              | Reator batelada, 350°C, 35 atm, solvente n-hexadecano e catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                            | Bhinde (1979) <sup>(2)</sup>            |
|                             | Reator tubular, 275 a 325°C, 177 atm, solvente n-hexadecano 0,2 - 4 % mol de dibenzotiofeno, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | Broderick e Gates (1981)                |
|                             | Reator tubular em fase vapor, 200 a 240°C, 1 a 50 atm, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                             | Vrinat e Mourgues (1982) <sup>(1)</sup> |
|                             | Reator tubular em fase vapor, 200 a 400°C, 20 a 70 atm, solvente n-heptano com 0,25 - 1,5% mol de dibenzotiofeno e catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Kim e Choi (1987)                       |
| Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno | Reator batelada, 300°C, 71 atm, solvente n-hexadecano com 0,24 % p de benzo [b] nafto [2,3-d] tiofeno e catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | Sapre et al. (1979)                     |
| Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno | Reator batelada, 250°C, 40 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                    | Levaché (1982) <sup>(1)</sup>           |

(1) Fonte: *Vrinat (1983)*

(2) Fonte: *Girgis e Gates (1991)*

Tiofeno

De acordo com a revisão bibliográfica de *Vrinat (1983)*, *Satterfield e Roberts (1968)* publicaram uma expressão de *Langmuir-Hinshelwood* para a HDS de tiofeno, determinada com as condições indicadas na tabela 2.3.2.4, em que o tiofeno é adsorvido em competição com o H<sub>2</sub>S em um sítio  $\sigma$  e o H<sub>2</sub> é adsorvido no sítio  $\tau$ . A equação da taxa encontra-se na tabela 2.3.2.5. Os autores não conseguiram um bom ajuste dos dados com o termo de pressão parcial de H<sub>2</sub> no denominador, provavelmente devido ao fato da variação da pressão parcial ter sido pequena.

*Vrinat (1983)* cita ainda o trabalho de *Morooka e Hamrin (1977)*, que levou estes últimos pesquisadores a sugerirem uma expressão de *Langmuir-Hinshelwood* idêntica a de *Satterfield e Roberts*. As condições dos testes se encontram na tabela 2.3.2.4.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Tabela 2.3.2.5</b></p> <p><b>Equação da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno</b></p> <p><b>Proposta por Satterfield e Roberts (1968)</b></p>                                                                                                                                                                               |
| <p>a) Hidrodessulfurização de tiofeno:</p> $r_{T,\sigma} = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} P_T P_{H_2}}{\left(1 + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}\right)^2}$                                                                                                                                                     |
| <p>onde: o índice T é tiofeno;</p> <p>P<sub>T</sub>, P<sub>H<sub>2</sub></sub> e P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> são pressões parciais de tiofeno, H<sub>2</sub> molecular e H<sub>2</sub>S;</p> <p>k<sub>T,σ</sub> é a constante cinética;</p> <p>K<sub>T,σ</sub> e K<sub>H<sub>2</sub>S,σ</sub> são constantes de adsorção.</p> |

Fonte: *Vrinat (1983)*

No entanto, as pesquisas realizadas sobre HDS de tiofeno passaram a considerar como importante o termo de pressão parcial de H<sub>2</sub> no denominador das expressões da taxa de *Langmuir-Hinshelwood*. Dentro desta linha, *Vrinat* (1983) menciona as pesquisas de *Kawaguchi et al.* (1978), que propuseram a equação transcrita para a tabela 2.3.2.6. Como pode ser verificado, os autores consideram que o tiofeno e o H<sub>2</sub> são adsorvidos em sítios diferentes e que a adsorção do H<sub>2</sub> é dissociativa.

| <div>Tabela 2.3.2.6</div> <div>Equação da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno</div> <div>Proposta por Kawaguchi et al. (1978)</div>                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div>a) Hidrodessulfurização de tiofeno:</div> $r_{T,\sigma} = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H,\tau} P_T P_{H_2}}{\left(1 + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}\right) \left(1 + \left(K_{H,\tau} P_{H_2}\right)^{1/2}\right)^2}$                                                                                                                |
| <div>onde: o índice T é tiofeno;</div> <div>P<sub>T</sub>, P<sub>H<sub>2</sub></sub> e P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> são pressões parciais de tiofeno, H<sub>2</sub> molecular e H<sub>2</sub>S;</div> <div>k<sub>T,σ</sub> é a constante cinética;</div> <div>K<sub>T,σ</sub>, K<sub>H<sub>2</sub>S,σ</sub> e K<sub>H,τ</sub> são constantes de adsorção.</div> |

Fonte: *Vrinat* (1983)

Dentro da série de pesquisas realizadas sobre HDS de tiofeno em baixas pressões, *Girgis e Gates* (1991) cita o trabalho de *Gates et al.* (1979), onde as etapas da reação envolvem uma hidrogenação e uma hidrogenólise, que ocorrem em dois tipos de sítios diferentes. A figura 2.3.2.1 apresenta as etapas propostas. Contudo, os estudos feitos a baixas pressões não correspondem às condições encontradas em unidades industriais, por isso os cientistas passaram a trabalhar com pressões mais elevadas em seus testes.

As etapas propostas por *Van Parijs e Froment* (1986), com pressões na faixa de 2 a 30 atm, levam em conta uma hidrodessulfurização do tiofeno formando 1-buteno, *cis* e *trans*-2-buteno, seguida de uma hidrogenação dos butenos em butanos. Não foram identificadas as presenças de tetrahidrotiofeno e butadieno. Os autores conseguiram bons ajustes dos dados experimentais com dois modelos diferentes, não tendo sido possível fazer a distinção do melhor, pelo menos para as condições operacionais usadas. As equações sugeridas para a taxa de reação de *Langmuir-Hinshelwood* da hidrogenólise de tiofeno e da hidrogenação de buteno se encontram nas tabelas 2.3.2.7 e 2.3.2.8, que contém também os valores dos parâmetros cinéticos para cada um dos modelos A e B.

Na determinação das equações das taxas destes modelos, tanto para a hidrogenólise de tiofeno quanto para a hidrogenação de buteno, foram consideradas como

**Figura 2.3.2.1**  
**Etapas da Reação de HDS de Tiofeno Propostas por Gates et al. (1979)**

O diagrama ilustra o mecanismo proposto para a reação de HDS de tiofeno. No lado esquerdo, há uma molécula de tiofeno (um anel de cinco membros com um átomo de enxofre 'S' e duas duplas ligações). Duas setas divergem a partir do tiofeno: uma aponta para cima e para a direita, levando a um intermediário cíclico de cinco membros com um átomo de enxofre 'S' no topo e uma ligação dupla na base; a outra aponta para baixo e para a direita, levando a uma molécula de etileno (dois átomos de carbono ligados por uma dupla ligação). A partir do intermediário cíclico, duas setas divergem: uma aponta para cima e para a direita, levando a uma molécula de etileno; a outra aponta para baixo e para a direita, também levando a uma molécula de etileno. Finalmente, uma seta horizontal aponta da molécula de etileno para a direita, levando a uma molécula de etano (dois átomos de carbono ligados por uma simples ligação).

Obs.: Mecanismo proposto para condições de baixas pressões.

| Tabela 2.3.2.7                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Equações da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno                                                                                   |                                                                                                                                                                                                    |
| Propostas por Van Parijs e Froment (1986) - Modelo A                                                                           |                                                                                                                                                                                                    |
| a) Hidrogenólise de tiofeno no sítio $\sigma$ :                                                                                | $r_{T,\sigma} = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H,\sigma} P_T P_{H_2}}{\left[ 1 + \left( K_{H,\sigma} P_{H_2} \right)^{1/2} + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S} / P_{H_2} \right]^3}$ |
| b) Hidrogenação de buteno no sítio $\tau$ :                                                                                    | $r_{BE,\tau} = \frac{k_{BE,\tau} K_{BE,\tau} K_{H,\tau} P_{BE} P_{H_2}}{\left[ 1 + \left( K_{H,\tau} P_{H_2} \right)^{1/2} + K_{BA,\tau} P_{BA} + K_{BE,\tau} P_{BE} \right]^3}$                   |
| PARÂMETROS                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                    |
| $k_{T,\sigma} = 5,22 \times 10^7 \exp(-29,9/RT)$                                                                               | $k_{BE,\tau} = 2,21 \times 10^{11} \exp(-38,1/RT)$                                                                                                                                                 |
| $K_{T,\sigma} = 5,60 \times 10^{-4} \exp(10,7/RT)$                                                                             | $K_{BA,\tau} = K_{BE,\tau} = 4,07 \times 10^{-4} \exp(10,6/RT)$                                                                                                                                    |
| $K_{H,\sigma} = 0,5297 (260^\circ\text{C})$                                                                                    | $K_{H,\tau} = 8,76 \times 10^{-13} \exp(-26,4/RT)$                                                                                                                                                 |
| $K_{H_2S,\sigma} = 91,2 (260^\circ\text{C})$                                                                                   |                                                                                                                                                                                                    |
| onde: os índices T, BE e BA são tiofeno, buteno e butano, respectivamente;                                                     |                                                                                                                                                                                                    |
| $k_{T,\sigma}$ e $k_{BE,\tau}$ são constantes cinéticas, mol/(g de catalisador.s);                                             |                                                                                                                                                                                                    |
| $k_{T,\sigma}$ , $K_{H,\sigma}$ , $K_{H,\tau}$ , $K_{BE,\tau}$ e $K_{BA,\tau}$ são constantes de adsorção, atm <sup>-1</sup> ; |                                                                                                                                                                                                    |
| $K_{H_2S,\sigma}$ é constante de adsorção, adimensional;                                                                       |                                                                                                                                                                                                    |
| Faixa de temperatura: 260 a 350°C;                                                                                             |                                                                                                                                                                                                    |
| R é constante dos gases ideais, kcal/(kmol K) e T, K.                                                                          |                                                                                                                                                                                                    |

50

| <b>Tabela 2.3.2.8</b><br><b>Equações da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno</b><br><b>Propostas por Van Parijs e Froment (1986) - Modelo B</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| a) Hidrogenólise de tiofeno no sítio $\sigma$ : $r_{T,\sigma} = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_T P_{H_2}}{\left(1 + K_{H_2,\sigma} P_{H_2} + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S} / P_{H_2}\right)^2}$                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                            |
| b) Hidrogenação de buteno no sítio $\tau$ : $r_{BE,\tau} = \frac{k_{BE,\tau} K_{BE,\tau} K_{H_2,\tau} P_{BE} P_{H_2}}{\left(1 + K_{H_2,\tau} P_{H_2} + K_{BA,\tau} P_{BA} + K_{BE,\tau} P_{BE}\right)^2}$                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                            |
| <b>PARÂMETROS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                            |
| $k_{T,\sigma} = 3,64 \times 10^7 \exp\left(-30,3/R_T\right)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $k_{BE,\tau} = 9,5 \times 10^6 \exp\left(-28,5/R_T\right)$                 |
| $K_{T,\sigma} = 1,65 \times 10^{-4} \exp\left(12,6/R_T\right)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $K_{BA,\tau} = K_{BE,\tau} = 1,77 \times 10^{-3} \exp\left(9,6/R_T\right)$ |
| $K_{H_2,\sigma} = 0,159 \text{ (260°C)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $K_{H_2,\tau} = 3,27 \times 10^{-7} \exp\left(-12,6/R_T\right)$            |
| $K_{H_2S,\sigma} = 148 \text{ (260°C)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                            |
| onde: os índices T, BE e BA são tiofeno, buteno e butano, respectivamente;<br>$k_{T,\sigma}$ e $k_{BE,\tau}$ são constantes cinéticas, mol/(g de catalisador.s);<br>$K_{H_2,\sigma}$ , $K_{T,\sigma}$ , $K_{H_2,\tau}$ , $K_{BE,\tau}$ e $K_{BA,\tau}$ são constantes de adsorção, atm <sup>-1</sup> ;<br>$K_{H_2S,\sigma}$ é constante de adsorção, adimensional;<br>Faixa de temperatura: 260-350°C;<br>R é constante dos gases ideais, kcal/(kmol K);<br>T, K. |                                                                            |

Fonte: Van Parijs e Froment (1986).

Os estudos desenvolvidos por Radomyski et al. (1988), com as condições da tabela 2.3.2.4, levaram estes pesquisadores a sugerirem uma equação de *Langmuir-Hinshelwood* para a reação de HDS de tiofeno transcrita para a tabela 2.3.2.9. Neste caso, onde o tiofeno e o H<sub>2</sub> são adsorvidos em sítios diferentes, porém o próprio H<sub>2</sub> compete com o H<sub>2</sub>S pelo mesmo sítio.

| <b>Tabela 2.3.2.9</b><br><b>Equação da Taxa de Reação de HDS de Tiofeno</b><br><b>Proposta por Radomyski et al. (1988)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| a) Hidrodessulfurização de tiofeno: $r_{T,\sigma} = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H_2,\tau} P_T P_{H_2}}{\left(1 + K_{T,\sigma} P_T\right)\left(1 + K_{H_2,\tau} P_{H_2} + K_{H_2S,\tau} P_{H_2S}\right)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |
| onde: o índice T é tiofeno;<br>$P_T$ , $P_{H_2}$ , $P_{H_2S}$ são pressões parciais de tiofeno, H <sub>2</sub> molecular e H <sub>2</sub> S;<br>$k_{T,\tau}$ é a constante cinética: T = 196 a 236°C → $E_a = 45,5$ kJ/mol (Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e $E_a = 67,1$ kJ/mol (Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> );<br>T = 310 a 350°C → $E_a = 23,3$ kJ/mol (Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e $E_a = 19,6$ kJ/mol (Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> );<br>$K_{T,\sigma}$ , $K_{H_2,\tau}$ e $K_{H_2S,\tau}$ são constantes de adsorção. |  |

Fonte: Radomyski et al. (1988)

Benzotiofeno

Os resultados publicados a altas pressões com reagentes na fase líquida, levam a conclusões contraditórias a respeito do mecanismo de reação de HDS de benzotiofeno. *Daly (1978)* propôs que a HDS do benzotiofeno dá etilbenzeno por duas reações paralelas, enquanto *Geneste et al. (1980)* colocaram que etilbenzeno é formado do composto intermediário 1,2-dihidrobenzotiofeno, sendo que o comportamento de benzotiofenos metil-substituídos nas posições 2 e 3 é o mesmo do benzotiofeno.

Segundo *Vrinat (1983)*, *Kilanowski e Gates (1980)* usando reator tubular, faixa de temperatura de 302 a 332°C, pressão de 1 atm e catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugeriram a expressão da taxa de *Langmuir-Hinshelwood* mostrada na tabela 2.3.2.10. Esta equação indica um mecanismo em que dibenzotiofeno e H<sub>2</sub>S são adsorvidos em sítio  $\sigma$  e H<sub>2</sub> em outro sítio  $\tau$ . Além disso, a adsorção de H<sub>2</sub> não é dissociativa.

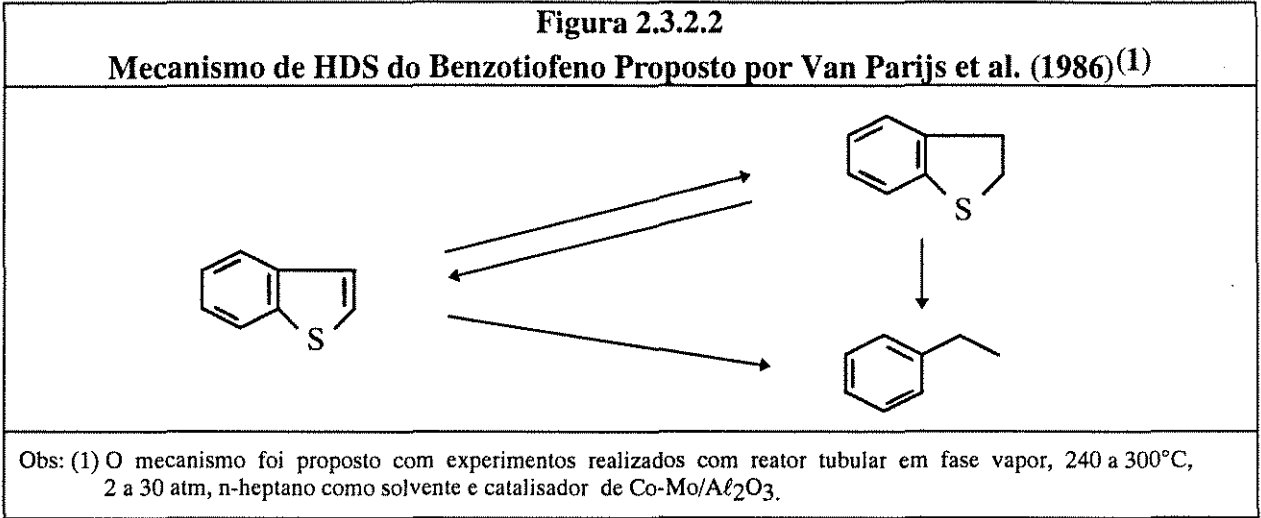
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Tabela 2.3.2.10</b></p> <p><b>Equação da Taxa de Reação de HDS de Benzotiofeno</b></p> <p><b>Proposta por Kilanowski e Gates (1980)</b></p>                                                                                                                                                                                                                                   |
| <p>a) Hidrodessulfurização de benzotiofeno:</p> $r_{BT,\sigma} = \frac{k_{BT,\sigma} K_{BT,\sigma} K_{H_2,\tau} P_{BT} P_{H_2}}{\left(1 + K_{BT,\sigma} P_{BT} + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}\right) \left(1 + K_{H_2,\tau} P_{H_2}\right)}$                                                                                                                                            |
| <p>onde: o índice BT é benzotiofeno;</p> <p><math>P_{BT}</math>, <math>P_{H_2}</math>, <math>P_{H_2S}</math> são pressões parciais de benzotiofeno, H<sub>2</sub> molecular e H<sub>2</sub>S;</p> <p><math>k_{BT,\sigma}</math> é a constante cinética;</p> <p><math>K_{BT,\sigma}</math>, <math>K_{H_2S,\sigma}</math> e <math>K_{H_2,\tau}</math> são constantes de adsorção.</p> |

Fonte: *Vrinat (1983)*

Um mecanismo de HDS do benzotiofeno sugerido por *Van Parijs et al. (1986)* para altas pressões e fase vapor, encontra-se na figura 2.3.2.2. Os autores assumiram que as reações se processam em dois sítios diferentes, a hidrogenólise do benzotiofeno e de 1,2-dihidrobenzotiofeno adsorvido no sítio  $\sigma$  e a hidrogenação do benzotiofeno no sítio  $\tau$ . Em ambos os casos a etapa determinante é a reação de superfície entre os reagentes e o hidrogênio, este último competindo pelos sítios  $\sigma$  e  $\tau$ . Além disso, os autores consideram que a hidrogenação do benzotiofeno é reversível e a adsorção do hidrogênio dissociativa. As expressões das taxas de *Langmuir-Hinshelwood* encontram-se na tabela 2.3.2.11.

Com os experimentos realizados sobre HDS de tiofeno e de benzotiofeno, os pesquisadores anteriores encontraram que o benzotiofeno é muito mais reativo do que o tiofeno em todas as faixas de pressão e temperatura estudadas. Contudo, os autores

sugerem que esta conclusão não seria necessariamente válida para catalisadores com maior tamanho de partícula, quando as limitações difusionais tornam-se importantes.



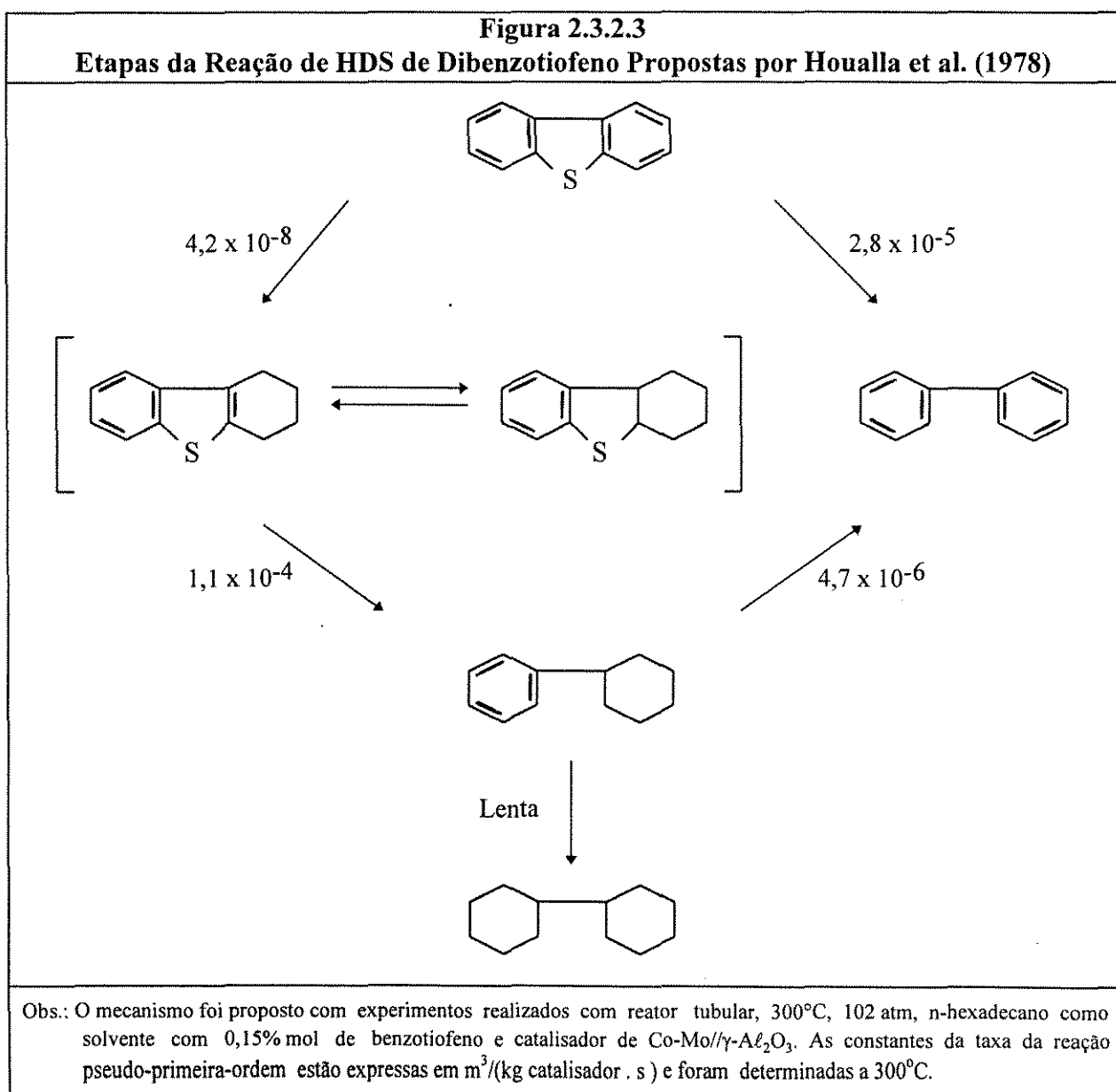
Fonte: Van Parijs et al. (1986)

| Tabela 2.3.2.11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Equações da Taxa de Reação de HDS de Benzotiofeno                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                  |
| Propostas por Van Parijs et al. (1986)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                  |
| a) Hidrogenólise de benzotiofeno no sítio σ:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                  |
| $r_{B,\sigma} = \frac{k_{B,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H,\sigma} P_B P_{H_2}}{\left[ 1 + (K_{H,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S} / P_{H_2} + K_{B,\sigma} (P_B + P_D) \right]^3}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                  |
| b) Hidrogenólise de 1,2-dihidrobenzotiofeno no sítio σ:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                  |
| $r_{D,\sigma} = \frac{k_{D,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H,\sigma} P_D P_{H_2}}{\left[ 1 + (K_{H,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S} / P_{H_2} + K_{B,\sigma} (P_B + P_D) \right]^3}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                  |
| c) Hidrogenação de benzotiofeno no sítio τ:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| $r_{B,\tau} = \frac{k_{B,\tau}^* K_{B,\tau} (P_B P_{H_2} - P_D / K_1)}{\left[ 1 + K_{B,\tau} (P_B + P_D) + K_{E,\tau} P_E \right]^3}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                  |
| PARÂMETROS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                  |
| $k_{B,\sigma} = 9,40 \times 10^2 \exp \left( -17,6 / RT \right)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $k_{B,\tau}^* = 8,84 \times 10^4 \exp \left( -24,1 / RT \right)$ |
| $k_{D,\sigma} = 2,01 \times 10^8 \exp \left( -31,3 / RT \right)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $k_{B,\tau}^* = k_{B,\tau} \cdot K_{H,\tau}$                     |
| $K_{B,\sigma} = K_{D,\sigma} = 19,1 \text{ (260°C)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | $K_{B,\tau} = K_{D,\tau} = 2,02 \text{ (260°C)}$                 |
| $K_{H_2S,\sigma} = 327,7 \text{ (260°C)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $K_{E,\tau} = 269 \text{ (260°C)}$                               |
| $K_{H,\sigma} = 0,395 \text{ (260°C)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                  |
| onde: B, D e E são benzotiofeno, 1,2-dihidrobenzotiofeno e etilbenzeno, respectivamente;<br>K <sub>1</sub> é a constante de equilíbrio da hidrogenação de benzotiofeno a 1,2-dihidrobenzotiofeno;<br>k <sub>B,σ</sub> e k <sub>D,σ</sub> são constantes cinéticas, mol/(g de catalisador . s);<br>K <sub>B,σ</sub> , K <sub>H<sub>2</sub>S,σ</sub> , K <sub>H,τ</sub> , K <sub>B,τ</sub> e K <sub>E,τ</sub> são constantes de adsorção, atm <sup>-1</sup> ;<br>K <sub>B,τ</sub> , mol/(g de catalisador . s);<br>R é constante dos gases ideais, kcal/(kmol K);<br>Faixa de temperatura: 240-300°C. |                                                                  |

Fonte: Van Parijs et al. (1986)

## Dibenzotiofeno

O mecanismo para HDS de dibenzotiofeno proposto por Houalla et al. (1978), apresentado na figura 2.3.2.3, foi determinado com as condições da tabela 2.3.2.4. As constantes da taxa de reação de pseudo-primeira-ordem indicam que as etapas de hidrogenólise são mais rápidas. A etapa predominante é a dessulfurização direta do dibenzotiofeno dando bifenil e  $\text{H}_2\text{S}$ , com o bifenil sendo em seguida hidrogenado a ciclohexilbenzeno. Ainda segundo as experiências desta equipe de pesquisadores, a reação de interconversão entre os compostos 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno e 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno é muito rápida. Quando grupos metil estão presentes nas posições 4 e 6 do dibenzotiofeno, os autores encontraram que a reação de hidrogenólise primária é tão rápida quanto a de hidrogenação primária.



Fonte: Houalla et al. (1980).

A seletividade para dibenzotiofenos hidrogenados é mais alta quando a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  é maior e também depende da composição do catalisador. *Houalla et al.* encontraram que para uma faixa ampla de conversão (5 a 20 g de catalisador . h /( $\text{cm}^3$  de carga)) a concentração de ciclohexilbenzeno era três vezes maior com catalisador de  $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  do que com  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , contudo os catalisadores de  $\text{Ni-W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  forneceram concentrações mais altas de bifenil. O fato do  $\text{H}_2\text{S}$  aumentar a taxa de hidrogenação direta em relação a hidrogenólise direta sugere diferentes graus de inibição das duas reações por  $\text{H}_2\text{S}$ , que é adsorvido competitivamente com os reagentes. Assim, os resultados mostram que poderia existir dois tipos de sítios catalíticos diferentes para cada tipo de reação.

Usando um catalisador de  $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *Bhinde (1979)* publicou um mecanismo de HDS de dibenzotiofeno semelhante ao sugerido por *Houalla et al. (1978)*, com as condições operacionais que estão na tabela 2.3.2.4. *Bhinde* trabalhou com pressão mais alta (177 atm) e encontrou que a hidrogenólise de dibenzotiofeno para dar bifenil era somente 2,5 vezes mais rápida do que sua hidrogenação, o que sugere uma contribuição mais alta da etapa de hidrogenação para condições de mais alta pressão.

*Broderick e Gates (1981)* sugeriram um mecanismo semelhante ao de *Houalla et al.* e publicaram as equações das taxas de *Langmuir-Hinshelwood* transcritas para a tabela 2.3.2.12, referentes a hidrogenólise de dibenzotiofeno a bifenil e a hidrogenação de dibenzotiofeno nos demais produtos (1,2,3,4-tetrahidrobenzotiofeno, ciclohexilbenzeno e 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno). No mecanismo proposto por estes autores, que trabalharam com as condições indicadas na tabela 2.3.2.4, observa-se que foi considerada como etapa determinante da velocidade, a reação superficial entre a molécula de  $\text{H}_2$  adsorvido em um sítio e o dibenzotiofeno adsorvido em outro sítio. As expressões indicam ainda, que o  $\text{H}_2\text{S}$  inibe apenas a reação de hidrogenólise e que o bifenil não é inibidor em nenhuma das expressões. Verifica-se que é forte o efeito da inibição do  $\text{H}_2\text{S}$  na reação de hidrogenólise nas condições em que *Broderick e Gates* trabalharam, por exemplo para a temperatura de  $275^\circ\text{C}$  as constantes de adsorção são:  $K_{\text{DT}} = 11 \text{ m}^3/\text{kmol}$ ,  $K_{\text{H}_2} = 87 \text{ m}^3/\text{kmol}$  e  $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1,8 \text{ m}^3/\text{kmol}$ , assim a constante de adsorção do  $\text{H}_2\text{S}$  é maior do que as demais constantes.

*Broderick e Gates* da mesma forma que *Houalla, et al.*, também verificaram um aumento da seletividade da reação de hidrogenação em relação a hidrogenólise quando a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  aumenta. Na verdade, devido às diferenças entre as

cinéticas das duas reações, a seletividade entre a hidrogenólise e hidrogenação é fortemente afetada pela temperatura e concentração de H<sub>2</sub>S.

| <div>Tabela 2.3.2.12</div> <div>Equações da Taxa de Reação de HDS de Dibenzotiofeno</div> <div>Propostas por Broderick e Gates (1981)</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <div>a) Hidrogenólise de dibenzotiofeno:</div> $r_{DT,\sigma} = \frac{k_{DT,\sigma} K_{DT,\sigma} K_{H_2,\tau} C_{DT} C_{H_2}}{(1 + K_{DT,\sigma} C_{DT} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2,\tau} C_{H_2})}$                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                     |
| <div>c) Hidrogenação de dibenzotiofeno:</div> $r_{DT,\tau} = \frac{k'_{DT,\sigma} K'_{DT,\sigma} K'_{H_2,\tau} C_{DT} C_{H_2}}{1 + K'_{DT,\sigma} C_{DT}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                     |
| PARÂMETROS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                     |
| $k_{DT,\sigma} = 7,87 \times 10^5 \exp (-30,1/RT)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $K_{H_2S,\sigma} = 7,0 \times 10^{-1} \exp (5,3/RT)$                |
| $K_{DT,\sigma} = 1,8 \times 10^{-1} \exp (4,5/RT)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $k'_{DT,\sigma} = K'_{H_2,\tau} = 4,22 \times 10^4 \exp (-27,7/RT)$ |
| $K_{H_2,\tau} = 4,0 \times 10^3 \exp (8,4/RT)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $K'_{DT,\sigma} = 2,0 \exp (1,4/RT)$                                |
| <div>onde: DT é dibenzotiofeno;</div> <div><math>k_{DT,\sigma}</math> e <math>k'_{DT,\tau}</math> mol/(kg de catalisador.s);</div> <div><math>K_{DT,\sigma}</math>, <math>K_{H_2,\sigma}</math>, <math>K_{H_2S,\sigma}</math>, <math>K'_{H_2,\tau}</math> e <math>K'_{DT,\tau}</math> são constantes de adsorção, m<sup>3</sup>/kmol;</div> <div>Faixa de temperatura: 275-325°C;</div> <div>R é constante dos gases ideais, em kcal/(mol.k);</div> <div>T em K.</div> |                                                                     |

Fonte: *Broderick e Gates (1981)*

Trabalhando com as condições operacionais indicadas na tabela 2.3.2.4, *Vrinat e Mourgues (1982)* estudaram a cinética de HDS de dibenzotiofeno e sugeriram uma equação de *Langmuir-Hinshelwood*, considerando que dibenzotiofeno e H<sub>2</sub>S são adsorvidos em um sítio e o hidrogênio em outro sítio, de forma não dissociativa. A expressão é semelhante a encontrada por *Broderick e Gates*.

Nos experimentos realizados por *Kim e Choi (1988)* com condições da tabela 2.3.2.4, foi proposto um mecanismo de HDS de dibenzotiofeno, que consiste inicialmente em uma etapa de hidrogenólise deste composto dando bifenil, seguida da hidrogenação de bifenil originando ciclohexilbenzeno. A equação da taxa de *Langmuir-Hinshelwood* que melhor ajustou os resultados encontra-se na tabela 2.3.2.13, que traz também os parâmetros encontrados pelos pesquisadores. Pela equação da taxa, observa-se que a adsorção do H<sub>2</sub> é dissociativa e ocorre no mesmo sítio do dibenzotiofeno. A inibição por H<sub>2</sub>S foi desprezada, provavelmente devido ao fato dos autores terem trabalhado com níveis mais baixos de conversão, o que leva a baixas pressões parciais de H<sub>2</sub>S.

| Tabela 2.3.2.13<br>Equação da Taxa de Reação de HDS de Dibenzotiofeno<br>Proposta por Kim e Choi (1988)                                                                                                                                                                                       |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| a) Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno: <div> <math display="block">r_{D,\sigma} = \frac{k_{D,\sigma} P_D P_{H_2}}{\left[1 + K_{D,\sigma} P_D + \left(K_{H,\sigma} P_{H_2}\right)^{1/2}\right]^2}</math> </div>                                                                            |  |
| PARÂMETROS <div> <math>k_{D,\sigma} = 1,84 \times 10^{-4} \exp\left(-36,48/RT\right)</math> <math>K_{H,\sigma} = 1,60 \times 10^{-12} \exp\left(7,39/RT\right)</math> <math>K_{D,\sigma} = 1,47 \times 10^{-4} \exp\left(12,09/RT\right)</math> </div>                                        |  |
| onde: $k_{D,\sigma}$ é constante cinética, $\text{gmol}/(\text{g catalisador} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^{-2})$<br>$K_{D,\sigma}$ e $K_{H,\sigma}$ são constantes de adsorção, $\text{atm}^{-1}$<br>R é constante dos gases ideais em $\text{kcal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ e T em K |  |

Fonte: Kim e Choi (1988)

Benzonaftotiofeno

Dentre os organo-sulfurados mais pesados, aqueles de maior objeto de estudo tem sido os benzonaftotiofenos. A figura 2.3.2.4 mostra os mecanismos de reação propostos para os compostos benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno e benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno por Sapre et al. (1980) e Vrinat (1983), respectivamente.

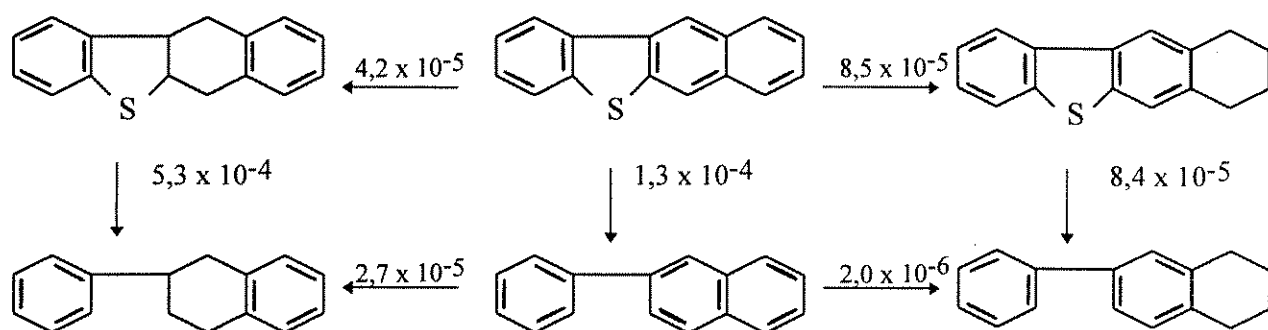
Em ambos os esquemas, as taxas de hidrogenação dos reagentes contendo enxofre são comparáveis à taxa de hidrogenólise destes compostos. Para o benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno a velocidade de hidrogenação é 3 vezes maior do que a de hidrogenólise quando o produto é 6,11-dihidrobenzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno e 1,5 vezes maior quando é 7,8,9,10-tetrahidrobenzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno. Para o benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno a velocidade de hidrogenação é cerca de 2 vezes maior do que as de hidrogenólise que formam 6,7-dihidrobenzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno e 8,9,10,11-tetrahidro[b]nafto[1,2-d]tiofeno.

É interessante notar que a hidrogenação de 2-fenilnaftaleno dando 2-feniltetralina é aproximadamente uma ordem de grandeza mais lenta do que quando o produto é 6-feniltetralina. Outrossim, na hidrogenação de benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno a reação dando 1-feniltetralina é 1,5 vezes mais rápida do que quando o produto é 5-feniltetralina.

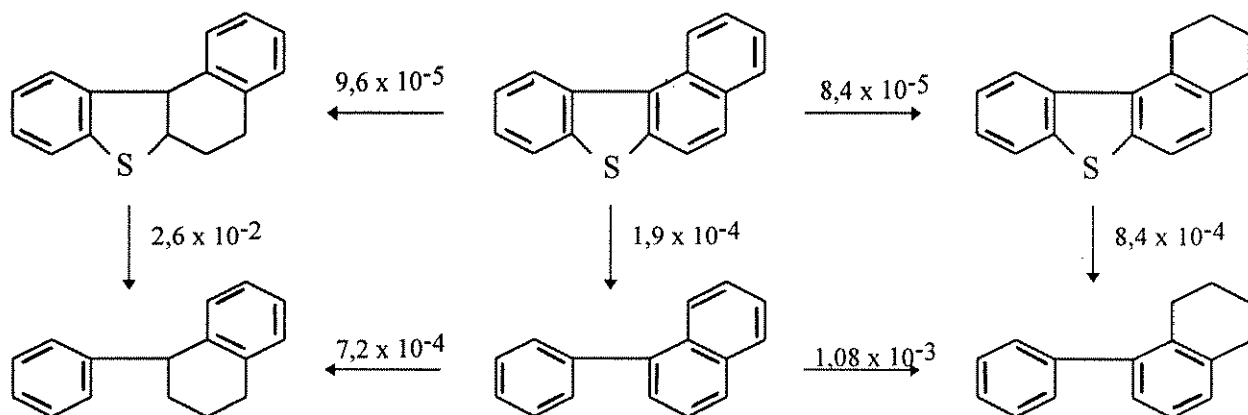
Figura 2.3.2.4

**Etapas das reações de HDS de Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno Propostas por Sapre et al. (1980) e de Nafto[1,2-d]tiofeno Propostas por Levaché (1982)**

a) HDS de Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno<sup>(1)</sup>:



b) HDS de Benzo[b] nafto[1,2-d]tiofeno<sup>(2)</sup>:



Obs.: Em a) O mecanismo foi proposto com experimentos com reator batelada, 300°C, 70 atm, hexadecano como solvente e catalisador Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As constantes da taxa de reação pseudo-primeira-ordem estão expressas em m<sup>3</sup>/(g de catalisador . s) e foram determinadas A 300°C.

Em b) O mecanismo foi proposto com experimentos com reator batelada, 250°C, 40 atm e catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As constantes da taxa de reação pseudo-primeira-ordem estão expressas em m<sup>3</sup>/(g de catalisador . s) e foram determinadas a 250°C.

Fonte: (1) Sapre et al. (1980).

(2) Vrinat (1983).

### 2.3.3 Cinética das Reações de Hidrodesoxigenação (HDO)

#### Termodinâmica

Nas temperaturas usuais de Hidrorrefino, as reações de HDO são exotérmicas e irreversíveis. Apenas as etapas de hidrogenação dos compostos organo-oxigenados são reversíveis.

#### Reatividade

A maioria dos estudos sobre reatividade de compostos organo-oxigenados tem sido realizada em presença de outros compostos com heteroátomos (organo-sulfurados e organo-nitrogenados).

Grande parte dos estudos desenvolvidos com compostos organo-oxigenados reportam-se ao fenol e seus derivados, 1-naftol, benzofurano e dibenzofurano. *Girgis e Gates (1991)* fornecem algumas destas referências transcritas para a tabela 2.3.3.1. As etapas da reação propostas pelos diferentes autores indicam que a remoção do oxigênio pode ocorrer tanto via hidrogenação do anel insaturado como via hidrogenólise direta.

| Tabela 2.3.3.1                                                        |                                                                                                                                                                                                        |                                             |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Estudos Cinéticos Realizados sobre HDO de Compostos Organo-oxigenados |                                                                                                                                                                                                        |                                             |
| COMPOSTOS                                                             | CONDIÇÕES                                                                                                                                                                                              | REFERÊNCIA                                  |
| 1-naftol                                                              | Reator batelada, 200-275°C, pressão parcial de H <sub>2</sub> 22- a 4 atm, solvente n-hexadecano, concentração de reagente 0,016 g/l, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . | Li et al. (1985) <sup>(1)</sup>             |
| 4-metilfenol                                                          | Reator batelada, 300°C, 50 atm, solvente n-hexadecano, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                | Gevert et al. (1987) <sup>(1)</sup>         |
| Benzofurano                                                           | Reator trickle-bed, 220 a 340°C, 69 atm, concentração de reagente 0,15 mol/l, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                         | Lee e Ollis (1984) <sup>(1)</sup>           |
|                                                                       | Reator tubular em fase vapor, 300 a 400°C, 35 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                    | Edelman et al. (1988) <sup>(1)</sup>        |
| Dibenzofurano                                                         | Reator batelada, 343-376°C, 105 atm, solvente n-dodecano, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                             | Krishnamurthy et al. (1981) <sup>(1)</sup>  |
|                                                                       | Reator contínuo em fase vapor, 350 a 390°C, 69 atm, solvente n-hexadecano, pressão parcial de reagente 0,24 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                      | La Vopa e Satterfield (1987) <sup>(1)</sup> |

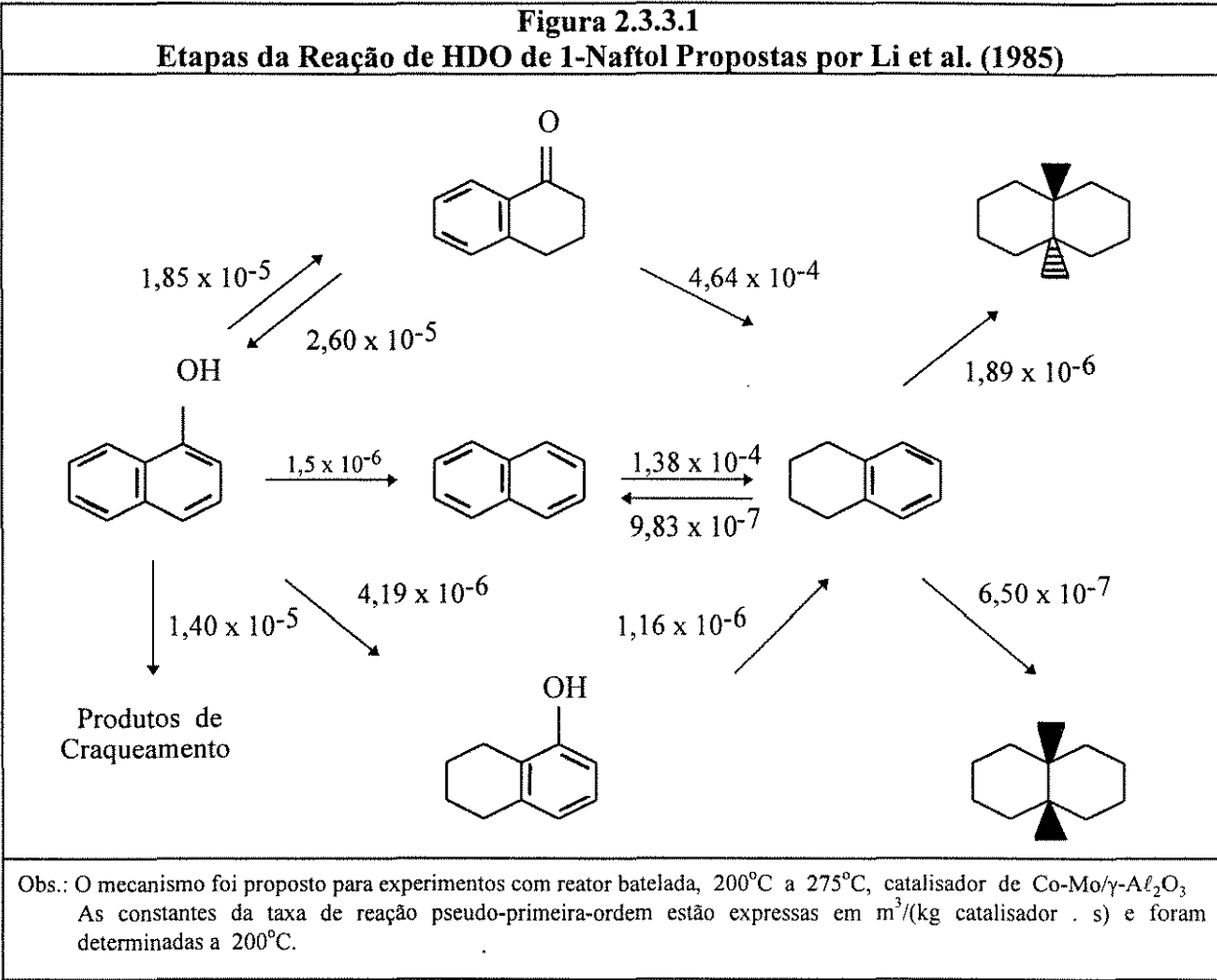
Fonte: (1)*Girgis e Gates (1991)*

1-naftol

Para a HDO de 1-naftol podemos citar os estudos de *Li et al. (1985)*, que consideram as etapas de reação da figura 2.3.3.1. Através do esquema apresentado, verifica-se que 1-naftol poderia ser hidrogenado a 1-tetralona por uma reação reversível, em que provavelmente, segundo os autores, seria formado um composto dihidrointermediário, o qual sofreria uma interconversão ceto-enol dando então o composto 1-tetralona.

Com os experimentos realizados, os pesquisadores anteriores concluíram ainda, que poderia ocorrer outras duas etapas iniciais, as quais são a formação de 5,6,7,8-tetrahidro-1-naftol pela hidrogenação do reagente e remoção direta de oxigênio dando naftaleno. Em seguida, ocorreria a formação da tetralina por reação reversível com o naftaleno e pelas demais reações diretas a partir de 1-tetralona e 5,6,7,8-tetrahidro-1-naftol. E finalmente, tetralina seria hidrogenada a *cis*- e *trans*-decalina. Produtos não identificados em pequena concentração foram considerados como sendo produto de

craqueamento, a fim de fechar o balanço de massa.



Fonte: Girgis e Gates (1991)

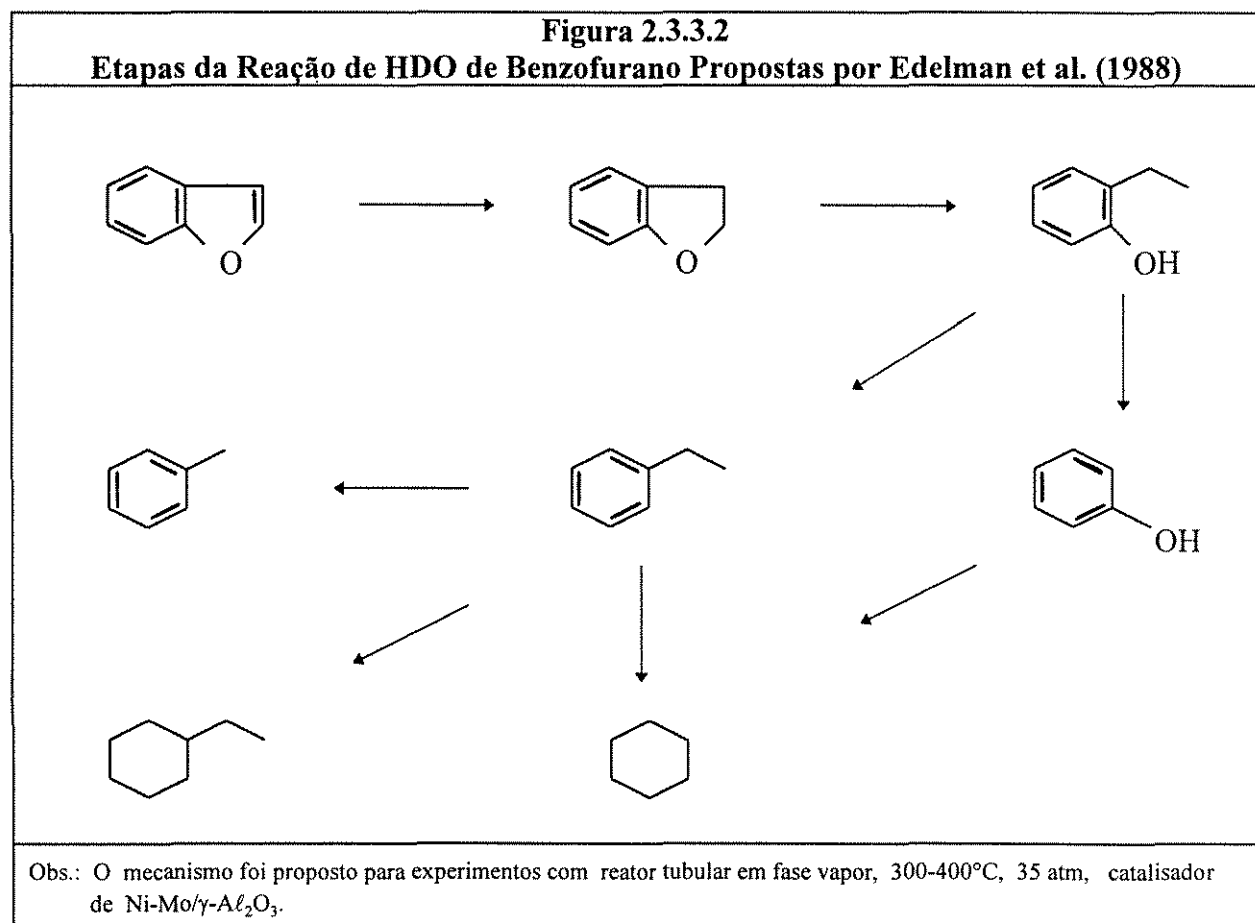
A maior taxa de reação de hidrogenação de naftaleno em comparação com a hidrogenação de tetralina encontrada pelas pesquisas de *Li et al.*, está de acordo com os trabalhos citados anteriormente sobre HDA de naftaleno (*Bhinde, 1979; Sapre e Gates, 1981*). Dentre as três etapas iniciais, os autores concluíram que a mais rápida é a reação reversível de formação de 1-tetralona.

Benzofurano

Experimentos desenvolvidos por *Lee e Ollis (1984)* levaram estes estudiosos a sugerirem um mecanismo para HDO de benzofurano semelhante ao de *Edelman et al. (1988)*, exceto pelo fato de que neste trabalho não foram observados produtos de reações de dealquilação.

*Edelman et al. (1988)* publicaram um trabalho propondo as etapas das reações

que ocorrem na HDO de benzofurano. A figura 2.3.3.2 contém o esquema proposto. Neste caso, segundo os pesquisadores, os resultados indicam que inicialmente deve ocorrer a hidrogenação do anel heteroátomo do reagente seguida da formação do 2-etilfenol. Este último composto poderia então, sofrer hidrogenólise a etilbenzeno. Além disso, os estudos fizeram uma previsão da formação de fenol e tolueno através de reações de dealquilação.



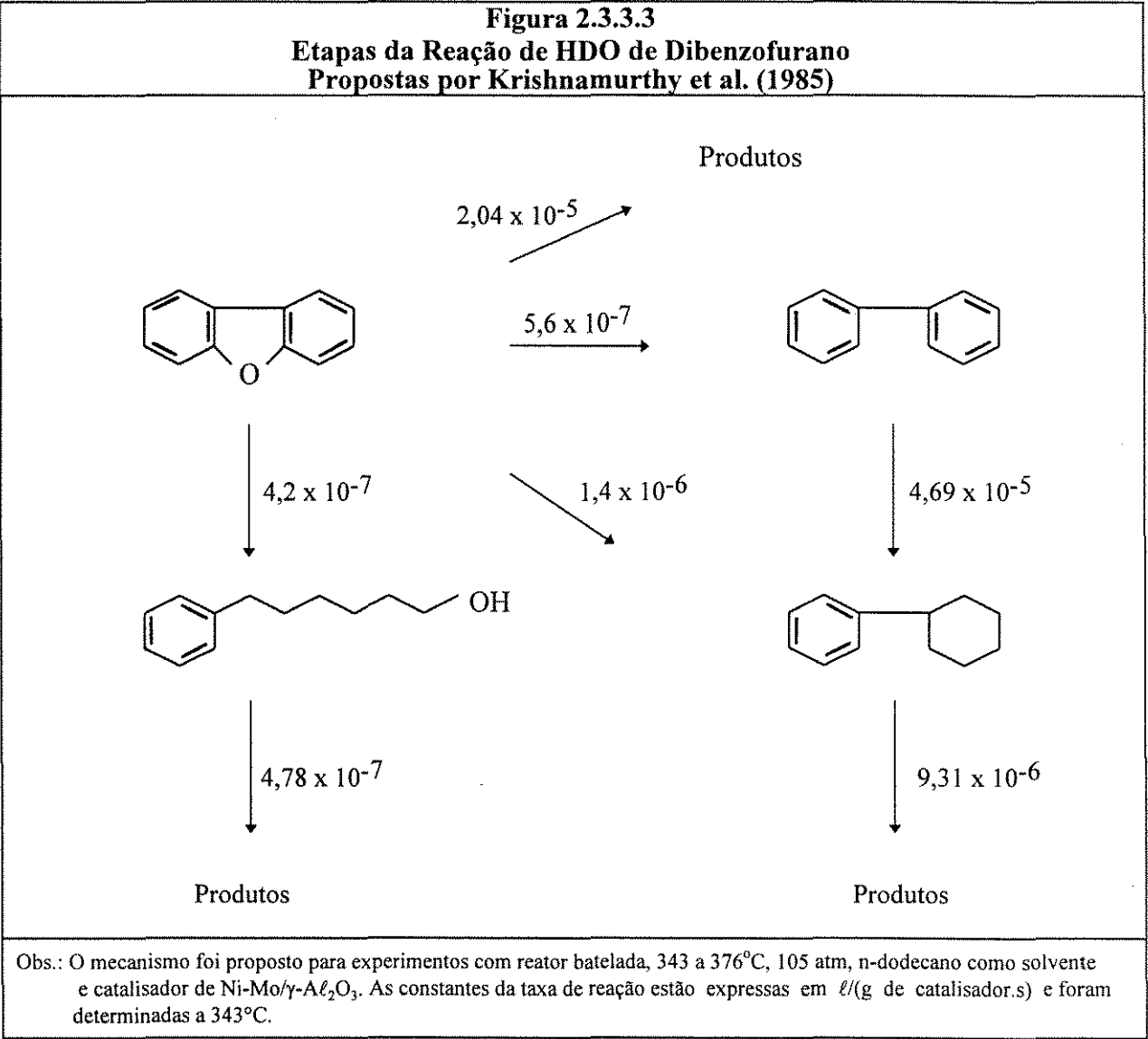
Fonte: *Girgis e Gates (1991)*.

### Dibenzofurano

Nos experimentos realizados por *Krishnamurthy et al. (1981)* para HDO de dibenzofurano, que levaram estes cientistas a sugerirem as etapas de reação transcritas para a figura 2.3.3.3, todas as etapas envolvendo hidrogenólise de dibenzofurano foram mais lentas do que as de hidrogenação.

Na reação de dibenzofurano formando difenil, os autores comentam que deve haver uma etapa intermediária de formação de 2-fenilfenol, que não foi identificado. Da mesma forma, as reações de dibenzofurano dando ciclohexilbenzeno e de dibenzofurano

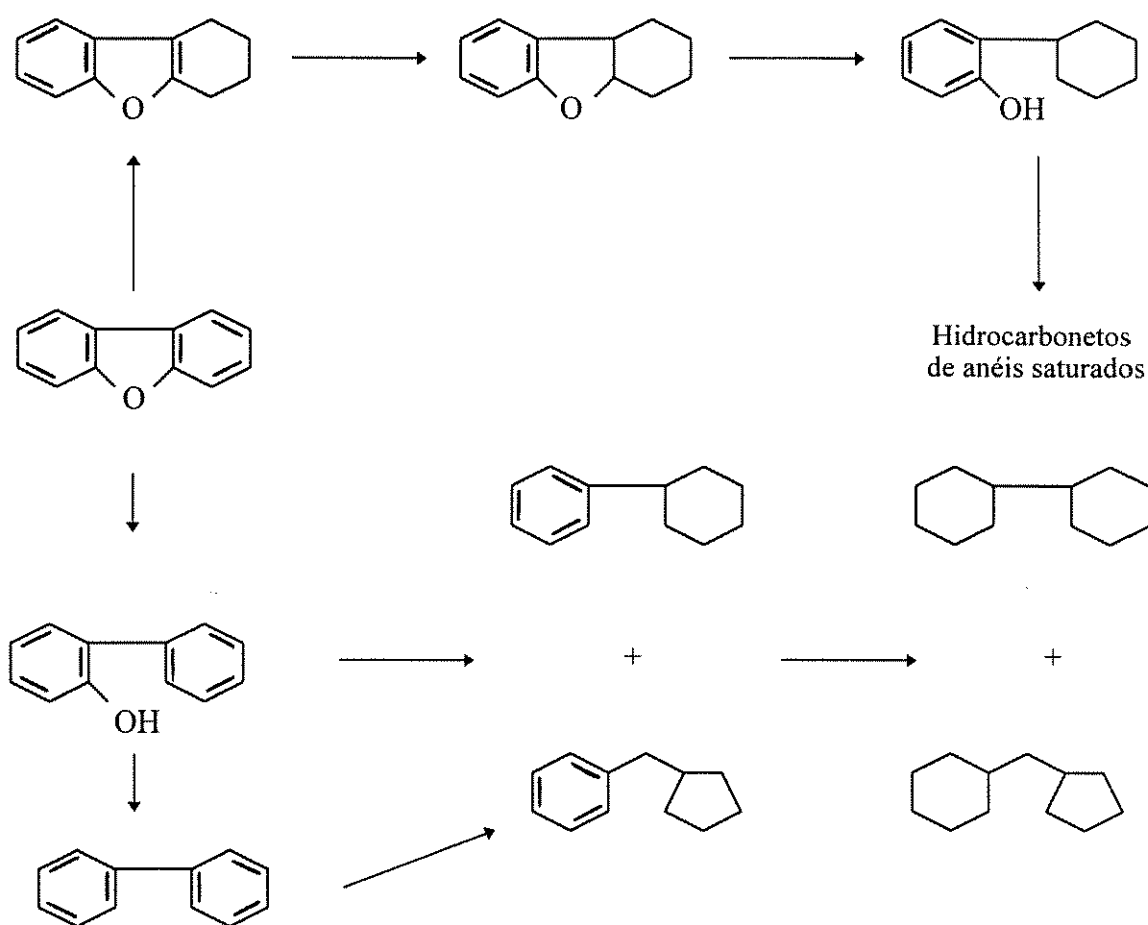
formando 6-fenil-1-hexanol, devem ter como etapa intermediária a formação de 2-ciclohexilfenol e 1,2,3,4-tetrahidrodibenzofurano, respectivamente, apesar destes dois últimos compostos não terem sido detectados.



Fonte: Girgis e Gates (1991).

As pesquisas feitas por *La Vopa e Satterfield (1987)* com HDO de dibenzofurano não identificaram a presença 6-fenil-1-hexanol. Nas etapas das reações propostas, as quais estão mostradas na figura 2.3.3.4, foram consideradas as duas etapas de hidrogenólise direta e de hidrogenação seguida da hidrogenólise.

**Figura 2.3.3.4**  
**Etapas da Reação de HDO de Dibenzofurano**  
**Propostas por La Vopa e Satterfield (1985)**



Obs.: O mecanismo foi proposto para experimentos com reator tubular em fase vapor, 350 a 390°C, 69 atm n-hexadecano como solvente e catalisador Ni-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Fonte: Girgis e Gates (1991).

## 2.3.4 Cinética das Reações de Hidrodesnitrogenação (HDN)

### Termodinâmica

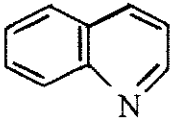
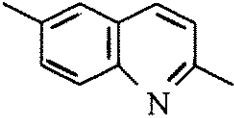
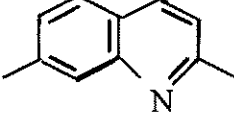
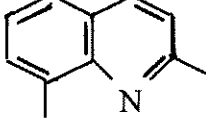
Na HDN de compostos organo-nitrogenados a grande maioria dos pesquisadores concorda que a hidrogenação do anel deve ocorrer antes da remoção do nitrogênio, principalmente quando se utiliza catalisador Ni-Mo/ $Al_2O_3$ . Esta característica das reações de HDN implica que a posição do equilíbrio da reação de hidrogenação pode afetar a taxa de remoção de nitrogênio, assim um equilíbrio de hidrogenação desfavorável resultaria em mais baixas quantidades de compostos nitrogenados hidrogenados que

sofreriam hidrogenólise. Desta forma, deve-se usar pressões parciais de hidrogênio mais elevadas para se obter taxas mais altas de HDN.

Reatividade

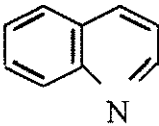
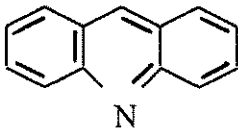
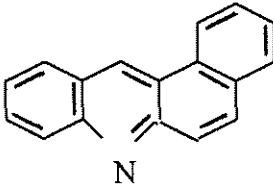
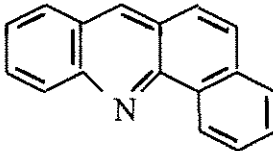
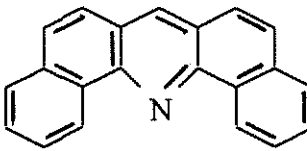
As aminas alifáticas cíclicas ou de cadeia aberta são rapidamente hidrodes-nitrogenadas e por isso normalmente não são objeto de estudo. As aminas aromáticas, tais como a anilina, seriam menos reativas do que as aminas alifáticas e mais reativas do que os organo-nitrogenados de caráter aromático contendo o heteroátomo no anel.

Bhinde (1979) publicou um trabalho sobre reatividade de compostos de quinolinas dimetil-substituídas, contendo as constantes das taxas de reação pseudo-primeira-ordem. Os valores das constantes indicam que os efeitos estéricos são equivalentes, sugerindo que a adsorção através das ligações  $\pi$  do anel aromático é mais provável do que através do átomo de nitrogênio, ou que pelo menos as probabilidades de adsorção são iguais. Os resultados estão na tabela 2.3.4.1.

| Tabela 2.3.4.1<br>Reatividades de Compostos Quinolinas Dimetil Substituídos<br>Determinadas por Bhinde (1979)                                                                                               |                                                                                     |                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| COMPOSTO                                                                                                                                                                                                    | ESTRUTURA                                                                           | CONSTANTE DA TAXA DE REAÇÃO<br>PSEUDO-PRIMEIRA-ORDEM<br>( $\ell/(g \text{ DE CATALISADOR} \cdot s)$ ) |
| Quilonina                                                                                                                                                                                                   |  | $3,81 \times 10^{-5}$                                                                                 |
| 2,6-dimetilquinolina                                                                                                                                                                                        |  | $3 \times 10^{-5}$                                                                                    |
| 2,7-dimetilquinolina                                                                                                                                                                                        |  | $2 \times 10^{-5}$                                                                                    |
| 2,8-dimetilquinolina                                                                                                                                                                                        |  | $3 \times 10^{-5}$                                                                                    |
| Obs.: As constantes da taxa de reação pseudo-primeira-ordem foram determinada com reator batelada, 350°C, 34 atm, catalisador Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e n-hexadecano como solvente. |                                                                                     |                                                                                                       |

Fonte: Girgis e Gates (1991).

Estudos de reatividade de vários compostos organo-nitrogenados heterocíclicos foram feitos por *Mathur et al. (1982)* e se encontram na tabela 2.3.4.2. Os resultados mostram que as reatividades são similares, pelo menos nas condições dos testes também apresentadas na tabela 2.3.4.2. Portanto, existe indicação de que os efeitos estéricos envolvidos no rompimento da ligação são semelhantes para os nitrogenados estudados.

| Tabela 2.3.4.2                                                                                                                                                                                            |                                                                                     |                                   |                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Reatividades de Compostos Organo-nitrogenados Determinadas por Mathur et al. (1982)                                                                                                                       |                                                                                     |                                   |                                                                             |
| COMPOSTO                                                                                                                                                                                                  | ESTRUTURA                                                                           | CONCENTRAÇÃO NA ALIMENTAÇÃO (% p) | CONSTANTE DA TAXA DE REAÇÃO PSEUDO-PRIMEIRA-ORDEM (ℓ(g DE CATALISADOR . s)) |
| Quinolina                                                                                                                                                                                                 |    | 1,0                               | $9,39 \times 10^{-4}$                                                       |
| Acridina                                                                                                                                                                                                  |   | 0,54                              | $6,56 \times 10^{-4}$                                                       |
| benzo[c]acridina                                                                                                                                                                                          |  | 0,47                              | $5,72 \times 10^{-4}$                                                       |
| benzo[a]acridina                                                                                                                                                                                          |  | 0,42                              | $4,03 \times 10^{-4}$                                                       |
| dibenzo[c,h]-acridina                                                                                                                                                                                     |  | 0,41                              | $1,41 \times 10^{-3}$                                                       |
| Obs.: As constantes da taxa de reação pseudo-primeira-ordem foram determinadas com reator batelada, 376°C, 136atm, de catalisador Ni-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e óleo parafínico como solvente. |                                                                                     |                                   |                                                                             |

Fonte: *Girgis e Gates (1991)*.

### Mecanismo de Reação

Nos trabalhos publicados sobre as etapas das reações envolvidas na HDN de compostos organo-nitrogenados aromáticos heterocíclicos, existe uma concordância no

sentido de que a remoção do nitrogênio envolve a etapa hidrogenação do anel contendo este heteroátomo, antes de ocorrer a hidrogenólise da ligação carbono-nitrogênio, principalmente quando se trabalha com catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A hidrogenação do anel heterocíclico é necessária para reduzir a energia de ligação entre o nitrogênio e o carbono e, assim, permitir mais facilmente a quebra da ligação entre estes átomos.

*Streitwieser e Heathcock (1976)* determinaram as energias da dupla ligação e da ligação simples entre N e C, as quais são 147 e 73 kcal/mol respectivamente. A dupla ligação tem praticamente o dobro da energia da ligação simples, o que explica o mecanismo mais comum de reação descrito anteriormente. No caso de compostos de aminas alifáticas o mecanismo de HDN é por hidrogenólise direta e, portanto, de menor consumo de hidrogênio.

A tabela 2.3.4.3 traz um resumo das principais fontes de referências sobre HDN de organo-nitrogenados, várias delas citadas nas revisões bibliográficas de *Ho (1988)* e *Girgis e Gates (1991)*.

| Tabela 2.3.4.3                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                          |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Estudos Cinéticos Realizados sobre HDN de Compostos Organo-nitrogenados |                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                          |
| COMPOSTOS                                                               | CONDIÇÕES                                                                                                                                                                                                                                                                  | REFERÊNCIA                               |
| Piridina                                                                | Reator contínuo em fase vapor, 316°C, 51 a 102 atm, pressão parcial da piperidina 0,01 a 0,6 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                           | McIlvried (1971) <sup>(1)</sup>          |
|                                                                         | Reator contínuo em fase vapor, 310°C, 12 a 99 atm, pressão parcial da piperidina 0,3-0,6 atm, pressão parcial de H <sub>2</sub> S 0,05 a 0,3 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                         | Hanlon (1987)                            |
| Quinolina                                                               | Reator batelada, 0,1 a 1% p quinolina em óleo parafínico leve, 300-375°C, 21-136 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                                     | Shih et al. (1977) <sup>(1)</sup>        |
|                                                                         | Reator trickle-bed, óleo parafínico leve como solvente com 1 a 5%, 350-390°C, 69 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..                                                                                                                    | Satterfield e Yang (1984) <sup>(2)</sup> |
|                                                                         | Reator trickle-bed óleo parafínico leve como solvente com 2 a 13 % p de quinolina, 330 e 375°C, 69 atm, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Co-Mo/ USY-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                       | Miller e Hineman (1984) <sup>(1)</sup>   |
|                                                                         | Reator batelada, solvente n-hexadecano com 0,47-0,57% p de quinolina, 350°C, 10-150 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                                  | Gioia e Lee (1986)                       |
| Acridina                                                                | Reator batelada, 317-365°C, 54-172 atm, óleo leve como solvente com 0,5-1,0%p de acridina, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                                | Zawadski et al. (1982) <sup>(1)</sup>    |
| 7,8-benzoquinolina                                                      | Reator batelada, 340°C, 70 atm, solvente n-decano com 0,1 mol/l de reagente, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                                              | Moreau et al. (1988)                     |
| 5,6-benzoquinolina                                                      | Reator batelada, 340°C, 70 atm, solvente n-decano com 0,1 mol/l de reagente, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                                              | Moreau et al. (1988)                     |
|                                                                         | Reator batelada, 330°C, 79-171 atm, solvente n-dodecano com 0,03 mol/l de reagente, catalisadores de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 e 6% p de Co) Co-Mo em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fluorado e Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . | Shabtai et al. (1989)                    |
| Indol                                                                   | Reator batelada, 350°C, 34 atm, solvente n-hexadecano com 0,5%p de indol, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                                                 | Bhinde (1979) <sup>(1)</sup>             |

continua...

...continuação

|                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Indol                                                                                       | Reator batelada, 350°C, 68 atm, solvente n-hexadecano com 0,06-0,12 mol/l de indol, catalisadores de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                      | Stern (1979) <sup>(1)</sup>            |
|                                                                                             | Reator batelada, 250-350°C, 34-70 atm, solvente n-decano ou n-dodecano, catalisadores de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ni-W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . | Olivé et al. (1985) <sup>(2)</sup>     |
|                                                                                             | Reator Trickle-bed, 250-350°C, 69 atm, 0,001-0,0075 mol/l de indol, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                          | Odebunmi e Ollis (1983) <sup>(1)</sup> |
| Anilina e $\sigma$ -etilanilina                                                             | Reator batelada, 320 e 350°C, 34 atm, solvente n-hexadecano com 1% de reagente, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                              | Mathur et al. (1982) <sup>(1)</sup>    |
| N-etilanilina, difenilamina, dicitlohexilamina, n-fenilciclohexilamina, 3-metildifenilamina | Reator batelada, 350°C, 59 atm, solvente n-decano, catalisador de Ni-W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                                                                            | Finiels et al. (1986) <sup>(1)</sup>   |

Fonte: (1) *Girgis e Gates (1991)*.

(2) *Ho (1988)*.

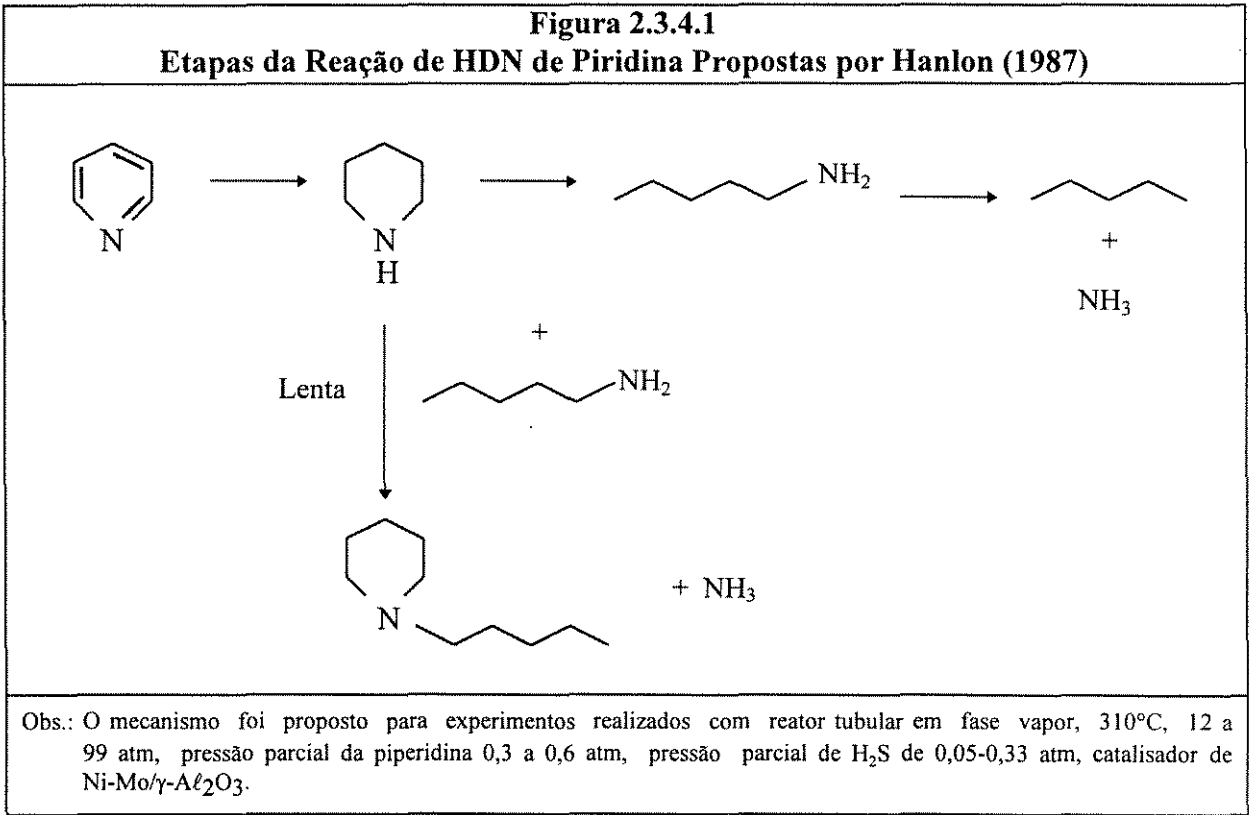
Piridina

Nos experimentos realizados por *McIlvried (1971)* usando piridina e piperidina como reagentes (com condições operacionais mostradas na tabela 2.3.4.3), o autor propôs as expressões das taxas indicadas na tabela 2.3.4.4. Na equação de HDN da piperidina observamos que a taxa diminui com o aumento da concentração da piperidina na alimentação. Para a taxa de hidrogenação da piridina, o autor considerou o NH<sub>3</sub> como o único inibidor da reação. Como a piperidina não foi considerada como composto inibidor na reação de hidrogenação da piridina, é provável que as duas reações ocorram em sítios diferentes nas condições utilizadas.

|                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Tabela 2.3.4.4</b></p> <p><b>Equações da Taxa de Reação de Hidrogenação de Piridina e HDN de Piperidina Propostas por McIlvried (1971)</b></p>                             |
| <p>a) Hidrogenação de Piridina:</p> $r_{PI} = \frac{k' P_{PI}}{1 + K'_{NH_3} P_{NH_3}}$ <p>b) Hidrodesnitrogenação de Piperidina:</p> $r_{PE} = \frac{k P_{PE}}{1 + K P_{PE_0}}$ |
| <p>PARÂMETROS</p> <p><math>K'_{NH_3} = 150 \text{ atm}^{-1}</math> a 316°C</p> <p><math>K = 23 \text{ atm}^{-1}</math> a 316°C</p>                                               |
| <p>onde <math>P_{PI}</math> e <math>P_{PE}</math> são piridina e piperidina respectivamente.</p> <p><math>P_{PE_0}</math> é pressão parcial inicial da piperidina.</p>           |

Fonte: *Girgis e Gates (1991)*.

Hanlon (1987) trabalhando com condições similares a anterior, como indicado na tabela 2.3.4.3, sugeriu uma expressão de *Langmuir-Hinshelwood* para as reações da figura 2.3.4.1, que leva em conta a adsorção de todos os compostos nitrogenados (piridina, piperidina, n-pentilamina e  $\text{NH}_3$ ). Hanlon considerou que o  $\text{H}_2\text{S}$  não é inibidor da reação de hidrogenação da piridina, mas afeta a hidrogenólise da piperidina. Mantendo a pressão parcial de hidrogênio constante, a taxa de hidrogenólise da piperidina dobra quando a pressão parcial de  $\text{H}_2\text{S}$  diminui por um fator de 6. O efeito da pressão parcial de hidrogênio foi também estudado nos dois casos. Hanlon concluiu que a hidrogenação da piridina aumenta linearmente com o aumento da pressão parcial de  $\text{H}_2$ , porém a hidrogenólise da piperidina diminui com o aumento desta mesma pressão parcial.



Fonte: Hanlon (1987).

Quinolina

Para a HDN de quinolina, Shih et al. (1977) assumindo dois tipos de sítios, um catalisando a hidrogenação e outro a hidrogenólise, propôs uma expressão da taxa de reação para a hidrogenação e outra para a hidrogenólise (ver tabela 2.3.4.5). Os estudos levaram em conta a inibição por hidrogênio e consideraram que todas as espécies contendo nitrogênio, incluindo amônia, possuem o mesmo parâmetro de adsorção.

**Tabela 2.3.4.5**  
**Equações da Taxa de Reação de HDN de Quinolina**  
**Propostas por Shih et al. (1977)**

|                                                                                                                                                                             |                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| a) Reações de hidrogenação:                                                                                                                                                 |                                                                   |
| $r_{ij} = k'_{ij} C_i = \frac{k_{ij} P_{H_2}^2 C_i}{\left(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_N C_{No}\right)^2}$                                                                       |                                                                   |
| b) Reações de hidrogenólise:                                                                                                                                                |                                                                   |
| $r_{ij} = k'_{ij} C_i = \frac{k_{ij} P_{H_2}^n C_i}{\left(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_N C_{No}\right)^2}$                                                                       |                                                                   |
| PARÂMETROS                                                                                                                                                                  |                                                                   |
| Hidrogenação                                                                                                                                                                | Hidrogenólise                                                     |
| $K_{H_2} = 0,05 \text{ atm}^{-1} \text{ (342}^\circ\text{C)}$                                                                                                               | $K_{H_2} = 0,05 \text{ atm}^{-1} \text{ (342}^\circ\text{C)}$     |
| $K_N = 6,4 \times 10^8 \text{ g de óleo/mol (342}^\circ\text{C)}$                                                                                                           | $K_N = 6,4 \times 10^6 \text{ g de óleo/mol (342}^\circ\text{C)}$ |
| onde: $n = 1$ para hidrogenólise de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina<br>$n = 0$ para hidrogenólise de decahydroquinolina<br>subíndice $ij$ indica componente $i$ na reação $j$ . |                                                                   |

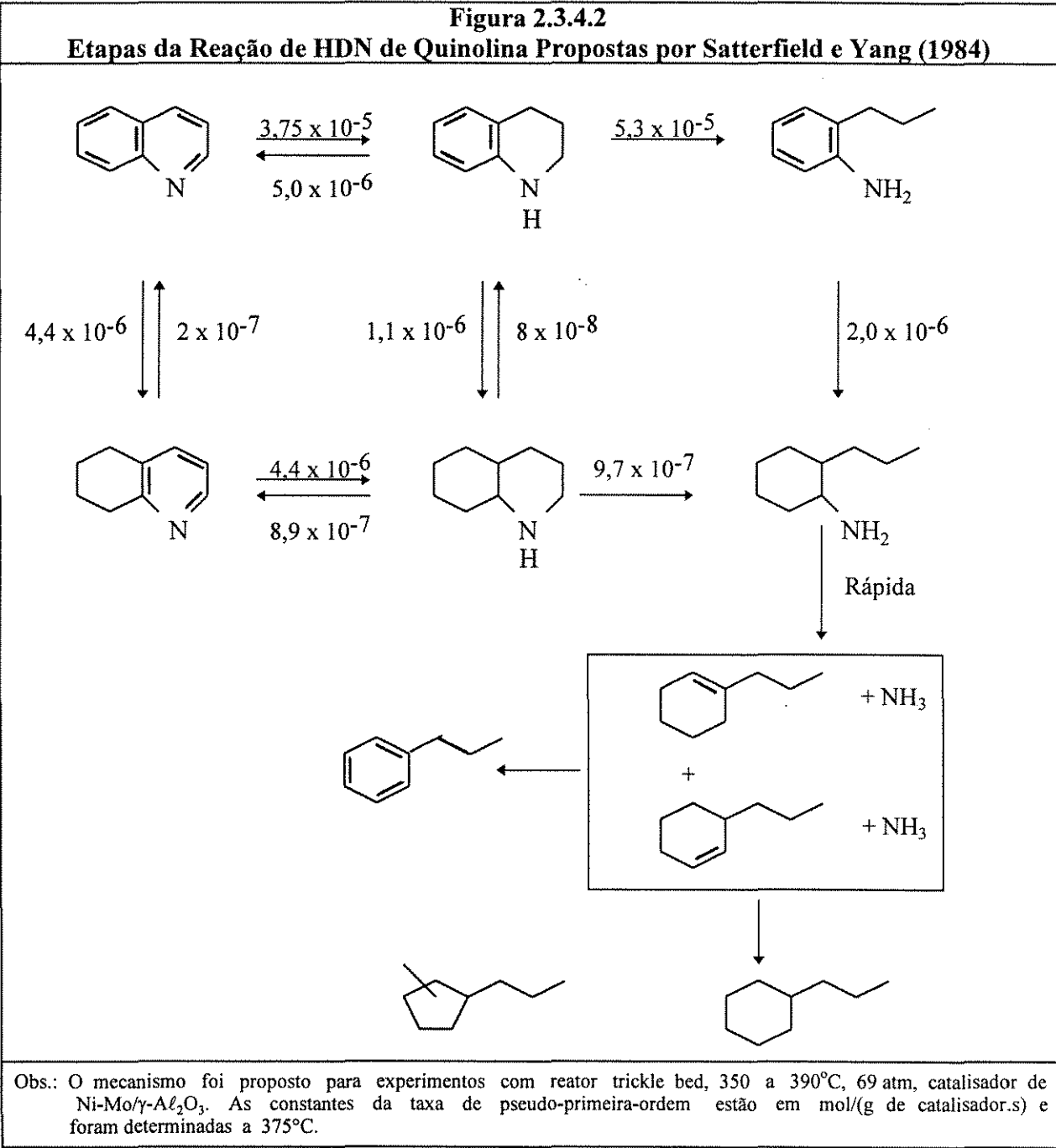
Fonte: *Girgis e Gates (1991)*.

*Satterfield e Yang (1984)* propuseram um mecanismo para a HDN de quinolina, que concorda com a maioria das investigações realizadas sobre o assunto. A figura 2.3.4.2 mostra as etapas das reações envolvidas neste estudo. Pode-se observar que ocorrerá inicialmente uma hidrogenação de um ou ambos os anéis do composto. A hidrogenação da quinolina dando 1,2,3,4-tetrahydroquinolina é muito mais rápida do que dando 5,6,7,8-tetrahydroquinolina, pois a densidade de elétrons do anel com o heteroátomo é maior e por isso deve ser preferencialmente hidrogenado. Este comportamento já era esperado, pois a hidrogenação da piridina é muito mais rápida do que a hidrogenação de benzeno. A etapa seguinte é a hidrogenólise dos compostos intermediários de quinolinas hidrogenadas.

Os autores anteriores encontraram que a hidrogenação de quinolina à 1,2,3,4-tetrahydroquinolina é muito mais rápida do que a reação de hidrogenólise de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina para dar *o*-propilanilina, ao passo que esta última reação é mais lenta do que a hidrogenação de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina dando decahydroquinolina. A lenta hidrogenólise de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina pode estar associada a interação por ressonância entre o anel benzênico e o par de elétrons do nitrogênio.

Ainda de acordo com este último trabalho, a velocidade de hidrogenação de quinolina quando o produto é 1,2,3,4-tetrahydroquinolina é maior do que quando o produ-

to é 5,6,7,8-tetrahydroquinolina. Neste caso, o comportamento é semelhante ao da hidrogenação de naftaleno que é mais rápida do que a hidrogenação de tetralina. Segundo o esquema das reações apresentado, a maior parte da remoção de N ocorre via decahydroquinolina.



Fonte: Girgis e Gates (1991).

Satterfield e Yang (1984) determinaram a expressão da taxa de Langmuir-Hinshelwood para cada uma das reações de hidrogenação e hidrogenólise, de cada composto organo-nitrogenado do mecanismo indicado anteriormente. Estes pesquisadores sugeriram uma cinética supondo o mesmo sítio de adsorção para os dois tipos de reações.

Os resultados estão na tabela 2.3.4.6, onde através dos quais pode-se observar que o termo unitário no denominador da equação da taxa de reação foi desprezado.

Os autores anteriores consideram que todos os compostos organo-nitrogenados são adsorvidos. Os compostos quinolina, 1,2,3,4-tetrahydroquinolina, 5,6,7,8-tetrahydroquinolina e β-propilquinolina tem a mesma constante de adsorção, tendo estes sido agrupados em aminas aromáticas. Os estudos indicam a influência da presença de H<sub>2</sub>S na hidrogenação e na hidrogenólise, as reações de hidrogenação são ligeiramente inibidas por H<sub>2</sub>S, em contraste, a hidrogenólise aumenta com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>S . Na equação da tabela 2.3.4.6 esta influência não foi considerada e apenas um tipo de sítio foi assumido no modelo cinético apresentado.

| <div>Tabela 2.3.4.6</div> <div>Equações da Taxa de Reação de HDN de Quinolina</div> <div>Propostas por Satterfield e Yang (1984)</div>                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) Hidrodesnitrogenação de Quinolina:                                                                                                                                                                                                                                                                                  | $r_{ij} = \frac{k_{ij} K_i C_i}{K_{AA} C_{AA} + K_{SA} C_{SA} + K_A C_A}$                                                    |
| Parâmetros:                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | $\left. \begin{array}{l} K_{SA} / K_{AA} = 2 \\ K_A / K_{AA} = 0,7 \end{array} \right\} \text{ independente da temperatura}$ |
| <div>onde: A, SA e AA são amônia, decahydroquinolina e aminas aromáticas (quinolina, 1,2,3,4-tetrahydroquinolina, 5,6,7,8-tetrahydroquinolina e α-propilanelina).</div> <div>K<sub>A</sub>, K<sub>SA</sub> e K<sub>AA</sub> são constantes de adsorção.</div> <div>O subíndice ij indica composto i na reação j.</div> |                                                                                                                              |

Fontes: *Girgis e Gates (1991).*

Na expressão global para a taxa de HDN de quinolina proposta por *Miller e Hineman (1984)* os autores sugeriram que os compostos de quinolina e seus hidrogenados (1,2,3,4-tetrahydroquinolina e decahydroquinolina) têm o mesmo parâmetro de adsorção. A inibição pela presença de NH<sub>3</sub> é negligenciada nesta expressão mostrada na tabela 2.3.4.7.

No trabalho desenvolvido por *Gioia e Lee (1986)*, estes autores sugeriram um mecanismo para HDN de quinolina, que difere daquele proposto por *Satterfield e Yang* (figura 2.3.4.2), basicamente por prever a formação de hidrocarbonetos leves (LH) a partir de propilciclohexeno (PCE) em todas as pressões de estudo e de propilbenzeno (PB) em pressões entre 10 e 31 atm, como indicado na figura 2.3.4.3. A partir de 31 atm,

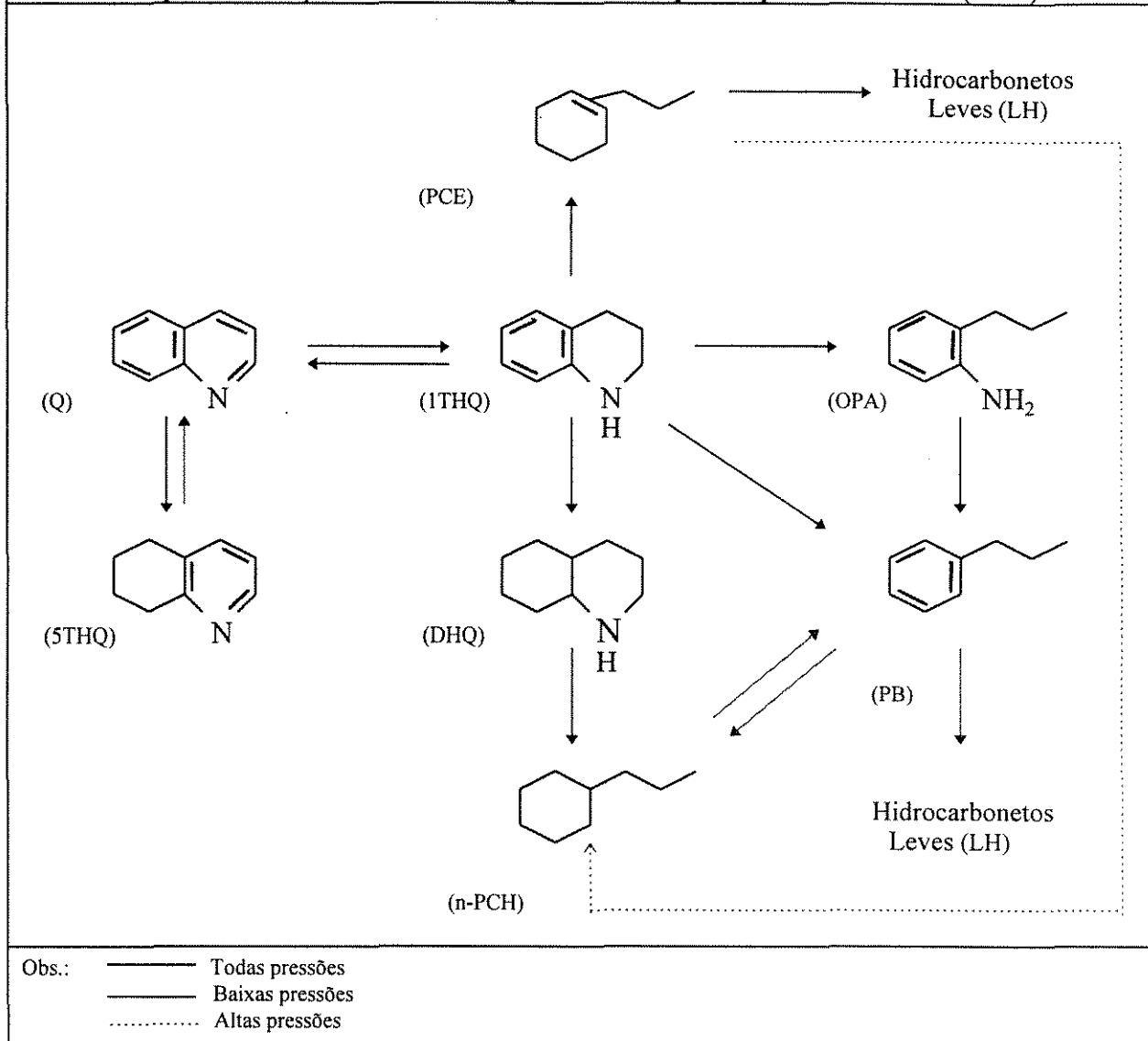
a reação reversível entre propilbenzeno (PB) e n-propilciclohexano (n-PCH) se torna relevante, enquanto que a decomposição de propilbenzeno (PB) em hidrocarbocbenetos leves (LH) se torna insignificante, por outro lado a decomposição de propilciclohexeno (PCE) em hidrocarbonetos leves (LH) ainda persiste até 100 atm, quando então cessa esta última reação. Acima da pressão de 66 atm a reação de dehidrogenação de 5,6,7,8-tetrahydroquinolina (5THQ) a quinolina torna-se desprezível, enquanto que a partir de 78 atm tem início a reação de conversão de propilciclohexeno (PCE) em n-propilciclohexano (n-PCH).

Em altas pressões as reações de dehidrogenação são inibidas e quinolina desaparece quase que instantâneamente. Não existem evidências da reação de formação de propilbenzeno a partir de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1THQ), mas este composto foi considerado para melhorar o ajuste do dados. *Gioia e Lee* propuseram expressões da taxa para as diversas reações deste mecanismo que foram transcritas para a tabela 2.3.4.8. O mecanismo prevê que o hidrogênio e os compostos nitrogenados, são adsorvidos em sítios diferentes. Dentre os organo-nitrogenados, quinolina (Q) e 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1THQ) são adsorvidos preferencialmente.

| <div>Tabela 2.3.4.7</div> <div>Equação da Taxa para HDN de Quinolina</div> <div>Proposta por Miller e Hineman (1984)</div>                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div>a) Hidrodesnitrogenação de Quinolina:</div> <div> <math display="block">r = \frac{kC_N}{1 + K_N C_N}</math> </div>                                                 |
| <div>PARÂMETROS</div> <div> <math>K_N = 8,7 \times 10^4</math> g de solução/mol (330°C) </div> <div> <math>K_N = 2,0 \times 10^4</math> g de solução/mol (375°C) </div> |
| <div>onde: N é quinolina</div> <div>k é constante cinética</div> <div><math>K_N</math> é constante de adsorção, g de solução/mol</div>                                  |

Fonte: *Girgis e Gates (1991).*

**Figura 2.3.4.3**  
**Etapas da Reação de HDN de Quinolina Propostas por Gioia e Lee (1986)**



Fonte: Gioia e Lee (1986).

**Tabela 2.3.4.8**  
**Equações da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDN de Quinolina**  
**Propostas por Gioia e Lee (1986)**

a) Hidrodesnitrogenação de Quinolina:

$$r_{ij} = k'_{ij} C_i = \frac{k_{ij} C_j P_{H_2}^m}{(1 + K_{1,\sigma} C_1 + K_{2,\sigma} C_2)(1 + K_{H_2,\tau} P_{H_2})^n}$$

PARÂMETROS

$K_1 = K_2 = 10^5$  g de solução/mol (350°C)

onde: 1 e 2 são quinolina e 1,2,3,4-tetrahydroquinolina, respectivamente ;  
 o subíndice ij indica o composto i na reação j;  
 $K_{1,\sigma}$ ,  $K_{2,\sigma}$  e  $K_{H_2,\tau}$  são constantes de adsorção;  
 $m = 0$  para reação de dehidrogenação ( $n=1$  ou 2 dependendo do coeficiente estequiométrico do  $H_2$  envolvido na reação);  
 $m = n$  = coeficiente estequiométrico de  $H_2$  na reação de hidrogenação;  
 $m = n = 0$  para hidrogenólise de 1THQ com formação de PCE e PB e de DHQ a.n-PCH;  
 $m = n = 1$  para hidrogenólise de OPA a PB.

Fonte: Gioia e Lee (1986).

## Acridina

Sendo o composto acridina pouco pesquisado dentre os organo-nitrogenados, será citado apenas o trabalho realizado por *Zawadski et al. (1982)* com as condições indicadas na tabela 2.3.4.3. Neste estudo, os autores sugeriram um mecanismo para a HDN de acridina, que é transcrito para a figura 2.3.4.4. Observa-se que o produto de hidrogenação 9,10-dihidroacridina é formado mais rapidamente do que o 1,2,3,4-tetratridroacridina, provavelmente devido ao fato de que a mais alta densidade de elétrons no anel contendo o heteroátomo da acridina favorece a hidrogenação preferencialmente. A etapa de hidrogenólise tem velocidade de reação mais baixa do que as etapas de hidrogenação. Acredita-se ainda, que os efeitos estéricos sejam mais fortes na HDN da acridina do que na HDN da quinolina, o que torna a reação de hidrogenólise mais lenta.

O estudo de *Zawadski et al.* engloba uma análise do efeito da pressão parcial de  $H_2$  nas reações de HDN. Eles observaram que a taxa de reação global de HDN aumenta com o aumento da pressão parcial de  $H_2$ , tendendo para um limite a altas pressões, ou seja, a extensão deste aumento diminui quando a pressão parcial de hidrogênio torna-se mais alta. Exemplificando, a taxa de HDN aumenta em cerca de 6 vezes, quando a pressão parcial de  $H_2$  passa de 60 para 100 atm e fica 1,3 vezes maior na pressão parcial de 170 atm em relação a pressão de 100 atm.

## Benzoquinolina

*Moreau et al. (1988)* estudaram a HDN de 7,5-benzoquinolina e 5,6-benzoquinolina nas condições indicadas na tabela 2.3.4.3. A velocidade de reação da hidrogenação do anel contendo N foi similar nos dois casos, mas é muito mais baixa do que a da hidrogenação do anel de N da quinolina. A figura 2.3.4.5 mostra o mecanismo proposto por *Moreau et al.* para HDN de 7,5-benzoquinolina. A reação de hidrogenação é a etapa primária, formando os três produtos de hidrogenação indicados na figura. Destes três produtos, o predominante é o de hidrogenação do anel piridínico.



No mecanismo sugerido por *Shabtai et al. (1989)* para HDN de 5,6-benzoquinolina, somente o 1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzoquinolina (1TH5BQ) é formado como produto intermediário de hidrogenação, através de uma reação muito rápida como indicado na figura 2.3.4.6.

O composto 1TH5BQ pode ser hidrogenado a 1,2,3,4,7,8,9,10-octohidro-5,6-benzoquinolina (1OT5BQ) ou hidrodesnitrogenado a 1-propilnaftaleno (1PN), sendo esta última reação mais lenta do que a anterior, devido a estabilidade por ressonância do 1TH5BQ. O composto 1OT5BQ poderia sofrer hidrogenação a perhidro-5,6-benzoquinolina (PH5BQ) ou hidrogenólise a 1-propil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (1P1THN), de acordo com o mecanismo proposto.

Através da figura 2.3.4.6 observa-se ainda, que nenhum composto de anilina foi identificado nos experimentos. É muito lenta a reação de hidrogenólise de PH5BQ a 1-propildecalina (1PD), por isso a constante da taxa não foi determinada.

*Shabtai et al.* estudaram o efeito de diferentes graus de sulfetação na ativação da catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, variando a concentração de CS<sub>2</sub> na faixa de 0 a 0,27 g/100 cm<sup>3</sup> de solução. Estes pesquisadores observaram que o aumento da concentração de CS<sub>2</sub> resulta em um aumento linear da taxa de hidrogenólise de 1OT5BQ a 1P1THN, porém diminui as taxas das reações de hidrogenação de 1TH5BQ a 1OT5BQ, de 1OT5BQ a PH5BQ e de 1P1THN a 1PD.

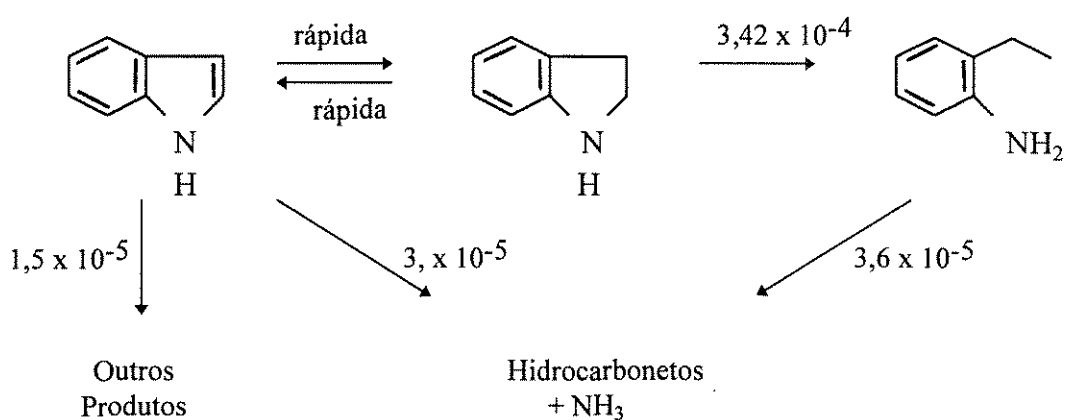
## Indol

Dentro do grupo dos compostos organo-nitrogenados não-básicos, o mais pesquisado é o indol. *Bhinde (1979)* propôs um mecanismo que implica em uma rápida hidrogenação preferencial do anel contendo o nitrogênio, como mostrado na figura 2.3.4.7, já que nenhum composto derivado da hidrogenação do anel benzênico foi identificado. Neste caso, os autores assumiram a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular a partir do indol, para permitir o fechamento do balanço de massa.

*Stern (1979)* e *Olivé et al. (1985)* sugeriram um mecanismo semelhante ao de *Bhinde*, exceto pelo fato de que a hidrodesnitrogenação ocorre apenas via o-etilanilina. Nestas duas investigações etilbenzeno e etilciclohexano foram formados a partir de o-etilanilina, porém etilbenzeno foi encontrado em muito mais baixa concentração. *Stern*



**Figura 2.3.4.7**  
**Etapas da Reação de HDN de Indol Propostas por Bhide (1979)**



Obs.: As taxas de reação estão expressas em  $\ell/(\text{g de catalisador.s})$  e foram determinadas a  $350^\circ\text{C}$ .

Fonte: Girgis e Gates (1991).

### Anilina e seus Derivados

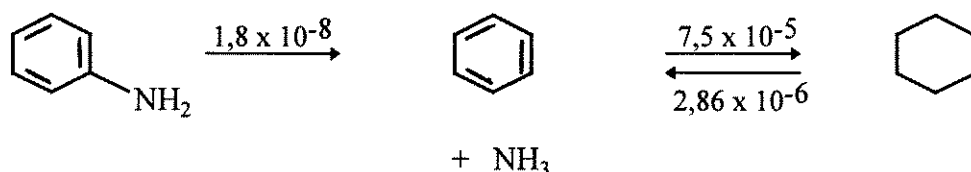
As pesquisas realizadas sobre HDN de anilina indicam que o mecanismo pode ser via hidrogenólise direta ou via formação de compostos hidrogenados intermediários. O aspecto que parece interferir é a concentração de hidrogênio.

*Mathur et al. (1982)* examinaram a HDN de vários derivados da anilina. Os produtos de hidrogenólise de  $\alpha$ -etilanilina e difenilanilina são respectivamente os insaturados etilbenzeno e (benzeno + anilina). Desta forma, os resultados indicam que não é necessária a hidrogenação do anel para remoção do nitrogênio. Entretanto, os autores sugeriram que a formação de produtos aromáticos não ocorre da hidrogenólise da ligação C-N, mas que no lugar disso um intermediário dihidro é formado da anilina, da maneira mostrada na figura 2.3.4.8. A formação deste último provavelmente destrói a interação por ressonância do aromático com o par de elétrons do átomo de nitrogênio, enfraquecendo a ligação C-N.

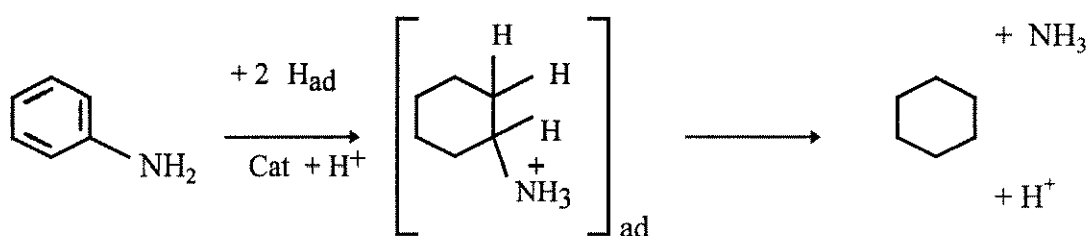
*Finiels et al. (1986)*, estudando a HDN de alguns derivados de anilina, tiraram conclusões diversas às dos autores citados anteriormente. No caso das pesquisas com difenilanilina, por exemplo, os produtos obtidos foram: anilina, benzeno, ciclohexeno, n-fenilciclohexilamina e ciclohexano. A concentração de benzeno foi significativamente menor do que a de anilina mesmo para tempos de reação mais curtos, assim é provável que não tenha ocorrido preferencialmente uma hidrogenólise direta, mas ao invés disso uma concorrência entre a hidrogenólise e a hidrogenação de difenilanilina.

**Figura 2.3.4.8**  
**Etapas da Reação de HDN de Anilina**  
**Propostas por Mathur et al. (1982)**

a) Etapas de reação:



b) Mecanismo proposto:



Obs.: As constantes da taxa de reação pseudo-primeira-ordem estão expressas em  $\ell/(\text{g de catalisador.s})$  e foram determinadas a  $350^\circ\text{C}$ .

Fonte: Mathur et al. (1982).

### 2.3.5 Cinética das Reações de Hidrogenação de Aromáticos (HDA)

#### Termodinâmica

As reações de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos são reversíveis em condições usuais de Hidrorrefino. A conversão de equilíbrio depende da temperatura e da pressão parcial de  $\text{H}_2$ . Sendo estas reações exotérmicas, o aumento da temperatura resulta em conversões de equilíbrio mais baixas. Por outro lado, o aumento da pressão parcial de  $\text{H}_2$  favorece ao aumento da conversão de equilíbrio.

O equilíbrio da reação de hidrogenação de aromáticos é tão mais deslocada no sentido dos reagentes quanto mais condensada for a molécula. Para a pressão parcial de  $\text{H}_2$  de 100 atm e temperatura de  $425^\circ\text{C}$ , a conversão de equilíbrio do fenantreno é de aproximadamente 0,29, a do naftaleno fica em torno de 0,90 e de benzeno é 0,98. Nas mesmas condições de temperatura e pressão indicadas anteriormente, o composto tolueno possui conversão de equilíbrio de cerca de 0,95, o valor para o paraxileno é de 0,73 e para

o mesitileno é 0,60. Desta maneira, pode-se observar que a presença de grupos metil-substituídos diminui a conversão de equilíbrio, devido aos impedimentos estéricos gerados por estes grupos.

Uma comparação entre os aromáticos com e sem átomo de nitrogênio, leva à conclusão de que a presença deste heteroátomo diminui a conversão de equilíbrio da reação de hidrogenação. Para a pressão de 100 atm e temperatura de 425°C, a conversão do benzeno é aproximadamente três vezes maior do que a da piridina.

Existem poucos dados termodinâmicos para hidrogenação de aromáticos em sistema gasoso e muito mais escassos são os disponíveis para sistema líquido. *Girgis e Gates (1991)* citam referências que trazem alguns valores experimentais e outros estimados por métodos empíricos.

### Reatividade

A maioria dos dados quantitativos publicados sobre a reatividade de aromáticos à hidrogenação, é referente às reações destes hidrocarbonetos individuais com hidrogênio. Como poucos trabalhos se reportam a mistura de hidrocarbonetos, isto mostra que os efeitos de inibição tem sido desprezados, de acordo com as observações apresentadas pela revisão bibliográfica de *Girgis e Gates (1991)*.

*Sapre e Gates (1981)* publicaram as constantes das taxas de reação pseudo-primeira-ordem para hidrogenação de benzeno, bifenil, naftaleno e 2-fenilnaftaleno a 325°C e 75 atm, em catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as quais são  $2,8 \times 10^{-6}$ ,  $3,00 \times 10^{-6}$ ,  $5,78 \times 10^{-5}$  e  $7,04 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/(kg de catalisador . s), respectivamente. Baseado nestes resultados, observa-se que o naftaleno e os compostos de naftaleno substituídos são uma ordem de grandeza mais reativos do que o benzeno e os compostos de benzeno substituídos. Além disso, de acordo com o trabalho de *Lapinas et al. (1991)*, a hidrogenação do anel de naftaleno do fluorantreno é uma ordem de grandeza mais rápida do que a hidrogenação do anel de benzeno do fluoreno.

Os resultados de pesquisas realizadas (*Sapre e Gates, 1981; Aubert et al., 1988*) demonstraram que é fraco o efeito da substituição de hidrocarbonetos alquil e fenil no anel aromático sobre a reatividade dos aromáticos.

Mecanismo de Reação

A tabela 2.3.5.1 contém referências de estudos sobre mecanismos e cinéticas de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos efetuados por diversos pesquisadores, muitos dos quais citados pela revisão bibliográfica de *Girgis e Gates (1991)*. Os compostos aromáticos estão divididos em: monoaromáticos; aromáticos com dois, três e quatro anéis condensados; aromáticos condensados contendo anéis de cinco átomos de carbono.

| Tabela 2.3.5.1<br>Estudos Cinéticos Realizados sobre Hidrogenação de Aromáticos        |                                                                                                                      |                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| COMPOSTOS MONOAROMÁTICOS                                                               | CONDIÇÕES                                                                                                            | REFERÊNCIAS                         |
| Benzeno, Bifenil                                                                       | Reator batelada 325°C, 75 atm, solvente n-hexadecano, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sapre e Gates (1981)                |
| Benzeno, Bifenil Etilbenzeno, Ciclohexilbenzeno, Difenilmetano, Ciclohexilmetilbenzeno | Reator batelada, 340°C, 70 atm, solvente n-decano, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | Aubert et al. (1988) <sup>(1)</sup> |

| COMPOSTOS AROMÁTICOS COM DOIS ANÉIS CONDENSADOS | CONDIÇÕES                                                                                                                  | REFERÊNCIAS                     |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1-metilnaftaleno                                | Reator trickle-bed, 316 a 343°C, 50 atm catalisador de Ni-Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | Patzer et al. (1979)            |
| Naftaleno                                       | Reator batelada, 325°C, 75 atm, solvente n-hexadecano, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | Sapre e Gates (1981)            |
| 2-fenilnaftaleno                                | Reator batelada, 325°C, 75 atm, solvente n-hexadecano, catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | Sapre e Gates (1981)            |
| 2-metilnaftaleno                                | Reator contínuo em fase líquida, 280 a 360°C, 40 a 128 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho et al. (1984) <sup>(1)</sup> |

| COMPOSTOS AROMÁTICOS COM TRÊS E QUATRO ANÉIS CONDENSADOS | CONDIÇÕES                                                                                                                         | REFERÊNCIAS                                                                    |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Antraceno                                                | Reator batelada, 220 a 435°C, 102 atm, catalisador de Ni-W (sem suporte).                                                         | Wiser et al. (1970)                                                            |
| Fenantreno                                               | Reator batelada, 200 a 380°C, 102 atm, catalisador de Ni-W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                              | Shabtai et al. (1978) <sup>(1)</sup>                                           |
|                                                          | Reator batelada, 430°C, 100 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | Lemberton e Guisnet (1984) <sup>(1)</sup>                                      |
| Pireno                                                   | Reator batelada, 341°C, 69 a 205 atm, catalisador de Ni-W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                               | Shabtai et al. (1978)                                                          |
|                                                          | Reator batelada, 348 a 400°C, 35 a 137 atm, solvente n-hexadecano, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Stephens e Chapman (1983)<br>Stephens e Kottenstette,<br>(1985) <sup>(1)</sup> |

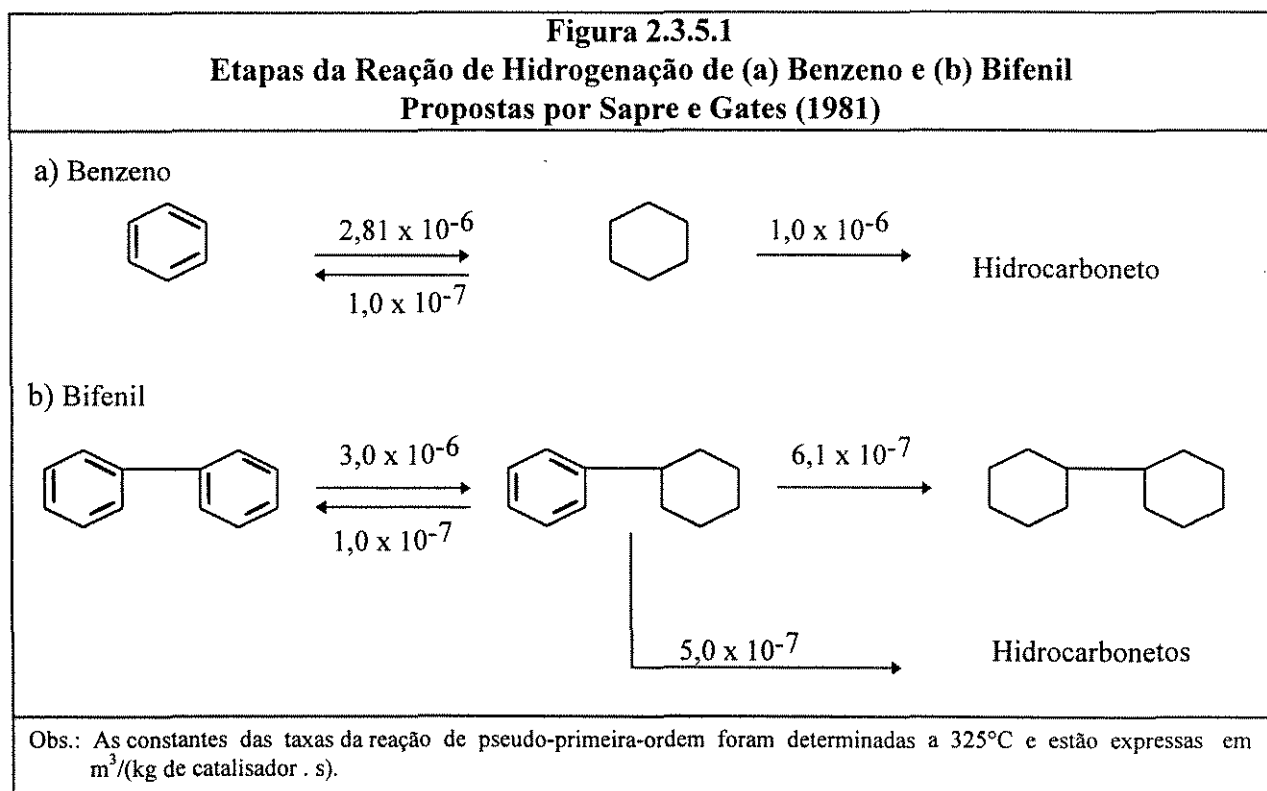
| COMPOSTOS AROMÁTICOS CONDENSADOS COM ANEL DE 5 ÁTOMOS DE CARBONO | CONDIÇÕES                                                                                                                                      | REFERÊNCIAS           |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Fluoranteno                                                      | Reator batelada, 310 a 380°C, 153 atm, solvente n-hexadecano, catalisador de Ni-W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | Lapinas et al. (1987) |
| Fluoreno                                                         | Reator batelada, 310 a 380°C, 153 atm, solvente n-hexadecano, catalisador de Ni-W/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ni-Mo/Zeólito Y. | Lapinas et al. (1991) |

Fonte: (1) *Girgis e Gates (1991)*.

## Monoaromáticos

Os mecanismos de reação de hidrogenação de benzeno e bifenil propostos por *Sapre e Gates (1981)*, para as condições operacionais indicadas na tabela 2.3.5.1, encontram-se na figura 2.3.5.1. Nos experimentos realizados com o benzeno, os autores encontraram ciclohexano como produto primário de hidrogenação, com a formação posterior de um hidrocarboneto considerado como sendo o metilciclopentano.

Nos estudos feitos por *Sapre e Gates* com bifenil, ciclohexilbenzeno foi identificado como único produto primário de hidrogenação, a partir deste último composto seriam obtidos biciclohexil e hidrocarbonetos considerados como produto de isomerização do tipo ciclopentilbenzeno metil-substituídos. A reversibilidade da reação de hidrogenação de bifenil foi confirmada usando o ciclohexilbenzeno como reagente. Os resultados dos testes de hidrogenação de bifenil indicam que para temperaturas mais altas as reações de dehidrogenação tornam-se mais importantes. Os pesquisadores concluíram ainda, que a isomerização também é mais significativa a temperaturas mais elevadas.



Fonte: *Sapre e Gates (1981)*.

*Aubert et al. (1988)* publicaram mecanismos para hidrogenação de benzeno e bifenil com etapas semelhantes às propostas por *Sapre e Gates (1981)*, exceto pelo fato

de que não foram identificados produtos de isomerização de acordo as observações feitas por *Girgis e Gates (1991)*. Outrossim, nas pesquisas realizadas com benzenos substituídos também não foram encontrados produtos de isomerização. As condições operacionais usadas por *Aubert et al.* encontram-se na tabela 2.3.5.1.

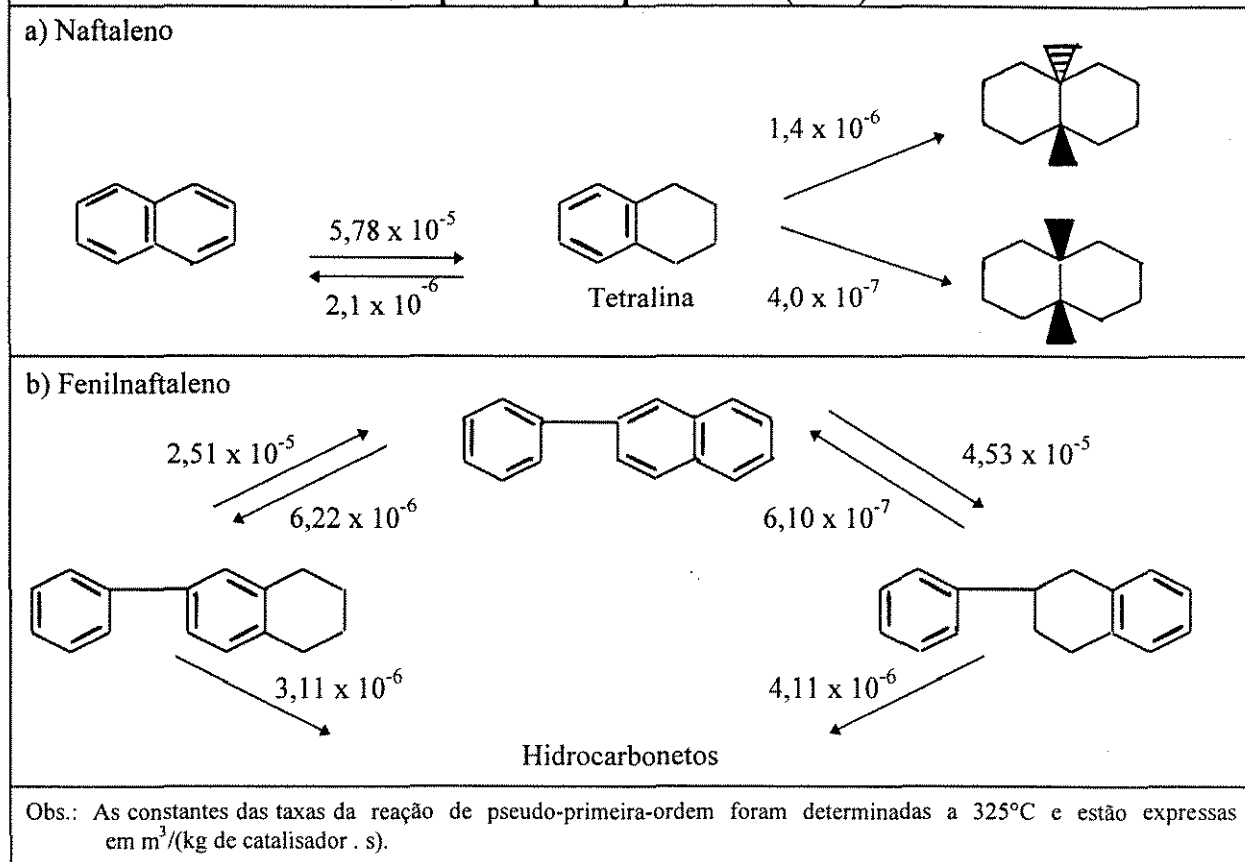
#### Aromáticos com Dois Anéis Condensado

*Patzer et al. (1979)* estudaram a hidrogenação de 1-metilnaftaleno presente em combustíveis líquidos derivados do carvão, usando diversos tipos de catalisadores, dentre os quais o Ni-Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em um reator "trickle bed", de acordo com as condições apresentadas na tabela 2.3.5.1. Estes pesquisadores sugeriram um mecanismo para a reação, que consiste em uma etapa inicial de hidrodealquilação de 1-metilnaftaleno formando naftaleno, seguida da hidrogenação deste último composto a tetralina, a qual é finalmente hidrogenada a decalina. Não houve formação de metiltetralina em nenhuma das corridas. O mecanismo proposto prevê um aumento da produção de gás e do consumo de H<sub>2</sub> devido à etapa de hidrodealquilação.

No mecanismo de reação apresentado por *Sapre e Gates (1981)* para a hidrogenação de naftaleno, as etapas ocorrem sequencialmente, formando inicialmente tetralina, que, então, origina os isômeros *cis* e *trans* decalina, como mostra a figura 2.3.5.2. Eles encontraram que a taxa de reação para a hidrogenação da tetralina é uma ordem de grandeza menor do que para a hidrogenação do naftaleno e da mesma ordem de grandeza da hidrogenação do benzeno.

*Sapre e Gates (1981)* estudaram ainda a hidrogenação do 2-fenilnaftaleno, para o qual propuseram um mecanismo que também encontra-se na figura 2.3.5.2. Neste caso eles observaram a formação de 2-feniltetralina e de 6-feniltetralina a partir do 2-fenilnaftaleno, através de reações reversíveis, embora a indisponibilidade destes dois últimos compostos como reagentes comerciais, tivesse impedido a confirmação da reversibilidade. Além disso, foram encontrados hidrocarbonetos do tipo decalina fenil-substituídas, obtidos da hidrogenação dos dois produtos secundários mencionados anteriormente. A ausência de ciclohexilnaftaleno nos experimentos, está de acordo com a mais lenta hidrogenação dos monoaromáticos em comparação com os diaromáticos.

**Figura 2.3.5.2**  
**Etapas da Reação de Hidrogenação de (a) Naftaleno e (b) 2-Fenilnaftaleno**  
**Propostas por Sapre e Gates (1981)**



Fonte: Sapre e Gates (1981).

*Ho et al. (1984)* segundo *Girgis e Gates (1991)*, investigando a hidrogenação do 2-metilnaftaleno, sugeriram um mecanismo envolvendo uma hidrogenação sequencial deste reagente a 2-metiltetralina, que então é hidrogenado a metildecalina.

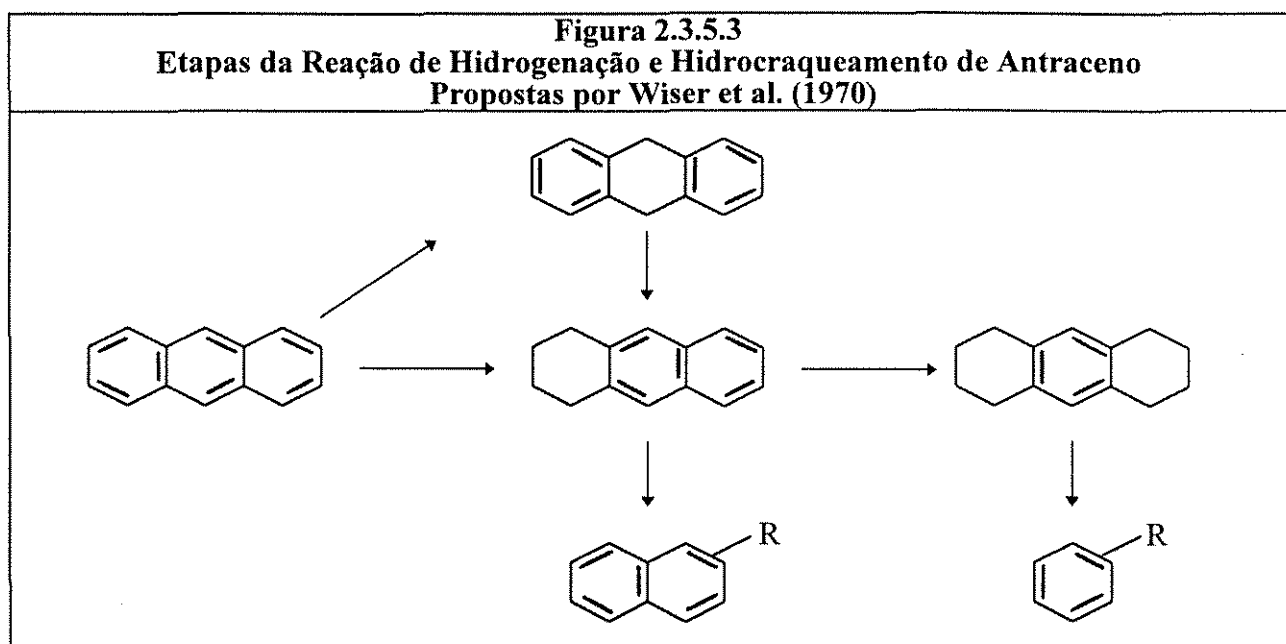
### Aromáticos com Três e Quatro Anéis Condensados

Dentro desta linha de compostos os mais estudados são antraceno, fenantreno (3 anéis condensados) e pireno (4 anéis condensados). De acordo com a revisão bibliográfica de *Girgis e Gates (1991)*, a grande maioria dos trabalhos são qualitativos e as propostas de mecanismos se diferem bastante, dificultando generalizações.

Conforme as citações de *Girgis e Gates (1991)*, *Wiser et al. (1970)* propuseram um mecanismo para hidrogenação de antraceno, seguida de hidrocraqueamento dos anéis de ciclohexano e de reações de isomerização. As condições operacionais dos testes encontram-se na tabela 2.3.5.1 e a figura 2.3.5.3 mostra um esquema das reações.

Os estudos realizados sobre hidrogenação de fenantreno (*Shabtai et al., 1978; Lemberston e Guisnet, 1984*) em geral sugerem a formação de 9,10-dihidrofenantreno e 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno como produtos primários. As etapas seguintes devem ser

melhor investigadas segundo observação feita por *Girgis e Gates (1991)*.



Fonte: *Girgis e Gates (1991)*.

#### Aromáticos Condensados com Anel de Cinco Átomos de Carbono

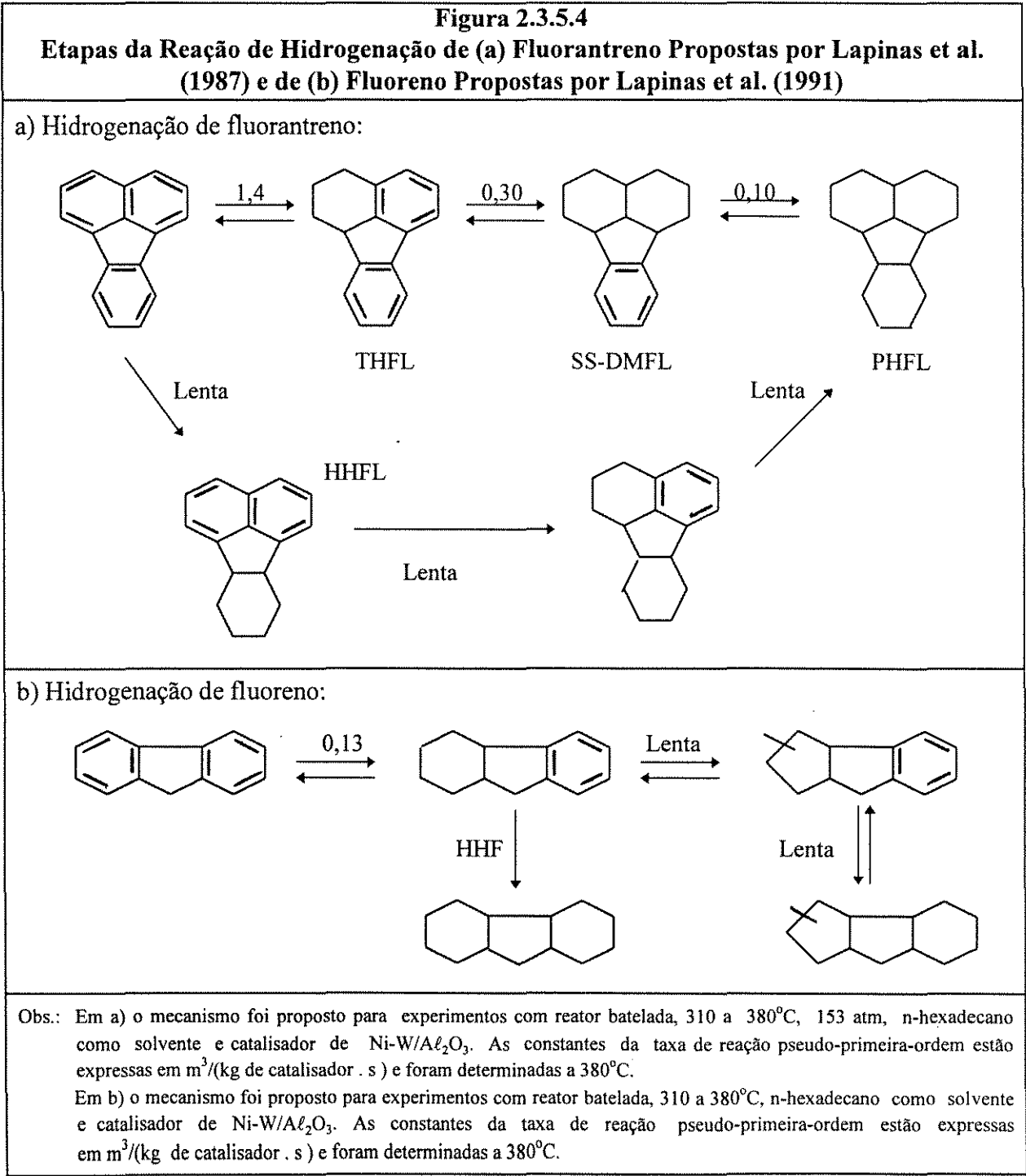
Os estudos de hidrogenação de fluorantreno com catalisador Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizados por *Lapinas et al. (1987)*, nas condições operacionais da tabela 2.3.5.1, levaram à identificação de 1,2,3,3a-tetrahidrofluorantreno (THFL) como produto primário em muito mais alta concentração do que de hexahidrofluorantreno (HHFL). Os compostos 1,2,3,3a,4,5,6,6a,10b,10c-decahidrofluorantreno (SS-DHFL) e (SA)-decahidrofluorantreno (SA-DHFL) foram encontrados como produtos de hidrogenação do THFL. O mecanismo proposto pelos autores em questão, encontra-se na figura 2.3.5.4.

A hidrogenação completa do fluorantreno leva à formação do perhidrofluorantreno, que foi também identificado nos testes. Da mesma forma, as experiências realizadas com catalisador de hidrocraqueamento Ni-Mo/zeólito Y, produziram como produto primário o THFL. Os mecanismos sugeridos para as reações de hidrocraqueamento compreendem inicialmente uma etapa de hidrogenação seguida de reações de isomerização e craqueamento.

Nas pesquisas realizadas por *Lapinas et al. (1991)* sobre hidrogenação de fluoreno com catalisador Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o produto primário encontrado foi o 1,2,3,4,4a,9a-hexahidrofluoreno (HHF), que em seguida sofreu hidrogenação dando perhidrofluoreno (PHF). O mecanismo encontra-se na figura 2.3.5.4. A reação de hidrocraqueamento do fluoreno com o catalisador Ni-Mo/zeólito Y também produziu

inicialmente o composto HHF, que foi convertido a outros hidrocarbonetos cíclicos por isomerização e craqueamento.

Comparando as constantes das taxas de reação encontradas para as hidrogenações de fluorantreno e fluoreno (Lapinas et al., 1987; Lapinas et al., 1991), observamos que o fluorantreno é uma ordem de grandeza mais reativo do que o fluoreno. Além disso, ambos os trabalhos com catalisador de hidrocraqueamento levaram à produção de altas concentrações de aromáticos de 1 e 2 anéis, baixa quantidade de gases e, portanto, menor consumo de H<sub>2</sub>.



Fonte: (1) Lapinas et al. (1987)  
(2) Lapinas et al. (1991)

2.3.6 Misturas Binárias

Além das investigações sobre reatividade e mecanismo das reações de hidroprocessamento com compostos individuais, alguns trabalhos tem sido feitos com misturas binárias, com o objetivo de estudar a reatividade de pares de compostos e analisar um possível efeito inibidor de cada um nas diversas reações.

Efeito dos Aditivos na Reação de Hidrodessulfurização

De acordo com a revisão bibliográfica feita por *Girgis e Gates (1991)*, a inibição das reações de HDS por compostos aromáticos não é desprezível, sendo comparável a inibição por H<sub>2</sub>S, porém é muito mais fraca do que por compostos organo-nitrogenados básicos. Por isso, a maioria das pesquisas sobre inibidores da reação de HDS são realizadas com adição de compostos de nitrogênio. A tabela 2.3.6.1. apresenta alguns estudos realizados sobre HDS de organo-sulfurados compondo misturas binárias.

| Tabela 2.3.6.1<br>Estudos sobre inibidores de Hidrodessulfurização |                                                                                                                                                                                                                         |                                                            |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| COMPOSTOS                                                          | CONDIÇÕES                                                                                                                                                                                                               | REFERÊNCIA                                                 |
| Tiofeno                                                            | Reator tubular em fase vapor, 200° a 400°C, 11 a 69 atm, pressão parcial de tiofeno de 0,12 atm, pressão parcial de piridina de 0,12 atm, catalisador de Ni-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                       | Satterfield et al. (1980)                                  |
|                                                                    | Reator tubular em fase vapor, 360°C, 69 atm, pressão parcial de tiofeno de 0,24 atm, pressão parcial de diversos compostos organo-nitrogenados de 0 a 0,24 atm, catalisador de Ni-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . | LaVopa e Satterfield (1988) <sup>(1)</sup>                 |
|                                                                    | Reator tubular em fase vapor, 360°C, 69 atm, pressão parcial de tiofeno de 0,24 atm, pressão parcial de naftaleno e fenantreno de 0 0,24 atm, catalisador de Ni-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                   | LaVopa e Satterfield (1988) <sup>(1)</sup>                 |
|                                                                    | Reator tubular, 230 a 270°C, 6,5 a 20 atm, concentração de tiofeno 2,65%p, concentração de ciclohexeno 10%p, solvente n-hexano, catalisador de Ni-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                 | Zotin et al. (1991)                                        |
| Dibenzotiofeno                                                     | Reator batelada, 350°C, 35 atm, concentração de dibenzotiofeno de 0,7 %p, concentração de quinolina de 0 a 2 %p, solvente n-hexadecano, catalisador de Ni-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                         | Bhinde(1979) <sup>(1)</sup><br><br>Lo(1981) <sup>(1)</sup> |

Fonte: (1) *Girgis e Gates (1991)*

Bhinde (1979) e Lo (1981) através da análise do efeito da presença de quinolina em reações de HDS de dibenzotiofeno, concluíram que o organo-nitrogenado escolhido para os testes inibe fortemente todas as reações do mecanismo de HDS do dibenzotiofeno (ver figura 2.3.2.3), sendo que o efeito sobre as reações de hidrogenação foi mais intenso do que sobre as de hidrogenólise.

Satterfield et al.(1980) pesquisaram o efeito da presença de piridina na reação de HDS do tiofeno. Os resultados indicaram uma forte inibição da reação de HDS em todas as faixas de pressão e temperatura estudadas. De acordo com estes cientistas, a conversão completa de tiofeno é possível mesmo na presença do agente inibidor, porém são requeridas temperaturas mais altas para a reação da mistura binária em comparação com o tiofeno puro.

A inibição da reação de HDS de tiofeno por aromáticos foi investigada nos trabalhos de La Vopa e Satterfield (1988). Os autores pesquisaram o efeito de dois compostos individualmente, a saber, naftaleno e fenantreno. Os resultados levaram estes cientistas a sugerirem uma expressão para a taxa global de reação, onde os termos de inibição por tiofeno, H<sub>2</sub>S e amônia não foram considerados. A reação de HDS foi mais fortemente inibida por fenantreno do que por naftaleno. A tabela 2.3.6.2 mostra a equação obtida com os estudos, bem como os valores dos parâmetros encontrados.

| <b>Tabela 2.3.6.2</b><br><b>Equação da Taxa de Reação para HDS de Tiofeno</b><br><b>em Presença de aromáticos Proposta por LaVopa e Satterfield (1988)</b>                                      |                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| a) Hidrodessulfurização de Tiofeno <div> <math display="block">r = \frac{k P_{\text{Tiofeno}}}{1 + K_{\text{HC}} P_{\text{HC}}}</math> </div>                                                   |                                      |
| ADITIVO                                                                                                                                                                                         | K <sub>HC</sub> (atm <sup>-1</sup> ) |
| Naftaleno                                                                                                                                                                                       | 11                                   |
| Fenantreno                                                                                                                                                                                      | 65                                   |
| onde: HC é o composto aromático (naftaleno ou fenantreno).<br>K <sub>HC</sub> é a constante de adsorção do composto aromático (naftaleno ou fenantreno).<br>k é a constante cinética da reação. |                                      |

Fontes: Girgis e Gates (1991).

Nas pesquisas desenvolvidas por Zotin et al. (1991) sobre HDS de tiofeno, foi estudado o efeito da presença de ciclohexeno na reação em questão e na atividade relativa

de uma série de catalisadores contendo diferentes teores de fase ativa. Os autores verificaram que o ciclohexeno inibe sensivelmente a reação de HDS de tiofeno, porém o efeito inverso não foi observado. Os resultados do trabalho mostram ainda, que a presença de ciclohexeno levou a uma alteração da atividade relativa dos catalisadores em relação a reação de HDS de tiofeno puro.

Efeito dos Aditivos na Reação de Hidrodesnitrogenação

Os aditivos inibidores das reações de hidrodesnitrogenação mais estudados são os compostos de enxofre e oxigênio, tendo em vista que as pesquisas realizadas em presença de aromáticos, têm revelado que é fraco o efeito inibidor destes compostos sobre as reações de HDN. A tabela 2.3.6.3 mostra as referências de alguns trabalhos com misturas binárias contendo organo-nitrogenados adicionados aos organo-sulfurados ou organo-oxigenados.

| Tabela 2.3.6.3                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                          |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Estudos sobre inibidores de Hidrodesnitrogenação |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                          |
| COMPOSTOS                                        | CONDIÇÕES                                                                                                                                                                                                                                                                         | REFERÊNCIA                                                                               |
| Quinolina                                        | Reator batelada, 350°C, 35 atm, concentração de quinolina de 0,5 %p, concentração de dibenzotiofeno de 0 a 0,7 %p, solvente n-hexadecano, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                        | Bhinde(1979) <sup>(1)</sup><br><br>Lo(1981) <sup>(1)</sup>                               |
|                                                  | Reator trickle bed, 375°C, 69 atm, concentração de quinolina de 5 %p, pressão parcial de H <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> S de 0 a 0,12 atm, solvente n-hexadecano, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                             | Satterfield et al. (1985) <sup>(1)</sup><br><br>Satterfield e Smith(1986) <sup>(1)</sup> |
| Piridina                                         | Reator tubular em fase vapor, 200° a 400°C, 11 a 69 atm, pressão parcial de piridina de 0,12 atm, pressão parcial de tiofeno de 0,12 atm, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                        | Satterfield et al. (1980)                                                                |
| Acridina                                         | Reator tubular, 280 a 360°C, 99 atm, concentração de acridina de 0,25 %p, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, dimetilsulfeto, etanotiol em concentração de 0 a 1 %p, solvente xileno, catalisador de Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sulfetado e não-sulfetado). | Nagai et al. (1986) <sup>(1)</sup>                                                       |
|                                                  | Reator tubular, 280 a 360°C, 99 atm, concentração de acridina de 0,25 %p, xanteno em concentração de 0 a 1 %p, solvente xileno, catalisador de Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (sulfetado e não-sulfetado).                                                          | Nagai et al. (1986) <sup>(1)</sup>                                                       |

Fonte: (1) Girgis e Gates (1991)

*Bhinde (1979)* e *Lo (1981)* pesquisaram a reação de HDN de quinolina em presença de dibenzotiofeno, com as condições apresentadas na tabela 2.3.6.1. As constantes das taxas das reações individuais conforme o mecanismo de HDN de quinolina apresentado na figura 2.3.4.2., bem como a constante da taxa de reação global para remoção de nitrogênio, praticamente não alteraram-se pela adição de dibenzotiofeno.

*Satterfield et al. (1980)* investigaram o efeito da adição de tiofeno sobre a reação de HDN de piridina, usando as condições indicadas na tabela 2.3.6.3. Os autores identificaram a presença de três compostos no produto de HDN da piridina pura: piperidina, n-pentilamina e a piridina propriamente dita. Em toda a faixa de pressão estudada (11 a 69 atm), a adição de tiofeno levou à inibição da reação de HDN em baixas temperaturas e aumentou a conversão do par piridina e piperidina em temperaturas elevadas ( $> 325^{\circ}\text{C}$ ). O efeito foi atribuído ao aumento da conversão da reação de hidrogenólise da piperidina, promovido pelo  $\text{H}_2\text{S}$  formado da HDS de tiofeno. Os resultados dos experimentos levaram à conclusão de que o  $\text{H}_2\text{S}$  aumenta a hidrogenólise da ligação C-N e reduz ligeiramente a hidrogenação do organo-nitrogenado, de forma que em temperaturas mais altas o efeito global é o aumento da conversão de HDN.

Os trabalhos publicados por *Satterfield et al. (1985)* e por *Satterfield e Smith (1986)* se referem ao efeito da adição de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sobre a reação de HDN de quinolina. As experiências foram realizadas com as condições operacionais da tabela 2.3.6.1. Os resultados indicam que a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{S}$  aumentam as taxas de HDN, sendo que o  $\text{H}_2\text{S}$  tem uma atuação positiva mais forte do que o  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Nagai et al. (1986)* estudaram a reatividade da acridina à reação de HDN, através de experimentos com misturas binárias formadas por este composto organo-nitrogenado e por cada um dos organo-sulfurados escolhidos no trabalho. Os testes foram conduzidos com as condições da tabela 2.3.6.3. Os autores concluíram que a etapa mais lenta da reação é a de hidrogenólise do composto perhidroacridina dando diciclohexilmetano (ver mecanismo da figura 2.3.4.4). A expressão da taxa de reação de *Langmuir-Hinshelwood* está na tabela 2.3.6.4.

Pelos valores dos parâmetros que se encontram na tabela 2.3.6.4, podemos verificar que as constantes de adsorção  $K_{\text{PA}}$  são duas ordens de grandezas maiores do que

$K_S$ . Segundo os dados fornecidos na revisão bibliográfica de *Girgis e Gates (1991)* sobre os trabalhos de *Nagai et al. (1986)*, os parâmetros de adsorção de hidrogênio obtidos por estes últimos pesquisadores foram cerca de três ordens de grandezas inferiores aos valores encontrados para  $K_S$ .

| <b>Tabela 2.3.6.4</b><br><b>Equação da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDN de Acridina em Presença de Organo-sulfurados Proposta por Nagai et al. (1986)</b>                                                                                                                  |                                 |                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| a) Hidrodesnitrogenação de acridina: $r_{PA} = \frac{k K_{PA} K_{H_2} P_{PA} P_{H_2}}{(1 + K_{PA} C_{PA} + K_{H_2} C_{H_2} + K_S C_S)^2}$                                                                                                                                        |                                 |                                    |
| ADITIVO                                                                                                                                                                                                                                                                          | $K_S \text{ (atm}^{-1}\text{)}$ | $K_{PA} \text{ (atm}^{-1}\text{)}$ |
| Dibenzotiofeno                                                                                                                                                                                                                                                                   | 16,9                            | 1350                               |
| Benzotiofeno                                                                                                                                                                                                                                                                     | 6,9                             | 720                                |
| Tiofeno                                                                                                                                                                                                                                                                          | 5,2                             | 560                                |
| Dimetil sulfeto                                                                                                                                                                                                                                                                  | 3,2                             | 910                                |
| Etanotiol                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1,0                             | 830                                |
| onde : DCM, PA, e S são dihexilmetano, perhidroacridina e o composto organo-sulfurado, respectivamente.<br>$K_{PA}$ , $K_{H_2}$ e $K_S$ são constantes de adsorção de perhidroacridina, hidrogênio e organo-sulfurado, respectivamente.<br>$k$ é a constante cinética da reação. |                                 |                                    |

Fontes: *Girgis e Gates (1991)*.

Nas pesquisas realizadas por *Nagai et al (1986)* também foram apresentados estudos sobre o efeito da adição de xanteno na reação de HDN da acridina. Os autores também encontraram, em concordância com os trabalhos com organo-sulfurados, que o composto organo-oxigenado estudado inibi a reação de hidrogenólise de perhidroacridina. Porém, neste caso o efeito se inverte quando a conversão de HDO de xanteno cresce, sendo que a taxa de HDN de acridina passa a aumentar ligeiramente, provavelmente pela ação positiva do H<sub>2</sub>O formado na HDO do organo-oxigenado.

Efeito dos Aditivos na Reação de Hidrogenação de Aromáticos

A tabela 2.3.6.5 mostra algumas referências de estudos realizados, sobre o efeito da adição de compostos de S e N nas reações de hidrogenação de aromáticos. A inibição por compostos de oxigênio não é muito estudada, porque o efeito inibidor destas substâncias sobre a reatividade dos aromáticos à hidrogenação normalmente é mais fraco do que o efeito dos demais aditivos de S e N.

| Tabela 2.3.6.5                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                          |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Estudos sobre inibidores de Hidrogenação de Compostos Aromáticos |                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                          |
| COMPOSTOS                                                        | CONDIÇÕES                                                                                                                                                                                                                                                     | REFERÊNCIA                                               |
| Bifenil                                                          | Reator tubular em fase líquida, 300 a 375°C, 70 a 200 atm, solvente n-hexadecano, concentração de bifenil de 5,8 a 26 mmol/l, concentração de H <sub>2</sub> S de 8,5 a 38 mmol/l, catalisador sulfetado de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . | Sapre e Gates (1982) <sup>(1)</sup>                      |
| Propilbenzeno                                                    | Reator tubular em fase vapor, 375°C, 68 atm, concentração de propilbenzeno 0.13 atm, concentração de H <sub>2</sub> S de 0 a 0,13 atm, catalisador sulfetado de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                             | Gültekin et al. (1984) <sup>(1)</sup>                    |
|                                                                  | Reator tubular em fase vapor, 375°C, 69 atm, concentração de propilbenzeno 0.13 atm, concentração de NH <sub>3</sub> de 0 a 0,13 atm, catalisador sulfetado de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                              | Gültekin et al. (1984) <sup>(1)</sup>                    |
| Naftaleno                                                        | Reator batelada, 350°C, 35 atm, concentração de naftaleno de 4,4 %p, concentração de quinolina de 0,2 a 2%p, solvente n-hexadecano, catalisador sulfetado de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                | Bhinde (1979) <sup>(1)</sup><br>Lo (1981) <sup>(1)</sup> |
|                                                                  | Reator batelada, 350°C, 35 atm, concentração de naftaleno de 4 a 6 %p, concentração de dibenzotiofeno de 0 a 2,5 %p, solvente n-hexadecano, catalisador sulfetado de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                        | Lo (1981) <sup>(1)</sup>                                 |
|                                                                  | Reator batelada, 350°C, 35 atm, concentração de naftaleno de 0,9 % p, concentração de indol de 0 a 4 % p, solvente n-hexadecano, catalisador sulfetado de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                   | Lo (1981) <sup>(1)</sup>                                 |
| 2-metilnaftaleno                                                 | Reator tubular, 280 a 360°C, 39 a 128 atm, concentração de 2,4-dimetilpiridina de 0 a 0,1 %p, solvente n-hexadecano, catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .                                                                         | Ho (1984) <sup>(1)</sup>                                 |

Fonte: (1) *Girgis e Gates (1991)*

*Sapre e Gates (1982)*, conforme citado por *Girgis e Gates (1991)*, estudaram a hidrogenação de bifenil em presença de H<sub>2</sub>S, com experiências conduzidas na faixa de temperatura de 300 a 375°C, utilizando catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e reator tubular em fase líquida. A expressão da taxa de *Langmuir-Hinshelwood*, bem como os valores dos parâmetros a duas diferentes temperaturas, se encontram na tabela 2.3.6.6.

Pela equação da tabela 2.3.6.6 pode-se verificar que a taxa da reação aumenta mais do que linearmente com a concentração de hidrogênio no líquido. Além disso, observa-se que o sulfeto de hidrogênio inibe a reação, sendo que pelos valores das constantes de adsorção do bifenil e do H<sub>2</sub>S, a inibição por sulfeto de hidrogênio é comparável a auto-inibição por bifenil.

O efeito da presença de H<sub>2</sub>S na reação de hidrogenação de propilbenzeno foi estudado por *Gültekin et al. (1984)*. A 375°C e 68 atm, a constante da taxa de reação pseudo-primeira-ordem caiu em 56% do valor de  $3,9 \times 10^{-7}$  mol/(g de catalisador . s), quando a pressão parcial de H<sub>2</sub>S aumentou de 0 a 0,13 atm. *Girgis e Gates (1991)* comentam que sem H<sub>2</sub>S o catalisador não estava sulfetado e desta forma era de se esperar uma atividade catalítica mais baixa.

| <b>Tabela 2.3.6.6</b><br><b>Equação da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDA de Bifenil em Presença H<sub>2</sub>S Proposta por Sapre e Gates (1982)</b> |                        |                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| a) Hidrogenação de aromáticos: $r_{BP} = \frac{B_1 C_{BP} C_{H_2}^3 - B_2 C_{CB}}{(1 + B_3 C_{BP} + B_4 C_{H_2S})^2 (1 + B_5 C_{H_2})^2}$                 |                        |                        |
| Parâmetros                                                                                                                                                | Temperatura, °C        |                        |
|                                                                                                                                                           | 300                    | 350                    |
| B <sub>1</sub> , ℓ <sup>4</sup> / (mol <sup>3</sup> . g de catalisador . s)                                                                               | 0,015                  | 0,024                  |
| B <sub>2</sub> , ℓ / (g de catalisador . s)                                                                                                               | 3,3 x 10 <sup>-6</sup> | 5,0 x 10 <sup>-6</sup> |
| B <sub>3</sub> , ℓ / mol                                                                                                                                  | 23,0                   | 4,6                    |
| B <sub>4</sub> , ℓ / mol                                                                                                                                  | 25,6                   | 12,0                   |
| B <sub>5</sub> , ℓ / mol                                                                                                                                  | 32,2                   | 27,2                   |
| Obs: BP e CB são bifenil e ciclohexilbenzeno, respectivamente.                                                                                            |                        |                        |

Fonte: Girgis e Gates (1991).

Bhinde (1979) e Lo (1981) realizaram estudos sobre a inibição da reação de hidrogenação de naftaleno por quinolina e concluíram que o efeito inibidor deste composto e seus produtos de hidrogenação é mais forte do que o da amônia. Lo(1981) propôs uma equação da taxa de Langmuir-Hinshelwood para a HDA de naftaleno em presença de quinolina, que foi transcrita para a tabela 2.3.6.7.

Analizando os valores das constantes de adsorção para a equação apresentada na tabela 2.3.6.7, pode-se verificar que os compostos contendo nitrogênio ocupam a maior parte dos sítios ativos do catalisador, uma vez que K<sub>QBN</sub> e K<sub>A</sub> (constantes de adsorção dos nitrogenados) são muito maiores do que K<sub>H<sub>C</sub></sub> (constante de adsorção dos aromáticos).

A inibição das duas reações de hidrogenação do naftaleno (ver figura 2.3.5.2) por dibenzotiofeno foi pesquisada por Lo (1981), que expressou as taxas de hidrogenação de naftaleno e tetralina em termos de uma equação modificada da reação de pseudo-primeira-ordem, como mostrada na tabela 2.3.6.8. Neste estudo, a constante de adsorção do dibenzotiofeno (K<sub>DT</sub>) é maior do que a dos compostos aromáticos (K<sub>H<sub>C</sub></sub>), o que indica uma mais forte inibição por este organo-sulfurado em relação a auto-inibição dos aromáticos sobre as reações de HDA em questão.

Ho et al. (1984) sugeriram uma equação da taxa semelhante a de Lo (1981) para a hidrogenação de 2-metilnaftaleno, obtida a partir de experimentos com adição de

2,4-dimetilpiridina, com o objetivo de investigar o efeito inibidor deste composto organo-nitrogenado. Nesta expressão, que foi apresentada na tabela 2.3.6.9, observa-se que a inibição por amônia foi desprezada e que os dois compostos organo-nitrogenados, a saber, o 2,4-dimetilpiridina e seu produto de hidrogenação (2-metilpiridina), foram considerados como sendo igualmente adsorvidos.

Pelos valores dos parâmetros de adsorção obtidos ( $K_{HC}=0,085 \text{ l/mol}$  e  $K_N=50,6 \text{ l/mol}$  a  $310^{\circ}\text{C}$ ), pode-se concluir que os autores encontraram um forte efeito inibidor dos dois compostos contendo o nitrogênio sobre a reação de hidrogenação de 2-metilnaftaleno, ou seja aquelas substâncias ocupam a maior parte dos sítios catalíticos.

Os pesquisadores levantaram os dados adicionais referentes às constantes cinéticas da taxa de hidrodesnitrogenação de 2,4-dimetilpiridina ( $k_N = 0,32 \text{ l/mol}$ ) e de hidrogenação de 2-metilnaftaleno ( $k_{HC} = 175 \text{ l/mol}$ ). Com os resultados, foi possível concluir que os compostos de nitrogênio tem maior tempo de residência na superfície do catalisador em comparação com os aromáticos, pois a constante cinética da reação de HDN é maior do que a de HDA.

| <div>Tabela 2.3.6.7</div> <div>Equação da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDA de Naftaleno em Presença de Quinolina Proposta por Bhide (1979)</div>                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) Hidrogenação de naftaleno:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $r_{ij} = \frac{k_{ij} C_i}{1 + K_{HC}C_{HC} + K_{QBN}C_{QBN} + K_A C_A}$                                                                                                                                                                                                          |
| Parâmetros:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <div> <math>K_{HC} = 2,7 \text{ l / mol}</math><br/> <math>K_{QBN} = 1.000 \text{ l / mol}</math><br/> <math>K_A = 400 \text{ l / mol}</math> </div> <div> <math>\left. \vphantom{\begin{matrix} K_{HC} \\ K_{QBN} \\ K_A \end{matrix}} \right\} 350^{\circ}\text{C}</math> </div> |
| <div>onde: HC, QBN, e A são hidrocarbonetos aromáticos, quinolina e seus produtos de hidrogenação e amônia, respectivamente.</div> <div><math>K_{HC}</math>, <math>K_{QBN}</math> e <math>K_A</math> são constantes de adsorção dos hidrocarbonetos aromáticos, da quinolina e seus derivados e amônia respectivamente.</div> <div>O subíndice ij indica composto i na reação j.</div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

Fontes: *Girgis e Gates (1991)*.

**Tabela 2.3.6.8**

**Equação da Taxa de Reação para o Mecanismo de HDA de Naftaleno em Presença de Dibenzotiofeno Proposta por Lo (1981)**

a) Hidrogenação de naftaleno:

$$r_{ij} = \frac{k_{ij} C_i}{1 + K_{HC} C_{HC} + K_{DT} C_{DT}}$$

$$\text{Parâmetros: } \left. \begin{array}{l} K_{HC} = 2,7 \ell / \text{mol} \\ K_{DT} = 12 \ell / \text{mol} \end{array} \right\} 350^{\circ} \text{C}$$

onde: HC e DT são hidrocarbonetos aromáticos e dibenzotiofeno, respectivamente.

$K_{HC}$  e  $K_{DT}$  são constantes de adsorção dos hidrocarbonetos aromáticos, respectivamente.

O subíndice ij indica composto i na reação j.

Fontes: Girgis e Gates (1991).

**Tabela 2.3.6.9**

**Equação da Taxa de Reação HDA de 2-metilnaftaleno em Presença de 2,4-dimetilpiridina Proposta por Ho et al. (1984)**

a) Hidrogenação de 2-metilnaftaleno:

$$r_{HC} = \frac{k_{HC} C_{HC} C_{HC}}{1 + K_{HC} C_{HC} + K_N C_N}$$

$$\text{Parâmetros: } \left. \begin{array}{l} K_{HC} = 0,085 \ell / \text{mol} \\ K_N = 50,6 \ell / \text{mol} \\ k_{HC} = 175 \ell / \text{mol} \end{array} \right\} 310^{\circ} \text{C}$$

onde: HC e N são 2-metilnaftaleno e 2,4-dimetilpiridina, respectivamente.

$K_{HC}$  e  $K_N$  são constantes de adsorção do hidrocarboneto aromático e do nitrogenado, respectivamente.

$k_{HC}$  é constante cinética da reação.

Fontes: Girgis e Gates (1991).

## 2.4 Modelagem de Reator de HDT

Como discutido em tópicos anteriores, o reator de HDT pode ser de duas fases (catalisador e fase líquida ou catalisador e fase vapor) ou de três fases ("trickle bed"). A modelagem de reatores "trickle bed" é consideravelmente mais complicada do que de reatores de leito fixo em fase vapor ou em fase líquida. Não existem padrões publicados na literatura, sendo que algumas companhias tem desenvolvido sua própria modelagem. As reações a serem consideradas na modelagem são muitas e dependem das características da carga. Neste capítulo são apresentados alguns trabalhos publicados sobre a modelagem de reator de HDT para diversas frações do petróleo.

*Chao e Chang (1987)* realizaram uma modelagem dinâmica de um reator "trickle-bed" em escala de laboratório para a hidrodessulfurização (HDS) de uma fração pesada de resíduo de destilação atmosférica. Os autores também levaram em conta a hidrodessmetalização, devido à deposição de metais que esta reação gera sobre o catalisador desativando-o irreversivelmente, especialmente no processamento de cargas pesadas. Para a modelagem do reator "trickle-bed", que opera com escoamento "downflow" da mistura gás-líquido, as seguintes suposições foram feitas:

- as reações ocorrem dentro dos poros das partículas de catalisador e podem ser descritas por uma taxa de "Power-Law" como sugerido por *Kodama (1980)*, ver tabela 2.4.1. A concentração de hidrogênio no resíduo depende apenas da pressão e temperatura do sistema, sendo a expressão para solubilidade do hidrogênio também apresentada na tabela 2.4.1. O tempo necessário para que a mistura alcance o equilíbrio é muito menor do que o tempo espacial do reator;
- o modelo de desativação de catalisadores de HDS publicado por *Kodama (1980)* pode ser usado para descrever a desativação por deposição de metais e coque, como indicado na tabelas 2.4.1 e 2.4.2. Os parâmetros das expressões das taxas de reação e do modelo de desativação foram determinados usando os dados da tabela 2.4.3, que mostram as propriedades dos catalisadores e das frações com as quais *Kodama (1980)* trabalhou;
- o reator é adiabático, não existe transporte radial de calor. Os efeitos de dispersão

radial de massa e calor são desprezíveis. A distribuição da carga sobre o leito é bem uniforme, desta forma mesmo na entrada do reator não existem efeitos de dispersão radial de massa ou calor;

- o modelo é aproximado para o tipo "plug flow" com dispersão axial de massa e calor. Os coeficientes de dispersão citados estão na tabela 2.4.4;
- as resistências aos transporte de massa e calor entre a fase fluida externa e a superfície da partícula são desprezadas, mas a resistência ao transporte de massa dentro das partículas foi levada em consideração. A temperatura do catalisador é igual à temperatura externa do fluido na mesma posição;
- a velocidade do fluido, a densidade e os coeficientes de dispersão axial são considerados como sendo independentes da temperatura e da distância axial.

As tabelas 2.4.5 e 2.4.6 mostram, respectivamente, equações de balanço de massa e balanço de energia para a fase líquida na forma adimensional, com as condições de contorno utilizadas. Os balanços no interior da partícula, também apresentados na forma adimensional, se encontram na tabela 2.4.7. Os grupos adimensionais usados no modelo estão nas tabelas 2.4.8, 2.4.9 e 2.4.10. Como mostram as tabelas 2.4.5, 2.4.6 e 2.4.7 os balanços de massa e energia do sistema são equações diferenciais parciais de segunda ordem. Os autores usaram o método de colocação ortogonal apresentado por *Villadsen e Stewart (1967)* para transformar este conjunto de balanços em equações diferenciais ordinárias e, então, aplicaram o método de *Runge-Kutta 4ª ordem* na solução do problema.

As propriedades físicas, químicas e termodinâmicas, assim como condições de operação usadas na simulação foram apresentadas na tabela 2.4.11. *Chao e Chang (1987)* estudaram o comportamento dinâmico do reator para um degrau na temperatura de entrada do reator, na composição da corrente de alimentação e na razão  $H_2$ /óleo como mostra a tabela 2.4.12.

**Tabela 2.4.1**  
**Modelos da Cinética e da Equação de Solubilidade do Hidrogênio**  
**no Resíduo Propostos por Kodama (1980)**

Equação da taxa de hidrodesulfurização:

$$r_s = \rho_{cat} \cdot A_{os} \cdot E_{fs} \cdot k_s \cdot C_h \cdot C_s^2$$

Equação da taxa de remoção de vanádio:

$$r_v = \rho_{cat} \cdot A_{ov} \cdot E_{fv} \cdot k_v \cdot C_h \cdot C_v^2$$

Equação da taxa de deposição de coque:

$$r_s = \rho_{cat} \cdot A_{oc} \cdot k_{c1} - \rho_{cat} \cdot A_o \cdot k_{c2} \cdot C_h \cdot q_c$$

Solubilidade do hidrogênio no resíduo:

$$C_h = (8,91 \times 10^{-6}) \cdot P + (4,16 \times 10^{-6}) \cdot (T - 273) - 1,40 \times 10^{-3}$$

para:      50 kgf/cm<sup>2</sup> man < P < 180 kgf/cm<sup>2</sup> man      e      373 K < T < 573 K

| PARÂMETROS | CATALISADOR "D" E FRAÇÃO DE RESÍDUO ATMOSFERICO ÓLEO IRANIANO PESADO V.R., UTILIZANDO OS DADOS DA TABELA 2.4.3 | CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS E PROPRIEDADES CATALISADOR/CARGA, UTILIZANDO OS DADOS DA TABELA 2.4.3 |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $k_s$      | $1,22 \times 10^{10} \cdot \exp (-31,3 \times 10^3/RT)$                                                        | $k_{so} \cdot \exp (-30 \times 10^3/RT)$                                                             |
| $k_v$      | $1,28 \times 10^{10} \cdot \exp (-24,2 \times 10^3/RT)$                                                        | $k_{vo} \cdot \exp (-30 \times 10^3/RT)$                                                             |
| $k_{c1}$   | $3,00 \times 10^{-2} \cdot \exp (-20,0 \times 10^3/RT)$                                                        | $(P_v \times 10^2 - 0,0261) \cdot \exp (-20 \times 10^3/RT)$                                         |
| $k_{c2}$   | $5,35 \times 10^{-5} \cdot \exp (-10,0 \times 10^3/RT)$                                                        | $5,35 \times 10^{-3} \cdot \exp (-10 \times 10^3/RT)$                                                |

onde:

- $A_o$

- área superficial específica do catalisador novo, m<sup>2</sup>/kg
- $A_{oc}$

- área superficial específica do catalisador com deposição de coque, m<sup>2</sup>/kg
- $A_{os}$

- área superficial específica do catalisador para reação de HDS, m<sup>2</sup>/kg
- $A_{ov}$

- área superficial específica do catalisador para remoção de vanádio, m<sup>2</sup>/kg
- $C_h$

- concentração de hidrogênio dissolvido no resíduo, kg/kg
- $C_s$  e  $C_v$

- concentração de enxofre e de vanádio respectivamente, kg/kg
- $E_{fs}$  e  $E_{fv}$

- fator de efetividade para HDS e para remoção de vanádio respectivamente, adimensional
- $k_{c1}$  e  $k_{c2}$

- constante da taxa, kg/(m<sup>2</sup>.h)
- $k_s$  e  $k_v$

- constante da taxa de HDS e de remoção de vanádio respectivamente, kg/(m<sup>2</sup>.h)
- $k_{so}$  e  $k_{vo}$

- fator de frequência das constantes da taxa  $k_s$  e  $k_v$  respectivamente, kg/(m<sup>2</sup>.h)
- $P$

- pressão, kg/cm<sup>2</sup> man.
- $P_v$

- volume dos poros de catalisador novo m<sup>3</sup>/kg
- $q_c$

- concentração de carbono no catalisador, kg/m<sup>3</sup>
- $r_c$ ,  $r_s$  e  $r_v$

- taxa da reação de deposição de coque, da reação de HDS e de remoção de vanádio respectivamente , kg/(m<sup>3</sup>.h)
- $R$

- constante dos gases, cal/(gmol.K)
- $T$

- temperatura, K

**Tabela 2.4.2**  
**Modelo da Desativação do Catalisador Proposto por Kodama (1980)**

Equações do modelo de desativação do catalisador:

$$A_{os} = A_o (1 - \alpha_v \cdot \Psi_v - \alpha_c \cdot \Psi_c) \quad , \quad A_{ov} = A_o (1 - \beta_v \cdot \Psi_v - \beta_c \cdot \Psi_c) \quad , \quad A_{oc} = A_o (1 - \gamma_v \cdot \Psi_v)$$

$$D_S = D_{so} \left( 1 - \delta'_v \cdot \frac{\Psi_v}{\Psi_{max}} \right) \quad , \quad D_V = D_{vo} \left( 1 - \frac{\Psi_v}{\Psi_{max}} \right)$$

$$\Psi_v = \frac{Q_v}{100 \cdot P_v \cdot \rho_v} \quad , \quad \Psi_v = \frac{Q_v}{100 \cdot P_v \cdot \rho_c}$$

| PARÂMETROS            | CATALISADOR "D" E FRAÇÃO DE RESÍDUO ATMOSFÉRICO ÓLEO IRANIANO PESADO V.R., UTILIZANDO OS DADOS DA TABELA 2.4.3 | CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS E PROPRIEDADES CATALISADOR/CARGA, UTILIZANDO OS DADOS DA TABELA 2.4.3                                                     |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $D_{so}$              | $2,10 \times 10^{-6}$                                                                                          | $1,57 \times 10^{-3} \cdot \exp (-5 \times 10^{-3} / RT)$                                                                                                |
| $D_{vo}$              | $1,57 \times 10^{-6} \exp (-1,75 \times 10^{-3} / RT)$                                                         | $4,58 \times 10^{-7} \cdot \exp ((-4.32 \times 10^7) \times P_v^2 + (6,27 \times 10^4) \times P_v - 13,1 \cdot C_{as} - 16,9 - 5 \times 10^{-3}) / RT )$ |
| $\Psi_{max}$          | 0,261                                                                                                          | $7,4 \times 10^{-4} \cdot (3,48 \times 10^{-3} - 1/P_v) \cdot (0,32 - C_{as})$                                                                           |
| $\alpha_v / \alpha_c$ | 1,60/1,80                                                                                                      | 1,60/1,60                                                                                                                                                |
| $\beta_v / \beta_c$   | 1,60/1,88                                                                                                      | 1,60/1,60                                                                                                                                                |
| $\gamma_v$            | 1,60                                                                                                           | 1,60                                                                                                                                                     |
| $\delta'_v$           | 0,885                                                                                                          | $2,9 \times 10^3 \cdot (2,06 \times 10^{-4} + P_v) \cdot (0,407 - C_{as})$                                                                               |

onde:

- Ao

- área superficial específica do catalisador novo, m<sup>2</sup>/kg
- Ao<sub>c</sub>

- área superficial específica do catalisador com deposição de coque, m<sup>2</sup>/kg
- Aos

- área superficial específica do catalisador para reação de HDS, m<sup>2</sup>/kg
- Ao<sub>v</sub>

- área superficial específica do catalisador para remoção de vanádio, m<sup>2</sup>/kg
- C<sub>as</sub>

- concentração de asfalto na alimentação, kg/kg
- D<sub>s</sub>

- difusividade efetiva do enxofre no catalisador, m<sup>2</sup>/h
- D<sub>so</sub>

- difusividade efetiva do enxofre, m<sup>2</sup>/h
- D<sub>v</sub>

- difusividade efetiva do vanádio no catalisador, m<sup>2</sup>/h
- D<sub>vo</sub>

- difusividade efetiva do vanádio, m<sup>2</sup>/h
- P<sub>v</sub>

- volume dos poros de catalisador novo m<sup>3</sup>/kg
- Q<sub>c</sub> e Q<sub>v</sub>

- concentração de carbono e vanádio no catalisador respectivamente, %p
- R

- constante dos gases, cal/(gmol.K)
- T

- temperatura, K
- α<sub>c</sub>, α<sub>v</sub>,  
β<sub>c</sub>, β<sub>v</sub>,  
γ<sub>v</sub> e δ'<sub>v</sub>

- são parâmetros adimensionais
- Ψ<sub>c</sub>, Ψ<sub>v</sub>  
e Ψ<sub>max</sub>

- são concentrações adimensionais

Fonte: *Chao e Chang (1987)*

| Tabela 2.4.3                                                                                                                                                                       |              |                                       |                                      |                            |                                |             |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------|-----------------|
| Características Físicas e Químicas dos Catalisadores e Cargas Usadas por Kodama (1980) para Estimativa dos Parâmetros do Modelo da Cinética de HDS e de Desativação do Catalisador |              |                                       |                                      |                            |                                |             |                 |
| CATALISADOR USADO POR KODAMA (1980)                                                                                                                                                |              | CARACTERÍSTICAS                       |                                      |                            |                                |             |                 |
| CATALISADOR                                                                                                                                                                        | TIPO         | VOLUME DOS POROS (cm <sup>3</sup> /g) | ÁREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> /g) | DIÂMETRO EQUIVALENTE (mm)  | DENSIDADE (g/cm <sup>3</sup> ) |             |                 |
| A                                                                                                                                                                                  | Ni - Co - Mo | 0,440                                 | 280                                  | 1,16                       | 0,740                          |             |                 |
| B                                                                                                                                                                                  | Ni - Co - Mo | 0,500                                 | 180                                  | 1,41                       | 0,650                          |             |                 |
| C                                                                                                                                                                                  | Ni - Co - Mo | 0,558                                 | 161                                  | 1,22                       | 0,650                          |             |                 |
| D                                                                                                                                                                                  | Co - Mo      | 0,601                                 | 155                                  | 1,34                       | 0,660                          |             |                 |
| E                                                                                                                                                                                  | Co - Mo      | 0,786                                 | 341                                  | 1,59                       | 0,528                          |             |                 |
|                                                                                                                                                                                    |              | CARGAS USADOS POR KODAMA (1980)       |                                      |                            |                                |             |                 |
| CARACTERÍSTICAS                                                                                                                                                                    | Khafji A.R.  | Kuwait A.R.                           | Iraniano Pesado A.R. (S-1)           | Iraniano Pesado A.R. (S-2) | Iraniano Pesado V.R.           | Khafji V.R. | Boscan Óleo Cru |
| densidade (15/4°C)                                                                                                                                                                 | 0,9734       | 0,9518                                | 0,9624                               | 0,9587                     | 1,0379                         | 1,0389      | 0,9978          |
| viscosidade a 50°C, cSt                                                                                                                                                            | 617,4        | 186,0                                 | 462,4                                | 312,9                      | -                              | -           | 5.612           |
| viscosidade a 100°C, cSt                                                                                                                                                           | -            | -                                     | -                                    | -                          | 2.890                          | 6.401       | 200,4           |
| resíduo carbono, %p                                                                                                                                                                | 11,5         | 9,1                                   | 9,7                                  | 9,5                        | 21,6                           | 23,8        | 15,9            |
| teor de asfalto, %p                                                                                                                                                                | 5,9          | 2,6                                   | 3,7                                  | 2,8                        | 8,2                            | 13,0        | 11,5            |
| teor de enxofre, %p                                                                                                                                                                | 4,09         | 3,65                                  | 2,57                                 | 2,62                       | 3,67                           | 5,39        | 5,18            |
| teor de nitrogênio,%p                                                                                                                                                              | 0,26         | 0,22                                  | 0,45                                 | 0,35                       | 0,76                           | 0,47        | 0,59            |
| vanádio, ppm                                                                                                                                                                       | 74           | 49                                    | 142                                  | 120                        | 270                            | 165         | 1.130           |
| níquel, ppm                                                                                                                                                                        | 27           | 12                                    | 54                                   | 38                         | 92                             | 53          | 106             |
| sódio, ppm                                                                                                                                                                         | 35           | 2                                     | 3                                    | 48                         | 4                              | 4           | 45              |
| ferro, ppm                                                                                                                                                                         | 2            | 3                                     | 3                                    | 14                         | 13                             | 13          | 4               |
| Obs.: A.R. é resíduo de destilação atmosférica e V.R. é resíduo de destilação a vácuo                                                                                              |              |                                       |                                      |                            |                                |             |                 |

Obs.: A.R. é resíduo de destilação atmosférica e V.R. é resíduo de destilação a vácuo

Fonte: Chao e Chang (1987)

| <b>Tabela 2.4.4</b><br><b>Coefficiente de Dispersão Axial de Massa e Calor do Modelo Proposto por Chao e Chang (1987)</b> |                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $P_{emj}  _{j=s,v} = \frac{\bar{V}_\ell d_p}{D_{aj}} \quad , \quad R_{e\ell} = \frac{\bar{V}_\ell \rho_\ell d_p}{\mu}$    |                                                                                                   |
| Correlações usadas:                                                                                                       |                                                                                                   |
| $P_{emj}  _{j=s,v} = 0,042 R_{e\ell}^{0,5} \quad (Hochman \text{ e } Effron, 1969)$                                       |                                                                                                   |
| $P_{eH} \cong P_{em} \quad (Shah \text{ e } Paraskos, 1975)$                                                              |                                                                                                   |
| onde:                                                                                                                     |                                                                                                   |
| $D_{as}$ e $D_{av}$                                                                                                       | - coeficiente dispersão axial de massa do enxofre e do vanádio respectivamente, m <sup>2</sup> /h |
| $d_p$                                                                                                                     | - diâmetro da partícula de catalisador, m                                                         |
| $P_{eH}$                                                                                                                  | - número de Pelect para dispersão axial de calor                                                  |
| $P_{emS}$ e $P_{emV}$                                                                                                     | - número de Pelect para dispersão axial de massa do enxofre e do vanádio, respectivamente         |
| $R_{e\ell}$                                                                                                               | - número de Reynolds                                                                              |
| $\bar{V}_\ell$                                                                                                            | - velocidade superficial do líquido, m/h                                                          |
| $\rho_\ell$                                                                                                               | - densidade do líquido, kg/m <sup>3</sup>                                                         |
| $\mu$                                                                                                                     | - viscosidade do fluido, kg/(m. h)                                                                |

Fonte: Chao e Chang (1987)

| <p align="center"><b>Tabela 2.4.5</b><br/> <b>Equações do Balanço de Massa para a Fase Fluida Externa do Modelo</b><br/> <b>Peudo-Homogêneo de uma Dimensão Proposto por Chao e Chang (1987)</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| $\left( \frac{\varepsilon_\ell}{\varepsilon_c} \right) \cdot \frac{\partial \psi_s}{\partial t'} = \frac{1}{P_{ems}} \cdot \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial z^2} - \frac{\partial \psi_s}{\partial z} - R_{ns} \cdot e^{-\delta_s/(1+\theta)} \cdot (E_{fs}) \cdot (1 - \alpha_v \Psi_v - \alpha_c \Psi_c) \cdot \psi_s^2 \cdot \psi_h$                                                                                                                                                |  |
| $\left( \frac{\varepsilon_\ell}{\varepsilon_c} \right) \cdot \frac{\partial \psi_v}{\partial t'} = \frac{1}{P_{emv}} \cdot \frac{\partial^2 \psi_v}{\partial z^2} - \frac{\partial \psi_v}{\partial z} - R_{nv} \cdot e^{-\delta_v/(1+\theta)} \cdot (E_{fv}) \cdot (1 - \beta_v \Psi_v - \beta_c \Psi_c) \cdot \psi_v^2 \cdot \psi_h$                                                                                                                                                  |  |
| <p>condições de contorno: <math>\omega_j(t') = \psi_j - \frac{1}{P_{emj}} \frac{\partial \psi_j}{\partial z} \quad z = 0^+, j = s, v</math></p> $\frac{\partial \psi_j}{\partial z} = 0 \quad z = 1^-, \quad j = s, v$                                                                                                                                                                                                                                                                  |  |
| <p>onde:</p> <p><math>E_{fs}, E_{fv}, P_{ems}, P_{emv}, R_{ns}, R_{nv}, t', z, \delta_s, \delta_v, \theta, \psi_s, \psi_h, \psi_v, \Psi_c</math> e <math>\Psi_v</math> estão definidos na tabela 2.4.8</p> <p><math>\alpha_c, \alpha_v, \beta_c</math> e <math>\beta_v</math> são parâmetros</p> <p><math>\varepsilon_c</math> é volume de leito catalítico, <math>m^3/m^3</math></p> <p><math>\varepsilon_\ell</math> é fração do leito ocupado pelo líquido, <math>m^3/m^3</math></p> |  |

Fonte: Chao e Chang (1987)

| <p align="center"><b>Tabela 2.4.6</b><br/> <b>Equações do Balanço de Energia para a Fase Fluida Externa do Modelo</b><br/> <b>Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão Proposto por Chao e Chang (1987)</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                       |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| $\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\varepsilon_c \alpha}{(\varepsilon_\ell + \beta + \zeta)} \left[ \frac{1}{P_{eH}} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} - \frac{\partial \theta}{\partial z} - \bar{R}_{ns} \cdot e^{-\delta_s/(1+\theta)} \cdot E_{fs} (1 - \alpha_v \Psi_v - \alpha_c \Psi_c) \psi_s^2 \cdot \psi_h \right]$                                                                                                             |  |
| <p>condições de contorno: <math>\theta + \omega_T(t') = \frac{1}{P_{eH}} \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad a \quad z = 0^+</math></p> $\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 \quad a \quad z = 1^-$                                                                                                                                                                                                                                                   |  |
| <p>onde:</p> <p><math>E_{fs}, P_{eH}, \bar{R}_{ns}, t', z, \alpha, \beta, \zeta, \delta_s, \theta, \psi_h, \psi_s, \psi_v, \Psi_v, \Psi_c, \omega_T</math> definidos na tabela 2.4.9</p> <p><math>\alpha_c</math> e <math>\alpha_v</math> são parâmetros</p> <p><math>\varepsilon_c</math> é volume de leito catalítico carregado, <math>m^3/m^3</math></p> <p><math>\varepsilon_\ell</math> é fração do leito ocupado pelo líquido, <math>m^3/m^3</math></p> |  |

Fonte: Chao e Chang (1987)

Tabela 2.4.7

**Balanços no Interior da Partícula de Catalisador do Modelo Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão Proposto por Chao e Chang (1987)**

a) Balanço de massa dentro da partícula de catalisador:

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial \phi_s}{\partial \eta} = h_s^2 \cdot \phi_s^2$$

$$\frac{\partial^2 \phi_v}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial \phi_v}{\partial \eta} = h_v^2 \cdot \phi_v^2$$

condições de contorno:  $\frac{\partial \phi_s}{\partial \eta} = 0 \quad \text{a} \quad \eta = 0$

$$\phi_s = 1 \quad \text{a} \quad \eta = 1$$

$$\frac{\partial \phi_v}{\partial \eta} = 0 \quad \text{a} \quad \eta = 0$$

$$\phi_v = 1 \quad \text{a} \quad \eta = 1$$

b) Balanço de massa entre o fluido e a partícula de catalisador:

$$\frac{\partial \Psi_v}{\partial t'} = \xi_v (1 - \beta_v \cdot \Psi_v - \beta_c \cdot \Psi_c) E_{fv} \cdot e^{-(\delta_v/(1+\theta))} \cdot \psi_v^2 \cdot \psi_h$$

$$\frac{\partial \Psi_c}{\partial t'} = \xi_{c1} \cdot e^{-(\delta_{c1}/(1+\theta))} (1 - \gamma_v \cdot \Psi_v) - \xi_{c2} e^{-(\delta_{c2}/(1+\theta))} \cdot \psi_c \cdot \psi_h$$

condições de contorno:  $\psi_v(0, z) = f'_v(z)$

$$\psi_c(0, z) = f'_c(z)$$

onde:

$E_{fv}$ ,  $t'$ ,  $\delta_{c1}$ ,  $\delta_{c2}$ ,  $\delta_v$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\psi_s$ ,  $\psi_v$ ,  $\psi_c$ ,  $\psi_h$  estão definidos na tabela 2.4.8

$h_s$ ,  $h_v$ ,  $\phi_s$ ,  $\phi_v$ ,  $\xi_{c1}$ ,  $\xi_{c2}$ ,  $\xi_v$  estão definidos na tabela 2.4.10

$\beta_v$ ,  $\beta_c$  e  $\gamma_v$  são parâmetros.

Fonte: Chao e Chang (1987)

**Tabela 2.4.8**  
**Grupos Adimensionais do Modelo Pseudo-Homogêneo**  
**de uma Dimensão para o Balanço de Massa no Líquido**

$$P_{emj} = \frac{\bar{V}_\ell \cdot L}{D_{aj}} \quad j = s, v \quad , \quad \psi_j = \frac{C_j}{C_{jref}} \quad j = s, v, h$$

$$\delta_j = \frac{E_j}{R_g \cdot T_{ref}} \quad j = s, v, C_1, C_2 \quad , \quad \theta = \frac{T - T_{ref}}{T_{ref}}$$

$$R_{ns} = \tau \cdot \rho_\ell^{-1} \cdot \rho_{cat} \cdot A_o \cdot k_{so} \cdot C_{sref} \cdot C_{href} \quad , \quad R_{nv} = \tau \cdot \rho_\ell^{-1} \cdot \rho_{cat} \cdot A_o \cdot k_{vo} \cdot C_{vref} \cdot C_{href}$$

$$\omega_j(t') = C_{ji} / C_{jref} \quad j = s, v$$

$$t' = t/\tau, \quad , \quad Z = x/L \quad , \quad \tau = \frac{L \cdot \varepsilon_c}{\bar{V}_\ell}$$

$$E_{fj} = \frac{3}{r_o \cdot r_{js}} \int_0^{r_o} r_j(r) dr \quad j = s, v$$

$$\Psi_v = Q_v / (100 \cdot P_v \cdot \rho_v) \quad \Psi_c = Q_c / (100 \cdot P_c \cdot \rho_c)$$

onde:

|                                                         |                                                                                                      |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A_o$                                                   | - área superficial específica do catalisador novo, m <sup>2</sup> /kg                                |
| $C_h$                                                   | - concentração de hidrogênio dissolvido no óleo, kg/kg                                               |
| $C_s$ e $C_v$                                           | - concentração de enxofre e vanádio respectivamente, kg/kg                                           |
| $C_{si}$ e $C_{vi}$                                     | - concentração de enxofre e vanádio na alimentação respectivamente, kg/kg                            |
| $C_{sref}$ e $C_{vref}$                                 | - concentração de enxofre e vanádio na alimentação de referência respectivamente, kg/kg              |
| $E_{fs}$ e $E_{fv}$                                     | - fator de efetividade para reação de HDS e de remoção de vanádio respectivamente, adimensional      |
| $E_s$ e $E_v$                                           | - energia de ativação de HDS e de remoção de vanádio respectivamente, cal/mol                        |
| $k_s$ e $k_v$                                           | - constante da taxa de reação de HDS e de remoção de vanádio respectivamente, kg/(m <sup>2</sup> .h) |
| $k_{so}$ e $k_{vo}$                                     | - fator de frequência de $k_s$ e de $k_v$ respectivamente, kg/(m <sup>2</sup> .h)                    |
| $L$                                                     | - comprimento de leito catalítico, m                                                                 |
| $P_{ems}$ e $P_{env}$                                   | - número de Pelect da dispersão axial de massa de enxofre e vanádio respectivamente, adimensional    |
| $P_v$                                                   | - volume dos poros do catalisador novo, m <sup>3</sup> /kg                                           |
| $Q_c$ e $Q_v$                                           | - quantidade de carbono e vanádio no catalisador respectivamente, %p                                 |
| $R_g$                                                   | - constante dos gases, cal/(mol K)                                                                   |
| $R_{ns}$ e $R_{nv}$                                     | - grupo adimensional                                                                                 |
| $t$                                                     | - tempo, h                                                                                           |
| $t'$                                                    | - tempo adimensional                                                                                 |
| $\delta_{c1}$ , $\delta_{c2}$ , $\delta_s$ e $\delta_v$ | - grupo adimensional                                                                                 |
| $\theta$                                                | - temperatura adimensional                                                                           |
| $\rho_c$ , $\rho_\ell$ e $\rho_v$                       | - densidade do carbono, do líquido e do vanádio respectivamente, kg/m <sup>3</sup>                   |
| $\psi_h$                                                | - concentração de hidrogênio dissolvido no óleo, adimensional                                        |
| $\psi_s$ e $\psi_v$                                     | - concentração de enxofre e vanádio no fluido externo respectivamente, adimensional                  |
| $\Psi_c$ e $\Psi_v$                                     | - concentração de carbono e vanádio no catalisador respectivamente, adimensional                     |
| $\tau$                                                  | - tempo espacial, h <sup>-1</sup>                                                                    |
| $\omega_s$ e $\omega_v$                                 | - grupo adimensional                                                                                 |

Fonte: Chao e Chang (1987)

**Tabela 2.4.9**  
**Grupos Adimensionais do Modelo Pseudo-Homogêneo**  
**de uma Dimensão para o Balanço de Energia**

$$\delta_j = \frac{E_j}{R_g \cdot T_{ref}} \quad j = s, v, C_1, C_2 \quad , \quad \theta = \frac{T - R_{ref}}{T_{ref}}$$

$$\alpha = 1 + \frac{\bar{V}_g \cdot \rho_g \cdot C_{pg}}{\bar{V}_\ell \cdot \rho_\ell \cdot C_{p\ell}} = \frac{\bar{V}_f \cdot \rho_f \cdot C_{pf}}{\bar{V}_\ell \cdot \rho_\ell \cdot C_{p\ell}} \quad , \quad \beta = \frac{\varepsilon_g \cdot C_{pg} \cdot \rho_g}{C_{p\ell} \cdot \rho_\ell} \quad , \quad \zeta = \frac{\varepsilon_s \cdot C_{pf} \cdot \rho_s}{C_{p\ell} \cdot \rho_\ell}$$

$$\bar{R}_{ns} = R_{ns} \cdot \wedge \quad , \quad \wedge = \frac{(-\Delta H_s) \cdot C_{sref}}{T_{ref} \cdot C_{p\ell} \cdot \alpha}$$

$$P_{eH} = \frac{L \cdot \bar{V}_f \cdot \rho_f \cdot C_{pf}}{(D_{H\ell} + D_{Hg})} \quad , \quad \psi_j = \frac{C_j}{C_{ref}} \quad j = s, v, h$$

$$\delta_j = \frac{E_j}{R_g \cdot T_{ref}} \quad j = s, v, C_1, C_2 \quad , \quad \theta = \frac{T - R_{ref}}{T_{ref}}$$

$$\omega_j(t') = C_{ji} / C_{jref} \quad j = s, v \quad , \quad \omega_T(t') = \frac{T_{ref} - T_i}{T_{ref}}$$

$$t' = t/\tau, \quad Z = x/L$$

$$E_{fj} = \frac{3}{r_o \cdot r_{js}} \int_0^{r_o} r_j(r) dr \quad j = s, v$$

$$\psi_v = Q_v / (100 \cdot P_v \cdot \rho_v) \quad \psi_c = Q_c / (100 \cdot P_c \cdot \rho_c)$$

onde:

|                                                         |                                                                                                        |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_h$                                                   | - concentração de hidrogênio dissolvido no óleo, kg/kg                                                 |
| $C_{pf}$ , $C_{pg}$ , $C_{p\ell}$ e $C_{ps}$            | - capacidade de calorífica do fluido, do gás, do líquido e do catalisador respectivamente, kcal/(kg°C) |
| $C_s$ e $C_v$                                           | - concentração de enxofre e vanádio respectivamente, kg/kg                                             |
| $C_{si}$ e $C_{vi}$                                     | - concentração de enxofre e vanádio na alimentação respectivamente, kg/kg                              |
| $C_{sref}$ e $C_{vref}$                                 | - concentração de enxofre e vanádio na alimentação de referência respectivamente, kg/kg                |
| $D_{H\ell}$ e $D_{Hg}$                                  | - coeficiente de dispersão axial do líquido e do gás respectivamente, kcal/(h.m)                       |
| $E_s$ e $E_v$                                           | - energia de ativação de HDS e de remoção de vanádio respectivamente, cal/mol                          |
| $P_v$                                                   | - volume dos poros de catalisador novo, m <sup>3</sup> /kg                                             |
| $Q_c$ e $Q_v$                                           | - quantidade de carbono e vanádio no catalisador respectivamente, %p                                   |
| $T$                                                     | - temperatura, K                                                                                       |
| $T_i$ e $T_{ref}$                                       | - temperatura da alimentação e de referência, K                                                        |
| $\bar{V}_f$ , $\bar{V}_g$ e $\bar{V}_\ell$              | - velocidade superficial do fluido, gás e líquido respectivamente, m/h                                 |
| $\delta_{c1}$ , $\delta_{c2}$ , $\delta_s$ e $\delta_v$ | - grupo adimensional                                                                                   |
| $\theta$                                                | - temperatura adimensional                                                                             |
| $\rho_c$ , $\rho_\ell$ e $\rho_v$                       | - densidade do carbono, do líquido e do vanádio respectivamente, kg/m <sup>3</sup>                     |
| $\psi_h$                                                | - concentração de hidrogênio dissolvido no óleo, adimensional                                          |
| $\psi_s$ e $\psi_v$                                     | - concentração de enxofre e vanádio no fluido externo respectivamente, adimensional                    |
| $\Psi_c$ e $\Psi_v$                                     | - concentração de carbono e vanádio no catalisador respectivamente, adimensional                       |
| $\tau$                                                  | - tempo espacial, h <sup>-1</sup>                                                                      |
| $\omega_s$ , $\omega_T$ e $\omega_v$                    | - grupo adimensional                                                                                   |
| $\alpha$ , $\beta$ e $\zeta$                            | - grupos adimensionais                                                                                 |
| $-\Delta H_s$                                           | - calor de reação de hidrodissulfurização kcal/kg S removido                                           |
| $\varepsilon_g$ e $\varepsilon_s$                       | - fração do leito ocupada pelo gás e pelo catalisador respectivamente, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>  |

Fonte: Chao e Chang (1987)

Tabela 2.4.10

**Grupos Adimensionais do Modelo Pseudo-Homogêneo de uma Dimensão  
para os Balanços na Partícula Proposto por Chao e Chang (1987)**

$$\xi_v = \frac{\tau \cdot A_o \cdot C_{href} \cdot C_{vref}^2 \cdot k_{vo}}{\rho_v \cdot P_v} \quad , \quad \xi_{cl} = \frac{\tau \cdot A_o \cdot k_{cl0}}{\rho_v \cdot P_v} \quad , \quad \xi_{c2} = \tau \cdot A_o \cdot k_{c20} \cdot C_{href} \cdot \rho_{cat}$$

$$\delta_j = \frac{E_j}{R_g \cdot T_{ref}} \quad j = s, v, C_1, C_2 \quad , \quad \theta = \frac{T - R_{ref}}{T_{ref}}$$

$$\phi_j = \frac{C_{jp}}{C_{js}} \quad j = s, v \quad , \quad \eta = \frac{r}{r_o}$$

$$h_s = r_o \cdot \sqrt{\frac{\rho_{cat} \cdot A_{os} \cdot k_s \cdot C_h \cdot C_s}{\rho_\ell \cdot D_s}} \quad , \quad h_v = r_o \cdot \sqrt{\frac{\rho_{cat} \cdot A_{ov} \cdot k_v \cdot C_h \cdot C_v}{\rho_\ell \cdot D_v}}$$

$$E_{fj} = \frac{3}{r_o \cdot r_{js}} \int_{r_o}^{r_j} r_j(r) dr \quad j = s, v$$

$$\psi_v = Q_v / (100 \cdot P_v \cdot \rho_v) \quad \psi_c = Q_c / (100 \cdot P_c \cdot \rho_c)$$

onde:

|                                                         |                                                                                                |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A_o$                                                   | - área superficial específica do catalisador novo, m <sup>2</sup> /kg                          |
| $A_{os}$                                                | - área superficial do catalisador usada para reação de hidrodesulfurização, m <sup>2</sup> /kg |
| $A_{ov}$                                                | - área superficial do catalisador usada para reação de vanádio, m <sup>2</sup> /kg             |
| $C_h$                                                   | - concentração de hidrogênio dissolvido no óleo, kg/kg                                         |
| $C_s$ e $C_v$                                           | - concentração de enxofre e vanádio, kg/kg                                                     |
| $C_{sp}$ e $C_{vp}$                                     | - concentração de enxofre e do vanádio externamente a partícula de catalisador, kg/kg          |
| $C_{ss}$ e $C_{vs}$                                     | - concentração de enxofre e de vanádio na superfície da partícula de catalisador, kg/kg        |
| $C_{href}$ e $C_{vref}$                                 | - concentração do hidrogênio e do vanádio de referência, kg/kg.                                |
| $D_s$ e $D_v$                                           | - difusividade do enxofre e do vanádio no catalisador usado respectivamente, m <sup>2</sup> /h |
| $h_s$ e $h_v$                                           | - módulo de Thiele, adimensional                                                               |
| $k_{cl}$ e $k_{c2}$                                     | - constante da taxa de reação de deposição de coque, kg/(m <sup>2</sup> .h)                    |
| $k_{cl0}$ e $k_{c20}$                                   | - fator pré-exponencial de $k_{cl}$ e $k_{c2}$ respectivamente, kg/(m <sup>2</sup> .h)         |
| $L$                                                     | - comprimento de leito catalítico, m                                                           |
| $P_v$                                                   | - volume dos poros do catalisador fresco, m <sup>3</sup> /kg                                   |
| $Q_c$ e $Q_v$                                           | - quantidade de carbono e vanádio no catalisador respectivamente, %p                           |
| $\gamma$                                                | - distância do centro da partícula de catalisador, m                                           |
| $\gamma_o$                                              | - raio equivalente da partícula de catalisador, m                                              |
| $R_g$                                                   | - constante dos gases, cal/(mol K)                                                             |
| $t$                                                     | - tempo, h                                                                                     |
| $t'$                                                    | - tempo adimensional                                                                           |
| $T$                                                     | - temperatura, K                                                                               |
| $T_i$                                                   | - temperatura da alimentação, K                                                                |
| $T_{ref}$                                               | - temperatura da alimentação de referência, K                                                  |
| $\delta_{c1}$ , $\delta_{c2}$ , $\delta_s$ e $\delta_v$ | - grupos adimensionais                                                                         |
| $\eta$                                                  | - distância do centro da partícula de catalisador, adimensional                                |
| $\phi$                                                  | - temperatura adimensional                                                                     |
| $\rho_c$ , $\rho_{cat}$ , $\rho_v$ e $\rho_\ell$        | - densidade do carbono, catalisador, vanádio e líquido respectivamente, kg/m <sup>3</sup>      |
| $\phi_s$ e $\phi_v$                                     | - concentração de enxofre e de vanádio intrapartícula respectivamente, adimensional            |
| $\psi_h$                                                | - concentração de hidrogênio dissolvido no óleo, adimensional                                  |
| $\xi_{cl}$ , $\xi_{c2}$ , $\xi_v$ e $\omega_t$          | - grupos adimensionais                                                                         |

Fonte: Chao e Chang (1987)

| <div>Tabela 2.4.11</div> <div>Dados para Simulação de Reator "Trickle Bed" com o Modelo Dinâmico de uma Dimensão Pseudo-homogêneo Proposto por Chao e Chang (1987)</div> |                     |  |                        |                       |  |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--|------------------------|-----------------------|--|--|
| DADOS PARA SIMULAÇÃO<br>CARGA/CATALISADOR/REAÇÃO                                                                                                                         |                     |  | CONDIÇÕES OPERACIONAIS |                       |  |  |
| $-\Delta H_S$                                                                                                                                                            | $1,833 \times 10^3$ |  | $T_i(x,0)$             | 643                   |  |  |
| $C_{pl}$                                                                                                                                                                 | 0,7493              |  | P                      | 140                   |  |  |
| $C_{pg}$                                                                                                                                                                 | 3,516               |  | $C_s(x,0)$             | 0                     |  |  |
| $C_{ps}$                                                                                                                                                                 | 26,78               |  | $C_r(x,0)$             | 0                     |  |  |
| $\rho_{cat}$                                                                                                                                                             | $0,66 \times 10^3$  |  | $C_{si}$               | $2,62 \times 10^{-2}$ |  |  |
| $\rho_c$                                                                                                                                                                 | $0,266 \times 10^4$ |  | $C_{vi}$               | $0,12 \times 10^{-3}$ |  |  |
| $\rho_v$                                                                                                                                                                 | $0,596 \times 10^4$ |  | $V_1$                  | 0,135                 |  |  |
| $\rho_l$                                                                                                                                                                 | $0,79 \times 10^3$  |  | $H_2/oil$              | 1000                  |  |  |
| $\rho_G$                                                                                                                                                                 | 5,056               |  |                        |                       |  |  |
| $\rho_s$                                                                                                                                                                 | $3,99 \times 10^3$  |  |                        |                       |  |  |
| $R_g$                                                                                                                                                                    | 1,957               |  |                        |                       |  |  |
| $\epsilon_c$                                                                                                                                                             | 0,5621              |  |                        |                       |  |  |
| $\epsilon_s$                                                                                                                                                             | 0,1654              |  |                        |                       |  |  |
| $\epsilon_l$                                                                                                                                                             | 0,3967              |  |                        |                       |  |  |
| $\epsilon_g$                                                                                                                                                             | 0,4379              |  |                        |                       |  |  |

onde:

$C_{pl}$ ,  $C_{pg}$  e  $C_{ps}$

- capacidade calorífica do líquido, do gás e do catalisador respectivamente, kcal/(kg.K)

$C_s(x,0)$  e  $C_v(x,0)$

- concentração do enxofre e do vanádio no tempo=0 respectivamente, kg/kg

$C_{si}$  e  $C_{vi}$

- concentração do enxofre e do vanádio na alimentação. kg/kg

$H_2/oil$

- razão hidrogênio/óleo, Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

P

- pressão manométrica, kgf/cm<sup>2</sup> man

$R_g$

- constante dos gases, cal/(mol K)

$T_i(x,0)$

- temperatura no tempo=0 K

$V_1$

- velocidade superficial do líquido, m/h

$-\Delta H_S$

- calor de reação de hidrodessulfurização kcal/(kg s removido)

$\rho_{cat}$ ,  $\rho_c$ ,  $\rho_s$ ,  $\rho_l$ ,  $\rho_g$  e  $\rho_v$

- densidade do catalisador, carbono, enxofre, líquido, gás e vanádio respectivamente, kg/m<sup>3</sup>

$\epsilon_c$

- volume de catalisador carregado m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

$\epsilon_s$ ,  $\epsilon_e$  e  $\epsilon_g$

- fração do leito ocupado pelo sólido, pelo líquido e pelo gás respectivamente, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

Fonte: Chao e Chang (1987).

| <div>Tabela 2.4.12</div> <div>Simulação do Reator "Trickle-Bed" com o Modelo Dinâmico de uma Dimensão Pseudo-homogêneo Proposto por Chao e Chang (1987)</div> |                        |              |                  |                  |                                                          |                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------|------------------|------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| CASO ESTUDADO                                                                                                                                                 | CONDIÇÕES OPERACIONAIS |              |                  |                  |                                                          |                                   |
|                                                                                                                                                               | LHSV<br>(h-1)          | $T_i$<br>(K) | $C_{si}$<br>(%p) | $C_{vi}$<br>(%p) | Razão<br>$H_2/oil$<br>(Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ) | P<br>(kgf/cm <sup>2</sup><br>man) |
| Fig. 2.4.2                                                                                                                                                    | 0,818                  | 643 → 653    | 2.62             | 0,012            | 1000                                                     | 140                               |
| Fig. 2.4.3                                                                                                                                                    | 0,818 → 1,241          | 643          | 2.62             | 0,012            | 1000                                                     | 140                               |
| Fig. 2.4.4                                                                                                                                                    | 0.818                  | 643          | 2.62 → 3.62      | 0,012            | 1000                                                     | 140                               |
| Fig. 2.4.5                                                                                                                                                    | 0,810                  | 643          | 2,62             | 0,012            | 1000 → 500                                               | 140                               |

Fonte: Chao e Chang (1987)

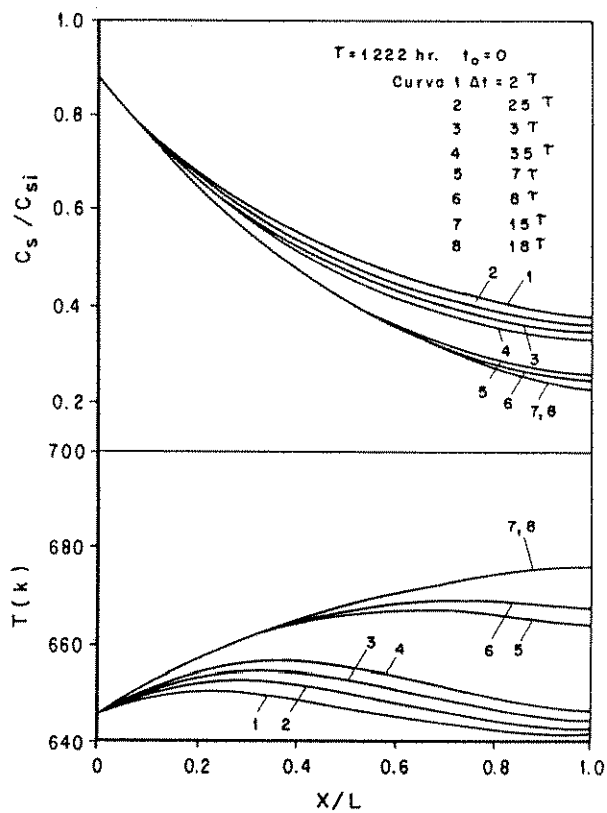
Os pesquisadores apresentaram os resultados através de gráficos que mostram o perfil dinâmico com as variações implementadas. A figura 2.4.1 traz os perfis de temperatura e concentração de enxofre na partida da planta com as condições da tabela 2.4.11 até alcançar o regime estacionário. As figuras 2.4.2, 2.4.3, 2.4.4. e 2.4.5 mostram os perfis com as mudanças de temperatura de entrada do reator, taxa de óleo, concentração de enxofre na alimentação e razão  $H_2$ /óleo, respectivamente. Os perfis de temperatura no estado transiente podem ser usados para determinar a localização da entrada da corrente de “quench”.

*Chao e Chang (1987)* também avaliaram o progresso da deposição de coque e vanádio ao longo do leito do reator e concluíram que a desativação do catalisador é de dinâmica lenta. Estes cientistas observaram que a desativação por deposição de vanádio é maior na primeira metade do reator e que o aumento da desativação também ocorre em maiores proporções no início do reator, por exemplo: um aumento do tempo de operação de  $20 \tau$  para  $80 \tau$  (ver definição de  $\tau$  na tabela 2.4.8) leva a um aumento de cerca de 4 vezes na concentração mássica de vanádio no comprimento adimensional  $z = 0,1$  e um aumento de cerca de 3 vezes na alimentação mássica de vanádio no comprimento  $z = 0,9$ . Um comportamento contrário é observado para a deposição de coque, a desativação do catalisador neste caso é maior na segunda metade do reator, além disso, o aumento da deposição de coque ocorre em maiores proporções na saída do reator.

Na modelagem de reator de hidrotratamento desenvolvida por *Mohanty et al. (1991)*, os compostos de enxofre presentes na carga foram representados por um composto padrão de acordo com a faixa de ebulição da corrente de alimentação. Neste estudo, o modelo foi desenvolvido para três tipos de cargas: gasóleo pesado de vácuo, diesel e querosene. Os compostos escolhidos foram dibenzotiofeno, benzotiofeno e trimetiltiofeno para gasóleo pesado de vácuo, diesel e querosene, respectivamente, uma vez que o ponto de ebulição de cada um destes compostos está aproximadamente no meio da faixa de ebulição de cada corrente correlacionada.

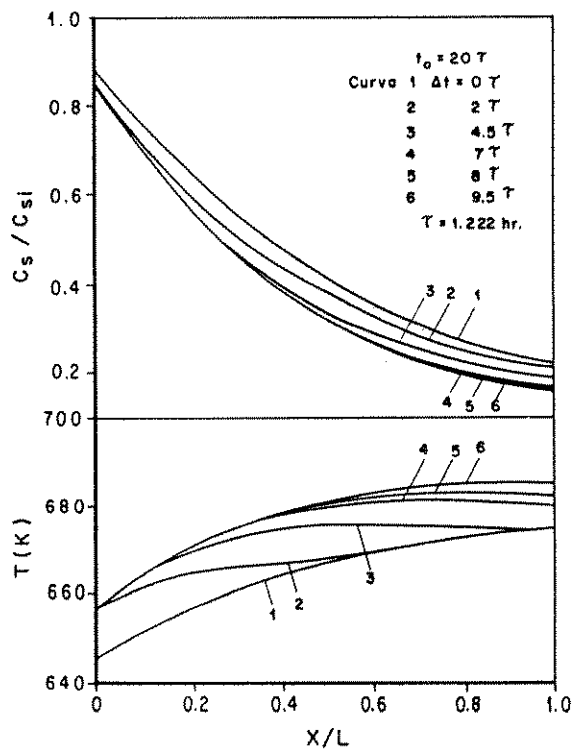
Nos estudos de *Mohanty et al. (1991)*, os autores consideram que em média 4 moles hidrogênio por mol de dibenzotiofeno são requeridos para a reação de HDS do referido composto (*Houalla et al., 1980*), sendo que para o benzotiofeno e o trimetiltiofeno são 4 moles e 3 moles por composto de enxofre, respectivamente.

**Figura 2.4.1**  
**Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito Durante a Partida da Planta Conforme a Tabela 2.4.11**



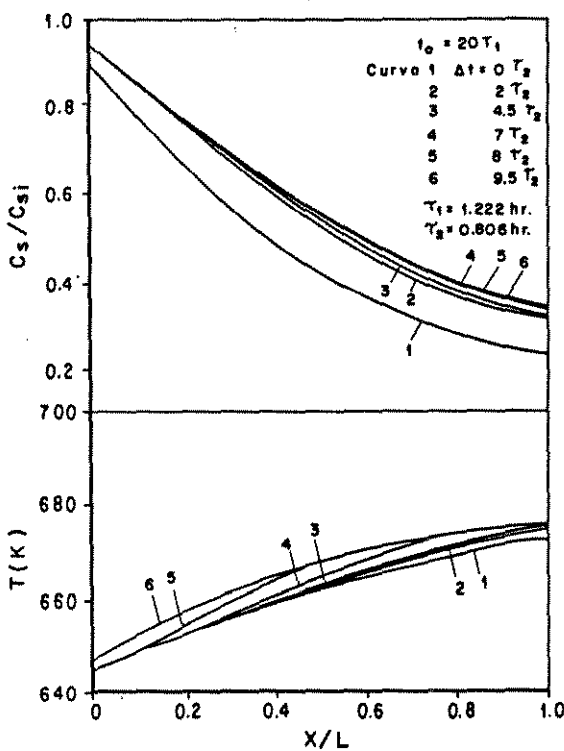
Fonte: Chao e Chang (1987)

**Figura 2.4.2**  
**Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito com a Mudança na Temperatura de Entrada Conforme a Tabela 2.4.12**



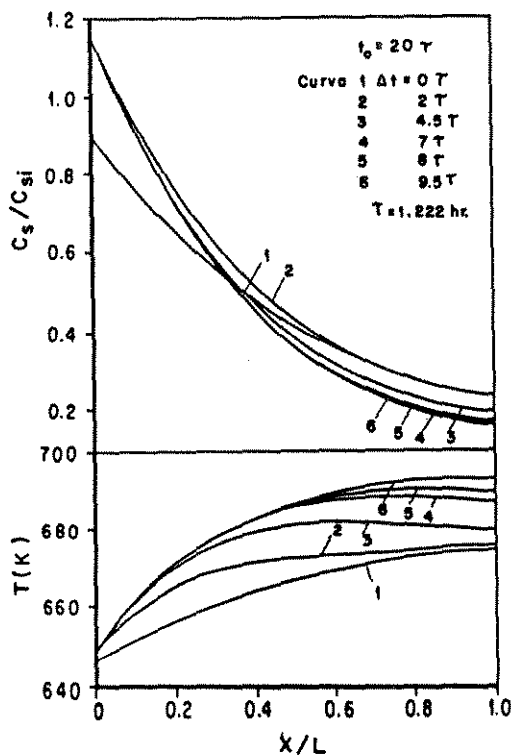
Fonte: Chao e Chang (1987)

**Figura 2.4.3**  
**Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito com a Mudança na Taxa de Óleo Conforme a Tabela 2.4.12**



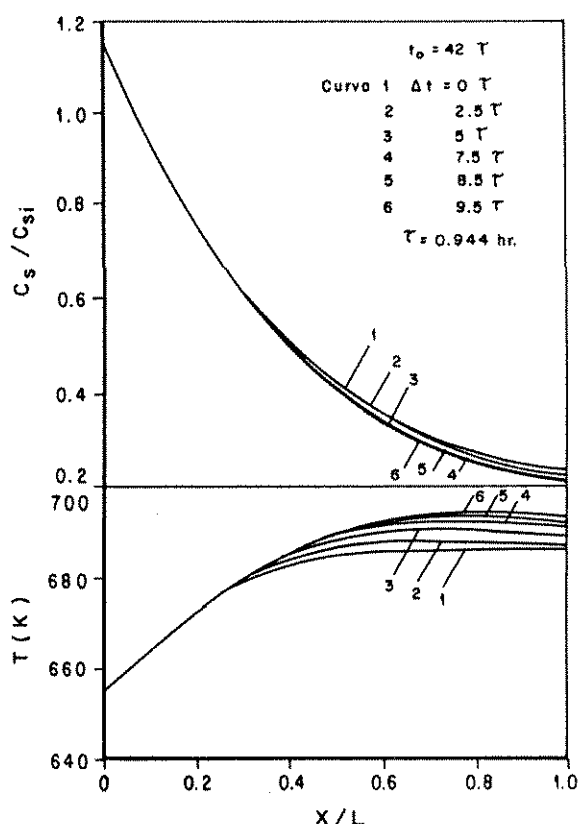
Fonte: Chao e Chang (1987)

**Figura 2.4.4**  
**Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito com a Mudança na Concentração de Enxofre da Alimentação Conforme a Tabela 2.4.12**



Fonte: Chao e Chang (1987)

**Figura 2.4.5**  
**Perfil Dinâmico da Concentração de Enxofre e da Temperatura do Leito com**  
**a Mudança na Razão  $H_2$ /óleo Conforme a Tabela 2.4.12**



Fonte: Chao e Chang (1987)

Além da reação de HDS, para o processamento de gasóleo pesado de vácuo e diesel, foi considerada a reação de hidocraqueamento, as demais reações de HDT foram desprezadas. Os pesquisadores assumiram que a reação de HDS é de segunda ordem com relação ao composto de enxofre e, como o hidrogênio está em excesso, a taxa da reação foi considerada como sendo independente da pressão parcial de hidrogênio. Já no caso de haver hidrocraqueamento, foi assumida uma cinética de primeira ordem para a reação. Como as velocidades mássicas são elevadas, os autores desprezaram a resistência à transferência de massa externa. Os fatores de efetividade para as reações foram considerados como sendo unitários, tendo em vista a inexistência de dados sobre a cinética intrínseca, foi desprezada a resistência difusional nos poros do catalisador.

Com a revisão bibliográfica feita pelos cientistas, eles concluíram que o calor de reação seria em torno de 62 MJ/kmol de hidrogênio consumido para a hidrodessulfurização e de 42 MJ/kmol de hidrogênio consumido para hidrocraqueamento.

O modelo para cada reator consiste em um conjunto de equações diferenciais de balanço de massa e energia além das equações algébricas para estimativa das propriedades termodinâmicas das frações alimentadas. Para o cálculo das entalpias de mistura, a corrente de alimentação foi dividida em pseudo-componentes, 20 intervalos foram usados para gasóleo pesado de vácuo e querosene, enquanto que 15 para diesel.

O reator foi modelado considerando o sistema adiabático e tipo "Plug Flow". A tabela 2.4.13 contém as equações usadas para processamento de gasóleo pesado de vácuo, quando a alimentação se encontra na fase líquida. No caso de tratamento de querosene, as equações são as indicadas na tabela 2.4.14, sendo que a alimentação se encontra na fase vapor. A modelagem proposta para as reações de hidrodessulfurização e hidrocrackeamento de diesel leva em conta que a carga se encontra parcialmente vaporizada, assim, além das equações de balanço de massa e energia, o modelo contém as equações de equilíbrio líquido-vapor para cálculo da variação da taxa de vapor e líquido ao longo do reator. A tabela 2.4.15 mostra as equações usadas no trabalho. Foi considerado neste estudo, que os compostos de enxofre estariam presentes apenas na fase líquida. Para a fase líquida os pesquisadores usaram o método de *Lee-Kesler* para estimar as propriedades críticas e fator acêntrico dos pseudo-componentes, ao passo que as entalpias e capacidades caloríficas foram calculadas usando o método de *Peng-Robinson*. A fase vapor foi tratada como gás ideal, tendo as entalpias dos pseudocomponentes sido estimadas pelas correlações de *Weir e Eaton*.

Os resultados da simulação da planta com a corrente de diesel para catalisador Harshaw HT400E encontram-se na tabela 2.4.16. As condições operacionais usadas nesta simulação também foram apresentadas na mesma tabela. A tabela 2.4.17 apresenta os resultados da simulação da planta, bem como as condições operacionais, utilizando a mesma carga da tabela 2.4.16 e o catalisador Procatalyse HR304.

Os erros no cálculo do grau de dessulfurização expressos em %p foram inferiores a 5%, sendo que em todos os testes os valores calculados foram menores do que o resultado analítico.

Os autores apresentaram apenas o consumo de hidrogênio da planta para o teste com o catalisador Procatalyse HR304, de maneira que somente neste caso foi possível obter o erro do valor calculado em relação ao experimental, o qual foi de -19,2%. Uma das causas mais prováveis de erro é devido à suposição de que a reação de HDS ocorre apenas na fase líquida. Além disso, pode ser que a estimativa de consumo

de H<sub>2</sub> por mol de composto chave (benzotiofeno) não seja adequada a este tipo de carga, ou seja, o composto chave não está representando bem os compostos de enxofre da carga.

Os resultados das simulações das plantas de Hidrotratamento de querosene e gasóleo pesado de vácuo foram mais satisfatórios do que de diesel. Por exemplo, nos estudos com gasóleo pesado de vácuo o maior erro encontrado foi também no cálculo do consumo de H<sub>2</sub> (-4,4%), que porém é inferior ao obtido na simulação com diesel. O percentual de dessulfurização estimado para o gasóleo foi maior do que o valor analítico com erro de 0,76%.

| <div>Tabela 2.4.13</div> <div>Modelagem para Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento de Gasóleo Pesado de Vácuo Proposta por Mohanty et al. (1991)</div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) Equações de balanço de massa                                                                                                                           | <div> <math display="block">M_t \left( \frac{dC_s}{dW} \right) = -k_s C_s^2</math> <math display="block">M_t \left( \frac{dC_c}{dW} \right) = -k_c C_c</math> </div> <div> <div>Parâmetros:</div> <div> <math>k_s = 2,92 \times 10^{11} e^{-13500/T}</math> <math>k_c = 4,11 \times 10^7 e^{-13416/T}</math> </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| b) Equação do balanço de energia                                                                                                                          | <div> <math display="block">\frac{dt}{dW} = \frac{1}{\sum m_i C_{pi}} \left[ (-\Delta H_R)_s K_s C_s^2 + (-\Delta H_R)_c k_c C_c \right]</math> </div> <div> <div>Temos que: <math>i = 1, \dots (N + 1)</math></div> <div> <div>N pseudo componentes</div> <div>(N+1) fase gás</div> </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| onde:                                                                                                                                                     | <div> <div>C<sub>c</sub></div> <div>- fração mássica da alimentação a ser craqueada</div> </div> <div> <div>C<sub>pi</sub></div> <div>- capacidade calorífica do pseudo componente i, kJ/(kg.K)</div> </div> <div> <div>C<sub>s</sub></div> <div>- fração mássica de enxofre na fase líquida</div> </div> <div> <div>(ΔH<sub>R</sub>)<sub>c</sub></div> <div>- calor de reação para hidrocraqueamento, kJ/kg hidrocarboneto craqueado</div> </div> <div> <div>(ΔH<sub>R</sub>)<sub>s</sub></div> <div>- calor de reação para a hidrodessulfurização, kJ/kg removido</div> </div> <div> <div>k<sub>c</sub></div> <div>- constante da taxa da reação de hidrocraqueamento, (kg alimentação)/(kg cat . h)</div> </div> <div> <div>k<sub>s</sub></div> <div>- constante da taxa da reação de hidrodessulfurização, (kg alimentação)<sup>2</sup>/(kg cat . kg S . h)</div> </div> <div> <div>m<sub>i</sub></div> <div>- taxa mássica do componente i, kg/h</div> </div> <div> <div>M<sub>t</sub></div> <div>- taxa mássica total, kg/h</div> </div> <div> <div>T</div> <div>- temperatura, K</div> </div> <div> <div>W</div> <div>- massa de catalisador no reator, kg</div> </div> |

Fonte: Mohanty et al. (1991)

| <b>Tabela 2.4.14</b><br><b>Modelagem para Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento</b><br><b>de Querosene de Aviação Proposta por Mohanty et al. (1991)</b> |                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) Balanço de massa                                                                                                                                         | $N_t \frac{dy_s}{dW} = k_s P_t^2 y_s^2$                                                                   |
| Parâmetro:                                                                                                                                                  | $k_s = 5,7 \times 10^{12} e^{-18.118/T}$                                                                  |
| b) Balanço de energia                                                                                                                                       | $\frac{dT}{dW} = \frac{1}{\sum_i n_i C_{pi}} (-\Delta H_R)_s k_s \left( \frac{P_T y_s}{Z R T} \right)^2$  |
| Temos que:                                                                                                                                                  | $i = 1, \dots (N+1),$<br>N pseudocomponentes,<br>(N+1) fase gás.                                          |
| onde:                                                                                                                                                       |                                                                                                           |
| C <sub>pi</sub>                                                                                                                                             | capacidade calorífica do pseudocomponente i, kJ/(kmol.K)                                                  |
| (ΔH <sub>R</sub> ) <sub>s</sub>                                                                                                                             | calor da reação de hidrodessulfurização, kJ/(kmol S removido)                                             |
| k <sub>s</sub>                                                                                                                                              | constante da taxa de reação de hidrodessulfurização, (kg alimentação) <sup>2</sup> / (kg cat . kmol S. h) |
| n <sub>i</sub> e N <sub>t</sub>                                                                                                                             | taxa molar do componente i e taxa molar total, respectivamente em kmol/h                                  |
| P <sub>T</sub>                                                                                                                                              | pressão total, atm                                                                                        |
| R                                                                                                                                                           | constante universal dos gases, kJ/(kmol.K)                                                                |
| T                                                                                                                                                           | temperatura, K                                                                                            |
| W                                                                                                                                                           | massa de catalisador no reator, kg                                                                        |
| y <sub>s</sub>                                                                                                                                              | fração molar do enxofre na fase vapor                                                                     |
| Z                                                                                                                                                           | fator de compressibilidade                                                                                |

Fonte: Mohanty et al. (1991)

| <b>Tabela 2.4.15</b><br><b>Modelagem para Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento</b><br><b>de Diesel Proposta por Mohanty et al. (1991)</b> |                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) Equação do balanço de massa:                                                                                                               | $N_{t\ell} \frac{dx_s}{dW} = k_s x_s^2$ $N_{t\ell} \frac{dx_c}{dW} = k_c x_c^2$                                                                                                            |
| Parâmetros:                                                                                                                                   | $k_s = 9,7 \times 10^{-9} e^{-15500/T}$ (catalisador Harshaw HT-400E)<br>$k_s = 6,5 \times 10^{-9} e^{-15500/T}$ (catalisador Procatalyse HR -304)<br>$k_c = 4,0 \times 10^5 e^{-13416/T}$ |
| b) Equação do balanço de energia:                                                                                                             | $\frac{dT}{dW} = \frac{1}{\left( N_\ell \sum_i x_i C_{pi} + N_{tv} \sum_i y_i C_{pi} \right)} \left[ (-\Delta H_R)_s k_s x_s^2 + (-\Delta H_R)_c k_c x_c^2 \right]$                        |
| Temos que:                                                                                                                                    | $i = 1,2 \dots (h+1)$                                                                                                                                                                      |

continua ....

... continuação.

c) Equações de equilíbrio líquido-vapor:

$$\sum \frac{z_i}{\left[1 + \frac{N_{tv}}{N_t} (K_i - 1)\right]} = 1 \quad , \quad x_i \frac{z_i}{\left[1 + \frac{N_{tv}}{N_t} (K_i - 1)\right]}$$

onde:

|                                     |                                                                                                                                            |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C_{pi}$                            | capacidade calorífica do componente i, kJ/(kmol.K)                                                                                         |
| $(\Delta H_R)_c$ e $(\Delta H_R)_s$ | calor da reação de hidrocraqueamento, kJ/(kmol) e de HDS, kJ/(kmol S removido) respectivamente                                             |
| $k_c$                               | constante da taxa da reação de hidrocraqueamento, (kmol alimentação) <sup>2</sup> / (kg cat . kmol S . h)                                  |
| $k_s$                               | constante da taxa da reação de hidrodessulfurização, (kmol alimentação) <sup>2</sup> / (kg cat . kmol S . h)                               |
| $K_i$                               | constante de equilíbrio líquido-vapor do componente i                                                                                      |
| $N_{t\ell}$ e $N_{tv}$              | taxa molar total e de líquido respectivamente, kmol/h                                                                                      |
| $T$                                 | temperatura, K                                                                                                                             |
| $W$                                 | massa de catalisador no reator , kg                                                                                                        |
| $x_c$ , $x_i$ e $x_s$               | fração molar da alimentação hidrocraqueável na fase líquida, do componente i na fase líquida e do enxofre na fase líquida, respectivamente |
| $y_i$ e $z_i$                       | fração molar do componente i na fase vapor e do componente i na mistura líquida-vapor, respectivamente                                     |

Fonte: Mohanty et al. (1991)

| Tabela 2.4.16                                                                                                                                  |                            |        |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------|--------|
| Modelagem de Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento da Corrente de Diesel<br>Proposta por Mohanty et al. (1991) - Catalisador HARSHAW HT400E |                            |        |        |
| DADOS DA PLANTA                                                                                                                                |                            |        |        |
| CARACTERÍSTICA                                                                                                                                 | CATALISADOR HARSHAW HT400E |        |        |
|                                                                                                                                                | CASO 1                     | CASO 2 | CASO 3 |
| Vazão de diesel, m³/h                                                                                                                          | 29,4                       | 34,5   | 37,3   |
| Temperatura de entrada do reator, K                                                                                                            | 608                        | 613    | 613    |
| Gás de make-up, Nm³/h                                                                                                                          | 2500                       | 1525   | 1500   |
| Gás de reciclo, Nm³/h                                                                                                                          | 7200                       | 2900   | 3100   |
| Pressão reator, atm                                                                                                                            | 35                         | 35     | 35     |
| S na alimentação, % p                                                                                                                          | 1,48                       | 1,46   | 1,2    |
| Volume de catalisador, m³                                                                                                                      | 10                         | 10     | 10     |
| Gás de reciclo pureza, % v                                                                                                                     | 56                         | 80     | 90     |
| Gás de make-up pureza, % v                                                                                                                     | 58                         | 86     | 90     |
| RESULTADOS DA SIMULAÇÃO                                                                                                                        |                            |        |        |
| CARACTERÍSTICA                                                                                                                                 | CATALISADOR HARSHAW HT400E |        |        |
|                                                                                                                                                | CASO 1                     | CASO 2 | CASO 3 |
| Temperatura de saída do reator, K                                                                                                              | 624,6                      | 630    | 625,0  |
| Consumo de H <sub>2</sub> , kg/h                                                                                                               | 46,9                       | 48,6   | 35,4   |
| Dessulfurização, % p                                                                                                                           | 65,5                       | 58,15  | 47,5   |
|                                                                                                                                                | analítico                  | 60,96  | 49,16  |
| Taxa vapor/líquido na entrada                                                                                                                  | 0,8522                     | 0,6602 | 0,6502 |
| Taxa vapor/líquido na solda                                                                                                                    | 0,8591                     | 0,6482 | 0,6426 |
| Vazão molar da saída, mol/h                                                                                                                    | 510,7                      | 293,0  | 312,0  |
| Fração não craqueada da alimentação, % p                                                                                                       | 98,9                       | 98,9   | 99,1   |

Fonte: Mohanty et al. (1991)

| Tabela 2.4.17                                                               |                                |           |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------|-------|
| Modelagem de Hidrodessulfurização e Hidrocraqueamento da Corrente de Diesel |                                |           |       |
| Proposta por Mohanty et al. (1991) - Catalisador PROCATALYSE HR 304         |                                |           |       |
| DADOS DA PLANTA                                                             |                                |           |       |
| CARACTERÍSTICA                                                              | CATALISADOR PROCATALYSE HR 304 |           |       |
| Vazão de diesel kg/h                                                        | 26,067                         |           |       |
| Temperatura de entrada do reator, K                                         | 623                            |           |       |
| Gás de make-up kg/h                                                         | 401                            |           |       |
| Gás de reciclo, kg/h                                                        | 2,659                          |           |       |
| Pressão reator, atm                                                         | 37                             |           |       |
| S na alimentação % p                                                        | 2                              |           |       |
| Pureza do Gás de reciclo + make-up , %v                                     | 67,3                           |           |       |
| RESULTADOS DA SIMULAÇÃO                                                     |                                |           |       |
| CARACTERÍSTICA                                                              | PLANTA                         | CALCULADO | ERRO  |
| Temperatura de saída do reator, K                                           | 649,0                          | 652,5     | -0,5  |
| Consumo de H <sub>2</sub> , kg/h                                            | 109,0                          | 88,0      | -19,2 |
| Dessulfurização, % p                                                        | 90,0                           | 85,55     | -4,9  |
| Taxa vapor/líquido na entrada                                               | 0,848                          | 0,8472    | -0,09 |
| Taxa vapor/líquido na saída                                                 | 0,899                          | 0,8683    | -3,3  |
| Vazão molar da saída, mol/h                                                 | 473,0                          | 488,0     | 3,2   |
| Fração não craqueada da alimentação, % p                                    | 96,38                          | 97,81     | 1,5   |

Fonte: Mohanty et al. (1991)

## 2.5 Conclusões

As pesquisas realizadas sobre mecanismo e cinética das reações de HDT indicam algumas tendências que são resumidas a seguir. Porém, convém lembrar que existem poucos estudos feitos em fase líquida, os quais representam melhor as condições industriais de hidrotratamento de diesel.

### Reações de Hidrodessulfurização

As reações de Hidrodessulfurização (HDS) de compostos de enxofre são exotérmicas e irreversíveis nas condições usuais de hidrorrefino. Os compostos organo-sulfurados como mercaptans, sulfetos e dissulfetos alifáticos são mais reativos do que os sulfetos aromáticos. No entanto, existem algumas divergências sobre a reatividade dos diversos compostos cíclicos, sugerindo uma dependência com as condições dos experimentos. De qualquer maneira, o tiofeno (composto cíclico de um anel) parece ser mais reativo do que os compostos cíclicos com mais de um anel (Nag et al.,1979).

Os estudos cinéticos que propuseram expressões de *Langmuir-Hinshelwood* para as reações de HDS, de uma maneira geral têm considerado os seguintes aspectos:

- a etapa mais lenta do mecanismo deve ser a reação na superfície entre o composto de enxofre e o hidrogênio adsorvidos;
- as pesquisas têm indicado que a hidrogenólise e a hidrogenação ocorrem em sítios catalíticos diferentes (*Gates et al., 1979; Van Parijs et al., 1986; Houalla et al., 1978*);
- a hidrodessulfurização é fortemente inibida por  $H_2S$  (*Satterfield e Roberts, 1968; Singhal et al., 1981; Broderick e Gates, 1981; Vrinat e Mourgues, 1982; Van Parijs et al., 1986*). Alguns estudos que não levaram em conta a inibição por  $H_2S$ , trabalharam com baixas conversões de HDS e, talvez por isso, não tenham considerado o efeito inibidor do  $H_2S$  (*Kim e Choi, 1987*);
- em alguns trabalhos existe uma tendência em considerar que a reação na superfície envolve um sítio no qual o composto de enxofre e  $H_2S$  são adsorvidos competitivamente e outro sítio no qual o hidrogênio é adsorvido (*Kawaguchi et al., 1978; Kilanowski e Gates, 1980; Broderick e Gates, 1981*);
- alguns pesquisadores têm relatado que é forte o efeito inibidor de compostos de nitrogênio e aromáticos sobre as reações de HDS;
- ainda parece indefinida a questão do tipo de adsorção do hidrogênio, se esta é dissociativa ou não.

Nos estudos de modelagem cinética uma das equações propostas para a HDT de diesel, considerando que este corte do petróleo pode ser representado pelo composto chave benzotiofeno, poderia ser a do tipo sugerida por *Kilanowski e Gates (1980)*. Neste caso, quatro parâmetros devem ser estimados e deve-se conhecer a pressão parcial de  $H_2S$  ou sua concentração molar. Caso seja necessário reduzir o número de parâmetros, pode ser válido verificar o ajuste da expressão desprezando a inibição da reação por  $H_2S$ .

Como os experimentos de *Kilanowski e Gates (1980)* foram conduzidos em

baixa pressão (1 atm), seria conveniente testar a expressão de *Langmuir-Hinshelwood* proposta por *Van Parijs et al. (1986)*, que foi obtida para uma faixa de pressão mais alta (2 a 30 atm) e considera dibenzotiofeno, hidrogênio e H<sub>2</sub>S adsorvidos no mesmo sítio.

### Reações de Hidrodesoxigenação

Os estudos com reações de hidrodesoxigenação (HDO) são poucos, devido ao fato da maioria dos petróleos possuírem baixos teores de oxigênio. De qualquer forma, é bem conhecido que as reações são exotérmicas e que a etapa de hidrogenólise é irreversível.

### Reações de Hidrodesnitrogenação

As aminas alifáticas cíclicas ou de cadeia aberta são muito mais reativas do que as aminas aromáticas e por isso não são normalmente objeto de estudo. Por outro lado, os compostos organo-nitrogenados de caráter aromático, contendo o heteroátomo no anel, são menos reativos do que as outras aminas aromáticas. Algumas características destas reações poderiam ser esquematizadas da seguinte forma:

- a maior parte dos trabalhos publicados em hidrodesnitrogenação concordam que a hidrogenação do anel deve ocorrer antes da remoção do nitrogênio (*Hanlon, 1987; Satterfield e Yang, 1984; Gioia e Lee, 1986*);
- a posição do equilíbrio de hidrogenação pode afetar a taxa de remoção de nitrogênio;
- a maior parte dos estudos sobre agentes inibidores de reações de HDN, tem-se referido ao efeito negativo de compostos de enxofre e aromáticos, os quais competem pelos mesmos sítios com o organo-nitrogenado, levando à redução da velocidade de reação.

Para a reação de HDN de diesel, o organo-nitrogenado quinolina poderia ser escolhido como composto chave na modelagem desta reação. Assim, uma das expressões que poderia ser testada é sugerida por *Gioia e Lee (1986)*. Neste caso, seria conveniente supor que as constantes de adsorção de quinolina e 1,2,3,4-tetrahydroquinolina são iguais, assim, três parâmetros seriam estimados na modelagem cinética: a constante cinética, a constante de adsorção do hidrogênio e a constante de adsorção dos organo-nitrogenados.

Caso seja necessário usar expressões com menor número de parâmetros, uma boa opção seria testar a expressão proposta por *Miller e Hineman (1984)*, que apresenta apenas dois parâmetros a serem estimados, pois não leva em conta que o equilíbrio de adsorção do hidrogênio seja limitante da velocidade de reação.

### Reações de Hidrogenação de Aromáticos

As reações de hidrogenação de aromáticos (HDA) são reversíveis nas condições usuais de hidrorrefino. A conversão de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, por serem as reações de HDA exotérmicas. Por outro lado, o aumento da pressão parcial de  $H_2$  favorece ao aumento da conversão de equilíbrio. Quanto menos condensada for a molécula reagente, mais deslocado é o equilíbrio da reação de hidrogenação do aromático no sentido do produto.

### Modelagem de reator de HDT

Poucas são as pesquisas publicadas na literatura sobre modelagem de reator de HDT. Porém, sabe-se que algumas empresas têm desenvolvido sua própria modelagem, não havendo divulgação da metodologia aplicada.

Por se tratar de reatores de três fases, tipo "trickle bed", os reatores de HDT são de modelagem complicada e, em princípio, várias suposições devem ser feitas para simplificação do problema. À medida que o modelo for testado, caso não haja uma resposta favorável na previsão do comportamento do sistema quando comparada com os resultados industriais, o grau de complexidade do modelo deve aumentar de forma a tentar representar as condições da prática. Porém, para um bom resultado da modelagem do reator é necessário que se disponha de modelos cinéticos adequados.

No capítulo seguinte apresenta-se a modelagem cinética das reações de HDS e HDN, obtidas com um banco de dados de cortes da faixa de destilados médios que entram no "pool" de diesel. Foram utilizados nos modelos sugestões indicadas pela revisão bibliográfica. A seguir, realizou-se uma modelagem simplificada do reator de HDT com o objetivo de se avaliar o comportamento de algumas das cargas disponíveis.

## 3 Modelagem Cinética

### 3.1 Introdução

A cinética química intrínseca do sistema com reação deve ser conduzida em um reator de laboratório, onde sejam eliminadas todas as influências de resistências à transferência de calor e massa e com composição do sistema totalmente controlada. A cinética química do sistema industrial deve levar em conta a influência destas resistências sobre a cinética química intrínseca. A determinação da cinética intrínseca oferece diferentes graus de dificuldade, sendo o caso mais complicado justamente o da reação heterogênea sob pressão elevada.

Para que uma reação química ocorra dois aspectos devem ser favoráveis: a termodinâmica e a cinética. A termodinâmica fornece dois importantes subsídios necessários aos estudos de sistemas com reação química: o calor liberado ou absorvido durante a reação e o rendimento máximo que se poderá obter da mesma. A constante de equilíbrio, calculada a partir da energia livre padrão ( $\Delta G^0 = - RT \ln K$ ), determina o limite máximo de conversão que pode ser alcançado em uma determinada temperatura desde que haja tempo suficiente. A cinética química indica a velocidade de evolução em direção a este estado de equilíbrio químico.

A cinética química procura caracterizar e analisar os fatores que influenciam na velocidade de uma reação química. Na engenharia química, o conhecimento da cinética da reação é necessária para projetar o reator e realizar o seu acompanhamento operacional.

Tendo em vista a importância de se saber como comportam-se as cargas de uma unidade industrial em termos de reatividade, neste trabalho é estudada a cinética de Hidrodessulfurização (HDS) e de Hidrodesnitrogenação (HDN) de diferentes correntes da faixa do Diesel processadas em uma unidade piloto da Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRAS S/A). Inicialmente, tenta-se ajustar uma expressão de *Langmuir-Hinshelwood* para a HDS e outra para a HDN, supondo que os teores de enxofre e nitrogênio total das cargas possam ser representados por compostos padrões, escolhidos convenientemente de acordo com a faixa de ebulição do Diesel. Em seguida, a modelagem cinética das cargas foi feita utilizando o tratamento de "Power Law", o que permitiu fazer uma comparação entre a melhor cinética obtida e as disponíveis em trabalhos realizados anteriormente com o mesmo tipo de carga.

## 3.2 Conceitos Fundamentais

### 3.2.1 Etapas Envolvidas em Reações Catalíticas Heterogêneas

O processo global de uma reação catalítica heterogênea com um sistema gasoso-líquido-sólido pode ser dividido em uma sequência de etapas, que levam em conta os fenômenos de superfície e o transporte de massa. No caso mais genérico do sólido ser um catalisador poroso, podemos distinguir as seguintes etapas esquematizadas na figura 3.2.1.1, para a reação entre o reagente gasoso A e o reagente líquido B:

- 1) transporte por difusão do reagente A na fase gasosa até atingir a interface líquida;
- 2) transporte por difusão dos reagentes A e B na fase líquida até atingir a superfície do sólido;
- 3) transporte por difusão dos reagentes A e B no interior dos poros do catalisador. Como a partícula contém uma área interna muito maior do que a externa, a maior parte da reação ocorre dentro do sólido;
- 4) adsorção química dos reagentes nos sítios ativos do catalisador;
- 5) reação química dos reagentes A e B adsorvidos dando origem a produtos absorvidos;
- 6) dessorção dos produtos absorvidos;
- 7) transporte por difusão dos produtos no interior dos poros do catalisador até a superfície da partícula;
- 8) transporte por difusão dos produtos da superfície do sólido para as correntes fluidas, com distribuição entre as fases gasosa e líquida das substâncias formadas na reação.

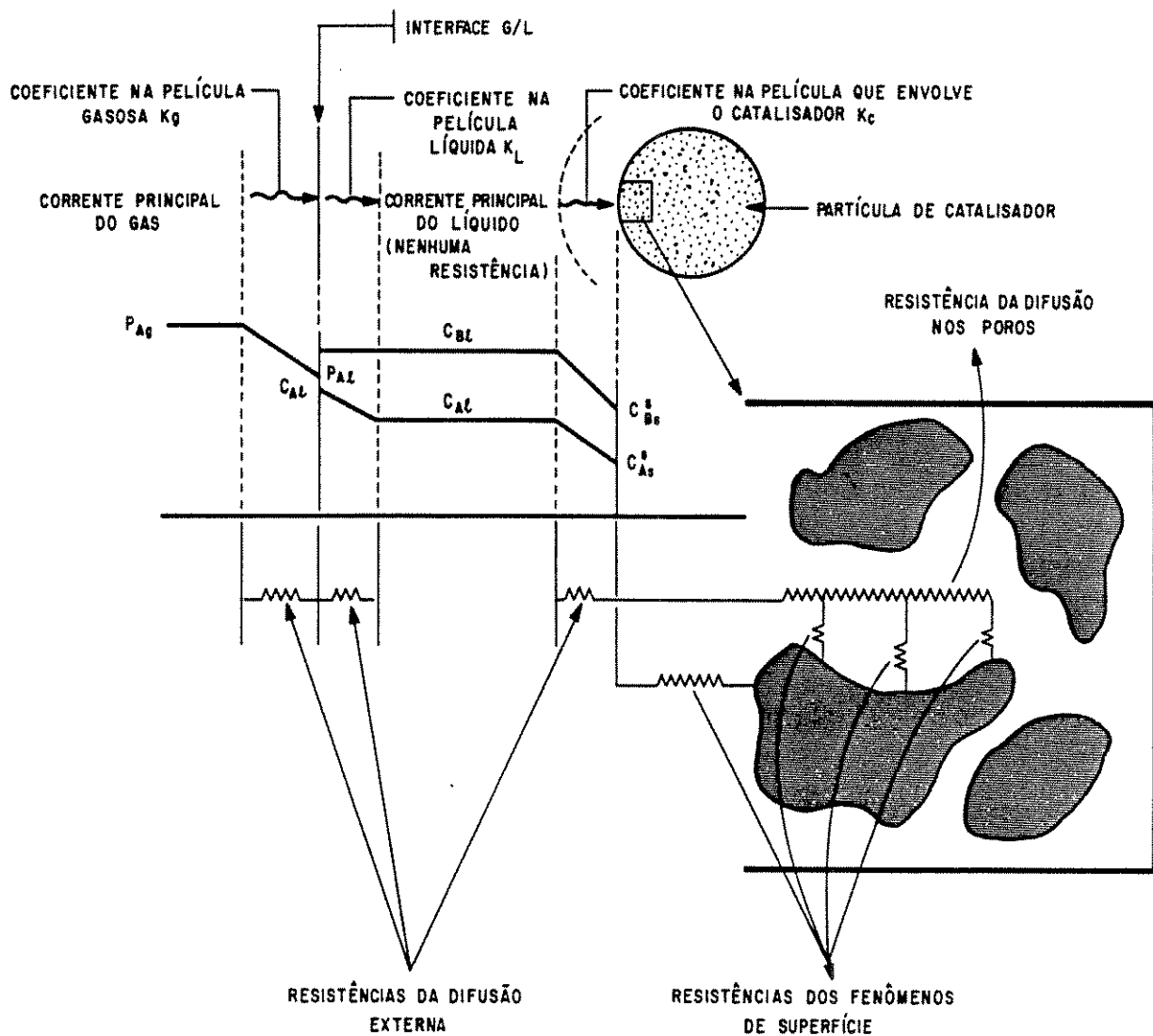
As etapas 1, 2, 4, 5, 6 e 8 são processos consecutivos que podem ser estudados separadamente e depois combinados em uma taxa de reação global, apresentando analogia

com um conjunto de resistências em série. No entanto, as etapas 3 e 7 não podem ser inteiramente separadas das etapas 4, 5 e 6, que descrevem a interação das moléculas reagentes com a superfície do sólido; isto porque os centros ativos do catalisador encontra-se espalhados ao longo das paredes dos poros, de tal forma que a distância que as moléculas reagentes tem que percorrer e, portanto, a resistência que elas encontram é variável. A figura 3.2.1.1 apresenta o perfil de concentração dos reagentes e as possíveis resistências envolvidas no processo.

A taxa global da reação é igual à taxa da etapa mais lenta do mecanismo. Quando as etapas de difusão externa (1, 2 e 8) são mais rápidas do que as de reação (4, 5 e 6) e as de difusão interna (3 e 7), as concentrações na superfície externa do catalisador são aproximadamente iguais as concentrações no seio dos fluidos, assim o transporte de massa por difusão externa não afeta a taxa global da reação. Em outros casos, as velocidades das etapas relacionadas com os fenômenos de superfície (4, 5 e 6) e com o transporte de massa por difusão interna (3 e 7) são mais elevadas comparativamente com as das etapas de difusão externa (1, 2 e 8). Porém, quando a difusão nos poros do catalisador é lenta, esta etapa pode ser a determinante da velocidade global e as condições de escoamento externamente a partícula não afetam a taxa global.

Em muitos casos quando as diversas etapas se tornam igualmente importantes, existe mais de uma etapa controladora da reação, o sistema é mais complexo e difícil de ser tratado.

**Figura 3.2.1.1**  
**Etapas Envolvidas em Reações Catalíticas Heterogêneas**  
**com Sistema Gasoso-Líquido-Sólido.**



Obs:

- $k_g$  : coeficiente na película gasosa,  $\text{mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$
- $k_L$  : coeficiente na película líquida,  $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
- $k_c$  : coeficiente na película que envolve o catalisador,  $\text{m}^3 (\text{m}^2 \text{ de catalisador} \cdot \text{s})$
- $P_{Ag}$  : pressão parcial de A na fase gasosa, Pa
- $P_{Ai}$  : pressão parcial de A na interface gás-líquido, Pa
- $C_{Ai}$  : concentração de A na interface gás - líquido,  $\text{mol}/\text{m}^3$
- $C_{Ae}$  : concentração de A no líquido,  $\text{mol}/\text{m}^3$
- $C_{Bi}$  : concentração de B no líquido,  $\text{mol}/\text{m}^3$
- $C_{Bs}$  : concentração de B na superfície do sólido,  $\text{mol}/\text{m}^2$
- $C_{As}$  : concentração de A na superfície do sólido,  $\text{mol}/\text{m}^2$
- $C_{As}$  : concentração de A no interior do sólido,  $\text{mol}/\text{m}^3$
- $C_{Bs}$  : concentração de B no interior do sólido,  $\text{mol}/\text{m}^3$

3.2.2 Difusão Externa

Sob determinadas condições de operação, a velocidade de uma reação catalítica pode ser reduzida pela difusão dos reagentes da fase gasosa para a fase líquida e da fase líquida para a superfície do catalisador, caracterizando a limitação por difusão extrapartícula. Em outras palavras, se a velocidade de difusão dos reagentes na interface gás-líquido e/ou líquido-sólido for menor do que a velocidade intrínseca da reação na superfície do catalisador, a velocidade global da reação será limitada pela difusão extrapartícula. Considerando uma reação entre A (fase gasosa) e B (fase líquida), os gradientes estabelecidos em cada uma das interfaces estão ilustrados na figura 3.2.1.1 e as equações da taxa de transporte externo de massa encontram-se na tabela 3.2.2.1.

Para um sistema trifásico as limitações externas à transferência de massa são determinadas pelos coeficientes de transferência de massa do gás para a interface gás-líquido ( $k_g$ ), da interface gás-líquido para o seio do líquido ( $k_L$ ) e do seio do líquido para a superfície do catalisador ( $k_c$ ). Nos reatores "trickle bed" o reagente gasoso A é geralmente pouco solúvel no líquido ou está presente em excesso. Neste caso, é válido assumir que não existe resistência à transferência de massa na fase gasosa e os coeficientes mais importantes são  $k_L$  e  $k_c$ . A literatura fornece algumas correlações para o cálculo destes coeficientes, que podem ser expressos conforme mostra a tabela 3.2.2.2.

| Tabela 3.2.2.1                                                              |                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Equações da Taxa de Transporte Externo de Massa                             |                                                                         |
| • Transporte do reagente A da fase gasosa para a interface gás-líquido:     | $-r_A = k_g a_i \frac{1}{(1 - \epsilon_b) \rho_p} (C_A(g) - C_{Ai}(g))$ |
| • Equilíbrio do reagente A na interface gás-líquido:                        | $C_{Ai} = \frac{C_{Ai}(g)}{H}$                                          |
| • Transporte do reagente A da interface gás-líquido para o seio do líquido: | $-r_A = k_\ell a_i \frac{1}{(1 - \epsilon_b) \rho_p} (C_{Ai} - C_{Ab})$ |

continua...

... continuação

|                                                                                |                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| • Transporte do reagente A do seio do líquido para interface líquido-sólido:   |                                                                                        |
| $-r_A = k_c a_c (C_{Ab} - C_{As})$                                             |                                                                                        |
| • Transporte do reagente B do seio do líquido para a interface líquido-sólido: |                                                                                        |
| $-r_B = k_c a_c (C_{Bb} - C_{Bs})$                                             |                                                                                        |
| onde:                                                                          |                                                                                        |
| $a_i$                                                                          | área interfacial por volume de leito, $m^2/m^3$                                        |
| $a_c$                                                                          | área supercial por massa de catalisador, $m^2/g$ de catalisador                        |
| $C_{Ab}$                                                                       | concentração de A na interface líquido-sólido, $mol/m^3$                               |
| $C_{Ai}$                                                                       | concentração de A na fase líquida, $mol/m^3$                                           |
| $C_{As}$                                                                       | concentração de A na superfície do sólido, $mol/m^3$                                   |
| $C_{Bb}$                                                                       | concentração de B na interface líquido-sólido, $mol/m^3$                               |
| $C_{Bs}$                                                                       | concentração de B na superfície do sólido, $mol/m^3$                                   |
| $C_A(g)$                                                                       | concentração de A na fase gasosa, $mol/m^3$                                            |
| $C_{Ai}(g)$                                                                    | concentração de A na interface gás-líquido, $mol/m^3$                                  |
| $H$                                                                            | constante de Henry                                                                     |
| $k_g$                                                                          | coeficiente de transferência de massa da fase gasosa para interface gás-líquido, $m/s$ |
| $k_l$                                                                          | coeficiente de transferência da interface gás-líquido para a fase líquida, $m/s$       |
| $k_c$                                                                          | coeficiente de transferência da fase líquida para a interface líquido-sólido, $m/s$    |
| $r_A$ e $r_B$                                                                  | taxa de transporte de A e B respectivamente, $mol/(g \text{ cat. } s)$                 |
| $\epsilon_b$                                                                   | porosidade do leito, ou seja, volume de vazios por volume total do leito, $m^3/m^3$    |
| $\rho_p$                                                                       | densidade da partícula, $kg/m^3$                                                       |

Fonte: Fogler (1986)

| Tabela 3.2.2.2                                            |                                               |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Coeficiente de Transferência de Massa por Difusão Externa |                                               |
| GRUPOS ADIMENSIONAIS                                      |                                               |
| $N_{Sh} = \frac{k dp}{D_{im}}$                            |                                               |
| $N_{Sc} = \frac{\nu}{D_{im}}$                             |                                               |
| $N_{Re} = \frac{g \rho dp}{\mu}$                          |                                               |
| Relação $N_{Sh} = f(N_{Re}, N_{sc})$                      |                                               |
| Obs:                                                      |                                               |
| $dp$                                                      | diâmetro da partícula, m                      |
| $D_{im}$                                                  | difusidade molecular de i na mistura, $m^2/s$ |
| $k$                                                       | coeficiente de transferência de massa, $m/s$  |
| $N_{Sc}$                                                  | número de Schmidt, adimensional               |
| $N_{Sh}$                                                  | número de Sherwood, adimensional              |
| $N_{Re}$                                                  | número de Reynolds, adimensional              |
| $g$                                                       | velocidade da corrente, $m/s$                 |
| $\nu$                                                     | viscosidade cinemática, $m^2/s$               |
| $\mu$                                                     | viscosidade dinâmica, $kg/(m.s)$              |
| $\rho$                                                    | densidade do fluido livre $kg/m^3$            |

Em reatores "trickle bed", quando o molhamento externo do catalisador é incompleto, o reagente A do gás pode ser diretamente adsorvido no líquido que enche os poros do catalisador por capilaridade. Assim, a resistência à transferência de massa externa seria menor devido à ausência do filme líquido. Algumas vezes, os poros não cobertos pelo filme de líquido não estão cheios de líquido, devido ao fenômeno de evaporação causada pelo excesso de calor de reação liberado. Neste caso, se os reagentes A e B tiverem pressão de vapor suficientemente alta para encontrarem-se na fase gasosa nas condições de trabalho, eles irão reagir após difundir-se no interior da partícula, levando a uma redução da resistência criada por limitações de difusão interpartícula e, por consequência, a um aumento da taxa de reação.

A velocidade de difusão dos reagentes será tanto menor quanto mais baixa for a velocidade linear do fluido. Em reatores industriais, as velocidades são geralmente suficientemente elevadas para evitar a existência de limitações por difusão extrapartícula. Porém, em reatores de escala laboratório as velocidades são normalmente pequenas e cuidados devem ser tomados para garantir que os dados cinéticos obtidos representem a velocidade intrínseca da reação.

### 3.2.3 Difusão Interna

Os catalisadores de interesse industrial são geralmente sólidos porosos, sendo que a maior parte da sua área ativa encontra-se no interior das partículas, desta forma, os reagentes devem difundir-se através da estrutura porosa antes de reagirem. A difusão no interior dos poros pode ocorrer por meio de um ou mais dos seguintes mecanismos: difusão ordinária, difusão de *Knudsen* e difusão superficial.

Quando os poros do catalisador são largos e o gás relativamente denso ou ainda, se os poros encontram-se cheios de líquido, o processo é o de difusão ordinária. Se a densidade do gás é baixa e/ou se os poros são estreitos, as moléculas colidem muito mais com as paredes do poro do que com as outras moléculas, sendo este mecanismo conhecido por difusão de *Knudsen*.

As moléculas adsorvidas apresentam considerável mobilidade entre sítios adjacentes na superfície catalítica. O transporte por meio do movimento das moléculas sobre a superfície do catalisador é conhecido como difusão superficial. Este tipo de

processo não é bem conhecido, contudo as poucas pesquisas existentes, indicam que a contribuição deste mecanismo para o transporte global é pequena.

No caso de líquidos o percurso livre médio é tão pequeno que a difusão de *Knudsen* é desprezível. Desta forma, na ausência de difusão superficial, a velocidade de difusão não é afetada nem pelo diâmetro do poro nem pela pressão mas pela difusividade molecular.

Os poros de um catalisador não são retos ou cilíndricos, na realidade eles apresentam um série de tortuosidades. Assim, definiu-se a difusividade efetiva ( $D_e$ ), que leva em consideração a estrutura do poro, além do fato de que nem toda a área normal à direção do fluxo está disponível para a difusão das moléculas. A tabela 3.2.3.1 mostra a expressão que define  $D_e$ .

Observa-se ainda, que os poros possuem áreas de seções retas variáveis, sendo este efeito considerado no fator de constrição. No entanto, em alguns casos o fator de tortuosidade inclui o efeito dos estreitamentos das seções transversais, ou seja, o fator de constrição não é considerado na expressão fornecida na tabela 3.2.3.1.

| Tabela 3.2.3.1<br>Conceito de Difusividade Efetiva |                                                                                                       |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $N_i = -D_e \nabla C_i$ <div>(Lei de Fick)</div>   |                                                                                                       |
| $D_e = \frac{D_{im} \epsilon_p \sigma}{\tau}$      |                                                                                                       |
| Obs.:                                              |                                                                                                       |
| $D_e$                                              | : difusividade efetiva, m <sup>2</sup> /s                                                             |
| $D_{im}$                                           | : difusividade molecular de i na mistura, m <sup>2</sup> /s                                           |
| $\epsilon_p$                                       | : porosidade do leito, ou seja, volume de espaço vazios/ volume total, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> |
| $N_i$                                              | : fluxo molar por difusão de i                                                                        |
| $\sigma$                                           | : fator de constrição                                                                                 |
| $\tau$                                             | : tortuosidade                                                                                        |
| $\nabla C_i$                                       | : gradiente de concentração                                                                           |

### 3.2.4 Adsorção Química

O fenômeno de adsorção ocorre quando uma fase fluida é colocada em contato com um sólido criando uma interface comum, que possui uma região adjacente conhecida por camada interfacial, no interior da qual as propriedades da matéria são

significativamente diferentes da massa das fases. A superfície de um sólido é uma região de energia potencial elevada, devido ao desbalanceamento das forças responsáveis pela coesão do sólido existente nesta região. Assim, as moléculas da fase fluida são atraídas para a superfície do sólido, formando uma camada de material condensado, de forma a minimizar a energia total do sistema. A adsorção consiste num enriquecimento desta camada interfacial em um ou mais componentes das fases em contato. O componente no estado adsorvido é chamado de adsorbato, enquanto que o material susceptível de ser adsorvido pelo componente adsorvente é conhecido como adsorvivo.

A natureza das forças envolvidas no processo de adsorção varia de sistema para sistema. No caso de sistemas gás-sólido e líquido-sólido distinguem-se dois tipos de adsorção, de acordo com as forças presentes na interação das moléculas do adsorbato com a superfície adsorvente. Quando estas são do mesmo tipo que as forças intermoleculares de coesão em gases e líquidos, ou seja, forças de dispersão de London ou forças de Van der Waals, o fenómeno é denominado de adsorção física ou fisissorção, ao passo que se as forças são da mesma natureza que as forças de ligação química covalente ou iônica, teremos a adsorção química ou quimissorção.

A adsorção física é sempre exotérmica ( $\Delta H < 0$ ), enquanto que a adsorção química é usualmente exotérmica ( $\Delta H < 0$ ), podendo ser em alguns casos ser endotérmica ( $\Delta H > 0$ ). De qualquer forma, o processo de adsorção é acompanhado por uma diminuição da desordem do sistema, ou em outras palavras, da entropia do sistema ( $\Delta S < 0$ ). Existem vários critérios, os quais serão discutidos a seguir, usados para se distinguir entre os dois tipos de adsorção: cobertura da superfície, calor de adsorção, temperatura, especificidade e energia de ativação.

As forças de interação atuantes na fisissorção não pressupõem o contato direto da superfície adsorvente com as moléculas do adsorbato, podendo ocorrer a formação de uma camada múltipla do adsorbato. Por outro lado, a cobertura da superfície na quimissorção ocorre em monocamada, já que as forças envolvidas requerem uma interação direta das moléculas do adsorbato com a superfície adsorvente.

O calor de adsorção na fisissorção, que é o calor liberado quando uma substância é adsorvida sobre uma superfície, é da mesma ordem de grandeza que o calor latente de condensação do adsorvivo, situando-se na faixa de 8 a 20 kJ/mol. Porém, no caso da quimissorção o calor de adsorção é da ordem de grandeza do calor de reação

química entre um sólido e um fluido, ficando entre 40 e 800 kJ/mol. Desta forma, a adsorção física ocorre em grau apreciável normalmente a temperatura abaixo ou em torno da temperatura de condensação do adsorativo, enquanto que a adsorção química acontece em temperaturas bem mais elevadas.

Uma característica importante na distinção entre os fenômenos de adsorção é a especificidade. A fisissorção é um processo genérico, que ocorre normalmente entre a maioria dos sistemas fluido-sólido em condições experimentais adequadas. Outrossim, a quimissorção é específica, desta maneira um determinado adsorativo pode ser adsorvido por um adsorvente e não ser por outro, podendo existir sítios específicos de adsorção na superfície do sólido.

O processo de adsorção física não é ativado, assim não existe uma energia de ativação para a fisissorção. Porém, o fenômeno inverso chamado de dessorção física é ativado, com energia de ativação igual ao calor de adsorção. Os processos de adsorção química e de dessorção química são ativados, embora as energias de ativação envolvidas sejam geralmente pequenas. A figura 3.2.4.1 mostra um gráfico esquemático da energia potencial de interação entre superfície sólida e a molécula a ser adsorvida versus distância da superfície, diagrama conhecido como Energia Potencial de Lennard-Jones para Adsorção. Por esta figura, verifica-se que a energia de ativação da dessorção química é a soma do calor de quimissorção com a energia de ativação de adsorção da quimissorção. Pode-se concluir que a adsorção física é uma etapa da adsorção química, pois para ativar a molécula de  $A_2$  sem a fisissorção, seria necessário fornecer uma energia igual à energia de dissociação da molécula  $A_2$ .

A adsorção física não leva a uma modificação da estrutura do adsorbato como no caso da adsorção química, e, portanto, a etapa de adsorção presente na reação química da catálise heterogênea é do tipo da quimissorção, que leva ao enfraquecimento das ligações das moléculas reagentes, facilitando a formação dos produtos.

Irving Langmuir (*Smith, 1981*) desenvolveu um modelo para determinar as expressões da taxa de adsorção, que se encontra na tabela 3.2.4.1 e engloba as seguintes suposições:

- a adsorção do adsorativo ocorre em pontos localizados da superfície do sólido, chamados de centros ou sítios de adsorção. Cada sítio comporta apenas uma molécula do adsorativo, ou seja a máxima adsorção possível corresponde à formação da monocamada;

- Figura 3.2.4.1**  
**Diagrama Esquemático da Energia Potencial de Lennard-Jones para Adsorção**

$A_2 + 2^* \rightarrow 2A^*$

Estado de Transição (Fisissorção p/ Quimissorção)

Curva Q

Curva F

distância da superfície sólida

$\Delta H_Q$

$\Delta H_F$

$(\epsilon_a)_{ad}$

$q_d$

onde:  $(\epsilon_a)_{des} = q_{ad} + (\epsilon_a)_{ad}$   
 curva Q é a curva de Quimissorção  
 curva F é a curva de Fisissorção

**Tabela 3.2.4.1**  
**Modelo para Expressão da Taxa de Adsorção Proposta por Irving Langmuir**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $\text{Reação a reação sem dissociação: } A + * \overset{k_{ad}}{\rightleftharpoons} A - * \underset{k_{des}}{\rightleftharpoons} , \text{ temos:}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                           |
| Taxa de adsorção:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | $r_{ad} = k_{ad} P(1 - \theta)$           |
| onde:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $k_{ad} = k_{ad}^o e^{-(E_a)_{ad}/RT}$    |
| Taxa de dessorção:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $r_{des} = k_{des} \theta$                |
| onde:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $k_{des} = k_{des}^o e^{-(E_a)_{des}/RT}$ |
| $\text{Reação a reação com dissociação: } A_2 + 2* \overset{k_{ad}}{\rightleftharpoons} 2A - * \underset{k_{des}}{\rightleftharpoons} , \text{ temos:}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                           |
| Taxa de adsorção:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | $r_{ad} = k_{ad} P(1 - \theta)^2$         |
| onde:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $k_{ad} = k_{ad}^o e^{-(E_a)_{ad}/RT}$    |
| Taxa de dessorção:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $r_{des} = k_{des} \theta^2$              |
| onde:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $k_{des} = k_{des}^o e^{-(E_a)_{des}/RT}$ |
| Obs.:<br>(E <sub>a</sub> ) <sub>ad</sub> e (E <sub>a</sub> ) <sub>des</sub> Energia de ativação da adsorção química e da dessorção química, respectivamente<br>P                                pressão<br>R                                constante dos gases ideais<br>T                                temperatura absoluta<br>r <sub>ad</sub> e r <sub>des</sub> taxa de adsorção e de dessorção, respectivamente<br>θ                                grau de cobertura dos sítios ativos, adimensional |                                           |

### 3.2.5 Equações para a Taxa de Reação

As reações da catálise heterogênea podem ser representadas pela expressão da taxa de reação de "Power Law" como indicado na tabela 3.2.5.1. Neste caso, os parâmetros k<sub>o</sub> e E são independentes da temperatura, da área superficial do catalisador e da concentração, sendo determinados em função do tipo de catalisador e sistema da reação química. Esta correlação empírica é muito usada em estudos de reatividade para uma determinada reação ou para uma série de reações expressas por uma taxa global.

Em alguns casos, os parâmetros k e E mudam dentro da faixa de temperatura, impossibilitando o ajuste dos dados experimentais com uma expressão de "Power Law". Quando a mudança ocorre no mesmo sentido, ou seja, ambos os valores aumentam ou

ambos diminuem, observa-se o fenômeno da compensação, pois assim a taxa de reação é menos afetada do que seria se E e k<sub>0</sub> variassem em direções opostas. Da mesma forma, algumas vezes a ordem da reação com respeito a um determinado composto i (a<sub>i</sub>) pode mudar com a temperatura.

| <div>Tabela 3.2.5.1</div> <div>Equação de "Power Law" para Catálise Heterogênea</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $-r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = k \prod_i C_i^{a_i} \quad (\text{Equação de "Power Law"})$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                              |
| onde:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | $k = k_0 e^{-E/RT}$ (Expressão de Arrhenius) |
| $r_i V = r_i' \quad W = r_i'' \quad S = r_i''' \quad V_s = r_i'''' \quad V_r$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                              |
| <div>Obs.:</div> <div> <div>a<sub>i</sub></div> <div>ordem da reação com respeito à C<sub>i</sub></div> </div> <div> <div>E</div> <div>energia de ativação da reação, J/mol</div> </div> <div> <div>k</div> <div>constante da taxa de reação, 1/ (mol de composto i reagido<sup>a<sub>i</sub>-1</sup> x m<sup>3</sup> x h)</div> </div> <div> <div>k<sub>0</sub></div> <div>constante da expressão de arrhenius</div> </div> <div> <div>N<sub>i</sub></div> <div>número de moles do componente i</div> </div> <div> <div>r<sub>i</sub></div> <div>taxa de reação, moles de composto i reagido/(m<sup>3</sup> de fluido x tempo)</div> </div> <div> <div>r<sub>i</sub>'</div> <div>taxa de reação, moles de composto reagido/(kg de catalisador x tempo)</div> </div> <div> <div>r<sub>i</sub>''</div> <div>taxa de reação, moles de composto reagido/(m<sup>2</sup> de catalisador x tempo)</div> </div> <div> <div>r<sub>i</sub>'''</div> <div>taxa de reação, moles de composto reagido/(m<sup>3</sup> de catalisador x tempo)</div> </div> <div> <div>r<sub>i</sub>''''</div> <div>taxa de reação, moles de composto reagido/(m<sup>3</sup> de reator x tempo)</div> </div> <div> <div>R</div> <div>constante dos gases ideais, J/(mol . K)</div> </div> <div> <div>S</div> <div>área da superfície ativa do catalisador, m<sup>2</sup></div> </div> <div> <div>t</div> <div>tempo, h</div> </div> <div> <div>T</div> <div>temperatura absoluta, K</div> </div> <div> <div>V<sub>r</sub> e V<sub>s</sub></div> <div>volume de reator e catalisador, respectivamente em m<sup>3</sup></div> </div> <div> <div>W</div> <div>massa de catalisador, kg</div> </div> |                                              |

A taxa de "Power Law" muitas vezes não representa bem uma reação da catálise heterogênea em uma faixa mais ampla de temperatura por não permitir extrapolação dos resultados de forma confiável e não considerar a natureza do processo. Assim, se torna necessário levar em conta um modelo cinético para a reação, tal como o de *Langmuir-Hinshelwood*, que além de possibilitar condições mais seguras de extrapolação, pode levar à determinação do catalisador mais adequado ao processo.

O modelo de *Langmuir-Hinshelwood* considera como primeira etapa da reação catalítica global, a quimissorção dos reagentes, ou seja, a reação dos reagentes com a superfície do catalisador através de seus sítios ativos. A etapa seguinte é a reação na superfície, seguida da desorção dos produtos. A superfície de um catalisador real não é uniforme, porém a experiência tem mostrado que apenas uma fração dos sítios de quimissorção, com propriedades aproximadamente idênticas, participa efetivamente na

reação como sítio ativo. Ao deduzir a expressão para a taxa de reação global pelo modelo em questão, deve-se seguir os passos indicados na tabela 3.2.5.2.

Na formulação de *Langmuir-Hinshelwood*, as expressões da velocidade de reação, derivadas dos vários mecanismos postulados, apresentam sempre a forma:

$$\text{Velocidade de Reação} = \frac{(\text{Termo Cinético}) (\text{Termo da Força Motriz})}{(\text{Termo da Adsorção})}$$

A tabela 3.2.5.3 mostra os termos relativos à cinética e à força motriz e a tabela 3.2.5.4 os referentes ao termo de adsorção, para uma série de modelos cinéticos, de acordo com a etapa controladora da reação.

| <div>Tabela 3.2.5.2</div> <div>Etapas para Determinação da Equação da Taxa de Langmuir-Hinshelwood</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| <div> <div>estabelecer o mecanismo para a reação, por exemplo:</div> <div> <div>Reação: A ⇌ B</div> <div> <div> <div> <div>k<sub>1</sub></div> <div>A + * ⇌ A - *</div> <div>k<sub>-1</sub></div> </div> <div>adsorção de A</div> </div> <div> <div> <div>k<sub>2</sub></div> <div>A - * ⇌ B - *</div> <div>k<sub>-2</sub></div> </div> <div>reação na superfície do catalisador</div> </div> <div> <div> <div>k<sub>-3</sub></div> <div>B - * ⇌ B - *</div> <div>k<sub>3</sub></div> </div> <div>dessorção de B</div> </div> </div> </div> </div>                                                                                                                                                                                                |  |  |
| <div> <div> <div> <div>escrever as equações da taxa para cada etapa:</div> <div> <div> <div>r<sub>1</sub> = k<sub>1</sub> P<sub>A</sub> θ<sub>V</sub> - k<sub>-1</sub> θ<sub>A</sub></div> <div>(etapa de adsorção do reagente)</div> <div>(equação 1)</div> </div> <div> <div>r<sub>2</sub> = k<sub>2</sub> θ<sub>A</sub> - k<sub>-2</sub> θ<sub>B</sub></div> <div>(etapa da reação na superfície)</div> <div>(equação 2)</div> </div> <div> <div>r<sub>3</sub> = k<sub>-3</sub> θ<sub>B</sub> - k<sub>3</sub> P<sub>B</sub> θ<sub>V</sub></div> <div>(etapa de dessorção do produto)</div> <div>(equação 3)</div> </div> </div> </div> </div></div>                                                                                            |  |  |
| <div> <div> <div>escrever o balanço dos sítios ativos: θ<sub>A</sub> + θ<sub>B</sub> + θ<sub>V</sub> = 1</div> <div>(equação 4)</div> </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |  |
| <div> <div> <div> <div>definir qual é a etapa determinante da velocidade, ou seja, qual a etapa em que a sua velocidade é intrinsecamente muito menor do que a velocidade das etapas restantes. Admitindo que no mecanismo acima a reação na superfície seja a etapa determinante, tem-se:</div> <div> <div> <div>r<sub>1</sub> = k<sub>1</sub> P<sub>A</sub> θ<sub>V</sub> - k<sub>-1</sub> θ<sub>A</sub> = 0 ⇒ θ<sub>A</sub> = K<sub>1</sub> P<sub>A</sub> θ<sub>V</sub></div> <div>(equação 5)</div> </div> <div> <div>r<sub>3</sub> = k<sub>-3</sub> θ<sub>B</sub> - k<sub>3</sub> P<sub>B</sub> θ<sub>V</sub> = 0 ⇒ θ<sub>B</sub> = K<sub>3</sub> P<sub>B</sub> θ<sub>V</sub></div> <div>(equação 6)</div> </div> </div> </div> </div></div> |  |  |
| <div> <div> <div> <div>das equações 4, 5 e 6 obtém-se as expressões para θ<sub>V</sub>, θ<sub>A</sub> e θ<sub>B</sub>, as quais são substituídas na equação 2, a fim de obter a equação da taxa de Langmuir-Hinshelwood para o mecanismo proposto:</div> <div> <div> <div>r<sub>global</sub> = r<sub>2</sub> =</div> <div> <div>k<sub>2</sub> K<sub>1</sub> ⎛P<sub>A</sub> - <sup>1</sup>/<sub>K</sub> P<sub>B</sub>⎞</div> <div>(1 + K<sub>1</sub> P<sub>A</sub> + K<sub>3</sub> P<sub>B</sub>)</div> </div> </div> </div> </div> </div></div>                                                                                                                                                                                                   |  |  |
| <div> <div> <div>Obs.:</div> <div> <div> <div>K<sub>1</sub> e K<sub>3</sub></div> <div>constantes de equilíbrio de adsorção de A e B respectivamente</div> </div> <div> <div>K</div> <div>constante de equilíbrio K = K<sub>2</sub> K<sub>1</sub> / K<sub>3</sub></div> </div> <div> <div>P<sub>A</sub> e P<sub>B</sub></div> <div>concentrações de A e B respectivamente</div> </div> <div> <div>r<sub>global</sub></div> <div>taxa global da reação</div> </div> <div> <div>θ<sub>A</sub>, θ<sub>B</sub> e θ<sub>V</sub></div> <div>fração de sítios ativos ocupados por A, por B e vazios respectivamente</div> </div> </div> </div> </div>                                                                                                    |  |  |

**Tabela 3.2.5.3**  
**Termo Cinético e de Força Motriz para Determinação**  
**da Equação Cinética de Langmuir-Hinshelwood**

| ETAPA CONTROLADORA             | TERMO CINÉTICO           |                                   |                              |                                       |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| Adsorção de A                  | $k_A$                    |                                   |                              |                                       |
| Adsorção de B                  | $k_B$                    |                                   |                              |                                       |
| Desorção de R                  | $k_R K$                  |                                   |                              |                                       |
| Adsorção de A com dissociação  | $k_A$                    |                                   |                              |                                       |
| Impacto de A                   | $k_A K_B$                |                                   |                              |                                       |
| Reação homogênea               | $k$                      |                                   |                              |                                       |
| Reação na Superfície:          | REAÇÕES                  |                                   |                              |                                       |
|                                | $A \rightleftharpoons R$ | $A \rightleftharpoons R + S$      | $A + B \rightleftharpoons R$ | $A + B \rightleftharpoons R + S$      |
| Sem dissociação                | $k_{SR} K_A$             | $k_{SR} K_A$                      | $k_{SR} K_A K_B$             | $k_{SR} K_A K_B$                      |
| Com dissociação de A           | $k_{SR} K_A$             | $k_{SR} K_A$                      | $k_{SR} K_A K_B$             | $k_{SR} K_A K_B$                      |
| B não adsorve                  | $k_{SR} K_A$             | $k_{SR} K_A$                      | $k_{SR} K_A$                 | $k_{SR} K_A$                          |
| B não adsorve a Adissocia      | $k_{SR} K_A$             | $k_{SR} K_A$                      | $k_{SR} K_A$                 | $k_{SR} K_A$                          |
| ETAPA CONTROLADORA             | TERMOS DA FORÇA MOTRIZ   |                                   |                              |                                       |
|                                | REAÇÕES                  |                                   |                              |                                       |
|                                | $A \rightleftharpoons R$ | $A \rightleftharpoons R + S$      | $A + B \rightleftharpoons R$ | $A + B \rightleftharpoons R + S$      |
| Adsorção de A                  | $P_A - \frac{P_R}{K}$    | $P_A - \frac{P_R P_S}{K}$         | $P_A - \frac{P_R}{K P_B}$    | $P_A - \frac{P_R P_S}{K P_B}$         |
| Adsorção de B                  | 0                        | 0                                 | $P_B - \frac{P_R}{K P_A}$    | $P_B - \frac{P_R P_S}{K P_A}$         |
| Desorção de R                  | $P_A - \frac{P_R}{K}$    | $\frac{P_A}{P_S} - \frac{P_R}{K}$ | $P_A P_B - \frac{P_R}{K}$    | $\frac{P_A P_B}{P_S} - \frac{P_R}{K}$ |
| Reação na superfície           | $P_A - \frac{P_R}{K}$    | $P_A - \frac{P_R P_S}{K}$         | $P_A P_B - \frac{P_R}{K}$    | $P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$         |
| Impacto de A (A não adsorvido) | 0                        | 0                                 | $P_A P_B - \frac{P_R}{K}$    | $P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$         |
| Reação homogênea               | $P_A - \frac{P_R}{K}$    | $P_A - \frac{P_R P_S}{K}$         | $P_A P_B - \frac{P_R}{K}$    | $P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$         |

*Fonte: Froment e Bischoff (1990).*

**Tabela 3.2.5.4**  
**Termos de Adsorção para Determinação da**  
**Equação Cinética de Langmuir - Hinshelwood**

TERMOS A SEREM SUBSTITUÍDOS NO GRUPO DE ADSORÇÃO GERAL

$$(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + K_I P_I)^n$$

| CASOS                                                                                                                        | REAÇÕES                    |                                |                                |                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
|                                                                                                                              | $A \rightleftharpoons R$   | $A \rightleftharpoons R + S$   | $A + B \rightleftharpoons R$   | $A + B \rightleftharpoons R + S$   |
| Etapa controladora adsorção de A - substituir $K_A P_A$ por                                                                  | $\frac{K_A P_R}{K}$        | $\frac{K_A P_R P_S}{K}$        | $\frac{K_A P_R}{K P_B}$        | $\frac{K_A P_R P_S}{K P_B}$        |
| Etapa controladora adsorção de B - substituir $K_B P_B$ por                                                                  | 0                          | 0                              | $\frac{K_B P_R}{K P_A}$        | $\frac{K_B P_R P_S}{K P_A}$        |
| Etapa controladora desorção de R - substituir $K_R P_R$ por                                                                  | $K K_R P_A$                | $K K_R \frac{P_A}{P_S}$        | $K K_R P_A P_B$                | $K K_R \frac{P_A P_B}{P_S}$        |
| Etapa controladora adsorção de A com dissociação de A - substituir $K_A P_A$ por                                             | $\sqrt{\frac{K_A P_R}{K}}$ | $\sqrt{\frac{K_A P_R P_S}{K}}$ | $\sqrt{\frac{K_A P_R}{K P_B}}$ | $\sqrt{\frac{K_A P_R P_S}{K P_B}}$ |
| Adsorção dissociativa de A - substituir $K_A P_A$ por (Da mesma forma para os outros componentes adsorvidos com dissociação) | $\sqrt{K_A P_A}$           | $\sqrt{K_A P_A}$               | $\sqrt{K_A P_A}$               | $\sqrt{K_A P_A}$                   |
| A não é adsorvido substituir $K_A P_A$ por (Da mesma forma para os outros componentes que não são adsorvidos)                | 0                          | 0                              | 0                              | 0                                  |
| Expoentes do Grupo de Adsorção                                                                                               |                            |                                |                                |                                    |
| ETAPA CONTROLADORA                                                                                                           | <i>n</i>                   |                                |                                |                                    |
| Adsorção de A sem dissociação                                                                                                | 1                          |                                |                                |                                    |
| Dessorção de R                                                                                                               | 1                          |                                |                                |                                    |
| Adsorção de A com dissociação                                                                                                | 2                          |                                |                                |                                    |
| Impacto de A sem dissociação $A + B \rightleftharpoons R$                                                                    | 1                          |                                |                                |                                    |
| Impacto de A sem dissociação $A + B \rightleftharpoons R + S$                                                                | 2                          |                                |                                |                                    |
| Reação homogênea                                                                                                             | 0                          |                                |                                |                                    |
| Reação na Superfície                                                                                                         | REAÇÕES                    |                                |                                |                                    |
|                                                                                                                              | $A \rightleftharpoons R$   | $A \rightleftharpoons R + S$   | $A + B \rightleftharpoons R$   | $A + B \rightleftharpoons R + S$   |
| Não dissociação de A                                                                                                         | 1                          | 2                              | 2                              | 2                                  |
| Dissociação de A                                                                                                             | 2                          | 2                              | 3                              | 3                                  |
| Dissociação de A e não adsorção de B                                                                                         | 2                          | 2                              | 2                              | 2                                  |
| Não dissociação de A e não adsorção de B                                                                                     | 1                          | 2                              | 1                              | 2                                  |

Fonte: Froment e Bischoff (1990).

3.2.6 Difusão e Reação nos Poros

Quando a reação no interior dos poros do catalisador ocorre com limitações difusionais, estabelece-se um gradiente de concentração, de maneira que a concentração de reagente diminui do exterior para o interior da partícula. Assim, a taxa de reação média através do catalisador sobre condições isotérmicas será, em princípio, menor do que se não houver limitações ao transporte de massa. A energia de ativação aparente e a seletividade da reação dependem da magnitude destes gradientes de concentração.

Como a etapa de difusão dos reagentes e produtos nos poros de um catalisador e a etapa de reação não são consecutivas, torna-se necessário analisá-las simultaneamente. Pode-se expressar a taxa global de reação (r), em função da temperatura e da concentração na superfície externa ou em função da temperatura e concentração da corrente principal. Na catálise heterogênea define-se o fator interno de efetividade ( $\eta$ ) e o fator global de efetividade como indicado na tabela 3.2.6.1. O fator interno de efetividade é função da difusividade efetiva ( $D_e$ ), da cinética da reação e da condutividade térmica efetiva ( $k_e$ ).

| Tabela 3.2.6.1                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Definição de Fator Interno de Efetividade e Fator Global de Efetividade |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Fator Interno de Efetividade:                                           | $\eta = \frac{\text{(Taxa observada para toda a partícula)}}{\left( \text{Taxa de reação correspondente às condições existentes na superfície externa da partícula } (C_{AS}) \right)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Fator Global de Efetividade:                                            | $\Omega = \frac{\text{(Taxa observada para toda a partícula)}}{\left( \text{Taxa de reação correspondente às condições existentes na corrente principal } (C_{AO}) \right)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| onde:                                                                   | $r_A = \Omega(-r_{AO}) = \eta(-r_{AS})$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Obs.:                                                                   | <div><div><div><math>C_{AO}</math> e <math>C_{AS}</math></div><div><math>r_A</math></div><div><math>r_{AO}</math></div><div><math>r_{AS}</math></div><div><math>\eta</math></div><div><math>\Omega</math></div></div><div><div>- concentração da espécie A na corrente principal e superfície da partícula respectivamente</div><div>- taxa global de reação da espécie A</div><div>- taxa de reação da espécie A nas condições da corrente principal</div><div>- taxa de reação da espécie A nas condições da superfície da partícula</div><div>- fator interno de efetividade</div><div>- fator global de efetividade</div></div></div> |

Fonte: Fogler(1986)

Considerando uma reação irreversível e catalisador esférico, através de um balanço de massa em regime estacionário realizado num anel de espessura  $\Delta r$  escolhido como elemento de controle da partícula, obtém-se a equação de balanço de massa para a espécie genérica A, que descreve a difusão e reação nos poros de um catalisador esférico, como indicado na tabela 3.2.6.2. No caso, a equação leva em conta a expressão de "Power-Law" para a taxa de reação de A com reação de ordem  $n$ . O mesmo procedimento pode ser feito para catalisadores cilíndricos, que encontra-se na tabela 3.2.6.3.

Na solução da equação diferencial ordinária do balanço de massa citada anteriormente, seja qual for a geometria dos poros e a cinética da reação, obtém-se o grupo adimensional conhecido como Módulo de Thiele, que é função da geometria dos poros, cinética da reação e difusividade efetiva. Este fato leva à obtenção do módulo de Thiele Generalizado apresentado na tabela 3.2.6.4. Pode-se verificar que se o valor deste parâmetro é elevado, a etapa de difusão nos poros é uma etapa limitante da reação, ou seja, o processo catalítico é controlado pela difusão na partícula (regime difusivo), ao passo que se o valor de  $\phi_n$  é pequeno a etapa de reação na superfície é a etapa limitante, em outras palavras a difusão na partícula é mais rápida que a reação e neste caso o processo catalítico é controlado pela reação (regime cinético).

O efeito da limitação por resistência à difusão torna-se significativo a temperaturas mais altas. Para temperaturas suficientemente baixas a taxa de reação é tão pequena que a taxa de fluxo por difusão não é limitante e neste caso pode-se observar a cinética intrínseca. Com o aumento da temperatura a taxa de difusão aumenta, porém a taxa de reação intrínseca aumenta mais rapidamente e, assim, a difusão nos poros passa a ser limitante da taxa global, pois o gradiente de concentração dentro dos poros passa a ser significativo.

O grau de limitação por difusão interna é caracterizado pelo fator interno de efetividade ( $\eta$ ) definido na tabela 3.2.6.1. Como pode ser observado este fator estabelece a relação entre a taxa de reação observada e a taxa de reação que ocorreria na ausência de efeitos difusionais dentro dos poros do catalisador. Quando a temperatura aumenta,  $\eta$  torna-se progressivamente menor e a taxa de difusão externa começa a ser fator limitante da velocidade global da reação. Tendo em vista que a transferência de massa é um processo de 1ª ordem, as reações parecem ser de 1ª ordem e todos os catalisadores comportam-se como se tivessem a mesma atividade.

A resistência difusional dentro dos poros aumenta com o aumento do tamanho da

partícula e quando a largura interna dos poros torna-se menor. Em leito fixo o tamanho da partícula fica entre  $\frac{1}{16}$  e  $\frac{1}{2}$  in. Partículas muito pequenas ( $< \frac{1}{16}$  in) podem apresentar baixa resistência mecânica e levar a grande perda de pressão no leito, por outro lado partículas grandes ( $> \frac{1}{2}$  in) apresentam maiores resistências à transferência de massa.

Existem casos em que a velocidade da reação é muito mais alta do que a velocidade de transporte do calor liberado ou removido no catalisador, impedindo que a temperatura desta partícula permaneça constante. Assim, o sistema passa a ser não-isotérmico e dois tipos diferentes de gradientes de temperatura podem ser observados, a saber: o  $\Delta T$  interno à partícula e o  $\Delta T$  na interface fluido-sólido. Nesta última situação a partícula está mais aquecida ou mais resfriada do que o fluido que a envolve.

Nas reações altamente exotérmicas e catalisadores com baixa condutividade térmica, o calor liberado mantém a partícula mais aquecida do que o fluido que a rodeia, sendo que a velocidade da reação é maior do que num sistema isotérmico. Por outro lado, em reações endotérmicas com limitações à transferência de calor, a velocidade de reação é menor do que se o sistema fosse isotérmico, pois a partícula permanece mais fria do que o fluido que a envolve. Portanto, se não existirem inconvenientes relativos à resistência e seletividade do catalisador, é vantajoso dar condições para que o processo catalítico permaneça não-isotérmico quando se processam reações exotérmicas.

| <div>Tabela 3.2.6.2</div> <div>Balanco de Massa para Difusão e Reação no Interior dos Poros Esféricos de um Catalisador</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <div>Para catalisador de poros esféricos e reação irreversível de ordem n, escolhendo-se um anel de espessura <math>\Delta r</math> como elemento de controle e considerando-se a taxa de "Power-Law" para representar a cinética da reação, a equação de balanço de massa para a espécie A na partícula é:</div> <div> <math display="block">\left[ -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} \right]_r - \left[ -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} \right]_{r+\Delta r} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta r \cdot \rho_p \cdot k_c \cdot C_A^n</math> </div> <div>Considerando que a difusividade efetiva independe da concentração do reagente A e tomando o limite quando <math>\Delta r \rightarrow 0</math>,obtem-se a expressão:</div> <div> <math display="block">\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \left( \frac{d C_A}{dr} \right) - \frac{k_c \rho_p}{D_e} C_A^n = 0</math> </div> <div>Fator Interno de Efetividade para catalisador esférico, taxa de "Power-Law" e reação irreversível de ordem n:</div> <div> <math display="block">\eta = \frac{\frac{S_s}{V_p} D_e \left( \frac{dC_A}{dr} \right)_{r=R}}{k_c C_{AS}^n}</math> </div> |

continua...

|                                                                                                   |                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Módulo de Thiele para catalisador esférico, taxa de "Power-Law" e reação irreversível de ordem n: |                                                                                   |
| $\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{(n+1)}{2} \cdot \frac{k_c \rho_p C_{AS}^{n-1}}{D_e}}$             |                                                                                   |
| Obs.:                                                                                             |                                                                                   |
| $C_A$ e $C_{AS}$                                                                                  | - concentração genérica da espécie A e na superfície da partícula respectivamente |
| $D_e$                                                                                             | - difusividade efetiva                                                            |
| $k_c$                                                                                             | - constante cinética da equação de "Power-Law"                                    |
| $n$                                                                                               | - ordem da reação                                                                 |
| $r$ e $R$                                                                                         | - raio genérico e raio externo da partícula                                       |
| $V_p$ , $S_s$ e $\rho_p$                                                                          | - volume, área externa e densidade do catalisador respectivamente                 |
| $\phi_n$                                                                                          | - módulo de Thiele para reação de ordem n                                         |

Fonte: *Levenspiel (1974)*

|                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Tabela 3.2.6.3</b>                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                   |
| <b>Balanço de Massa para Difusão e Reação no Interior dos Poros Cilíndricos de um Catalisador</b>                                                                                                                                                                                         |                                                                                   |
| Para catalisador de poros cilíndricos e reação irreversível de ordem n, escolhendo-se um anel de espessura $\Delta r$ como elemento de controle e considerarmos a taxa de Power-Law para representar a cinética da reação, a equação de balanço de massa para a espécie A na partícula é: |                                                                                   |
| $\left[ -\pi \cdot R^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} \right]_x - \left[ -\pi \cdot R^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC_A}{dr} \right]_{x+\Delta r} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \Delta x \cdot \rho_p \cdot k_c \cdot C_A^n$                                                                    |                                                                                   |
| Considerando que a difusividade efetiva independe da concentração do reagente A e tomando o limite quando $\Delta x \rightarrow 0$ ,obtemos a expressão:                                                                                                                                  |                                                                                   |
| <div><math display="block">\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2 k_c \rho_p}{R D_e} C_A^n = 0</math></div>                                                                                                                                                                                       |                                                                                   |
| Fator Interno de Efetividade para catalisador com poros cilíndricos, taxa de Power-Law e reação irreversível de ordem n:                                                                                                                                                                  |                                                                                   |
| $\eta = \frac{\frac{S_s}{V_p} D_e \left( \frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0}}{k_c C_{AS}^n}$                                                                                                                                                                                                    |                                                                                   |
| Módulo de Thiele para catalisador cilíndrico, taxa de "Power Law" e reação irreversível de ordem n:                                                                                                                                                                                       |                                                                                   |
| $\phi_n = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{(n+1)}{2} \cdot \frac{k_c \rho_p C_{AS}^{n-1}}{D_e}}$                                                                                                                                                                                                   |                                                                                   |
| Obs.:                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                   |
| $C_A$ e $C_{AS}$                                                                                                                                                                                                                                                                          | - concentração genérica da espécie A e na superfície da partícula respectivamente |
| $D_e$                                                                                                                                                                                                                                                                                     | - difusividade efetiva                                                            |
| $k_c$                                                                                                                                                                                                                                                                                     | - constante cinética da equação de Power-Law                                      |
| $n$                                                                                                                                                                                                                                                                                       | - ordem da reação                                                                 |
| $x$ e $R$                                                                                                                                                                                                                                                                                 | - distância longitudinal e raio do poro cilíndrico respectivamente                |
| $V_p$ , $S_s$ e $\rho_p$                                                                                                                                                                                                                                                                  | - volume, área externa e densidade do catalisador respectivamente                 |
| $\phi_n$                                                                                                                                                                                                                                                                                  | - módulo de Thiele para reação de ordem n                                         |

Fonte: *Levenspiel (1974)*

Tabela 3.2.6.4

Definição do Módulo de Thiele Generalizado

Módulo de Thiele Generalizado:

$$\phi = \frac{\frac{V_p}{S_s} D_e (-r_{AS})}{2D_e \left[ \int_{C_{AE}}^{C_{AS}} (-r_A) d C_A \right]^{1/2}}$$

Módulo de Thiele generalizado para reação irreversível, usando Taxa de "Power-Law" e considerando reação de ordem n:

$$\phi_n = \frac{V_p}{S_s} \sqrt{\frac{(n+1)}{2} \cdot \frac{k_c \rho_p C_{AS}^{n-1}}{D_e}}$$

Obs.:

- $C_A$   $C_{AE}$  e  $C_{AS}$  - concentração genérica da espécie A, na superfície do catalisador e de equilíbrio respectivamente
- $D_e$  - difusividade efetiva
- $k_c$  - constante cinética da equação de Power-Law
- $n$  - ordem da reação
- $V_p$ ,  $S_s$  e  $\rho_p$  - volume, área externa e densidade do catalisador
- $\phi_n$  - módulo de Thiele para reação de ordem n

Fonte: *Levenspiel (1974)*

3.2.7 Metodologia de Análise Cinética

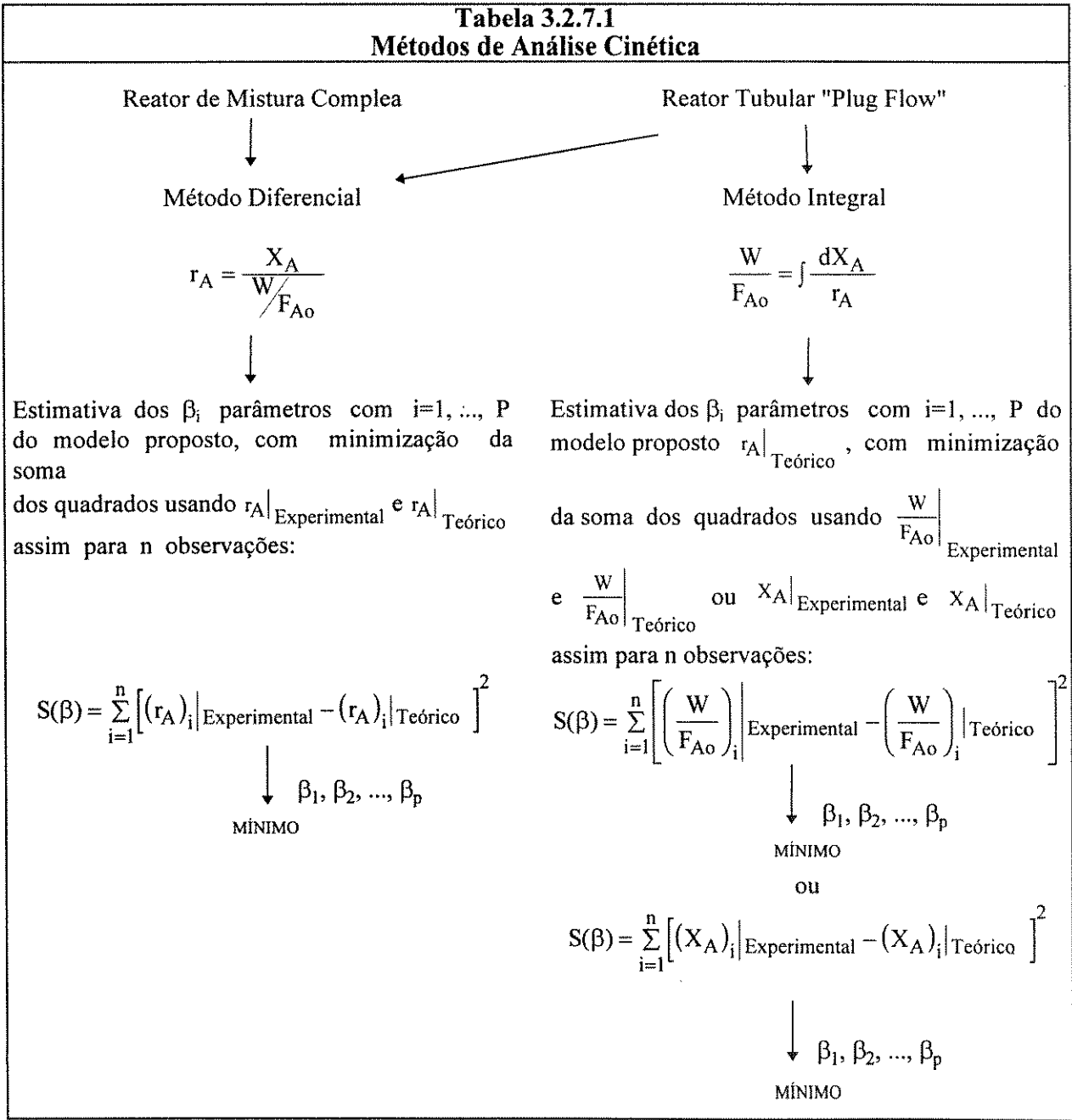
As pesquisas com reações catalíticas heterogêneas são geralmente conduzidas em reatores contínuos. O escoamento é considerado perfeitamente ordenado, com velocidade uniforme em linhas de corrente paralelas caracterizando o tipo "plug flow". A razão diâmetro do tubo/diâmetro da partícula deve ser maior do que 10 para evitar formação de caminhos preferenciais na parede, onde a fração de vazios é maior comparado ao meio do leito e evitar gradientes radiais de temperatura e de concentração. Não devem existir gradientes de temperatura na direção longitudinal, contudo cuidados especiais devem ser tomados, pois em reações muito exotérmicas é difícil alcançar condições isotérmicas.

Os reatores contínuos "plug flow" geralmente operam com conversões mais altas como reator integral. Neste caso, a quantidade de catalisador é maior do que nas situações em que os reatores contínuos "plug flow" operam como reator diferencial, onde as conversões são mais baixas.

O modelo de reator de mistura completa consiste de uma cesta contendo o catalisador, a qual gira dentro do vaso, mantendo condições uniformes de temperatura e concentração. Estes equipamentos, que possuem partes móveis, não são apropriados para condições de operação em alta pressão e temperatura como as requeridas em hidro-processamento.

As resistências às transferências de calor e massa entre o fluido e o sólido são minimizadas no reator tubular, através de operação com uma velocidade de escoamento suficientemente alta, ao passo que no reator de mistura completa, a redução destas resistências é obtida com uma velocidade mais elevada de rotação da cesta. As resistências às transferências de calor e massa dentro da partícula, devem ser reduzidas pela diminuição das dimensões do catalisador, a fim de que se possa determinar a cinética intrínseca da reação.

Os resultados experimentais podem ser analisados pelo método diferencial no caso do reator de mistura completa. O método de análise cinética para reator tubular pode ser o diferencial (baixas conversões) ou o integral (altas conversões). A tabela mostra um esquema dos possíveis caminhos de análise dos dados.



Fonte: Froment e Bischoff (1979)

### 3.2.8 Estimativa de Parâmetros

Na estimativa de parâmetros de equações algébricas lineares ou não-lineares nos parâmetros, deseja-se obter valores estimados  $b_j$  dos parâmetros  $\beta_j$  de modo que o modelo represente o melhor possível as observações experimentais. A técnica normalmente adotada é a dos mínimos quadrados, ou seja, tornar mínima a soma dos quadrados dos desvios entre as previsões do modelo ( $y_i$ ) e as observações ( $\hat{y}_i$ ), assim tem-se:

$$\phi = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \xrightarrow{\beta_j} \text{mínimo}$$

Os valores estimados  $b_j$  dos parâmetros  $\beta_j$  são obtidos resolvendo-se o sistema de equações:

$$\frac{\partial \phi}{\partial b_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, p$$

No caso do modelo ser linear nos parâmetros o sistema de equações  $\partial \phi / \partial b_j = 0$  é linear e pode ser resolvido diretamente. Porém, os modelos não-lineares são mais freqüentes do que os modelos lineares, principalmente na modelagem cinética. Em algumas situações o modelo não-linear nos parâmetros é passível de uma transformação de variáveis e pode tornar-se linear. Entretanto, existem certos inconvenientes em se usar esta técnica, pois as variáveis transformadas podem não preservar as propriedades da distribuição dos erros das variáveis originais do problema, ou seja, as variáveis independentes devem ter erro nulo e a variável dependente deve apresentar uma distribuição normal com média zero e variância constante. Além disso, os valores medidos das variáveis independentes devem variar em uma faixa ampla de modo que as variáveis transformadas também possam variar de maneira sensível.

Muitos modelos não-lineares nos parâmetros não oferecem a opção de linearização por transformação de variáveis, sendo que a estimativa deve ser feita por regressão não-linear. Neste caso, o sistema de equações  $\partial \phi / \partial b_j = 0$  será não-linear e não poderá ser resolvido diretamente. Uma das técnicas para obtenção dos valores estimados  $b_j$  dos parâmetros é tratar a questão da estimativa como um problema de otimização.

As técnicas de otimização são classificadas como métodos que não fazem uso de derivadas e métodos derivativos em que para a procura do valor mínimo de  $\phi$ , as derivadas

parciais de  $\phi$  em relação a  $b_j$  devem ser calculadas. Dentre os métodos derivativos pode-se citar o método de Gauss-Newton, método gradiente (Fletcher e Reeves, 1964) e método de Marquardt (1963).

O método de Gauss-Newton mostra-se mais adequado para estimativas iniciais dos parâmetros próximas do ponto de mínimo. Por outro lado, o método gradiente apresenta-se mais efetivo longe da solução, podendo mostrar certas dificuldades de convergência quando próximo da solução. O método de Marquardt (1963) combina a direção da procura dos métodos de Gauss-Newton e do Gradiente, aproveitando melhor as vantagens de cada um deles durante o procedimento de obtenção do mínimo de  $\phi$ .

Existem alguns problemas na estimativa de parâmetros por regressão não-linear, sendo um deles a necessidade da obtenção da estimativa inicial dos parâmetros para resolução das equações. O conhecimento prévio do significado físico do parâmetro e do sistema pode levar a estimativas iniciais mais razoáveis.

A existência de mínimos locais na superfície de  $\phi$ , pode levar a uma estimativa incorreta, já que os métodos de otimização não garantem que o mínimo encontrado seja mínimo global. Assim, é conveniente fornecer diferentes estimativas iniciais para verificar se a solução converge ou não para o mesmo conjunto de parâmetros estimados.

Quando os parâmetros devem ser ajustados para um modelo de equações diferenciais ordinárias, além do método de otimização, outro método numérico deve ser utilizado para resolver as equações diferenciais. Uma das técnicas adequadas para solucionar o problema é a integração numérica das equações do modelo, por exemplo através do método de Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem.

### 3.3 Levantamento de Dados

Os dados usados na elaboração deste trabalho, foram obtidos em uma Planta Piloto da Petróleo Brasileiro S.A./Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello/Divisão de Tecnologia de Processo (PETROBRAS S.A./CENPES/DITER). Vários tipos de cargas com faixa de ebulição da fração de diesel foram hidrotratadas em um reator com leito catalítico fixo. Todas as corridas foram feitas com catalisador comercial de Ni-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , cujas características encontram-se na tabela 3.3.1,

juntamente com as faixas das condições operacionais de temperatura, pressão e velocidade espacial utilizadas.

A unidade piloto possui um reator com fluxo ascendente e opera isotermicamente com alimentação de  $H_2$  sem reciclo. Este equipamento é mantido sob rigoroso controle de temperatura, através de sete termopares espalhados ao longo do leito catalítico de 40,2 cm de comprimento. Existem ainda, um termopar na entrada e outro na saída do reator. O sistema é aquecido com resistência elétrica para manter a temperatura de reação no valor desejado. As reações são exotérmicas, porém as taxas de transferência de calor em unidades do tipo piloto são elevadas, levando assim à necessidade de aquecimento e isolamento do sistema.

A carga é misturada com hidrogênio puro antes de ser aquecida e entra no reator parcialmente vaporizada nas condições dos testes. A corrente que sai deste equipamento vai para um vaso, onde através de redução de pressão separaram-se os gases leves. O efluente líquido do vaso separador segue para um torre de "stripper" com nitrogênio, onde separaram-se os gases pesados.

As análises químicas e físicas de cargas e produtos, bem como as condições de processamento de cada teste foram apresentadas nas tabelas 3.3.2 a 3.3.13. Menciona-se aqui, apenas os dados de maior interesse no desenvolvimento destes estudos. As corridas usam 12 cargas diferentes, perfazendo um total de 72 testes.

| Tabela 3.3.1                                                       |                             |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Características do Catalisador e Condições Operacionais dos Testes |                             |
| Catalisador                                                        |                             |
| Forma:                                                             | Extrudada                   |
| Diâmetro de partícula, mm:                                         | 1,2                         |
| Comprimento médio, mm:                                             | 3,8                         |
| Composição %p/p:                                                   |                             |
| Ni                                                                 | 2                           |
| Mo                                                                 | 10                          |
| P                                                                  | 2,5                         |
| Área superficial, m <sup>2</sup> /g:                               | 150                         |
| Volume de poros, cm <sup>3</sup> /g:                               | 0,3669                      |
| Diâmetro médio dos poros, Å:                                       | 91                          |
| Densidade, g/m <sup>3</sup> :                                      | 1,45                        |
| Faixa das Condições Operacionais dos Testes                        |                             |
| Temperatura, °C:                                                   | 309 a 380                   |
| Pressão, atm (psia):                                               | 21,5 a 101 (314,7 a 1484,7) |
| Velocidade Espacial, h <sup>-1</sup> :                             | 0,49 a 10,4                 |

| <div>Tabela 3.3.2</div> <div>Dados da Corrida A</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |                       |                       |                       |                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Características da Carga da Corrida A: Densidade 20/4°C = 0,9080, Enxofre Total (Raios-x) = 0,66 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 0,75 %p/p <sup>(**)</sup> , Nitrogênio Total (ANTEK) = 1673 ppm <sup>(**)</sup> , Nitrogênio Total (Keldhal) = 1700 ppm, Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g) = 12,0, Carbono Aromático(n.d.M.) = 31,2 %p/p, Carbono Naftênico(n.d.M.) = 19,9 %p/p |                       |                       |                       |                       |                       |
| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas dos Produtos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Testes da Corrida A   |                       |                       |                       |                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 01                    | 02                    | 03                    | 04                    | 05                    |
| Pressão Total de entrada (psig)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1470,0                | 1160,0                | 1160,0                | 1160,0                | 1160,0                |
| Temperatura (°C)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 380,4                 | 380,7                 | 380,2                 | 379,4                 | 350,9                 |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0,888                 | 0,471                 | 0,955                 | 1,943                 | 0,931                 |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> na entrada (psia)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1419,8 <sup>(*)</sup> | 1113,7 <sup>(*)</sup> | 1112,4 <sup>(*)</sup> | 1111,9 <sup>(*)</sup> | 1130,2 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,8623                | 0,8613                | 0,8728                | 0,8764                | 0,8773                |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0,025                 | 0,027                 | 0,020                 | 0,041                 | 0,084                 |
| Enxofre LECO (%p/p)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0,028 <sup>(**)</sup> | 0,031 <sup>(**)</sup> | 0,023 <sup>(**)</sup> | 0,046 <sup>(**)</sup> | 0,095 <sup>(**)</sup> |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 4                     | 28 <sup>(**)</sup>    | 28 <sup>(**)</sup>    | 250                   | 265                   |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 30                    | 55                    | 55                    | 240                   | 300                   |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1                     | 1                     | 1                     | 1                     | 1                     |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 11,9                  | 12,1                  | 15,7                  | 20,2                  | 19,5                  |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 35,1                  | 34,9                  | 32,8                  | 25,4                  | 26,9                  |
| Obs.: (*) Valores calculados pelo CENPES<br>(**) Valores calculados por correlação.                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                       |                       |                       |                       |                       |

| <div>Tabela 3.3.3</div> <div>Dados da Corrida B</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                      |                      |                      |                      |                      |                       |                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| Características da Carga da Corrida B: Densidade 20/4°C = 0,9163, Enxofre Total (Raios-x) = 1,84 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 2,08 %p/p <sup>(**)</sup> , Nitrogênio Total (ANTEK) = 1051ppm <sup>(**)</sup> , Nitrogênio Total (Keldhal) = 1100 ppm, Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g) = 4,0, Carbono Aromático (n.d.M.) = 32,4 %p/p, Carbono Naftênico (n.d.M.) = 13,4 %p/p |                      |                      |                      |                      |                      |                       |                      |
| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas dos Produtos                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Testes da Corrida B  |                      |                      |                      |                      |                       |                      |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 01                   | 02                   | 03                   | 04                   | 05                   | 06                    | 07                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 600,0                | 600,0                | 560,0                | 570,0                | 570,0                | 570,0                 | 600,0                |
| Temperatura (°C)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 311,0                | 309,0                | 310,0                | 329,0                | 348,0                | 330,0                 | 310,0                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 2,691                | 3,249                | 1,732                | 2,678                | 2,658                | 2,642                 | 2,662                |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 598,7 <sup>(*)</sup> | 598,4 <sup>(*)</sup> | 560,0 <sup>(*)</sup> | 562,8 <sup>(*)</sup> | 556,0 <sup>(*)</sup> | 563,0 <sup>(*)</sup>  | 599,0 <sup>(*)</sup> |
| Relação H <sub>2</sub> /carga (NI/I)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 194                  | 118                  | 292                  | 169                  | 201                  | 202                   | 200                  |
| Densidade 20/4°C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,9049               | 0,9065               | 0,9026               | 0,9015               | 0,8981               | 0,9009                | 0,9053               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0,94                 | 1,09                 | 0,85                 | 0,79                 | 0,57                 | 0,69                  | 0,89                 |
| Enxofre LECO (%p/p)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1,37                 | 1,41                 | 1,13                 | 1,11                 | 0,78                 | 0,78 <sup>(**)</sup>  | 1,43                 |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 980                  | 990                  | 925                  | 950                  | 890                  | 947,9 <sup>(**)</sup> | 990                  |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1100                 | 1000                 | 1100                 | 1000                 | 950                  | 1000                  | 990                  |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 2,0                  | 3,0                  | 2,0                  | 2,0                  | 2,0                  | 2,0                   | 2,0                  |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 29,3                 | 29,0                 | 28,3                 | 28,6                 | 27,1                 | 27,8                  | 28,4                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 16,4                 | 17,5                 | 17,0                 | 16,7                 | 18,7                 | 18,3                  | 14,8                 |
| Obs.: (*) Valores Calculados pelo CENPES<br>(**) Valores calculados por correlação.                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                      |                      |                      |                      |                      |                       |                      |

**Tabela 3.3.4**  
**Dados da Corrida C**

Características da Carga da Corrida C: Densidade 20/4°C = 0,9012, Enxofre Total (Raios-x) = 1,22 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 1,38 %p/p<sup>(\*\*)</sup>, Nitrogênio Total (ANTEK) = 764 ppm<sup>(\*\*)</sup>, Nitrogênio Total (Keldhal) = 820 ppm, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 4

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas dos Produtos | Testes da Corrida C   |                       |                       |                       |                       |                       |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                               | 01                    | 02                    | 03                    | 04                    | 05                    | 06                    |
| Pressão Total de entrada (psig)                               | 1470,0                | 1180,0                | 1180,0                | 1030,0                | 1030,0                | 1030,0                |
| Temperatura (°C)                                              | 358,8                 | 359,0                 | 379,9                 | 358,8                 | 340,2                 | 349,6                 |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                                       | 0,990                 | 1,004                 | 0,995                 | 1,015                 | 1,007                 | 1,007                 |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia)              | 1413,1 <sup>(*)</sup> | 1124,1 <sup>(*)</sup> | 1113,9 <sup>(*)</sup> | 975,7 <sup>(*)</sup>  | 986,1 <sup>(*)</sup>  | 981,9 <sup>(*)</sup>  |
| Densidade 20/4°C                                              | 0,8711                | 0,8737                | 0,8649                | 0,8754                | 0,8790                | 0,8773                |
| Enxofre Raio-x (%p/p)                                         | 0,010                 | 0,013                 | 0,001                 | 0,019                 | 0,089                 | 0,041                 |
| Enxofre LECO (%p/p)                                           | 0,011 <sup>(**)</sup> | 0,015 <sup>(**)</sup> | 0,001 <sup>(**)</sup> | 0,022 <sup>(**)</sup> | 0,101 <sup>(**)</sup> | 0,046 <sup>(**)</sup> |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                                        | 17 <sup>(**)</sup>    | 37 <sup>(**)</sup>    | 2 <sup>(**)</sup>     | 60 <sup>(**)</sup>    | 167 <sup>(**)</sup>   | 103 <sup>(**)</sup>   |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                                      | 40                    | 66                    | 18                    | 95                    | 215                   | 145                   |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)                    | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                              | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                              | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  |

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida C   |                       |                       |                       |                       |                       |
|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                  | 07                    | 08                    | 09                    | 10                    | 11                    | 12                    |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1030,0                | 1030,0                | 1030,0                | 1030,0                | 1030,0                | 880,0                 |
| Temperatura (°C)                                 | 369,1                 | 379,3                 | 359,7                 | 360,3                 | 359,9                 | 360,0                 |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,002                 | 1,008                 | 0,494                 | 1,982                 | 0,994                 | 1,013                 |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 970,4 <sup>(*)</sup>  | 962,7 <sup>(*)</sup>  | 995,8 <sup>(*)</sup>  | 973,9 <sup>(*)</sup>  | 975,9 <sup>(*)</sup>  | 827,0 <sup>(*)</sup>  |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8719                | 0,8685                | 0,8685                | 0,8789                | 0,8742                | 0,8764                |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,015                 | 0,008                 | 0,016                 | 0,060                 | 0,017                 | 0,026                 |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,017 <sup>(**)</sup> | 0,009 <sup>(**)</sup> | 0,018 <sup>(**)</sup> | 0,068 <sup>(**)</sup> | 0,019 <sup>(**)</sup> | 0,029 <sup>(**)</sup> |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 48 <sup>(**)</sup>    | 17 <sup>(**)</sup>    | 17 <sup>(**)</sup>    | 191 <sup>(**)</sup>   | 60 <sup>(**)</sup>    | 126 <sup>(**)</sup>   |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 80                    | 40                    | 40                    | 240                   | 95                    | 170                   |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Valores calculados por correlação.  
N.D. = não determinado.

**Tabela 3.3.5**  
**Dados da Corrida D**

Características da Carga da Corrida D: Densidade 20/4°C = 0,9018, Enxofre Total (Raios-x) = 1,27 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 1,44%p/p<sup>(\*\*)</sup>, Nitrogênio Total (ANTEK) = 744 ppm<sup>(\*\*)</sup>, Nitrogênio Total (Keldhal) = 800 ppm, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 5

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida D   |                       |
|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                  | 01                    | 02                    |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 887,0                 | 590,0                 |
| Temperatura (°C)                                 | 379,7                 | 359,6                 |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 0,990                 | 1,001                 |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 823,1 <sup>(*)</sup>  | 543,8 <sup>(*)</sup>  |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8706                | 0,8803                |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,008                 | 0,052                 |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,009 <sup>(**)</sup> | 0,059 <sup>(**)</sup> |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 28 <sup>(**)</sup>    | 271 <sup>(**)</sup>   |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 55                    | 325                   |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | N.D.                  | N.D.                  |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                  |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                  |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Valores calculados por correlação.  
N.D. = não determinado.

**Tabela 3.3.6**  
**Dados da Corrida E**

Características da Carga da Corrida E: Densidade 20/4°C = 0,9042, Enxofre Total (Raios-x) = 0,36 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 0,44 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 1455 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 1350 ppm, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 2,0.

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida E   |                       |                       |                       |                       |                       |                      |
|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
|                                                  | 01                    | 02                    | 03                    | 04                    | 05                    | 06                    | 07                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1470,0                | 1030,0                | 1030,0                | 1030,0                | 1040,0                | 1030,0                | 590,0                |
| Temperatura (°C)                                 | 360,4                 | 361,2                 | 340,4                 | 380,5                 | 360,1                 | 360,0                 | 360,6                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,003                 | 1,011                 | 1,039                 | 1,028                 | 0,490                 | 1,919                 | 0,998                |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 1467,0 <sup>(*)</sup> | 1026,6 <sup>(*)</sup> | 1031,3 <sup>(*)</sup> | 1020,9 <sup>(*)</sup> | 1037,0 <sup>(*)</sup> | 1026,7 <sup>(*)</sup> | 587,8 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8897                | 0,8921                | 0,8942                | 0,8887                | 0,8892                | 0,8949                | 0,8960               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,010                 | 0,010                 | 0,028                 | 0,005                 | 0,013                 | 0,031                 | 0,018                |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,008                 | 0,010                 | 0,027                 | 0,006                 | 0,005                 | 0,021                 | 0,014                |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 195                   | 470                   | 780                   | 190                   | 170                   | 805                   | 935                  |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 235                   | 470                   | 720                   | 220                   | 200                   | 820                   | 880                  |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                 |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                 |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
N.D. = não determinado.

**Tabela 3.3.7**  
**Dados da Corrida F**

Características da Carga da Corrida F: Densidade 20/4°C = 0,8350, Enxofre Total (Raios-x) = 0,55 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 0,0692%p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 120ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 160 ppm, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 1,7 , Carbono Aromático(n.d.M.)= 17,9 %p/p, Carbono Naftênico(n.d.M.) = 13,4 %p/p.

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida F   |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|--------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                  | 01                    | 02                   | 03                   | 04                   | 05                   | 06                   | 07                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1180,0                | 740,0                | 740,0                | 740,0                | 740,0                | 740,0                | 740,0                |
| Temperatura (°C)                                 | 341,0                 | 341,0                | 321,0                | 360,0                | 340,0                | 340,0                | 340,0                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,0200                | 0,9800               | 0,9900               | 0,9900               | 0,5000               | 1,9900               | 3,9800               |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 1137,5 <sup>(*)</sup> | 699,3 <sup>(*)</sup> | 713,9 <sup>(*)</sup> | 682,0 <sup>(*)</sup> | 703,4 <sup>(*)</sup> | 698,7 <sup>(*)</sup> | 698,8 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8151                | 0,8193               | 0,8223               | 0,8176               | 0,8161               | 0,8232               | 0,8248               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,0020                | 0,0040               | 0,0158               | 0,0163               | 0,0102               | 0,0330               | 0,0241               |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,0020                | 0,0040               | 0,0100               | 0,0040               | 0,0040               | 0,0180               | 0,0260               |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 2                     | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    | 2                    | 15                   |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 30                    | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 30                   | 50                   |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | N.D.                  | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | 3,5                   | 6,8                  | 8,6                  | 6,8                  | 5,0                  | 9,1                  | 10,6                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | 28,9                  | 25,4                 | 24,0                 | 24,1                 | 27,3                 | 24,1                 | 22,0                 |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
N.D. = não determinado.

**Tabela 3.3.8**  
**Dados da Corrida G**

Características da Carga da Corrida G: Densidade 20/4°C = 0,9056, Enxofre Total (Raios-x) = 0,73 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 0,85 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 1795 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 1800 ppm, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 9,5.

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida G   |                      |
|--------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|
|                                                  | 01                    | 02                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1450,0                | 960,0                |
| Temperatura (°C)                                 | 359,9                 | 360,0                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,000                 | 1,009                |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 1413,1 <sup>(*)</sup> | 925,3 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8740                | 0,8826               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,008                 | 0,015                |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,011                 | 0,014                |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 140                   | 350                  |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 135                   | 435                  |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 0,46                  | 0,86                 |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                 |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
N.D. = não determinado.

**Tabela 3.3.9**  
**Dados da Corrida H**

Características da Carga da Corrida H: Densidade 20/4°C = 0,9063, Enxofre Total (Raios-x) = 0,71 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 0,85 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 1900 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 1800 ppm, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 8,5.

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida H  |                      |                      |                      |                      |                      |
|--------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                  | 01                   | 02                   | 03                   | 04                   | 05                   | 06                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 965,0                | 970,0                | 980,0                | 980,0                | 952,0                | 550,0                |
| Temperatura (°C)                                 | 339,8                | 379,0                | 360,1                | 360,6                | 360,2                | 359,6                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,009                | 1,011                | 0,495                | 1,960                | 3,972                | 0,997                |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 940,6 <sup>(*)</sup> | 917,7 <sup>(*)</sup> | 945,9 <sup>(*)</sup> | 945,7 <sup>(*)</sup> | 906,1 <sup>(*)</sup> | 517,7 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8860               | 0,8789               | 0,8720               | 0,8864               | 0,8906               | 0,8890               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,046                | 0,002                | 0,004                | 0,037                | 0,100                | 0,035                |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,048                | 0,013                | 0,013                | 0,051                | 0,100                | 0,050                |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 625                  | 135                  | 100                  | 655                  | 1080                 | 870                  |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 680                  | 140                  | 115                  | 720                  | 1100                 | 870                  |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 2,0                  | 0,74                 | 0,55                 | 1,50                 | 2,0                  | 2,0                  |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
N.D. = não determinado.

**Tabela 3.3.10**  
**Dados da Corrida I**

Características da Carga da Corrida I: Densidade 20/4°C = 0,9175, Enxofre Total (Raios-x) = 2,47 %p/p<sup>(\*\*)</sup>, Enxofre Total (LECO) = 2,80 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 785 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 840 ppm<sup>(\*\*)</sup>, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 8,5.

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida I  |                      |
|--------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|                                                  | 01                   | 02                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 970,0                | 1000,0               |
| Temperatura (°C)                                 | 352,3                | 353,0                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 6,008                | 10,378               |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 886,0 <sup>(*)</sup> | 940,8 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8836               | 0,8880               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,260                | 0,420                |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,350                | 0,500                |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 260                  | 340                  |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 313 <sup>(**)</sup>  | 396 <sup>(**)</sup>  |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 1                    | 2                    |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                 | N.D.                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                 | N.D.                 |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Calculado por correlação.  
N.D. = não determinado.

**Tabela 3.3.11**  
**Dados da Corrida J**

Características da Carga da Corrida J: Densidade 20/4°C = 0,9149, Enxofre Total (Raios-x) = 2,34 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 2,73 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 760 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 816 ppm<sup>(\*\*)</sup>, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 12 , Carbono Aromático(n.d.M.)= 41,8 %p/p, Carbono Naftênico(n.d.M.) = 7,2 %p/p.

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida J   |                      |                      |                      |
|--------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                  | 01                    | 02                   | 03                   | 04                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1470,0                | 1020,0               | 1020,0               | 1040,0               |
| Temperatura (°C)                                 | 352,8                 | 352,9                | 333,3                | 373,7                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,012                 | 0,997                | 0,990                | 0,986                |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 1419,8 <sup>(*)</sup> | 971,3 <sup>(*)</sup> | 984,1 <sup>(*)</sup> | 976,6 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8564                | 0,8681               | 0,8746               | 0,8637               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,001                 | 0,001                | 0,052                | 0,002                |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,001                 | 0,090                | 0,090                | 0,004                |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 2                     | 2                    | 10                   | 2                    |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 14 <sup>(**)</sup>    | 14 <sup>(**)</sup>   | 29                   | 14 <sup>(**)</sup>   |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 0                     | 0                    | 0                    | 0                    |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | 20,5                  | 23,1                 | 25,3                 | 22,4                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | 30,8                  | 30,5                 | 29,0                 | 29,5                 |

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida J   |                       |                      |                      |
|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                  | 05                    | 06                    | 07                   | 08                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1040,0                | 1060,0                | 1030                 | 580,0                |
| Temperatura (°C)                                 | 353,5                 | 352,4                 | 352,6                | 353,0                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 0,507                 | 2,009                 | 4,296                | 1,006                |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 991,2 <sup>(*)</sup>  | 1012,0 <sup>(*)</sup> | 977,7 <sup>(*)</sup> | 534,2 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,862                 | 0,876                 | 0,881                | 0,879                |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,005 <sup>(**)</sup> | 0,058                 | 0,198                | 0,064                |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,006                 | 0,070                 | 0,270                | 0,150                |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 2                     | 33                    | 150                  | 100                  |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 14 <sup>(**)</sup>    | 62 <sup>(**)</sup>    | 196 <sup>(**)</sup>  | 141 <sup>(**)</sup>  |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 0                     | 0                     | 1                    | 0                    |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | 19,8                  | 26,0                  | 29,7                 | 29,8                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | 33,2                  | 27,4                  | 22,3                 | 21,3                 |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Calculado por correlação.

**Tabela 3.3.12**  
**Dados da Corrida K**

Características da Carga da Corrida K : Densidade 20/4°C = 0,9404, Enxofre Total (Raios-x) = 2,67 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 3,13 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 870 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 923 ppm<sup>(\*\*)</sup>, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 6 , Carbono Aromático(n.d.M.)= 46,7 %p/p.

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida K   |                       |                       |                       |
|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                  | 01                    | 02                    | 03                    | 04                    |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1470,0                | 1470,0                | 1470,0                | 1030,0                |
| Temperatura (°C)                                 | 360,0                 | 340,0                 | 340,0                 | 340,0                 |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,003                 | 0,501                 | 1,987                 | 0,987                 |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 1440,7 <sup>(*)</sup> | 1449,4 <sup>(*)</sup> | 1448,5 <sup>(*)</sup> | 1009,2 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8759                | 0,8773                | 0,8968                | 0,8941                |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,001                 | 0,010                 | 0,350                 | 0,220                 |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,001                 | 0,030                 | 0,310                 | 0,250                 |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 3                     | 3                     | 210                   | 140                   |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 16 <sup>(**)</sup>    | 16 <sup>(**)</sup>    | 261 <sup>(**)</sup>   | 186 <sup>(**)</sup>   |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 1                     | 1                     | 1                     | 1                     |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | 18,8                  | 18,3                  | 28,0                  | 26,9                  |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  | N.D.                  |

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida K  |                      |                      |                      |
|--------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                  | 05                   | 06                   | 07                   | 08                   |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1030,0               | 1030,0               | 1030,0               | 1030,0               |
| Temperatura (°C)                                 | 360,0                | 360,0                | 360,0                | 360,0                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,029                | 1,977                | 3,641                | 0,503                |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 999,2 <sup>(*)</sup> | 997,1 <sup>(*)</sup> | 999,9 <sup>(*)</sup> | 999,7 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8880               | 0,8954               | 0,9011               | 0,8793               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,049                | 0,170                | 0,330                | 0,011                |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,041                | 0,180                | 0,390                | 0,017                |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 55                   | 210                  | 470                  | 15                   |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 89 <sup>(**)</sup>   | 261 <sup>(**)</sup>  | 528 <sup>(**)</sup>  | 37 <sup>(**)</sup>   |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 1                    | 1,5                  | 1,5                  | 1                    |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | 25,5                 | 28,6                 | 31,6                 | 21,8                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Calculado por correlação.  
N.D. = não determinado.

**Tabela 3.3.13**  
**Dados da Corrida L**

Características da Carga da Corrida L: Densidade 20/4°C = 0,9404, Enxofre Total (Raios-x) = 2,66 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 3,09 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 840 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 894 ppm<sup>(\*\*)</sup>, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 5,5, Carbono Aromático(n.d.M.)= 45,3 %p/p.

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida L  |                      |                      |                      |                      |                       |
|--------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
|                                                  | 01                   | 02                   | 03                   | 04                   | 05                   | 06                    |
| Pressão Total de entrada (psig)                  | 1030,0               | 590,0                | 590,0                | 590,0                | 1030,0               | 1470,0                |
| Temperatura (°C)                                 | 380,0                | 360,0                | 380,0                | 380,0                | 360,0                | 360,0                 |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 1,003                | 1,998                | 2,021                | 0,499                | 5,963                | 1,001                 |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 999,7 <sup>(*)</sup> | 984,3 <sup>(*)</sup> | 558,8 <sup>(*)</sup> | 545,3 <sup>(*)</sup> | 995,2 <sup>(*)</sup> | 1453,2 <sup>(*)</sup> |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8834               | 0,9015               | 0,9036               | 0,8961               | 0,9085               | 0,8856                |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,007                | 0,190                | 0,140                | 0,019                | 0,590                | 0,040                 |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,020                | 0,230                | 0,140                | 0,017                | 0,700                | 0,045 <sup>(**)</sup> |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 25                   | 510                  | 560                  | 220                  | 710                  | 25                    |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 51 <sup>(**)</sup>   | 568 <sup>(**)</sup>  | 618 <sup>(**)</sup>  | 27 <sup>(**)</sup>   | 767 <sup>(**)</sup>  | 51 <sup>(**)</sup>    |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 1                    | 2                    | 2,5                  | 1,5                  | 2                    | 0                     |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | 29,1                 | 37,5                 | 39,8                 | 36,9                 | 40,6                 | 26,5                  |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                 | N.D.                  |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Calculado por correlação.  
N.D. = não determinado.

As análises químicas de enxofre total estão disponíveis pelo método Raios-X (referência UOP 836) e/ou LECO SC 132 (referência UOP 864). Para o nitrogênio total foram utilizados os métodos Kjeldahl (referência UOP 384) e/ou ANTEK 707 (referência ASTM D-4629). A tabela 3.3.14 mostra as principais características destes métodos. Os métodos Raios-X e ANTEK são os preferidos para as análises de enxofre total e nitrogênio total respectivamente, por oferecerem maior precisão e se aplicarem a amostras com concentrações mais baixas.

Em alguns casos, dispõe-se das análises de enxofre total efetuadas pelo método LECO SC 132 e de nitrogênio total realizadas pelo método Kjeldahl, porém não se possui os resultados para os dois métodos de maior interesse como os de Raios-X e ANTEK. Com a intenção de se utilizar a maior quantidade de dados quanto possível, usou-se as expressões da tabela 3.3.15 para converter os valores de nitrogênio total Kjeldahl para nitrogênio ANTEK e enxofre total LECO SC 132 para enxofre total Raios-X.

| <b>Tabela 3.3.14</b><br><b>Características dos Métodos Analíticos para Determinação de Enxofre Total e Nitrogênio Total</b>                |                               |                |                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------|
| Análise de Enxofre Total                                                                                                                   |                               |                |                                                                      |
| Técnica                                                                                                                                    | Amostra                       | Faixa          | Limitações                                                           |
| Raios-X (referência UOP 386)<br>Método de Fluorescência de Raios-X                                                                         | Ponto de Ebulição<br>> 150°C  | > 10 ppm       | Interferência por teores de Mo e Pb > 100 ppm                        |
| LECO SC 132 (referência UOP 864)<br>Método de combustão com posterior titulação de SO <sub>2</sub>                                         | Ponto de Ebulição<br>> 177°C  | 0,005 a 8 %p/p | Interferência por teores de Cl > 1%p/p e N > 0,1%                    |
| Análise de Nitrogênio Total                                                                                                                |                               |                |                                                                      |
| Técnica                                                                                                                                    | Amostra                       | Faixa          | Limitações                                                           |
| Quimioluminescência - ANTEK 707 (referência ASTM D-4629)<br>Método de pirólise oxidativa (N → NO) seguida de ozonização NO.NO <sub>2</sub> | Ponto de Ebulição<br>> 230 °C | 10 a 3000 ppm  | -----                                                                |
| Kjeldahl (referência UOP 384)<br>Método de mineralização direta                                                                            | Ponto de Ebulição<br>> 230°C  | 50 a 3000 ppm  | Não determina nitrosos (-N=O), diazos (-N=N-) e hidrazinas (-NH-NH-) |

Fonte: PETROBRAS/CENPES/DITER

| <b>Tabela 3.3.15</b><br><b>Expressões para Transformação de Resultados por Análises Químicas Diferentes</b>                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Transformação de Nitrogênio Total Kjeldahl para Nitrogênio Total ANTEK: <math display="block">\sqrt{N_{\text{ANTEK}}} = -2,510 + 1,053 \sqrt{N_{\text{Kjeldahl}}}</math> </li> <li>Transformação de Enxofre Total LECO para Enxofre Total Raios-X: <math display="block">S_{\text{RAIOS-X}} = 0,88316 (S_{\text{LECO}})</math> </li> </ul> |

Fonte: PETROBRAS/CENPES/DITER

Uma análise crítica dos dados permite concluir que cerca de 54 % dos testes foram realizados com velocidade espacial em torno de 1 h<sup>-1</sup> e aproximadamente 39 % dos testes apresentam temperatura em torno de 360 °C, 17% fica em torno de 340°C e 17% em torno de 380°C. São poucos os dados referentes a velocidades espaciais superiores a 2 h<sup>-1</sup> o que sem dúvida traz dificuldade para estimar as conversões mais baixas.

Observando as faixas de operação dos testes verifica-se que as cargas foram processadas em condições de HDN de alta severidade. O gráfico 3.3.1 mostra como poderia ser o comportamento da reatividade da carga K em termos de HDS e HDN, com os testes 2 e 3 realizados a 1484,7 psia de pressão total e 340 °C, se fosse feita uma interpolação dos dados para tempos de reação mais curtos. Pode-se verificar que as condições dos testes estão na faixa favorável à rápida reação de HDS e relativamente rápida conversão de HDN. Tira-se a mesma conclusão pela análise do gráfico 3.3.2, construído com a carga C (testes 9, 10 e 11 ) a 1044,7 psia de pressão total e 360 °C.

Gráfico 3.3.1  
Reatividade da Carga K em Termos de HDS e HDN - Condições: 1484,7 psia e 340°C

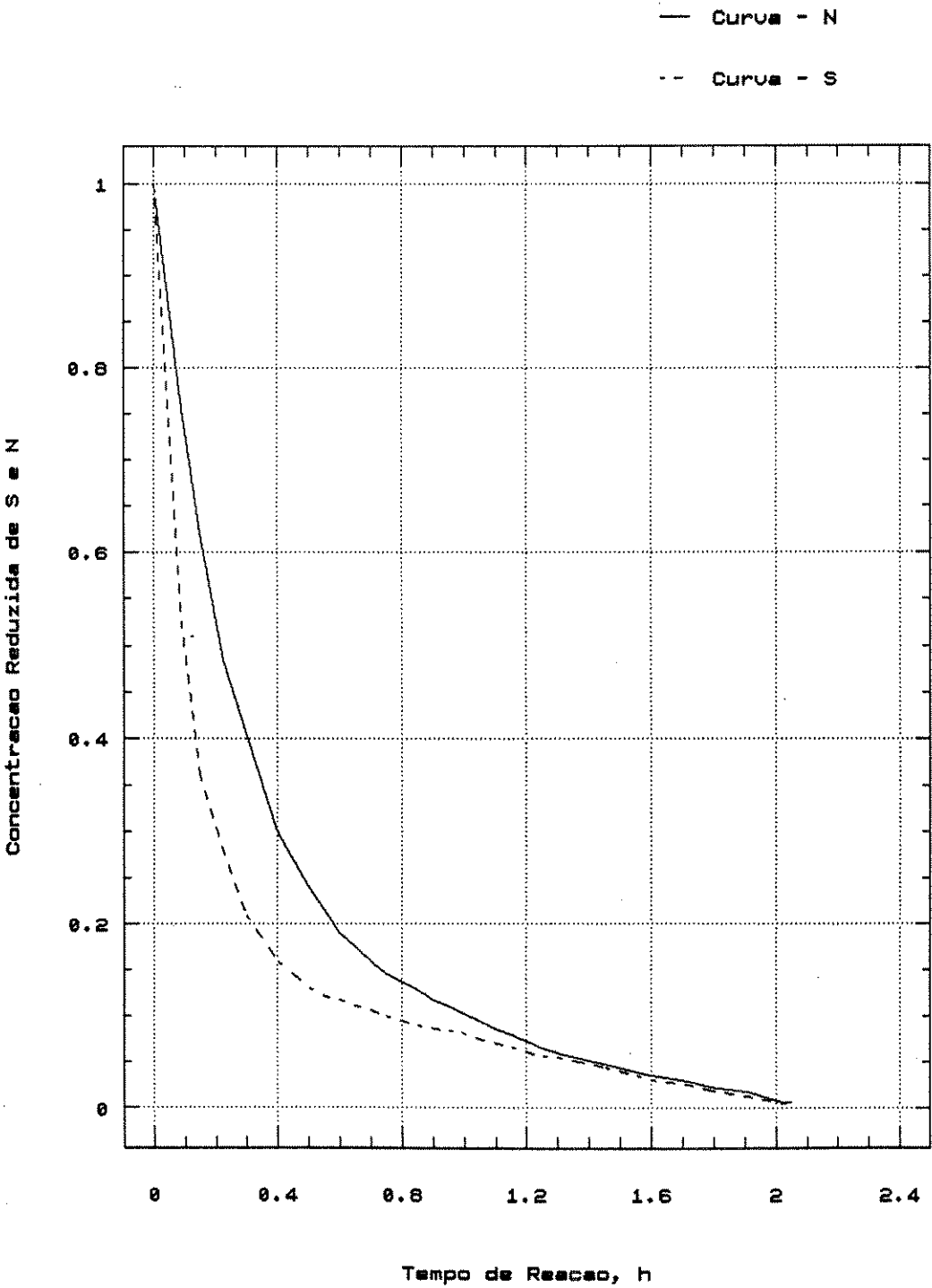
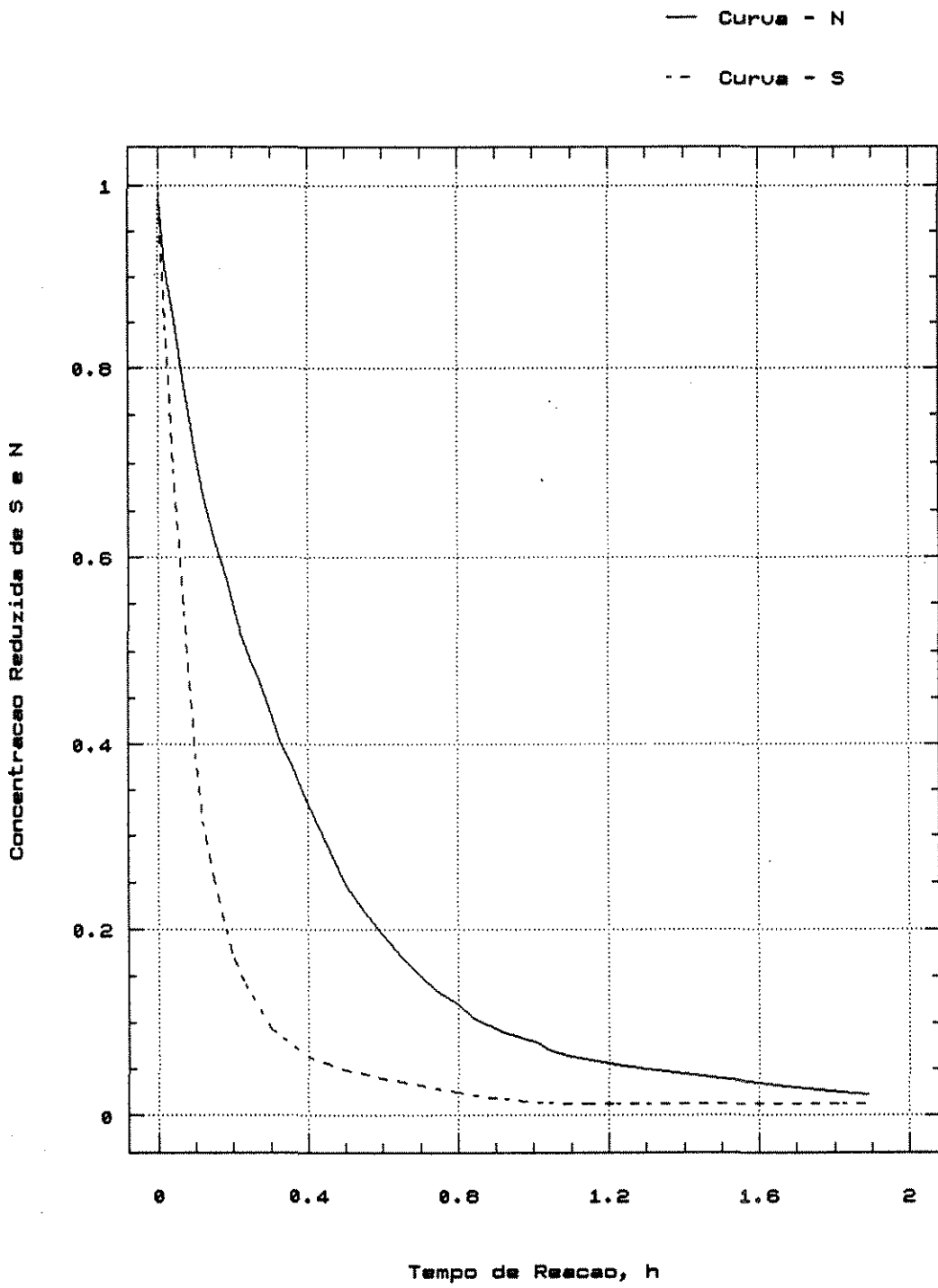


Gráfico 3.3.2

Reatividade da Carga C em Termos de HDS e HDN - Condições: 1044,7 psia e 360°C



### 3.4 Modelo Cinético Proposto

A proposta inicial deste trabalho, consiste em tentar ajustar uma expressão de *Langmuir-Hinshelwood* para a taxa de reação de hidrodesulfurização (HDS) e outra para a hidrodesnitrogenação (HDN) da fração de diesel. Assim, o banco de dados citado no item anterior foi dividido por faixas restritas de temperatura, no intervalo das quais pode-se considerar a temperatura como sendo constante, com o objetivo de estimar para cada temperatura o conjunto de parâmetros da equação. Desta forma, é possível ajustar uma expressão de Arrhenius para cada parâmetro do modelo, colocando-os como função da temperatura.

A tabela 3.4.1 apresenta as corridas usadas em cada uma das temperaturas. Os pontos experimentais que apresentaram resultados próximos ou fora da faixa de confiabilidade das análises químicas de teor de enxofre total e de teor nitrogênio total foram descartados.

Como pode ser verificado na tabela 3.4.1, dispõe-se de 4 pontos na temperatura média de 340,1 °C, 16 pontos na de 360,2 °C e 5 na de 380,2 °C. Em cada corrida a pressão parcial de hidrogênio foi considerada constante e igual a pressão parcial de hidrogênio na entrada do reator. Esta última suposição de concentração de  $H_2$  constante é satisfatória, já que o hidrogênio é um reagente em excesso no sistema.

As equações de *Langmuir-Hinshelwood*, que poderiam ser ajustadas com este banco de dados são as constituídas de 2 parâmetros, que encontram-se na tabela 3.4.2. As equações com mais de 2 parâmetros são inviáveis de serem usadas com o banco de 340,1°C e de 380°C, devido à pequena quantidade de experimentos selecionados nestas faixas. Desta forma, não são apresentadas expressões de *Langmuir-Hinshelwood* com constante de adsorção de hidrogênio, mas apenas de enxofre e nitrogênio. Sem a constante de adsorção de hidrogênio as equações são independentes e podem ser resolvidas analiticamente ou integradas independentemente.

Utilizou-se para a resolução de cada uma das duas equações diferenciais ordinárias, o programa de “Estimativa de Parâmetros em Sistemas de Equações Diferenciais Ordinárias Utilizando o Método de Marquardt” - Módulo OTIM5 do Simulador de Processo da Indústria Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo /USP - (Giudici, 1992). O anexo I mostra como deve ser a entrada de dados deste programa, que faz a estimativa de parâmetros utilizando para a procura o Método de Otimização de

Marquardt (1963) e resolve as equações diferenciais pelo método de Runge-Kutta-Gill de quarta ordem. O procedimento obtém a estimativa dos parâmetros que minimizem a soma dos quadrados dos resíduos.

No anexo II são mostradas as tabelas de entrada e saída de dados para a estimativa dos parâmetros das equações mencionadas na tabela 3.4.2. Nesta última tabela, também apresenta-se resumidamente os resultados obtidos.

| Tabela 3.4.1<br>Arquivo Parcial de Dados para Estimativa dos Parâmetros<br>do Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a HDS e HDN |                                                                                                                                                                      |                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Arquivo 1                                                                                                                     | Arquivo 2                                                                                                                                                            | Arquivo 3                                                                       |
| Faixa de Temperatura:<br>339,8 a 340,4 °C<br>Faixa de Pressão:<br>64,0 a 98,6 atm                                             | Faixa de Temperatura:<br>358,8 a 360,6 °C<br>Faixa de Pressão:<br>35,2 a 99,8 atm                                                                                    | Faixa de Temperatura:<br>380 a 380,5 °C<br>Faixa de Pressão:<br>37,2 a 75,7 atm |
| Corrida/Teste                                                                                                                 | Corrida/Teste                                                                                                                                                        | Corrida/Teste                                                                   |
| K / 03<br>K / 04<br>H / 01<br>E / 03                                                                                          | K / 06     D / 02<br>K / 07     E / 01<br>H / 04     E / 07<br>E / 06     H / 05<br>C / 10     H / 06<br>C / 04     G / 02<br>C / 11     L / 05<br>C / 12     L / 02 | L / 03<br>L / 04<br>E / 04<br>A / 04<br>A / 03                                  |

| Tabela 3.4.2<br>Modelo de Langmuir-Hinshelwood para Reações de HDS e HDN<br>Testados com o Banco de Dados da tabela 3.4.1 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Modelo para HDS                                                                                                           | Parâmetros(*)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| $-\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_S C_S}{1 + K_S C_S}$                                                                          | <ul style="list-style-type: none"><li>• A temperatura de 340,1 °C:<br/><math>k_S = 2,329 \text{ h}^{-1}</math><br/><math>K_S = -3,944 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{g}</math></li><li>• A temperatura de 360,2 °C:<br/><math>k_S = 4,840 \text{ h}^{-1}</math><br/><math>K_S = -3,625 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{g}</math></li><li>• A temperatura de 380,2 °C:<br/><math>k_S = 5,174 \text{ h}^{-1}</math><br/><math>K_S = -1,902 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{g}</math></li></ul> |
| Modelo para HDN                                                                                                           | Parâmetros(*)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| $-\frac{dC_N}{dt} = \frac{k_N C_N}{1 + K_N C_N}$                                                                          | <ul style="list-style-type: none"><li>• A temperatura de 340,1 °C:<br/><math>k_N = 0,706 \text{ h}^{-1}</math><br/><math>K_N = -5,697 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{g}</math></li><li>• A temperatura de 360,2 °C:<br/><math>k_N = 0,932 \text{ h}^{-1}</math><br/><math>K_N = -3,961 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{g}</math></li><li>• A temperatura de 380,2 °C:<br/><math>k_N = 1,239 \text{ h}^{-1}</math><br/><math>K_N = -6,556 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{g}</math></li></ul> |
| Obs.: (*) Ver resultados no anexo II.                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

Analisando os resultados indicados na tabela 3.4.2, concluiu-se que não foi possível ajustar as expressões de *Langmuir-Hinshelwood* para as reações de HDS e HDN com o banco de dados da tabela 3.4.1, pois a solução das equações forneceu valores negativos para as constantes de adsorção de enxofre ( $K_S$ ) e nitrogênio ( $K_N$ ).

Partiu-se para tentar ajustar uma equação de *Langmuir-Hinshelwood* para a reação de HDN, introduzindo no banco de dados os pontos que foram inicialmente excluídos, por incerteza de resultado analítico. O novo banco de dados usado encontra-se na tabela 3.4.3. Como se está na faixa operacional de HDN, a partir dos resultados deste ajuste, pode-se analisar a viabilidade de obter também uma equação para HDS.

| Tabela 3.4.3<br>Arquivo Completo de Dados para Estimativa dos Parâmetros<br>do Modelo de Langmuir-Hinshelwood para HDN |                                           |                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Arquivo 1                                                                                                              | Arquivo 2                                 | Arquivo 3                                 |
| Faixa de Temperatura:<br>339,7 a 341,0 °C                                                                              | Faixa de Temperatura:<br>358,8 a 361,2 °C | Faixa de Temperatura:<br>379,0 a 380,7 °C |
| Corrida/Teste                                                                                                          | Corrida/Teste                             | Corrida/Teste                             |
| K / 03                                                                                                                 | K / 06      L / 05                        | L / 03                                    |
| K / 04                                                                                                                 | K / 07      L / 02                        | L / 04                                    |
| H / 01                                                                                                                 | H / 04      L / 06                        | E / 04                                    |
| E / 03                                                                                                                 | E / 06      K / 01                        | A / 04                                    |
| F / 02                                                                                                                 | C / 10      K / 05                        | A / 03                                    |
| F / 05                                                                                                                 | C / 04      K / 08                        | A / 01                                    |
| F / 06                                                                                                                 | C / 11      G / 01                        | A / 02                                    |
| F / 07                                                                                                                 | C / 12      H / 06                        | D / 01                                    |
|                                                                                                                        | D / 02      F / 04                        | C / 03                                    |
|                                                                                                                        | E / 01      E / 02                        | H / 02                                    |
|                                                                                                                        | E / 07      E / 05                        | L / 01                                    |
|                                                                                                                        | H / 05      C / 01                        |                                           |
|                                                                                                                        | H / 06      C / 02                        |                                           |
|                                                                                                                        | G / 02      C / 09                        |                                           |

A equação da taxa de *Langmuir-Hinshelwood*, que é uma equação diferencial ordinária, foi integrada analiticamente a temperatura constante. Da mesma forma, a pressão parcial de hidrogênio foi considerada constante ao longo do reator. Para utilizar a metodologia proposta de resolução analítica da equação diferencial ordinária de primeira ordem, o banco de dados foi dividido por faixas restritas de temperatura, da mesma maneira que no caso anterior. Assim, obteve-se um conjunto de parâmetros para cada temperatura de operação.

Após a integração analítica da equação, os parâmetros cinéticos foram estimados usando o Módulo de “Regression Analysis/Nonlinear Regression” do Software STATGRAPHICS® Statistical Graphics System, lançado em 1989 pela STSC (Statistical Graphics Corporation). Este Software estatístico utiliza o algoritmo desenvolvido por Marquardt (1963) para estimativa de parâmetros de equações não lineares. Foram testados vários modelos de equação da Taxa de Langmuir-Hinshelwood sugeridos na Literatura. A tabela 3.4.4 apresenta os modelos que foram utilizados. As soluções analíticas também são mostradas nesta última tabela e o anexo III traz a integração das equações propostas para o reator tubular. Os resultados da estimativa de parâmetros para os quatro modelos da tabela 3.4.4 estão resumidos nas tabelas 3.4.5 a 3.4.8.

| <div>Tabela 3.4.4</div> <div>Modelos de Langmuir-Hinshelwood</div> <div>Testados para a Hidrodesnitrogenação (HDN) com o Banco de Dados da Tabela 3.4.3</div>                                                                                               |                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Modelos Testados                                                                                                                                                                                                                                            | Solução Analítica(*)                                                                                                            |
| <div>• Modelo 1(**):</div> $-\frac{dC_N}{dt} = \frac{k C_N P_{H_2}^2}{(1 + K_N C_N)(1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}$                                                                                                                                                | $LHSV^{-1} = - \frac{(1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}{k P_{H_2}^2} \left[ \ell_n \frac{C_{Nf}}{C_{No}} + K_N (C_{Nf} - C_{No}) \right]$ |
| <div>• Modelo 2(**):</div> $-\frac{dC_N}{dt} = \frac{k C_N P_{H_2}}{(1 + K_N C_N)(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$                                                                                                                                                    | $LHSV^{-1} = - \frac{(1 + K_{H_2} P_{H_2})}{k P_{H_2}} \left[ \ell_n \frac{C_{Nf}}{C_{No}} + K_N (C_{Nf} - C_{No}) \right]$     |
| <div>• Modelo 3(**):</div> $-\frac{dC_N}{dt} = \frac{k C_N}{(1 + K_N C_N)(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$                                                                                                                                                            | $LHSV^{-1} = - \frac{(1 + K_{H_2} P_{H_2})}{k} \left[ \ell_n \frac{C_{Nf}}{C_{No}} + K_N (C_{Nf} - C_{No}) \right]$             |
| <div>• Modelo 4(***):</div> $-\frac{dC_N}{dt} = \frac{k C_N}{(1 + K_N C_N)}$                                                                                                                                                                                | $LHSV^{-1} = - \frac{1}{k} \left[ \ell_n \frac{C_{Nf}}{C_{No}} + K_N (C_{Nf} - C_{No}) \right]$                                 |
| <div>OBS.: (*) Ver anexo III</div> <div>(**) Proposto por Gioia e Lee (1986), supondo todas as constantes de adsorção dos nitrogenados como sendo iguais e representadas por <math>K_N</math>.</div> <div>(***) Proposto por Miller e Hineman (1984).</div> |                                                                                                                                 |

| Tabela 3.4.5                                                                                                             |                                                                                                                                    |                        |                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Resultado da Estimativa dos Parâmetros para o Modelo 1                                                                   |                                                                                                                                    |                        |                        |
| Modelo 1                                                                                                                 |                                                                                                                                    |                        |                        |
| Arquivos de Dados                                                                                                        | Condições                                                                                                                          |                        |                        |
| 1                                                                                                                        | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 1$ , $K_N = 1$ e $K_{H2} = 1$             |                        |                        |
| 2                                                                                                                        | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 0,001$ , $K_N = 0,1$ e $K_{H2} = 0,1$     |                        |                        |
| 3                                                                                                                        | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 0,001$ , $K_N = 0,001$ e $K_{H2} = 0,001$ |                        |                        |
| Arquivos de Dados                                                                                                        | Resultados                                                                                                                         |                        |                        |
|                                                                                                                          | k                                                                                                                                  | $K_N$                  | $K_{H2}$               |
| 1                                                                                                                        | $1,023 \times 10^{-2}$                                                                                                             | $4,115 \times 10^3$    | $2,899 \times 10^{-2}$ |
| 2                                                                                                                        | $7,750 \times 10^{-3}$                                                                                                             | $2,720 \times 10^{-3}$ | $2,731 \times 10^{-2}$ |
| 3                                                                                                                        | $1,644 \times 10^{-3}$                                                                                                             | $2,916 \times 10^{-3}$ | $2,723 \times 10^{-3}$ |
| Comentários: Os valores de k apresentam comportamento não adequado, diminuindo o seu valor com o aumento da temperatura. |                                                                                                                                    |                        |                        |
| Obs.:                                                                                                                    |                                                                                                                                    |                        |                        |
| k                                                                                                                        | - constante cinética                                                                                                               |                        |                        |
| $K_N$                                                                                                                    | - constante de adsorção de nitrogênio                                                                                              |                        |                        |
| $K_{H2}$                                                                                                                 | - constante de adsorção de hidrogênio                                                                                              |                        |                        |

| Tabela 3.4.6                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                    |                        |                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| Resultado da Estimativa dos Parâmetros para o Modelo 2                                                                                                                                           |                                                                                                                                    |                        |                         |
| Modelo 2                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                    |                        |                         |
| Arquivos de Dados                                                                                                                                                                                | Condições                                                                                                                          |                        |                         |
| 1                                                                                                                                                                                                | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 1$ , $K_N = 1$ e $K_{H2} = 1$             |                        |                         |
| 2                                                                                                                                                                                                | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 0,001$ , $K_N = 0,001$ e $K_{H2} = 0,001$ |                        |                         |
| 3                                                                                                                                                                                                | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 0,001$ , $K_N = 0,001$ e $K_{H2} = 0,001$ |                        |                         |
| Arquivos de Dados                                                                                                                                                                                | Resultados                                                                                                                         |                        |                         |
|                                                                                                                                                                                                  | k                                                                                                                                  | $K_N$                  | $K_{H2}$                |
| 1                                                                                                                                                                                                | 1,030                                                                                                                              | $6,011 \times 10^3$    | $3,600 \times 10^{-4}$  |
| 2                                                                                                                                                                                                | $8,152 \times 10^{-2}$                                                                                                             | $2,707 \times 10^{-3}$ | $4,090 \times 10^{-3}$  |
| 3                                                                                                                                                                                                | $4,742 \times 10^{-2}$                                                                                                             | $3,035 \times 10^{-3}$ | $-5,777 \times 10^{-3}$ |
| Comentários: Os valores de k diminuíram com o aumento da temperatura, o que não é coerente. Além disso a constante de adsorção do hidrogênio deu resultado negativo para a temperatura de 380°C. |                                                                                                                                    |                        |                         |
| Obs.:                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                    |                        |                         |
| k                                                                                                                                                                                                | - constante cinética                                                                                                               |                        |                         |
| $K_N$                                                                                                                                                                                            | - constante de adsorção de nitrogênio                                                                                              |                        |                         |
| $K_{H2}$                                                                                                                                                                                         | - constante de adsorção de hidrogênio                                                                                              |                        |                         |

| Tabela 3.4.7                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                    |                        |                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| Resultado da Estimativa dos Parâmetros para o Modelo 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                    |                        |                         |
| Modelo 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                    |                        |                         |
| Arquivos de Dados                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Condições                                                                                                                          |                        |                         |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 1$ , $K_N = 1$ e $K_{H2} = 1$             |                        |                         |
| 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 0,1$ , $K_N = 10$ e $K_{H2} = 0,00001$    |                        |                         |
| 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 0,001$ , $K_N = 0,001$ e $K_{H2} = 0,001$ |                        |                         |
| Arquivos de Dados                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Resultados                                                                                                                         |                        |                         |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | k                                                                                                                                  | $K_N$                  | $K_{H2}$                |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 2,468                                                                                                                              | $3,819 \times 10^{-3}$ | $-7,220 \times 10^{-3}$ |
| 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 2,220                                                                                                                              | $2,656 \times 10^{-3}$ | $-6,680 \times 10^{-3}$ |
| 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 2,225                                                                                                                              | $2,992 \times 10^{-3}$ | $-8,249 \times 10^{-3}$ |
| Comentários: O parâmetro k apresenta comportamento errôneo, diminuindo com o aumento da temperatura de 340°C para 360°C. O parâmetro $K_N$ diminui com o aumento da temperatura de 340°C para 360°C e depois aumenta na temperatura de 380°C. O parâmetro $K_{H2}$ também mostrou valores inadequados, apresentando-se negativos em todas as temperaturas. |                                                                                                                                    |                        |                         |
| Obs.:<br>k - constante cinética<br>$K_N$ - constante de adsorção de nitrogênio<br>$K_{H2}$ - constante de adsorção de hidrogênio                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                    |                        |                         |

| Tabela 3.4.8                                                                                                                                                                                     |                                                                                                         |                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Resultado da Estimativa dos Parâmetros para o Modelo 4                                                                                                                                           |                                                                                                         |                        |
| Modelo 4                                                                                                                                                                                         |                                                                                                         |                        |
| Arquivos de Dados                                                                                                                                                                                | Condições                                                                                               |                        |
| 1                                                                                                                                                                                                | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 1$ e $K_N = 1$ |                        |
| 2                                                                                                                                                                                                | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 1$ e $K_N = 1$ |                        |
| 3                                                                                                                                                                                                | Parâmetro inicial de Marquardt $\lambda = 0,01$ e "Chute" inicial dos coeficientes: $k = 1$ e $K_N = 1$ |                        |
| Arquivos de Dados                                                                                                                                                                                | Resultados                                                                                              |                        |
|                                                                                                                                                                                                  | k                                                                                                       | $K_N$                  |
| 1                                                                                                                                                                                                | 3,717                                                                                                   | $2,457 \times 10^{-3}$ |
| 2                                                                                                                                                                                                | 4,901                                                                                                   | $3,386 \times 10^{-3}$ |
| 3                                                                                                                                                                                                | 8,203                                                                                                   | $5,270 \times 10^{-3}$ |
| Comentários: O parâmetro k cresce com o aumento da temperatura. O parâmetro $K_N$ diminui bruscamente da temperatura de 340°C para 360°C, porém depois aumenta ligeiramente de 360°C para 380°C. |                                                                                                         |                        |
| Obs.:<br>k - constante cinética<br>$K_N$ - constante de adsorção de nitrogênio                                                                                                                   |                                                                                                         |                        |

Dentre as equações testadas, o modelo 4 foi o que apresentou melhores resultados, porém mesmo assim a variação do parâmetro da constante de adsorção de nitrogênio deu resultados não adequados.

Tendo em vista que os ajustes das equações de *Langmuir-Hinshelwood* para hidrodesulfurização e hidrodesnitrogenação não foram satisfatórios, o passo seguinte foi considerar uma expressão de Power Law para cada uma das reações. Volta-se a utilizar o banco de dados selecionado na tabela 3.4.1, pois a inclusão dos pontos de confiabilidade duvidosa não foram suficientes para a obtenção das estimativas dos parâmetros de *Langmuir-Hinshelwood*.

As resoluções das equações diferenciais ordinárias de "Power Law" para as reações de HDS e HDN, também foram feitas usando-se o procedimento descrito anteriormente. O banco de dados da temperatura de 360°C foi utilizado para obter a estimativa das ordens de reação dos reagentes. As equações foram resolvidas individualmente, de forma que com o banco de dados da temperatura de 360°C estimou-se os três parâmetros da reação de HDS (ordem de reação do enxofre, ordem de reação do hidrogênio e constante cinética) e os três da reação de HDN (ordem de reação do nitrogênio, ordem de reação do hidrogênio e constante cinética). Os arquivos de dados e de resultados das estimativas foram apresentadas no anexo IV.

Para a expressão de "Power Law" da reação de HDS encontrou-se ordem de reação do enxofre aproximadamente igual a 1,2 e ordem de reação do hidrogênio de cerca de 1,5. Para a reação de HDN, a ordem de reação do nitrogênio pode ser considerada como sendo 1,2 e a do hidrogênio igual a 1,8. Fixando os valores das ordens de reação de cada uma das expressões da taxa, estimou-se a constante cinética nas três diferentes temperaturas indicadas na tabela 3.4.1. Neste caso, tem-se poucos dados selecionados para as temperaturas de 340 e de 380°C, porém estima-se apenas um parâmetro com estes valores. Os resultados se encontram no anexo V e foram resumidos na tabela 3.4.9.

Os gráficos 3.4.1 e 3.4.2 mostram a conversão calculada versus a conversão experimental para as reações de HDS e HDN respectivamente, usando os modelos indicados na tabela 3.4.9. Observa-se que as conversões de HDS estão em uma faixa mais elevada.

| <b>Tabela 3.4.9</b><br><b>Modelos de "Power Law" para as Reações de HDS e HDN</b><br><b>Testados com o Banco de Dados da tabela 3.4.1</b> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Modelo para HDS                                                                                                                           | Parâmetros <sup>(*)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| $-\frac{dC_S}{dt} = k_S C_S^{1,2} P_{H_2}^{1,5}$                                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• A temperatura de 340,1 °C:<br/> <math>k_S = 6,952 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1,5} \cdot (\text{g/m}^3)^{-0,2}</math> </li> <li>• A temperatura de 360,2 °C:<br/> <math>k_S = 2,422 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1,5} \cdot (\text{g/m}^3)^{-0,2}</math> </li> <li>• A temperatura de 380,2 °C:<br/> <math>k_S = 4,813 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1,5} \cdot (\text{g/m}^3)^{-0,2}</math> </li> </ul> |
|                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Modelo para HDN                                                                                                                           | Parâmetros <sup>(*)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| $-\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N^{1,2} P_{H_2}^{1,8}$                                                                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• A temperatura de 340,1 °C:<br/> <math>k_N = 1,779 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1,8} \cdot (\text{g/m}^3)^{-0,2}</math> </li> <li>• A temperatura de 360,2 °C:<br/> <math>k_N = 2,747 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1,8} \cdot (\text{g/m}^3)^{-0,2}</math> </li> <li>• A temperatura de 380,2 °C:<br/> <math>k_N = 3,727 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1,8} \cdot (\text{g/m}^3)^{-0,2}</math> </li> </ul> |
| Obs.: (*) Ver resultados no anexo V.                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

Os resultados fornecidos pela expressão da taxa de "Power Law" estão dentro do comportamento esperado, ou seja, valores positivos e crescentes da constante cinética com o aumento da temperatura. Pode-se fazer uma linearização da lei de Arrhenius e contruir o gráfico de  $\ln k$  versus  $1/(RT)$ , para testar sua concordância. A inclinação da reta é o valor da energia de ativação. Reações com energia de ativação elevada são muito mais sensíveis à temperatura do que aquelas que possuem baixa energia de ativação. Pela lei de Arrhenius, o fator de frequência ( $k_0$ ) não depende da temperatura, sendo que o intercepto da reta é o valor de  $\ln(k_0)$ .

Os gráficos 3.4.3 e 3.4.4, mostram as retas de  $\ln(k_S)$  e  $\ln(k_N)$  contra  $1/(RT)$  respectivamente para as reações de HDS e HDN. Ambos os ajustes são razoáveis, tendo em vista principalmente a pequena quantidade de pontos, o que dificulta uma análise estatística dos resultados. No anexo VI apresenta-se as tabelas com os resultados obtidos na regressão linear.

Gráfico 3.4.1

Gráfico de Conversão Calculada versus Conversão Experimental de Enxofre  
Utilizando o Modelo Proposto para HDS Mostrado na Tabela 3.4.9

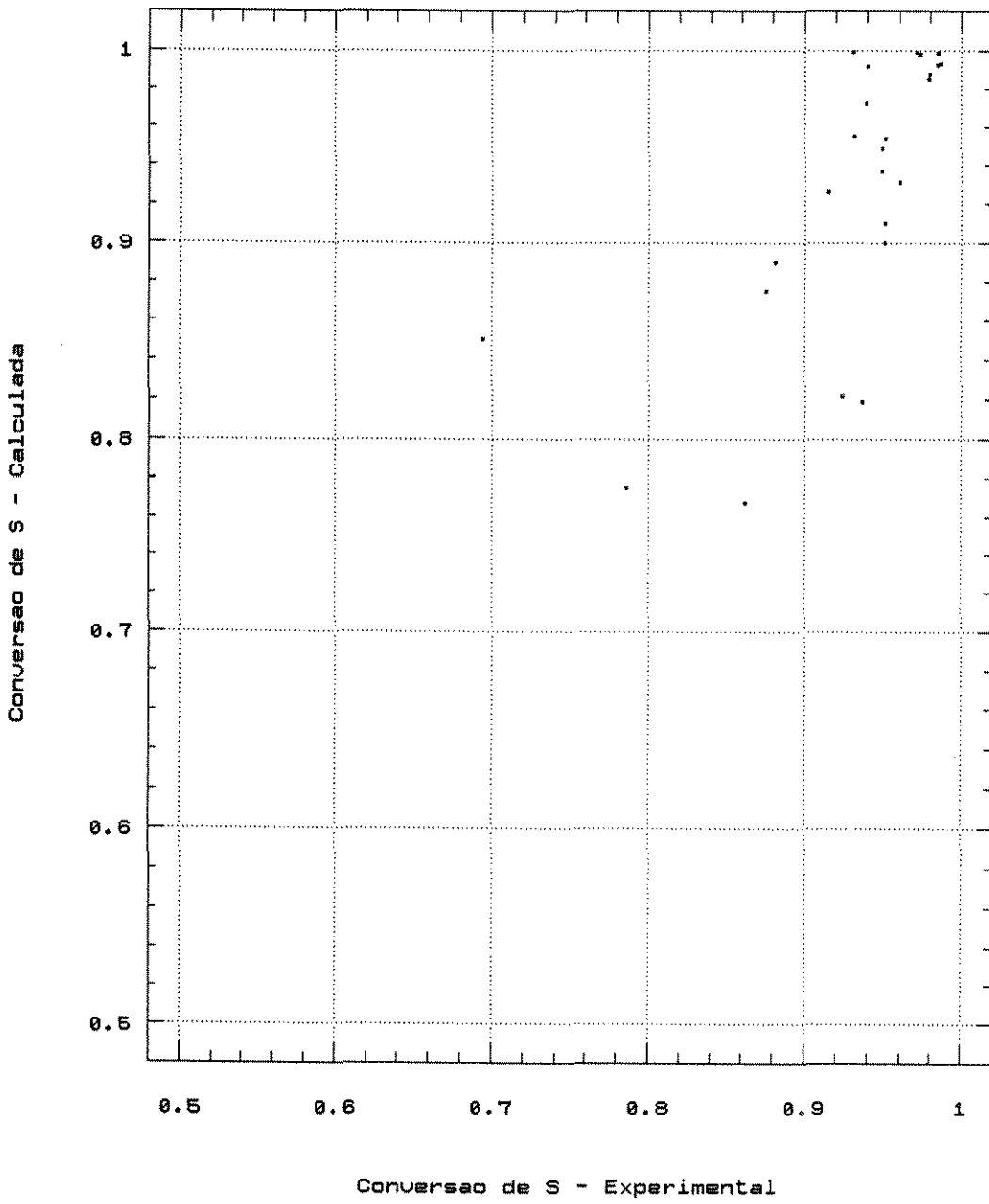


Gráfico 3.4.2

Gráfico de Conversão Calculada versus Conversão Experimental de Nitrogênio  
Utilizando o Modelo Proposto para a HDN Mostrado na Tabela 3.4.9

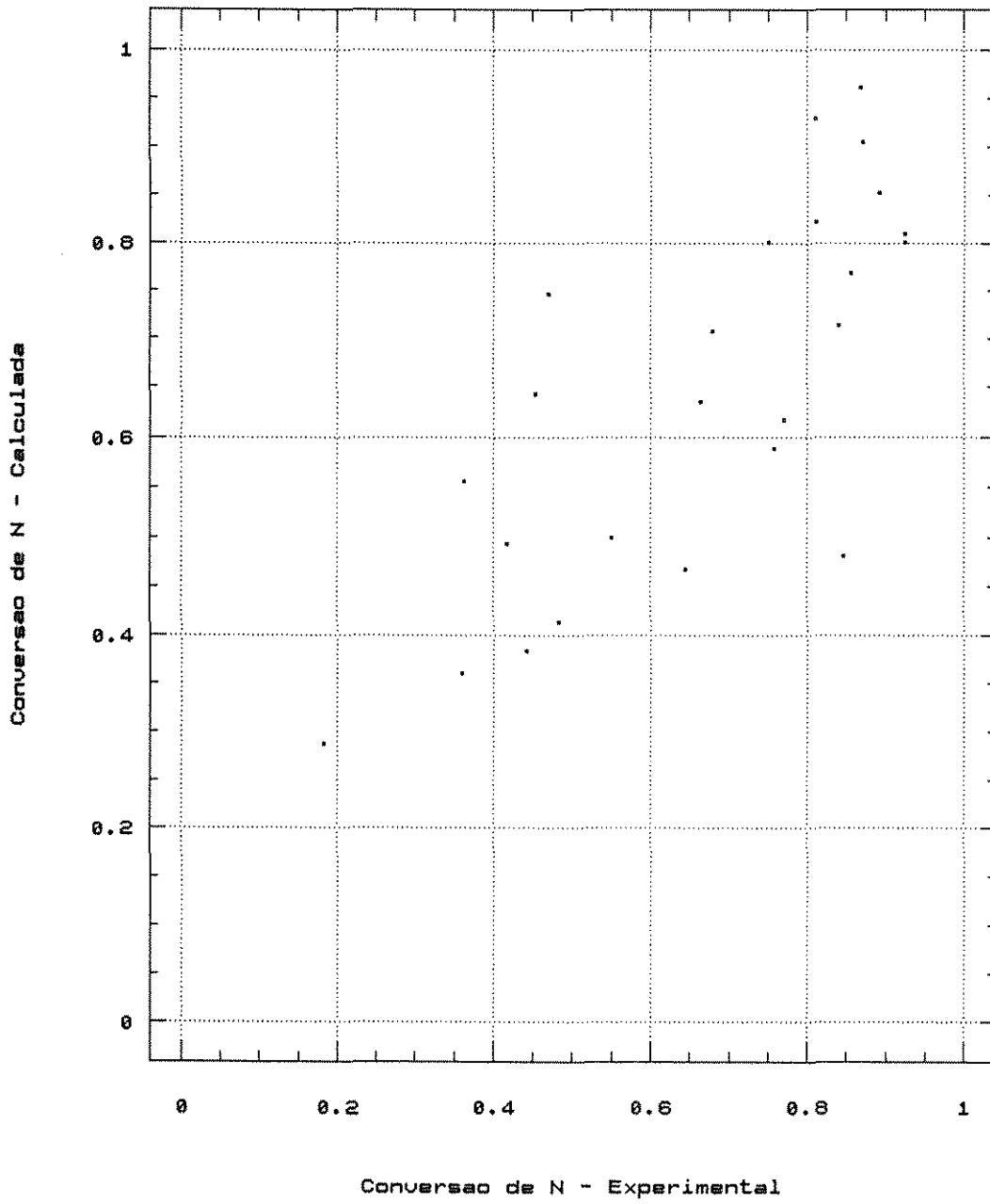
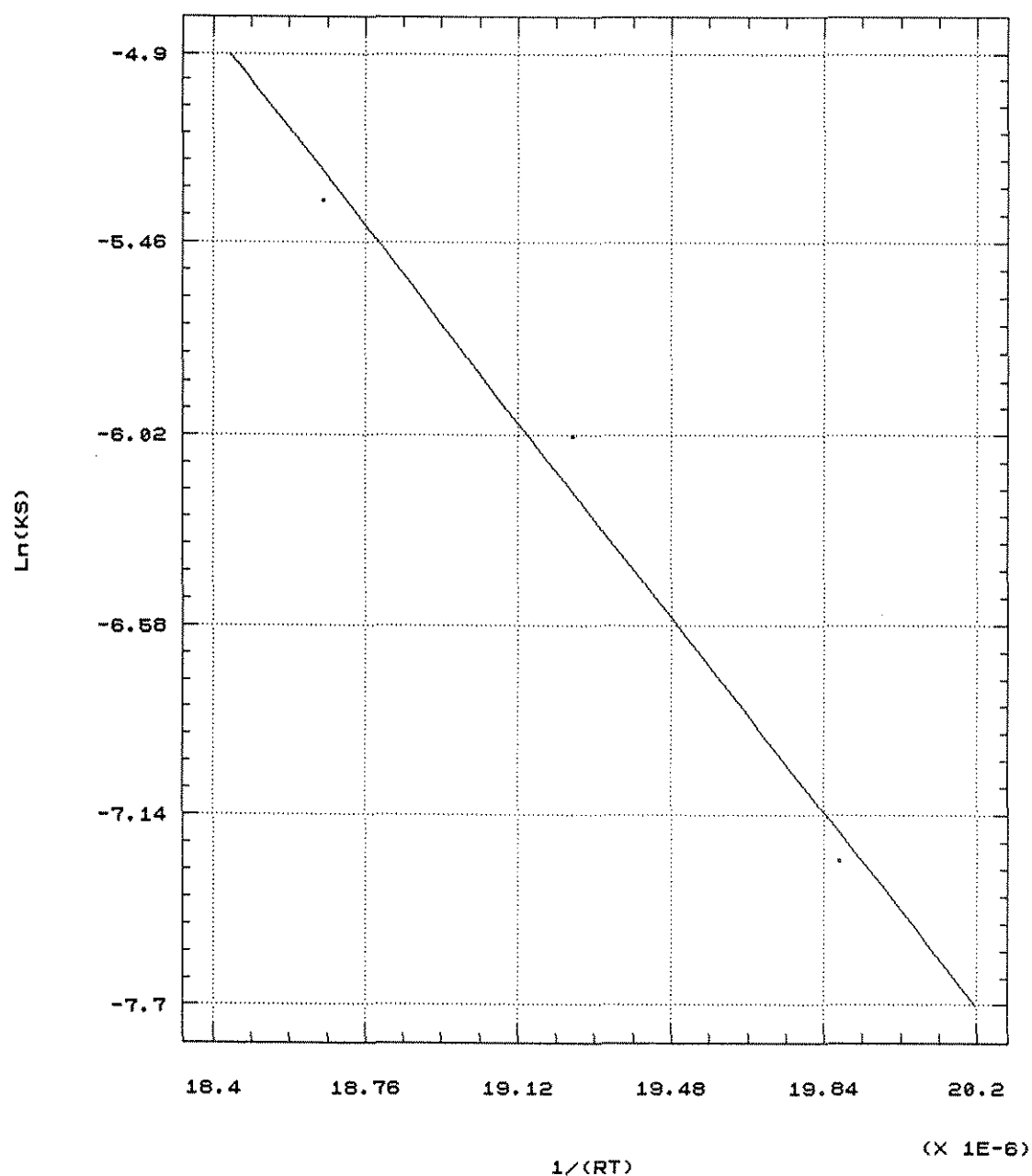


Gráfico 3.4.3

Gráfico de  $\ln(k_s)$  versus  $1/(RT)$  Obtido de Linearização da Expressão de Arrhenius para a Constante Cinética da Reação de HDS

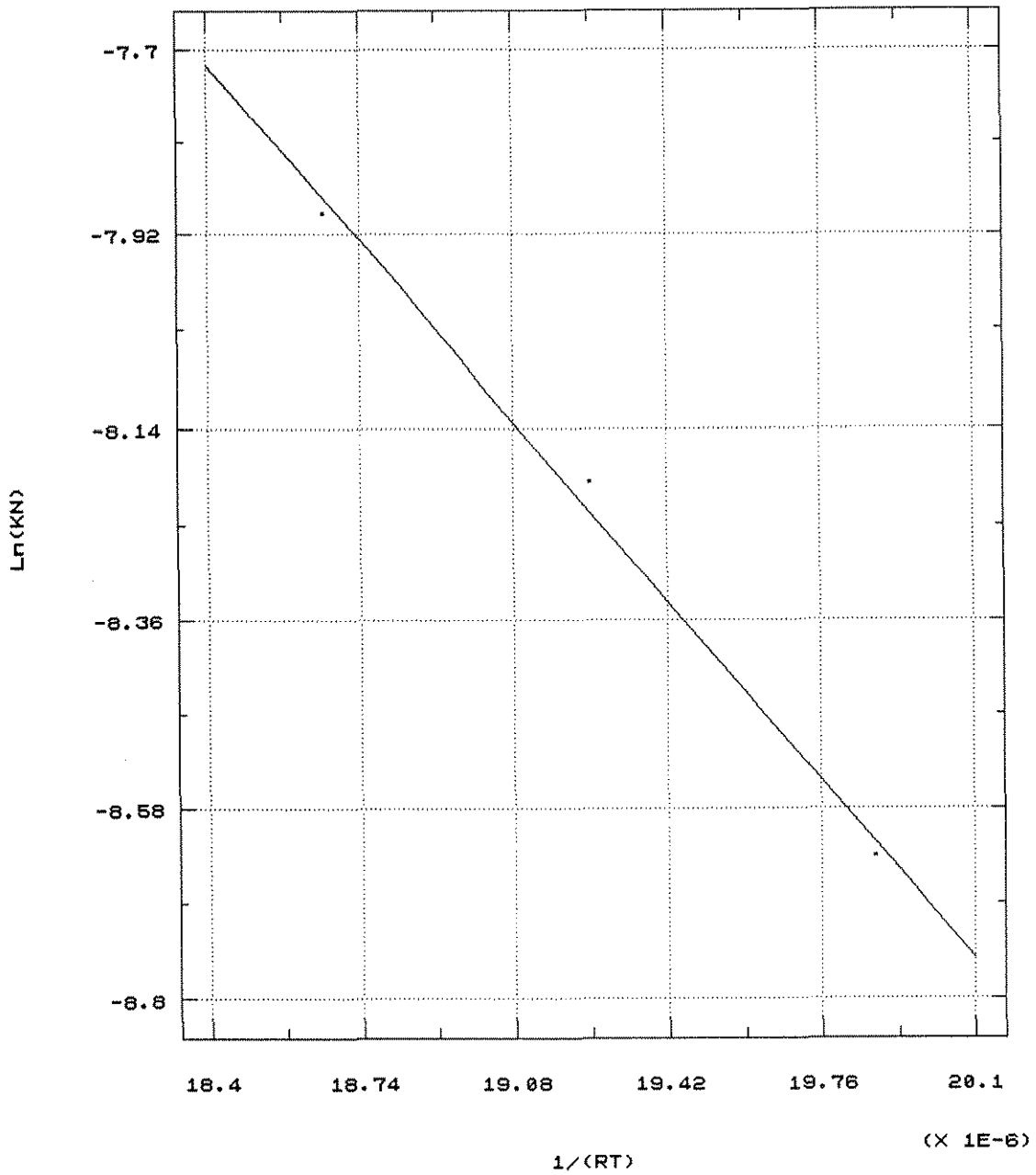


Obs:  $\ln k_s = \ln k_{s0} - \frac{E}{RT}$  (Equação de Arrhenius Linearizada)

assim:  $\ln k_{s0} = 24,491$   
 $E = 1,594 \times 10^6$

Gráfico 3.4.4

Gráfico de  $\ln(k_N)$  versus  $1/(RT)$  Obtido de Linearização da Expressão de Arrhenius para a Constante Cinética da Reação de HDN



Obs:  $\ln k_N = \ln k_{N_0} - \frac{E}{RT}$  (Equação de Arrhenius Linearizada)

assim:  $\ln k_{N_0} = 3,482$   
 $E = 6,087 \times 10^5$

### 3.5 Comparação entre os Modelos Cinéticos Disponíveis

Nesta etapa do trabalho, testa-se os modelos cinéticos para as conversões de HDS e HDN da fração de diesel, que foram propostos no tópico anterior. Além disso, utiliza-se neste estudo, para efeito de comparação, um modelo para HDN e outro para HDS obtidos por *Monteiro et al. (1994)*, que também trabalharam com o mesmo banco de dados.

As equações de "Power Law" obtidas neste trabalho foram levantadas com dados extraídos de testes em reator tubular isotérmico. Partindo-se das expressões de "Power Law" para a taxa de reação de HDN e para a taxa de HDS, pode-se obter as expressões para as conversões de nitrogênio e de enxofre. O procedimento consiste em fazer a integração da equação do balanço de massa para um reator tubular isotérmico com cada uma das duas expressões da taxa de reação, como indicado no anexo II, considerando a pressão parcial de hidrogênio constante ao longo do leito catalítico, tendo em vista que o hidrogênio é um reagente em excesso. A tabela 3.5.1 traz as expressões para as conversões obtidas do modelo proposto neste estudo.

*Monteiro et al. (1994)* encontraram um modelo cinético para a HDN e outro para a HDS; a metodologia utilizada encontra-se na tabela 3.5.2. A estimação do modelo foi feita em duas etapas. A primeira parte relacionou a conversão com as condições operacionais dos testes: temperatura, pressão parcial de hidrogênio e velocidade espacial. A segunda etapa do trabalho acrescenta ao modelo a influência de algumas propriedades da carga.

Inicialmente foi feita uma linearização das expressões da conversão para HDN e HDS obtidas pelo procedimento citado anteriormente, e, em seguida, mantendo fixa a ordem de reação do enxofre ( $m_S$ ), bem como a do nitrogênio ( $m_N$ ), fizeram uma regressão linear múltipla com cada um dos modelos lineares obtidos para as duas reações. Foram analisados os modelos para valores de ordem de reação  $m_S$  e  $m_N$  igual a 0,5 - 0,8 - 1,0 - 1,2 - 1,5 e 2,0. A escolha do melhor modelo (melhor  $m$ ) foi feita com base na qualidade do ajuste e na observação da distância do coeficiente do logaritmo da velocidade espacial para o valor -1, definido na construção do modelo, conforme pode ser verificado na tabela 3.5.2. Posteriormente, foi realizada uma regressão linear múltipla, tomando como variável dependente os resíduos do melhor modelo obtido na primeira parte do trabalho e como variáveis independentes algumas propriedades da carga. Os melhores resultados da modelagem matemática foram transcritos para as tabelas 3.5.3 e 3.5.4.

**Tabela 3.5.1**

**Expressões para as Conversões de Enxofre e Nitrogênio Propostas por Este Trabalho**

Para a conversão de enxofre:

$$X_S = 1 - (0,2 \cdot LHSV^{-1} \cdot k_S \cdot CSO^{-0,2} \cdot P_{H_2}^{1,5} + 1)^{-5}$$

$$k_S = 4,328 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{1,594 \times 10^6}{RT}\right)$$

Para a conversão de nitrogênio:

$$X_N = 1 - (0,2 \cdot LHSV^{-1} \cdot k_N \cdot CNO^{-0,2} \cdot P_{H_2}^{1,8} + 1)^{-5}$$

$$k_N = 32,509 \cdot \exp\left(-\frac{6,087 \times 10^5}{RT}\right)$$

Obs.:

- CNO - concentração inicial de nitrogênio, g/m<sup>3</sup>
- CSO - concentração inicial de enxofre, g/m<sup>3</sup>
- LHSV - velocidade espacial, h<sup>-1</sup>
- k<sub>N</sub> - constante cinética da equação de HDN
- k<sub>S</sub> - constante cinética da equação de HDS
- R - constante dos gases ideais, (cm<sup>3</sup>.atm)/(mol.K)
- P<sub>H<sub>2</sub></sub> - pressão parcial de hidrogênio na entrada do reator, atm

**Tabela 3.5.2**

**Metodologia Usada por Monteiro et al. (1994) na Obtenção das Equações Cinéticas de HDN e HDS**

Equação cinética usada (ver anexo II):

$$X = \begin{cases} 1 - \left[ 1 + \frac{k_0 P_{H_2}^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{LHSV} \right]^{-1/(m-1)} & \text{se } m \neq 1 \\ 1 - \exp\left[ \frac{-k_0 P_{H_2}^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{LHSV} \right] & \text{se } m = 1 \end{cases}$$

A expressão acima pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln(\varphi(X, m)) = \ln(k_0) + n \ln(P_{H_2}) - \frac{E_a}{RT} - \ln(LHSV)$$

continua...

... continuação

segue que:

$$\text{Ln}(\varphi(X,m)) = \beta_0 + \beta_1 \text{Ln}(P_{H_2}) + \beta_2 \frac{1}{T} + \beta_3 \text{Ln}(\text{LHSV})$$

Onde:

$$\varphi(X,m) = \begin{cases} 1 - (1-X)^{1-m} & \text{se } m < 1 \\ -\text{Ln}(1-X) & \text{se } m = 1 \\ (1-X)^{1-m} - 1 & \text{se } m > 1 \end{cases}$$

Obs.:

No modelo acima,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  são os coeficientes da regressão linear múltipla,  $\text{Ln}(P_{H_2})$ ,  $1/T$  e  $\text{Ln}(\text{LHSV})$  são as variáveis regressoras e  $\text{Ln}(\varphi(X,m))$  é a variável resposta.

$P_{H_2}$  é pressão parcial de  $H_2$ ,  $X$  é conversão,  $T$  é temperatura,  $m$  é ordem de reação quanto ao enxofre ou nitrogênio,  $n$  é ordem de reação quanto ao hidrogênio,  $k_o$  é fator de frequência e  $\text{LHSV}$  é velocidade espacial.

Os resíduos do melhor modelo encontrado, testando  $m = 0,5 - 0,8 - 1,0 - 1,2 - 1,5 -$  e  $2,0$ , foram usados na nova regressão linear com as propriedades da carga selecionadas como prováveis candidatas a entrarem no modelo: Ponto de Ebulição Médio Cúbico (PEMC), Nmero de Bromo, Percentual de Carbono Naftênico, Percentual de Carbono Aromático e Teor de Nitrogênio Total (método ANTEK).

Fonte: Monteiro et al. (1994)

**Tabela 3.5.3**  
**Equação cinética Proposta por Monteiro et al. (1994)**  
**para a Reação de HDN**

A melhor equação obtida foi com ordem de reação do nitrogênio igual a 1, foi:

$$\text{Ln}(-\text{Ln}(1-X_N)) \cong -5566 \frac{1}{T} - 0,97 \text{Ln}(\text{LHSV}) + 2,23 \text{Ln}(P_{H_2}) + \bar{\epsilon}$$

onde:  $\bar{\epsilon}(\text{PEMC}_c, \text{CA}_c) \cong 6,92 - 0,019 \text{PEMC}_c - 0,015 \text{CA}_c$

Obs.:

- |                  |                                                                                            |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CA}_c$    | - concentração de aromático da carga pelo método n.d.M. , % p/p                            |
| $\text{LHSV}$    | - velocidade espacial do teste, $\text{h}^{-1}$                                            |
| $\text{PEMC}_c$  | - Ponto de Ebulição Médio Cúbico da carga, °C                                              |
| $P_{PH_2}$       | - pressão parcial de hidrogênio na entrada do reator, $\text{kgf/cm}^2$ abs                |
| $T$              | - temperatura do teste, K                                                                  |
| $X_N$            | - conversão de nitrogênio usando a concentração de nitrogênio total pelo método ANTEK, ppm |
| $\bar{\epsilon}$ | - resíduo da regressão linear da conversão com as condições operacionais dos testes        |

Fonte: Monteiro et al. (1994)

**Tabela 3.5.4**  
**Equação cinética Proposta por Monteiro et al. (1994)**  
**para a Reação de HDS**

A melhor equação obtida foi com ordem de reação do enxofre igual a 1, foi:

$$\ln(-\ln(1 - X_S)) \cong 8,60 - 5546 \frac{1}{T} - 0,42 \ln(\text{LHSV}) + 0,44 \ln(P_{H_2}) + \bar{\varepsilon}$$

$$\text{onde: } \bar{\varepsilon}(\text{PEMC}_c, \text{NB}_c) \cong 3,25 - 0,0096 \text{ PEMC}_c - 0,023 \text{ NB}_c$$

Obs.:

|                     |                                                                                        |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| LHSV                | - velocidade espacial do teste, h <sup>-1</sup>                                        |
| NB <sub>c</sub>     | - número de bromo da carga, g Br <sub>2</sub> / 100 g de amostra.                      |
| PEMC <sub>c</sub>   | - Ponto de Ebulição Médio Cúbico da carga, °C                                          |
| PH <sub>2</sub>     | - pressão parcial de hidrogênio na entrada do reator, kgf/cm <sup>2</sup> abs          |
| T                   | - temperatura do teste, K                                                              |
| X <sub>S</sub>      | - conversão de enxofre usando a concentração de enxofre total pelo método Raios-X, % p |
| $\bar{\varepsilon}$ | - residuo da regressão linear da conversão com as condições operacionais dos testes    |

Fonte: Monteiro et al. (1994)

A melhor modelagem matemática da reação de HDN foi com o banco de dados composto pelas corridas A, B, C, D, E, H, K e L, totalizando 53 testes, sendo que para a modelagem da reação de HDS, o melhor modelo incluiu as 12 corridas compostas pelos 72 testes mencionados previamente.

O teste de previsão da conversão das duas reações em questão foi feito com as cargas M, N e O citadas a seguir nas tabelas 3.5.5, 3.5.6 e 3.5.7. Os valores experimentais e os calculados pelos modelos em análise encontram-se na tabela 3.5.8. Fez-se um gráfico do valor previsto versus valor experimental para cada uma das reações com o modelo proposto neste trabalho e com o modelo proposto por Monteiro et al. (1994). Os gráficos 3.5.1 e 3.5.2 são as previsões para conversão de enxofre e nitrogênio respectivamente, com o modelo de Monteiro et al. (1994), ao passo que os gráficos 3.5.3 e 3.5.4 fazem as previsões da conversão de enxofre e nitrogênio usando o modelo desenvolvido neste trabalho.

Observa-se que para a conversão da reação de HDS, o ajuste do modelo de Monteiro et al. (1994) é superior, como pode ser verificado comparando os gráficos 3.5.1 e 3.5.3, porém melhores resultados para a previsão da conversão de nitrogênio foram obtidos com modelo deste trabalho, como indicado pela análise dos gráficos 3.5.2 e 3.5.4.

**Tabela 3.5.5**  
**Dados da Corrida M**

Características da Carga da Corrida M: Densidade 20/4°C = 0,9188, Enxofre Total (Raios-x) = 0,48 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 0,58 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 1370 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 1409 ppm(\*\*), Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 9, Carbono Aromático(n.d.M.)= 34,8 %p/p, Carbono Naftênico(n.d.M.) = 17,7 %p/p

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas              | Testes da Corrida M |         |         |         |
|---------------------------------------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|
|                                                               | 01                  | 02      | 03      | 04      |
| Pressão Total entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs)               | 104                 | 104     | 105     | 73      |
| Temperatura (°C)                                              | 359,3               | 339,0   | 340,2   | 340,3   |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                                       | 0,973               | 0,503   | 1,991   | 0,990   |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> entrada (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 101(*)              | 101(*)  | 102(*)  | 70(*)   |
| Densidade 20/4°C                                              | 0,8910              | 0,8918  | 0,9002  | 0,8986  |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                                        | 0,0054              | 0,015   | 0,014   | 0,027   |
| Enxofre LECO (%p/p)                                           | 0,002               | 0,006   | 0,021   | 0,010   |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                                        | 90                  | 110     | 790     | 510     |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                                      | 130(**)             | 152(**) | 845(**) | 568(**) |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)                    | 1,0                 | 1,0     | 1,5     | 1,0     |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                              | 17,6                | 17,4    | 22,2    | 22,3    |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                              | 37,7                | 39,0    | 33,5    | 33,2    |

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas | Testes da Corrida M |         |         |         |
|--------------------------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|
|                                                  | 05                  | 06      | 07      | 08      |
| Pressão Total entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs)  | 74                  | 74      | 73      | 73      |
| Temperatura (°C)                                 | 360,4               | 360,3   | 359,9   | 380,0   |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                          | 0,990               | 1,971   | 0,497   | 0,990   |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> de entrada (psia) | 70(*)               | 70(*)   | 70(*)   | 69(*)   |
| Densidade 20/4°C                                 | 0,8956              | 0,8993  | 0,8899  | 0,8920  |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                           | 0,009               | 0,022   | 0,004   | 0,003   |
| Enxofre LECO (%p/p)                              | 0,005               | 0,008   | 0,006   | 0,006   |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                           | 300                 | 740     | 120     | 125     |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                         | 355(**)             | 796(**) | 164(**) | 169(**) |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)       | 1,0                 | 1,5     | 1,0     | 1,0     |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                 | 21,9                | 23,3    | 18,7    | 21,9    |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                 | 33,5                | 32,6    | 36,6    | 32,5    |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Calculado por correlação.

**Tabela 3.5.6**  
**Dados da Corrida N**

Características da Carga da Corrida N: Densidade 20/4°C = 0,9185, Enxofre Total (Raios-x) = 0,47 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 0,57 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 1390 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 1428 ppm<sup>(\*\*)</sup>, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 9, Carbono Aromático(n.d.M.)= 35,3 %p/p, Carbono Naftênico(n.d.M.) = 16,9 %p/p

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas                 | Testes da Corrida N |                     |                     |                     |
|------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                                                  | 01                  | 02                  | 03                  | 04                  |
| Pressão Total entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs)                  | 74                  | 73                  | 43                  | 42                  |
| Temperatura (°C)                                                 | 359,9               | 340,1               | 360,0               | 380,0               |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                                          | 4,150               | 0,996               | 0,985               | 0,505               |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs) | 70 <sup>(*)</sup>   | 70 <sup>(*)</sup>   | 39 <sup>(*)</sup>   | 38 <sup>(*)</sup>   |
| Densidade 20/4°C                                                 | 0,9038              | 0,8995              | 0,9023              | 0,8983              |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                                           | 0,049               | 0,032               | 0,018               | 0,003               |
| Enxofre LECO (%p/p)                                              | 0,041               | 0,037               | 0,015               | 0,006               |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                                           | 855                 | 592                 | 640                 | 285                 |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                                         | 909 <sup>(**)</sup> | 650 <sup>(**)</sup> | 697 <sup>(**)</sup> | 339 <sup>(**)</sup> |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)                       | 1,5                 | 1,0                 | 2,0                 | 2,0                 |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                                 | 26,0                | 22,4                | 25,9                | 28,2                |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                                 | 29,4                | 34,0                | 29,5                | 24,7                |

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas                 | Testes da Corrida N |                     |                      |                      |
|------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
|                                                                  | 05                  | 06                  | 07                   | 08                   |
| Pressão Total entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs)                  | 43                  | 43                  | 76                   | 73                   |
| Temperatura (°C)                                                 | 380,0               | 360,5               | 360,9                | 359,0                |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                                          | 1,910               | 1,010               | 5,710                | 10,100               |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs) | 39 <sup>(*)</sup>   | 39 <sup>(*)</sup>   | 73 <sup>(*)</sup>    | 70 <sup>(*)</sup>    |
| Densidade 20/4°C                                                 | 0,9041              | 0,9025              | 0,9056               | 0,9093               |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                                           | 0,015               | 0,02                | 0,062                | 0,110                |
| Enxofre LECO (%p/p)                                              | 0,012               | 0,015               | 0,047                | 0,134                |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                                           | 790                 | 712                 | 1000                 | 1100                 |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                                         | 845 <sup>(**)</sup> | 769 <sup>(**)</sup> | 1051 <sup>(**)</sup> | 1148 <sup>(**)</sup> |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)                       | 2,0                 | 2,0                 | 2,5                  | 3,5                  |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                                 | 28,9                | 26,7                | 27,6                 | 29,8                 |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                                 | 25,1                | 28,2                | 27,2                 | 24,4                 |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Calculado por correlação.

**Tabela 3.5.7**  
**Dados da Corrida O**

Características da Carga da Corrida O: Densidade 20/4°C = 0,8941, Enxofre Total (Raios-x) = 0,77 %p/p, Enxofre Total (LECO) = 0,90 %p/p, Nitrogênio Total (ANTEK) = 940 ppm, Nitrogênio Total (Keldhal) = 992 ppm<sup>(\*\*)</sup>, Número de Bromo (g Br<sub>2</sub>/100 g) = 4,5, Carbono Aromático(n.d.M.)= 22,9 %p/p, Carbono Naftênico(n.d.M.) = 19,1 %p/p

| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas                 | Testes da Corrida O |                     |                     |                     |
|------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                                                  | 01                  | 02                  | 03                  | 04                  |
| Pressão Total entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs)                  | 73                  | 73                  | 73                  | 73                  |
| Temperatura (°C)                                                 | 360,3               | 360,3               | 360,1               | 360,4               |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                                          | 0,998               | 2,010               | 3,880               | 0,551               |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs) | 71 <sup>(*)</sup>   | 72 <sup>(*)</sup>   | 71 <sup>(*)</sup>   | 71 <sup>(*)</sup>   |
| Densidade 20/4°C                                                 | 0,8786              | 0,8810              | 0,8832              | 0,8748              |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                                           | 0,022               | 0,049               | 0,109               | 0,005               |
| Enxofre LECO (%p/p)                                              | 0,036               | 0,037               | 0,085               | 0,005               |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                                           | 285                 | 515                 | 625                 | 85                  |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                                         | 339 <sup>(**)</sup> | 573 <sup>(**)</sup> | 683 <sup>(**)</sup> | 124 <sup>(**)</sup> |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)                       | 1,0                 | 1,0                 | 1,0                 | 0                   |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                                 | 12,4                | 13,5                | 14,6                | 11,4                |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                                 | 32,8                | 31,1                | 30,5                | 33,3                |
|                                                                  |                     |                     |                     |                     |
| Condições Operacionais<br>e<br>Análises Químicas                 | Testes da Corrida O |                     |                     |                     |
|                                                                  | 05                  | 06                  | 07                  | 08                  |
| Pressão Total entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs)                  | 105                 | 104                 | 104                 | 73                  |
| Temperatura (°C)                                                 | 360,1               | 340,0               | 340,1               | 340,2               |
| LHSV (h <sup>-1</sup> )                                          | 1,010               | 0,508               | 2,040               | 1,020               |
| Pressão Parcial H <sub>2</sub> entrada (kgf/cm <sup>2</sup> abs) | 104 <sup>(*)</sup>  | 103 <sup>(*)</sup>  | 103 <sup>(*)</sup>  | 72 <sup>(*)</sup>   |
| Densidade 20/4°C                                                 | 0,8752              | 0,8770              | 0,8824              | 0,8814              |
| Enxofre Raios-x (%p/p)                                           | 0,007               | 0,016               | 0,102               | 0,073               |
| Enxofre LECO (%p/p)                                              | 0,010               | 0,012               | 0,160               | 0,100               |
| Nitrogênio ANTEK (ppm)                                           | 80                  | 110                 | 550                 | 515                 |
| Nitrogênio Keldhal (ppm)                                         | 118 <sup>(**)</sup> | 152 <sup>(**)</sup> | 608 <sup>(**)</sup> | 573 <sup>(**)</sup> |
| Número de Bromo (g Br <sub>2</sub> /100 g)                       | 0                   | 0                   | 1,0                 | 1,0                 |
| Carbono Aromático(n.d.M.) (%p/p)                                 | 10,7                | 9,6                 | 13,0                | 12,8                |
| Carbono Naftênico(n.d.M.) (%p/p)                                 | 19,1                | 33,1                | 36,5                | 32,4                |

Obs.: (\*) Valores calculados pelo CENPES.  
(\*\*) Calculado por correlação.

**Tabela 3.5.8**  
**Previsões dos Modelos Usando Cargas "Teste"**

| Experimental |                    |                    | Modelo Proposto por<br><i>Monteiro et al. (1994)</i> |                    |                          |                          | Modelo Proposto neste Trabalho |                    |                          |                          |
|--------------|--------------------|--------------------|------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| Teste        | X <sub>S</sub> EXP | X <sub>N</sub> EXP | X <sub>S</sub> CAL                                   | X <sub>N</sub> CAL | Erro %<br>X <sub>S</sub> | Erro %<br>X <sub>N</sub> | X <sub>S</sub> CAL             | X <sub>N</sub> CAL | Erro %<br>X <sub>S</sub> | Erro %<br>X <sub>N</sub> |
| M/01         | 0,989              | 0,934              | 0,997                                                | 0,996              | -0,8                     | -6,6                     | 0,997                          | 0,955              | -0,8                     | -2,2                     |
| M/02         | 0,969              | 0,920              | 0,997                                                | 0,999              | -2,9                     | -8,7                     | 0,989                          | 0,977              | -2,1                     | -6,2                     |
| M/03         | 0,915              | 0,423              | 0,965                                                | 0,881              | -5,4                     | -108,1                   | 0,815                          | 0,726              | 10,8                     | -71,6                    |
| M/04         | 0,944              | 0,628              | 0,978                                                | 0,837              | -3,6                     | -33,3                    | 0,850                          | 0,733              | 9,9                      | -16,8                    |
| M/05         | 0,982              | 0,781              | 0,994                                                | 0,911              | -1,1                     | -16,6                    | 0,983                          | 0,841              | -0,1                     | -7,7                     |
| M/06         | 0,954              | 0,459              | 0,977                                                | 0,710              | -2,4                     | -54,5                    | 0,913                          | 0,634              | 4,3                      | -37,9                    |
| M/07         | 0,991              | 0,912              | 0,999                                                | 0,991              | -0,8                     | -8,6                     | 0,998                          | 0,957              | -0,7                     | -4,9                     |
| M/08         | 0,994              | 0,909              | 0,999                                                | 0,953              | -0,5                     | -4,8                     | 0,999                          | 0,909              | -0,5                     | 0                        |
| N/01         | 0,896              | 0,385              | 0,938                                                | 0,454              | -4,7                     | -18,0                    | 0,723                          | 0,394              | 19,4                     | -2,3                     |
| N/02         | 0,932              | 0,574              | 0,978                                                | 0,838              | -4,9                     | -45,9                    | 0,845                          | 0,731              | 9,3                      | -27,4                    |
| N/03         | 0,962              | 0,540              | 0,981                                                | 0,485              | -2,0                     | 10,1                     | 0,875                          | 0,514              | 9,0                      | 4,8                      |
| N/04         | 0,994              | 0,795              | 0,999                                                | 0,791              | -0,5                     | 0,5                      | 0,998                          | 0,823              | -0,4                     | -3,5                     |
| N/05         | 0,968              | 0,432              | 0,980                                                | 0,367              | -1,2                     | 15,0                     | 0,925                          | 0,418              | 4,4                      | 3,1                      |
| N/06         | 0,957              | 0,488              | 0,980                                                | 0,479              | -2,4                     | 1,8                      | 0,875                          | 0,509              | 8,7                      | 4,3                      |
| N/07         | 0,868              | 0,281              | 0,919                                                | 0,390              | -5,9                     | -39,0                    | 0,656                          | 0,332              | 2,4                      | -18,4                    |
| N/08         | 0,766              | 0,209              | 0,849                                                | 0,222              | -10,9                    | 6,9                      | 0,420                          | 0,188              | 45,1                     | 9,8                      |
| O/01         | 0,971              | 0,697              | 0,983                                                | 0,787              | -1,2                     | -12,9                    | 0,987                          | 0,824              | -1,6                     | -18,3                    |
| O/02         | 0,937              | 0,452              | 0,952                                                | 0,554              | -1,7                     | -22,6                    | 0,931                          | 0,618              | 0,7                      | -36,6                    |
| O/03         | 0,858              | 0,335              | 0,898                                                | 0,338              | -4,7                     | -0,8                     | 0,780                          | 0,398              | 9,0                      | -18,7                    |
| O/04         | 0,994              | 0,910              | 0,995                                                | 0,936              | -0,1                     | -2,9                     | 0,998                          | 0,940              | -0,5                     | -3,3                     |
| O/05         | 0,991              | 0,914              | 0,991                                                | 0,971              | -0,9                     | -6,2                     | 0,998                          | 0,949              | -0,7                     | -3,7                     |
| O/06         | 0,979              | 0,883              | 0,991                                                | 0,994              | -1,3                     | -12,6                    | 0,993                          | 0,975              | -1,4                     | -10,4                    |
| O/07         | 0,868              | 0,415              | 0,929                                                | 0,734              | -7,1                     | -77,0                    | 0,834                          | 0,698              | 3,8                      | -68,2                    |
| O/08         | 0,905              | 0,452              | 0,952                                                | 0,690              | -5,2                     | -52,5                    | 0,872                          | 0,714              | 3,6                      | -57,9                    |

Gráfico 3.5.1

Conversão de Enxofre Prevista versus Conversão de Enxofre Experimental com o Modelo de Monteiro et al. (1994) para as Cargas dos Testes das Corridas M, N e O

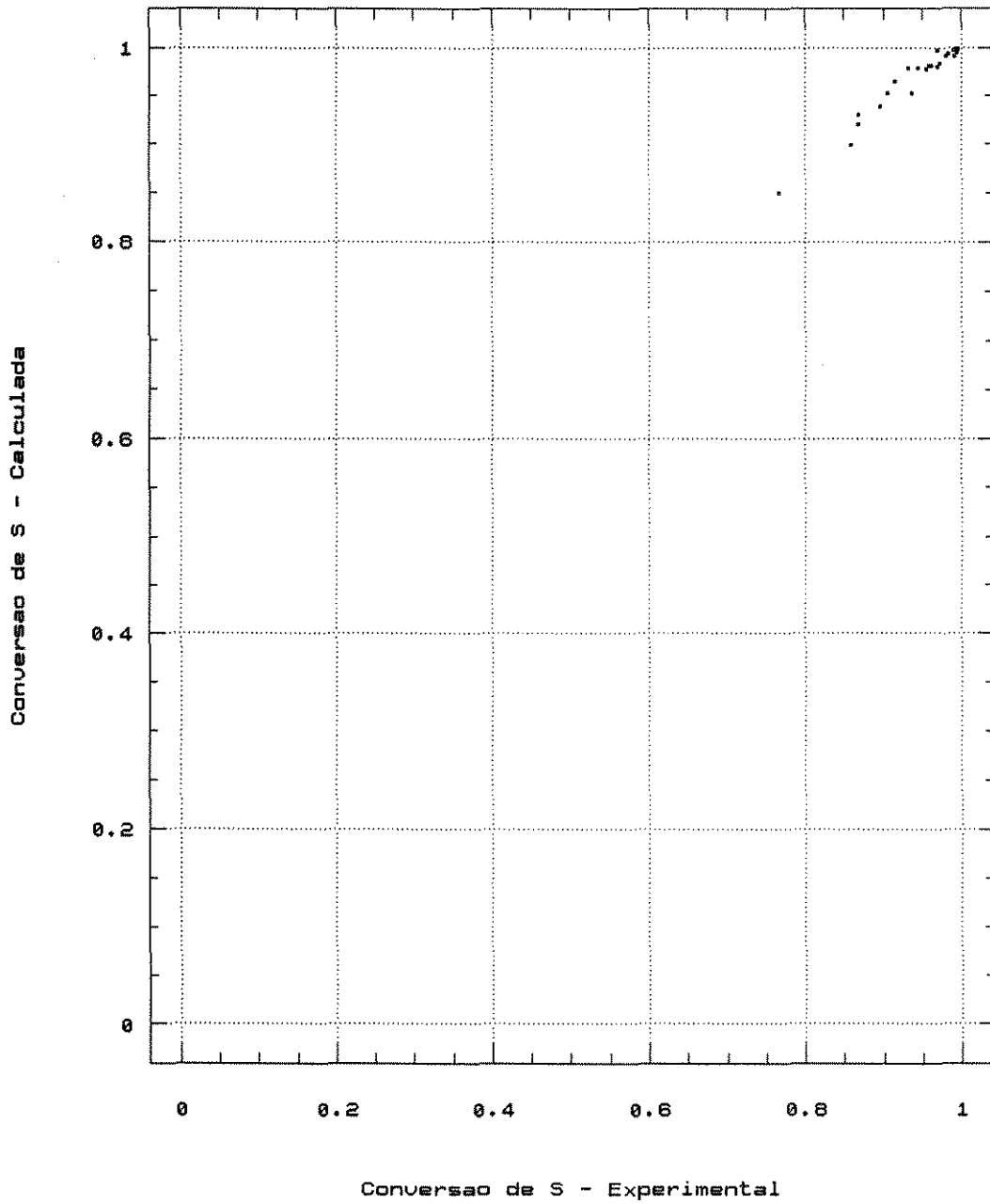


Gráfico 3.5.2

Conversão de Nitrogênio Prevista versus Conversão de Nitrogênio Experimental com o Modelo de Monteiro et al. (1994) para as Cargas dos Testes das Corridas M, N e O

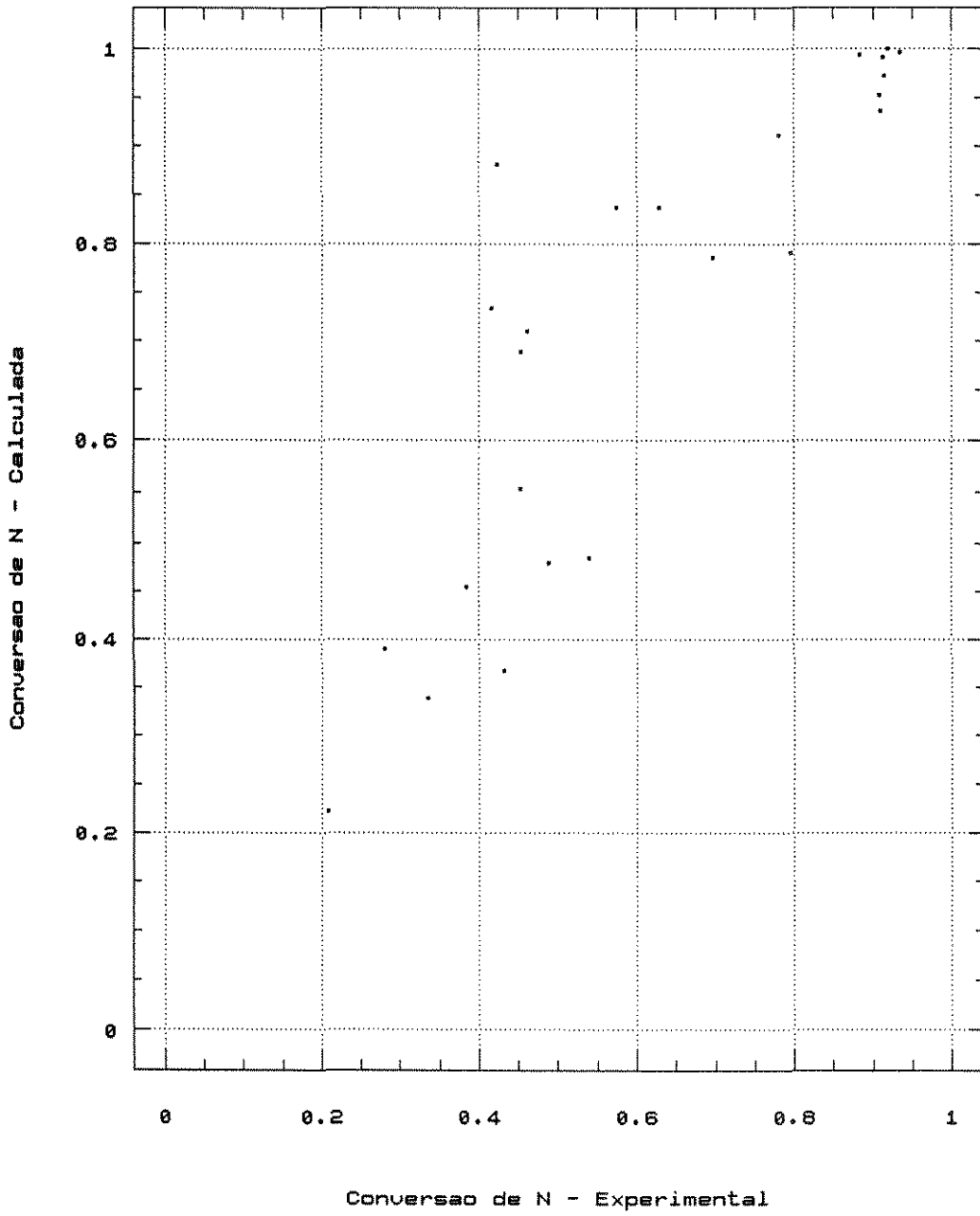


Gráfico 3.5.3

Conversão de Enxofre Prevista versus Conversão de Enxofre Experimental com o Modelo Proposto Neste Trabalho para as Cargas dos Testes das Corridas M, N e O

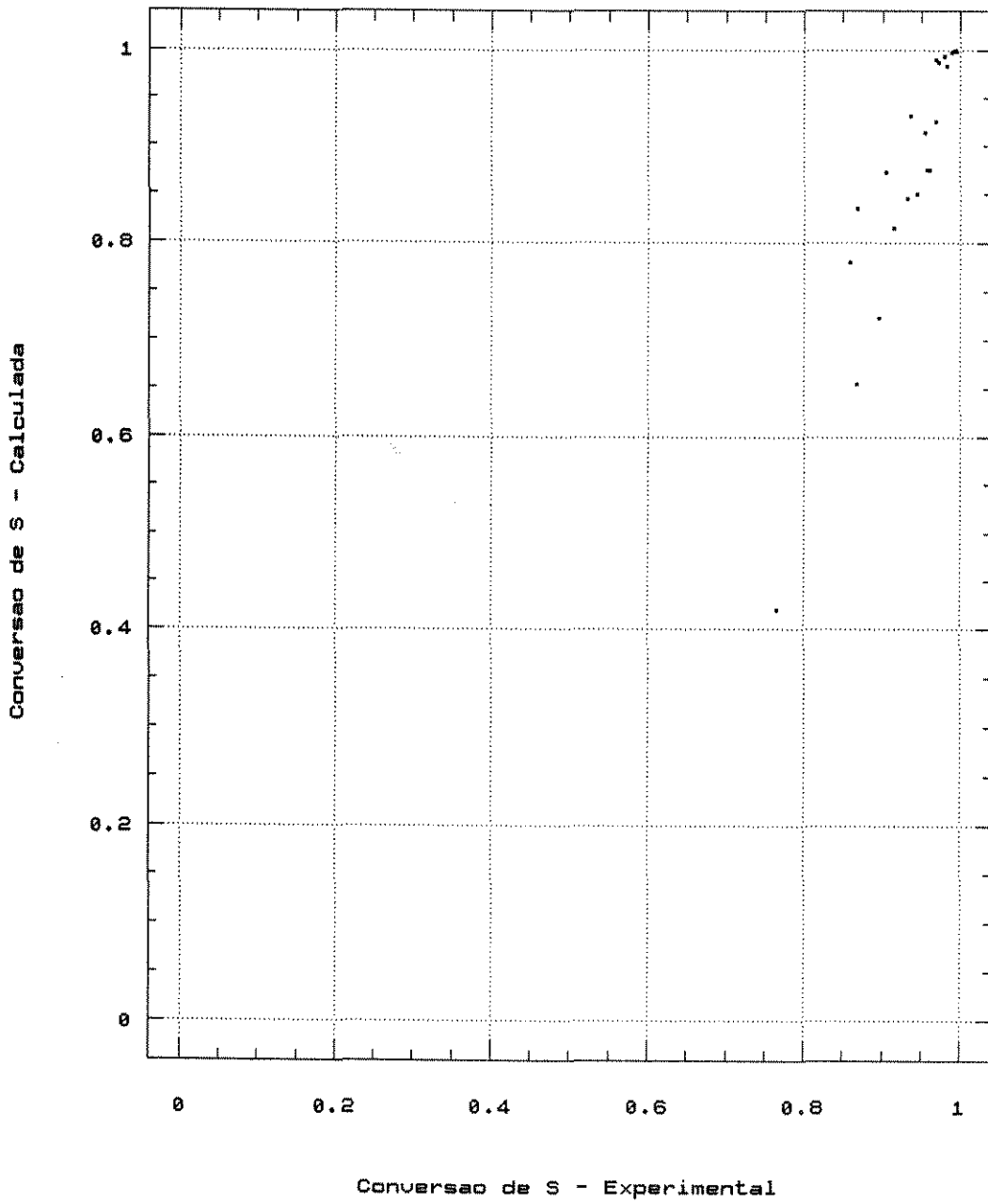
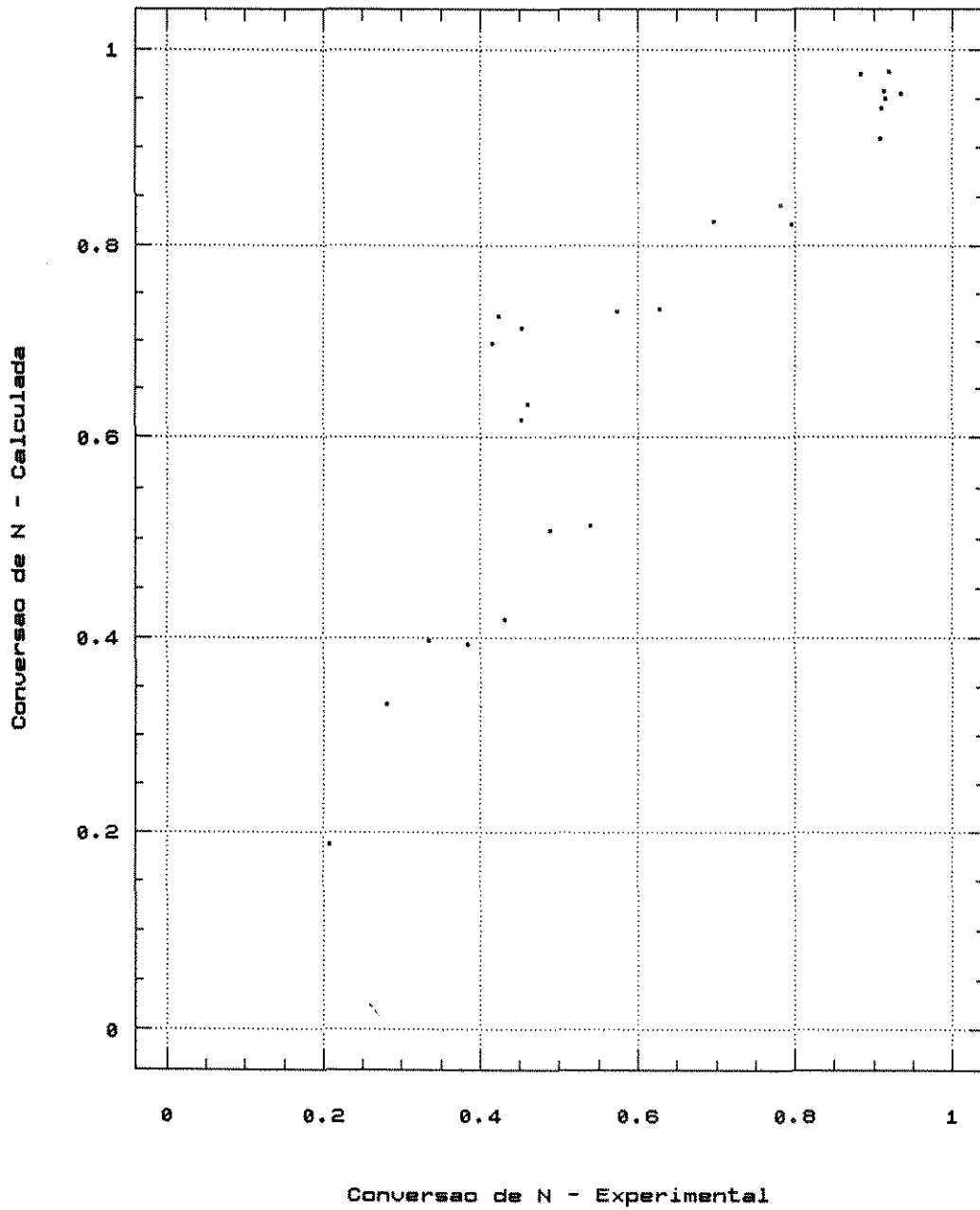


Gráfico 3.5.4

Conversão de Nitrogênio Prevista versus Conversão de Nitrogênio Experimental com o Modelo Proposto Neste Trabalho para as Cargas dos Testes das Corridas M, N e O



### 3.6 Conclusões

A meta a ser perseguida na modelagem cinética é a obtenção de um modelo geral, que seja válido para a diversidade de cargas com as quais se deve trabalhar dentro de uma determinada faixa operacional. Muitas vezes a unidade industrial processa cargas com características físico-químicas variadas ou até mesmo mistura de cargas, como é o caso de uma refinaria de petróleo.

Neste trabalho é proposta uma cinética, que mostrou-se como sendo a mais adequada dentre as disponíveis para com o banco de dados de destilados médios da PETROBRAS. Porém, o modelo apesar de apresentar resultados satisfatórios pode ser melhorado.

Os modelos de "Power Law" para conversões de enxofre e de nitrogênio levantados neste estudo, foram expressos em função das condições operacionais de temperatura, pressão parcial de hidrogênio e velocidade espacial. A ordem de reação encontrada tanto para a concentração de enxofre quanto para concentração de nitrogênio foi de 1,2. Desta forma, as conversões de enxofre e nitrogênio são dependentes da concentração inicial dos reagentes, o que não ocorre quando a equação de "Power Law" apresenta ordem de reação igual a 1 com relação ao reagente.

Na modelagem proposta não foi levado em conta as propriedades físico-químicas da carga como foi feito por *Monteiro et al. (1994)*. Todos os modelos partem da expressão de "Power Law" e usam o mesmo banco de dados. No entanto o conjunto de dados selecionado do banco geral foi diferente nos dois casos. Enquanto que os autores *Monteiro et al.* optaram por uma seleção do conjunto de dados que oferecesse melhores resultados estatísticos, neste trabalho preferiu-se excluir os pontos com análises químicas fora da faixa de confiabilidade.

Os modelos de "Power Law" propostos para as reações de HDS e HDN poderiam ser aperfeiçoados, Os resíduos dos pontos utilizados devem ser ajustados por regressão linear múltipla com as propriedades da carga, a exemplo dos trabalhos de *Monteiro et al.* a fim de melhorar a previsão da variável a ser explicada (conversões de S e N). No entanto, mesmo assim o modelo proposto neste trabalho para a reação de HDN apresenta performance superior a do modelo de *Monteiro et al.*

As propriedades mais importantes na caracterização de destilados médios, como o diesel, que poderiam ser incorporadas ao modelo são: índice de refração a 20°C,

viscosidade a 20°C, nitrogênio básico, ponto de anilina, carbono aromático (%p, método n.d.M.), carbono naftênico (% p, método n.d.M.), número de bromo, slope 10-90, ponto de ebulição médio cúbico (°C), teor de monoaromáticos (método IFP), teor de diaromáticos (método IFP), teor de poliaromáticos (métodos IFP), teor de aromáticos totais (método IFP) e índice de dienos. A escolha das variáveis a serem testadas irá depender inicialmente da disponibilidade de resultados analíticos para o banco de dados em questão.

Em trabalhos futuros de modelagem cinética de hidrotratamento de diesel, vale a pena lembrar que o banco de dados deve aumentar, e portanto, novas cargas poderão ser adicionadas ao modelo. É de fundamental importância que seja feito um planejamento de experimentos adequada, visando aperfeiçoar este trabalho.

As reações de hidrogenação de aromáticos não foram consideradas porque os dados disponíveis referentes a teor de aromáticos não eram confiáveis. Atenção especial deve ser dada nas próximas etapas deste estudo à reação de hidrogenação de aromáticos. Assim o planejamento de análises físico-químicas deverá prever a necessidade de ser ter teores confiáveis de aromáticos na carga e produtos.

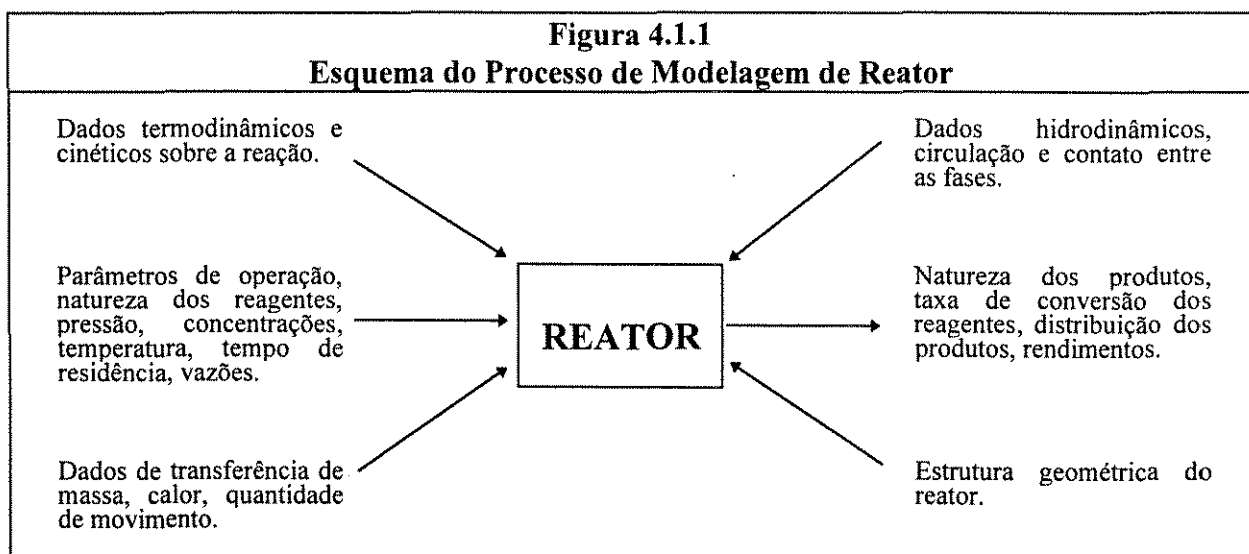
No próximo capítulo, fazendo-se uso dos modelos cinéticos desenvolvidos neste trabalho, é apresentada a modelagem de um reator industrial de HDT de diesel. Neste caso, além das reações de HDS e HDN, levou-se em conta a reação de hidrogenação de olefinas, utilizando para esta última uma cinética obtida de literatura.

## 4 Modelagem do Reator de HDT de Diesel

### 4.1 Introdução

A modelagem de reator é um processo científico que tem por objetivo representar matematicamente os fenômenos químicos e físicos que ocorrem dentro deste equipamento. O problema deve ser tratado de forma multidisciplinar, ou seja, deve ser dividido em subproblemas, a fim de identificar os fenômenos físicos e químicos relevantes, equacionando-os com o uso das teorias científicas aplicáveis e das evidências experimentais disponíveis. Uma metodologia adequada deve ser utilizada para obter a solução do problema global, resolvendo simultaneamente os vários subproblemas identificados.

Os modelos construídos desta forma podem ser usados para a elaboração de projetos e acompanhamento operacional do reator. Aspectos referentes a custos, segurança, qualidade do produto e impacto ambiental podem ser analisados e controlados com rapidez e eficiência. A figura 4.1.1 mostra os diversos constituintes do processo de modelagem do reator.



Neste capítulo inicialmente apresentou-se os conceitos fundamentais relacionados com o sistema "trickle bed". Em seguida, utilizou-se os modelos cinéticos para as reações de HDS e HDN obtidos no capítulo anterior, na modelagem do reator de HDT de diesel. O modelo proposto é adiabático e pseudo-homogêneo. Analisou-se a performance deste reator para duas diferentes cargas, que foram selecionadas do banco de dados usados nos estudos cinéticos.

## 4.2 Conceitos Fundamentais

### 4.2.1 Considerações Preliminares

Um dos reatores usados para sistemas de três fases (gás-líquido-sólido) é o reator de leito fixo "trickle bed". Este equipamento consiste de uma coluna de leito fixo de partícula de catalisador através do qual passam as corrente de líquido e gás normalmente em cocorrente, mas algumas vezes esquemas em contracorrente também são usados. Na maioria dos casos, um reagente está na fase líquida e o outro na fase gasosa. Uma das aplicações mais comuns do reator "trickle bed" é no hidrotratamento de frações do petróleo da faixa do diesel.

Nos reatores "trickle bed" o escoamento do líquido aproxima-se de um sistema "plug flow", levando à conversões mais altas para a maioria das reações comparativamente aos demais reatores multifásicos. Nos casos de leitos fixos, as perdas com catalisadores são muito menores do que em outros sistemas que operam com partículas sólidas, permitindo o uso de catalisadores de mais alto custo. Os custos de manutenção com reatores de leito fixo são baixos, uma vez que não existem partes móveis. Além disso, estes equipamentos podem operar a pressões e temperaturas mais altas por causa da ausência de selagem.

A baixa razão volumétrica líquido/sólido usada em reator de leito fixo leva à menor ocorrência de reações laterais homogêneas. Contudo, como neste caso as partículas são de maior tamanho em relação às outras partículas usadas em reatores multifásicos, a seletividade e a eficiência catalítica são inferiores em reatores de leito fixo em comparação com reatores que operam com menor tamanho de catalisador. Por outro lado, existem limitações do uso de reatores de leito fixo quando o líquido é viscoso ou quando há risco de obstrução do leito por sólidos arrastados pela carga.

Segundo *Satterfield (1975)* para reatores de leito fixo, as faixas de operação das taxas de líquido e gás são reduzidas. Para planta industrial a taxa de escoamento de líquido fica entre 0,8 e 25 kg/(m<sup>3</sup>.s), ao passo que a de gás é de 0,013 a 1,97 kg/(m<sup>3</sup>.s). Para planta piloto tem-se taxas de escoamento de líquido de 0,08 a 2,5 kg/(m<sup>3</sup>.s) e de gás na faixa de 0,0013 a 0,197 kg/(m<sup>3</sup>.s). A taxa de líquido dever ser suficiente para garantir o molhamento das partículas de catalisador. Velocidades mais altas para líquido e gás aumentam os coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido.

Naturalmente esta última vantagem é obtida às custas de maior consumo de energia, assim a escolha das condições de operações deve ser examinada para cada aplicação do reator.

Os reatores de leito fixo com escoamento "upflow" e "downflow" trabalham em diferentes regimes hidrodinâmicos, dependendo das taxas de líquido e gás. Existe uma forte influência da hidrodinâmica na performance do reator, tendo em vista que os regimes de escoamento afetam a perda de pressão, "holdup" de fases, áreas interfaciais, resistências de transferência de massa e de calor externa e internamente ao catalisador, molhamento da partícula, fenômenos de dispersão, distribuição do tempo de residência das fases e segregação.

Uma das vantagens do escoamento "downflow" em relação ao "upflow", reside no fato de não haver qualquer limitação no que se refere a excesso de vazão por conta de risco de inundação. Os fatores que limitam as vazões de operação "downflow" são a pressão de entrada e perda de carga do leito.

Para baixas taxas de gás e líquido, o reator "upflow" é semelhante a uma coluna com borbulhamento, onde o líquido é a fase contínua. Em contraste, no reator "downflow" a fase contínua é normalmente a fase gasosa e o líquido escoar através de leito.

Comparando os sistemas "upflow" e "downflow", nos reatores "upflow" ocorrem maiores quedas de pressão e daí maiores variações na pressão parcial dos reagentes gasosos. Uma melhor mistura pode ser obtida em operação "upflow", levando a um aumento da troca de calor. Porém, observa-se neste último caso uma maior dispersão axial.

Para as mesmas taxas de escoamento em operação "upflow" e "downflow", o reator "upflow" dá maiores coeficientes volumétricos de transferência de massa gás-líquido. Os sistemas "upflow" apresentam maiores "holdup" de líquido e grandes resistências de transferência de massa no líquido.

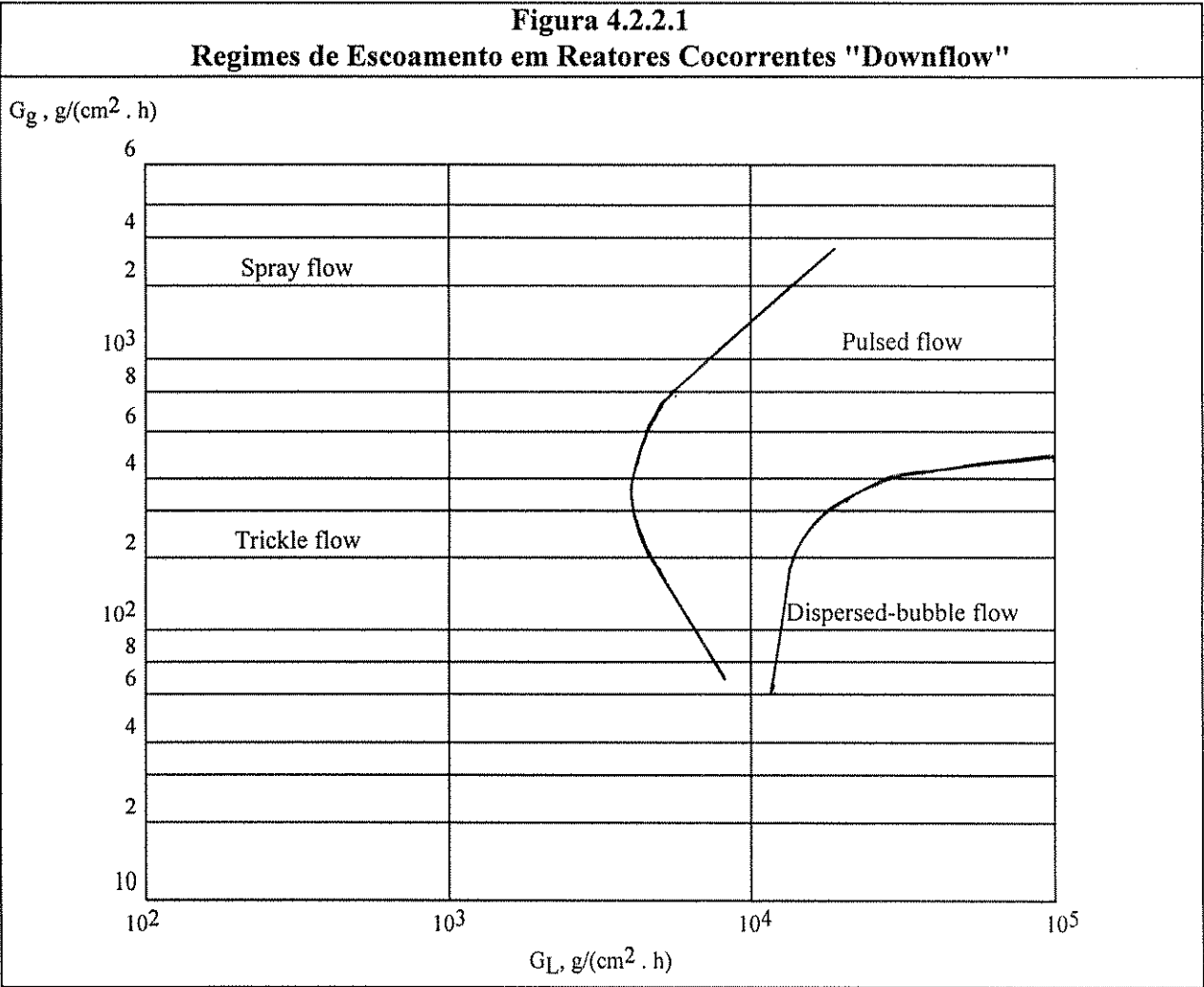
Os sistemas "upflow" possibilitam uma melhor distribuição de líquido na seção transversal, tanto quanto maior dissipação de calor e, portanto, temperatura mais uniforme em relação ao "downflow". O molhamento da superfície do catalisador normalmente é melhor na operação "upflow" comparado a "downflow" e, por consequência, o seu fator de eficiência é maior. Quando o molhamento é incompleto, pode-se esperar um envelhecimento mais rápido do catalisador.

Nos reatores "upflow" deve haver um dispositivo que segure o catalisador no local, pois o gás tende a fluidizá-lo enquanto que em reatores "downflow" as partículas são compactadas.

4.2.2 Regimes de Escoamento em Reatores "Trickle Bed"

Tendo em vista que o contato entre os reagentes é de fundamental importância em sistema trifásicos, o sentido de escoamento da mistura exerce influência considerável sobre os resultados obtidos.

Dependendo das vazões do gás e do líquido, da natureza e do tamanho do recheio e das propriedades físicas do líquido, podem ser obtidos diferentes regimes de escoamento. A figura 4.2.2.1 mostra um gráfico com os regimes mais importantes de reatores "trickle bed" concorrente "downflow". Na figura 4.2.2.1, as linhas que separam as áreas correspondentes aos diversos regimes de escoamento, não devem ser interpretadas com muito rigor, pois a composição da fase líquida também deve ser levada em conta.



Fonte: *Smith (1981).*

Quando as velocidades mássicas do gás e do líquido são baixas, a fase gasosa é contínua e o líquido desce em filetes de uma partícula para outra, caracterizando o regime chamado de "trickle-flow" ou "gas continuous flow". Para vazões muito altas de gás e baixas vazões de líquido ocorrerá formação de gotas e o líquido descera através do gás de forma pulverizada em regime "spray flow". Se ambas as vazões são elevadas as duas fases descem em regime "pulsed flow". Nos casos em que a velocidade do líquido é elevada e a velocidade do gás é baixa, a fase líquida é contínua e o gás se move em bolhas levando ao escoamento "dispersed bubble flow".

Existem sistemas que tendem a formar espuma quando a vazão de líquido é suficientemente alta e se aumenta a vazão de gás, passando o escoamento do regime "dispersed bubble" para o tipo "foaming flow". Daí, um acréscimo na vazão de gás leva o sistema para a transição ao regime "pulsed flow".

Em sistemas com operação "upflow" as taxas de escoamento de líquido e gás são mais altas, ocorrendo os seguintes regimes de escoamento: sistema submerso com borbulhamento de gás, "pulsed flow", "spray flow" e "foaming flow", este último no caso de líquidos espumantes.

E difícil prever se uma corrente líquida terá ou não tendência à formação de espuma, quando colocada em contato com um gás a altas pressões e temperaturas. A realização de testes experimentais é bastante útil, porém normalmente o comportamento espumante aumenta com o peso molecular e a largura da faixa de pontos de ebulição do corte de hidrocarbonetos.

Alguns pesquisadores (*Gianetto e Berruti, 1986*) consideram dois tipos de regimes de escoamento, a saber: o de baixa interação gás-líquido que é correspondente ao "trickle flow" e o de alta interação gás-líquido que se relaciona com os demais regimes, tais como "spray flow", "pulsed flow" e "dispersed bubble flow".

#### **4.2.3 Modelagem Matemática**

A modelagem de reator pode ser dividida em modelagem matemática e modelagem física. A modelagem matemática apresenta modelos que utilizam a análise determinística e fenomenológica do processo através das leis de conservação, constituídas dos balanços de massa, energia e momento, possuindo assim a característica de ser mais

geral e flexível. Por outro lado, a modelagem física tem um contexto empírico e baseia-se em analogias com outros equipamentos. Este tipo de tratamento consiste em reproduzir em escala menor uma unidade industrial com objetivos de análise operacional ou de projeto. Os modelos empíricos são obtidos pela escolha e ajuste de modelos matemáticos às condições reais de funcionamento, que se expressam através dos dados do reator existente, que pode ser em escala piloto ou industrial.

A falta de embasamento teórico limita a utilização e confiabilidade dos modelos empíricos aos dados experimentais que foram utilizados na sua concepção. Extrapolações neste caso, podem produzir resultados desastrosos e por isso não são recomendadas.

Na modelagem do reator, é importante se ter em mente que o modelo pode ser adequado, porém será de difícil identificação, se as medidas não forem feitas em quantidade suficiente para expressar o comportamento do sistema, principalmente em regiões de alta sensibilidade. O grau de complexidade do modelo é variável de acordo com a quantidade de informações contida nas equações. Para decidir quanto ao nível de detalhe a ser considerado na modelagem, deve-se levar em conta vários fatores, dentre os quais pode-se citar:

- o modelo não deve ser mais detalhado do que o absolutamente necessário para a finalidade a que se destina;
- para se representar um processo de forma adequada é necessário ter conhecimento da natureza dos fenômenos envolvidos no sistema, a fim de se elaborar as simplificações necessárias e possíveis de serem feitas;
- as equações devem conter o menor número possível de parâmetros, os quais devem ser obtidos por correlações confiáveis, pois se não for este o caso, nada se pode dizer sobre a adequação de um modelo, ou seja, o modelo que a princípio parece inadequado, poderia ser ajustável com parâmetros mais confiáveis;
- a formulação do modelo deve ser feita de maneira que o esforço envolvido na solução das equações seja o mínimo possível.

Os modelos propostos para reatores do tipo leito fixo, como é o caso do reator "trickle bed", podem ser classificados como heterogêneo, se a fase sólida (catalisador) for explicitamente considerada ou pseudo-homogêneo, se o sólido não for explicitamente considerado. Os modelos em geral podem ser ainda classificados como unidimensionais, quando levam em conta a variação das propriedades e dos estados somente na direção do escoamento ao longo do eixo, ou como bidimensionais, quando as variações radiais também são consideradas.

Para se prever a conversão em reator "trickle bed", modelos de diferentes complexidades são publicados na literatura. O modelo geral contém o balanço de massa para todos os componentes, o qual deve ser realizado individualmente para cada fase, bem como o balanço de energia e o balanço de momento.

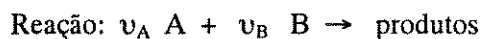
A tabela 4.2.3.1 mostra as equações de um modelo matemático unidimensional para uma reação entre A e B supondo A e B voláteis. Estas equações devem ser resolvidas simultaneamente, uma vez que algumas parâmetros são fortemente dependentes da temperatura.

O sistema de equações apresentado pode ser algumas vezes simplificado. As dispersões axiais do líquido ( $D_{Al}$ ,  $D_{Bl}$ ) e do gás ( $D_{Ag}$ ,  $D_{Bg}$ ), bem como a condutividade térmica efetiva axial ( $\lambda_{eff}$ ), podem ser desprezadas em leitos catalíticos de maiores comprimentos e diâmetros, como os encontrados normalmente em reatores industriais. Se o componente B na fase líquida não é volátil, a única equação de balanço de massa da fase gasosa é a do componente A. Ainda neste caso, a equação do balanço de massa na fase líquida para o componente B não possui o último termo, ou seja, não existe resistência ao transporte de massa do componente B da interface gás-líquido para o líquido.

Nas situações em que ocorre um bom molhamento do catalisador, a fração da superfície da partícula molhada pelo líquido em movimento ( $\eta_w$ ) é igual a 1 e a fração não molhada, ou seja, frações com poros secos ( $\eta_d$ ) é zero.

Nos casos em que o reagente gasoso é muito solúvel, a queda de pressão terá pouca influência na conversão do reator, assim a equação de balanço de pressão pode ser descartada. Para baixas taxas intrínsecas de reação, as limitações à transferência de massa externa e interna não afetam consideravelmente a velocidade da reação e, portanto, a equação de balanço no sólido pode ser eliminada.

**Tabela 4.2.3.1**  
**Balanços de Massa, Energia e Momento em Reator "Trickle Bed"**



**BALANÇO DE MASSA**

**1) Fase gasosa:**

$$-D_{Ag} \frac{d^2 C_{Ag}}{dz^2} + v_g \frac{dC_{Ag}}{dz} + (k_\ell a_\ell)_A (H_A C_{Ag} - C_{A\ell}) = 0$$

$$-D_{Bg} \frac{d^2 C_{Bg}}{dz^2} + v_g \frac{dC_{Bg}}{dz} + (k_\ell a_\ell)_B (H_B C_{Bg} - C_{B\ell}) = 0$$

**2) Fase líquida:**

$$-D_{A\ell} \frac{d^2 C_{A\ell}}{dz^2} + v_\ell \frac{dC_{A\ell}}{dz} + (k_s a_s)_A (C_{A\ell} - C_A^s) - (k_\ell a_\ell)_A (H_A C_{Ag} - C_{A\ell}) = 0$$

$$-D_{B\ell} \frac{d^2 C_{B\ell}}{dz^2} + v_\ell \frac{dC_{B\ell}}{dz} + (k_s a_s)_B (C_{B\ell} - C_B^s) - (k_\ell a_\ell)_B (H_B C_{Bg} - C_{B\ell}) = 0$$

**3) Partícula de catalisador:**

$$(k_s a_s)_A (C_{A\ell} - C_A^s) / v_A = (k_s a_s)_B (C_{B\ell} - C_B^s) / v_B = R_t$$

$$R_t = (1 - \epsilon) k_v \left( \eta_w (C_A^s)^m (C_B^s)^n + \eta (1 - \eta_w - \eta_d) C_{A\ell}^m C_{A\ell}^n + \eta_d C_{Ag}^m H_A^m C_{Bg}^n H_B^n \right)$$

**BALANÇO DE ENERGIA (DESPREZANDO EVAPORAÇÃO OU CONDENSAÇÃO):**

$$-\lambda_{\text{eff}} \frac{d^2 T}{dz^2} + \left( v_\ell \rho_\ell C_{p\ell} + v_g \rho_g C_{pg} \right) \frac{dT}{dz} = R_t (-\Delta H_R)$$

**BALANÇO DE MOMENTO:**

$$\frac{dP}{dz} = f(\epsilon_o, d_p, D_T, \rho_\ell, v_\ell, \rho_g, v_g, \mu_\ell, \sigma_\ell, \dots)$$

onde:

|                           |                                                                                                                                                                           |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_\ell, a_s$             | - área interfacial por unidade de volume de gás-líquido e líquido-sólido respectivamente $m^2/m^3$                                                                        |
| $C_{Ag}$                  | - concentração de A na fase gasosa, $kmol/m^3$                                                                                                                            |
| $C_{A\ell}$ e $C_{B\ell}$ | - concentração de A e B na fase líquida respectivamente, $kmol/m^3$                                                                                                       |
| $D_{Ag}$                  | - dispersão axial de A na fase gasosa, $m^2/s$                                                                                                                            |
| $D_{A\ell}$ e $D_{B\ell}$ | - dispersão axial de A e B na fase líquida respectivamente, $m^2/s$                                                                                                       |
| $D_T$ e $d_p$             | - diâmetro do reator e da partícula, m                                                                                                                                    |
| $H$                       | - constante da lei de Henry                                                                                                                                               |
| $k_v$                     | - constante da taxa intrínseca                                                                                                                                            |
| $k_g, k_\ell, k_s$        | - coeficiente de transferência de massa no gás para a interface gás-líquido, no líquido para a interface gás-líquido e para interface líquido-sólido respectivamente, m/s |
| $m$ e $n$                 | - ordem da reação                                                                                                                                                         |
| $R_t$                     | - taxa global da reação                                                                                                                                                   |
| $v_\ell$ e $v_g$          | - velocidade superficial do líquido e gás m/s                                                                                                                             |
| $z$                       | - coordenada axial, m                                                                                                                                                     |
| $\epsilon_o$              | - porosidade do leito                                                                                                                                                     |
| $\eta, \eta_d$ e $\eta_w$ | - fator de efetividade do catalisador, fração do catalisador seco e fração do catalisador molhado respectivamente                                                         |
| $\mu_\ell$                | - viscosidade do líquido $kg/(m \cdot s)$                                                                                                                                 |
| $v$                       | - coeficiente estequiométrico                                                                                                                                             |
| $\rho_\ell$ e $\rho_g$    | - densidade do líquido e do gás respectivamente, $kg/m^3$                                                                                                                 |
| $\sigma_\ell$             | - tensão superficial do líquido $kg/s^2$                                                                                                                                  |
| $C_A^s$ e $C_B^s$         | - concentração de A e B na superfície do catalisador, $kmol/m^3$                                                                                                          |

Fonte: *Gianetto e Berruti (1986)*.

Pode-se obter um modelo pseudo-homogêneo ideal a partir dos balanços da tabela 4.2.3.1, caso sejam feitas as seguintes suposições: (1) a fase líquida move-se em escoamento do tipo "pistão", (2) não existem micro ou macro gradientes térmicos, (3) ausência de limitações à transferência de massa externa, (4) A é o reagente estequiometricamente em excesso e a fase líquida é saturada por A, (5) a cinética é de pseudo primeira ordem com relação ao reagente B, (6) ausência de regiões estagnantes de líquido e (7) catalisador completamente molhado. O resultados de todas estas simplificações se encontra na tabela 4.2.3.2.

Os fatores que causam desvio do modelo pseudo-homogêneo indicado anteriormente, são os efeitos de saída provocados por má distribuição da corrente bifásica na entrada do leito fixo, a dispersão axial, o molhamento incompleto da partícula de catalisador, as limitações à transferência de massa externa, a existência de micro ou macro gradientes de temperatura e ocorrência de reações laterais homogêneas.

| <div>Tabela 4.2.3.2</div> <div>Modelo Pseudo-Homogêneo</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| <div> <div>• Modelo Pseudo-Homogêneo Ideal:</div> <div> <math display="block">-\ell \ln \left( \frac{C_{Be}}{C_{Bf}} \right) = \frac{Z k_v (1 - \epsilon_0) \eta}{v_\ell}</math> </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |
| <div> <div>• Modelo Pseudo-Homogêneo não-Ideal:</div> <div> <math display="block">-\ell \ln \left( \frac{C_{Be}}{C_{Bf}} \right) = \frac{Z k_{app} (1 - \epsilon_0) \eta}{v_\ell}</math> </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |
| <div>Obs.:</div> <div> <div> <div><math>C_{Be}</math> e <math>C_{Bf}</math></div> <div>- concentração de B na entrada e na saída respectivamente, kmol/m<sup>3</sup></div> </div> <div> <div><math>k_{app}</math> e <math>k_v</math></div> <div>- constante da taxa de reação aparente e intrínseca respectivamente, s<sup>-1</sup></div> </div> <div> <div><math>Z</math></div> <div>- comprimento total do leito catalítico, m</div> </div> <div> <div><math>v_\ell</math></div> <div>- velocidade superficial do líquido, m/s</div> </div> <div> <div><math>\epsilon_0</math></div> <div>- porosidade do leito</div> </div> <div> <div><math>\eta</math></div> <div>- fator de efetividade</div> </div> </div> |  |

4.2.4 Hidrodinâmica

Queda de Pressão

A literatura fornece algumas expressões de perda de pressão no reator escoamento "downflow" cocorrente de gás e líquido em leito fixo, que é o sistema "trickle bed" o mais comun. A tabela 4.2.4.1 mostra as correlações publicadas por diversos pesquisadores acrescida da faixa de aplicabilidade.

As equações empíricas normalmente correlacionam a perda de pressão das duas fases ( $\Delta P_{LG}$ ) com a perda de pressão do líquido ( $\Delta P_L$ ) e a perda de pressão do gás ( $\Delta P_G$ ) (Larkins et al, 1961; Sato et al, 1973; Midoux et al, 1976) ou com as velocidades superficiais de gás e de líquidos (Turpin e Huntington, 1976; Specchia e Baldi, 1977). A perda de pressão ( $\Delta P_{LG}$ ) também depende do "holdup" de líquidos, pois  $\Delta P_{LG}$  depende do tamanho e tortuosidade dos canais do leito por onde esco a fase gasosa, sendo que "holdup" de líquido influência estas características.

A queda de pressão é enormemente afetada pela formação de espuma que ocorre em algumas sistemas com baixas taxas de líquido e alta solubilidade do gás.

Em hidroprocessamento de óleos residuais contendo metais, por exemplo, Ni e V, as reações de hidrodesmetalização levam à deposição destes elementos no leito catalítico e, por consequência, aumentam muito a perda de pressão no reator.

| Tabela 4.2.4.1<br>Correlações para Perda de Pressão para Escoamento de Duas Fases<br>Cocorrentes "Downflow"                                                                                                               |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| . <u>Larkins et al. (1961):</u>                                                                                                                                                                                           |  |
| $\log\left(\frac{\Delta P_{LG}}{\Delta P_L + \Delta P_G}\right) = \frac{0,416}{(\log \chi)^2 + 0,666} \quad 0,05 < \chi = (\Delta P_L / \Delta P_G)^{0,5} < 30$                                                           |  |
| Para sistemas não espumantes e todos os regimes hidrodinâmicos.                                                                                                                                                           |  |
| . <u>Turpin e Hintington (1967):</u>                                                                                                                                                                                      |  |
| $\Delta P_{LG} = f_{LG} \frac{2 \rho_G v_G^2}{D_e}$                                                                                                                                                                       |  |
| onde: $\ln f_{LG} = 7,96 - 1,34 \ln Z + 0,0021 (\ln Z)^2 + 0,0078 (\ln Z)^3$                                                                                                                                              |  |
| $D_e = \frac{2}{3} D_p \left( \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} \right) \quad \text{e} \quad Z = \left( \frac{N_{Re_o}^{1,167}}{N_{Re_L}^{0,767}} \right) \left( \frac{\mu_{water}}{\mu_L} \right)^{0,9} \quad 0,2 < Z < 500$ |  |
| Para todos os regimes hidrodinâmicos                                                                                                                                                                                      |  |

continua...

... continuação

. Sato et al. (1973):

$$\log\left(\frac{\Delta P_{LG}}{\Delta P_L + \Delta P_G}\right) = \frac{0,70}{[\log(\chi / 1,2)]^2 + 1} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\Delta P_{LG}}{\Delta P_L}\right)^{0,5} = 1,30 + 1,85(\chi)^{-0,85} \quad 0,1 < \chi < 20$$

Para todos os regimes hidrodinâmicos.

. Midoux et al. (1976):

$$\left(\frac{\Delta P_{LG}}{\Delta P_L}\right)^{0,5} = 1 + \frac{1}{\chi} + \frac{1,14}{(\chi)^{0,54}} \quad 0,1 < \chi < 80$$

Para sistema não espumante e todos os regimes hidrodinâmicos.

. Specchia e Baldi (1977):

$$\Delta P_{LG} = k_1 \frac{[1 - \varepsilon(1 - \beta_r - \beta_f)]^2}{\varepsilon^3(1 - \beta_r - \beta_f)^3} \mu_G v_G + k_2 \frac{1 - \varepsilon(1 - \beta_r - \beta_f)}{\varepsilon^3(1 - \beta_r - \beta_f)^3} \rho_G v_G^2$$

Para sistema espumante e não espumante e regimes de baixa interação.

$$\ell_n f_{LG} = 7,82 - 1,30 \ell_n(Z / \psi^{1,1}) - 0,0573 [\ell_n(Z / \psi^{1,1})]^2 \quad 0,6 < Z / \psi^{1,1} < 500$$

$$\psi = \frac{\sigma_{\text{water}}}{\sigma_L} \left[ \frac{\mu_L}{\mu_{\text{water}}} \left( \frac{\rho_{\text{water}}}{\rho_L} \right)^2 \right]^{1/3}$$

Para sistema espumante e não espumante e regimes de alta interação.

Obs.:

|                                               |                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $D_e$                                         | - diâmetro equivalente do catalisador.                                                                              |
| $N_{ReL}$ e $N_{ReG}$                         | - número de Reynolds para a fase líquida e gás, respectivamente                                                     |
| $\Delta P_{LG}$ , $\Delta P_L$ e $\Delta P_G$ | - perda de pressão do sistema gás-líquido, líquido e gás respectivamente, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^2)$ |
| $\varepsilon$                                 | - porosidade do leito, ou seja, fração de vazios do leito                                                           |
| $\beta_f$ e $\beta_r$                         | - "holdup" operacional e "holdup" residual, respectivamente                                                         |
| $v_G$                                         | - velocidade superficial do gás, $\text{m/s}$                                                                       |
| $\mu_L$ e $\mu_{\text{water}}$                | - viscosidade da fase líquida e da água, respectivamente, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$                     |
| $\rho_G$ , $\rho_L$ e $\rho_{\text{water}}$   | - densidade do gás do líquido e da água, respectivamente, $\text{kg}/\text{m}^3$                                    |
| $\sigma_L$ e $\sigma_{\text{water}}$          | - tensão superficial da fase líquida e da água, respectivamente, $\text{kg}/\text{s}^2$                             |

Fonte: *Gianetto et al. (1978).*

## "Holdup" de Líquido

O "holdup" de líquido é definido como sendo o volume de líquido contido no reator por volume total do leito, enquanto que a saturação líquida é o volume de líquido presente no reator por volume de vazios do leito. O "holdup" de líquido é uma medida aproximada da eficiência de contato entre a fase líquida e o catalisador.

Em um reator com leito de partículas porosas, a saturação líquida total ( $\beta_t$ ) é a soma da saturação líquida interna ( $\beta_{int}$ ) relativa ao líquido presente no interior do catalisador e da saturação líquida externa ( $\beta_{ext}$ ) referente ao líquido externo a esta partícula sólida.

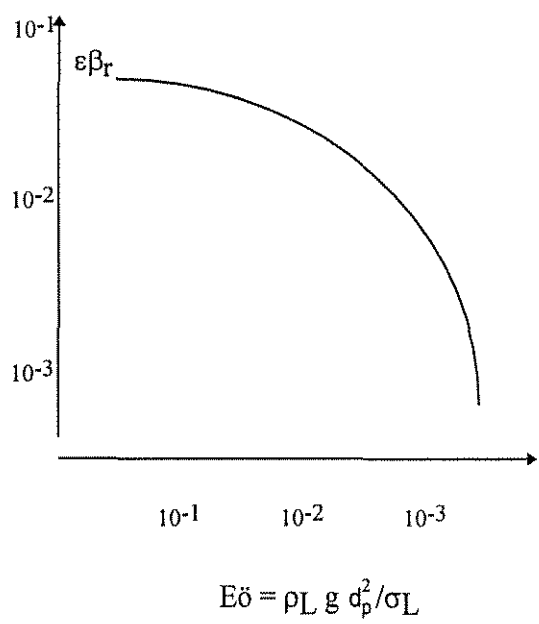
A saturação líquida externa ( $\beta_{ext}$ ) é normalmente dividida na literatura em : (a) saturação líquida residual ( $\beta_r$ ), que é a fração de líquido remanescente no leito após completa drenagem do reator; (b) saturação líquida operacional ( $\beta_o$ ), que é a fração de líquido coletada na completa drenagem do reator após súbito corte da alimentação. Da mesma forma, o "holdup" total ( $\epsilon_t$ ), que se divide em "holdup" de líquido interno ( $\epsilon_{int}$ ) e "holdup" de líquido externo ( $\epsilon_{ext}$ ), também é a soma do "holdup" de líquido residual ( $\epsilon_r$ ) e "holdup" de líquido operacional ( $\epsilon_o$ ). O "holdup" de líquido dinâmico corresponde ao líquido que escoar como um filme fino sobre as partículas. O líquido que escoar sem ser como um filme é o líquido que pulveriza no gás.

Regiões contendo líquido parado podem existir externamente à partícula de catalisador; levando ao conceito de "holdup" de líquido estagnante. Este "holdup" é função das taxas de escoamento do gás e do líquido e difere-se do "holdup" de líquido residual, sendo sempre inferior a este último.

O "holdup" de líquido interno máximo corresponde ao volume total dos poros e normalmente fica na faixa de 0,15 a 0,40. O "holdup" de líquido residual varia na faixa de 0,02 a 0,05 e é função das propriedades do líquido, da forma e tamanho das partículas e grau de molhabilidade do leito. A figura 4.2.4.1 mostra um gráfico de ( $\epsilon \beta_t$ ) como uma função do número de Eötvös apresentado por *Charpentier et al. (1968)*. Um aumento da densidade do líquido ou uma redução na tensão superficial do líquido diminui o "holdup" de líquido residual.

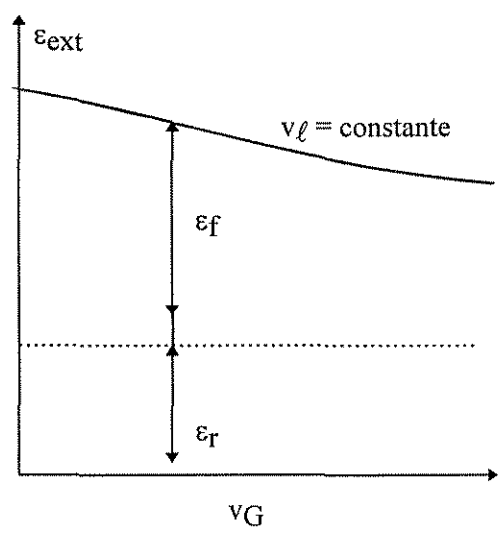
O "holdup" de líquido operacional depende basicamente da taxa de escoamento de líquido, porém outros fatores são também importantes como: taxa de escoamento de gás, distribuição de líquido na entrada do reator, tipo e tamanho da partícula e características de molhamento da partícula. Para uma velocidade superficial de líquido constante, o "holdup" de líquido operacional diminui com o aumento da velocidade superficial de gás como apresentado na figura 4.2.4.2. Normalmente o "holdup" de líquido operacional fica em torno de 0,05 a 0,2.

**Figura 4.2.4.1**  
**Correlação entre "Holdup" Líquido Residual e Número de Eötvos**



Fonte: Gianetto e Berruti (1986).

**Figura 4.2.4.2**  
**Influência da Velocidade Superficial do Gás no "Holdup" de Líquido Externo**



Fonte: Gianetto e Berruti (1986).

Algumas correlações para "holdup" de líquido externo e operacional foram apresentadas na tabela 4.2.4.2. Algumas pesquisadores correlacionam o "holdup" de líquido operacional com a geometria da partícula e números de Reynolds e de Galileo para fase líquida, ao passo que as expressões para "holdup" de líquido externo estão muitas vezes em função do parâmetro de Lockart - Martinelli ou número de Reynolds das fases líquida e gasosa e número de Weber da fase gasosa.

O "holdup" de líquido é um parâmetro usado em correlações para dispersão axial em fase líquida, coeficiente de transferência de massa líquida-sólido e condutividade térmica efetiva radial. (Chowdhury, 1989).

**Tabela 4.2.4.2**  
**Correlações para "Holdup" de Líquido para Escoamento de Duas Fases Cocorrente "Downflow"**

. Otake e Okada (1953):

$$\varepsilon \beta_f = 1,295 (N_{Re_L})^{0,676} (N_{Ga_L})^{-0,44} (a_v D_p) \quad 10 < N_{Re_L} < 2.000$$

Para regimes hidrodinâmicos de baixa interação

. Larkins et al (1961):

$$\log \beta_f = 0,525 \log \chi - 0,109 (\log \chi)^2 - 0,774 \quad 0,05 < \chi = (\Delta P_L / \Delta P_G)^{0,5} < 30$$

. Mohunta e Laddha (1965):

$$\varepsilon \beta_f = 16,13 \left( \frac{\mu_L v_L^3 N}{\rho_L g^2} \right)^{1/4} (ND_p)^{-1/2}$$

Para sistemas não espumantes e todos os regimes hidrodinâmicos.

. Turpin e Huntington (1967):

$$\beta_f = 0,132 (L / G)^{0,24} - 0,017 \quad 1 < (L / G)^{0,24} < 6$$

Para todos os regimes hidrodinâmicos.

. Satterfield e Way (1972):

$$\varepsilon \beta_f = A (v_L)^{1/3} \cdot (\mu_L)^{1/4} + B$$

Para regimes hidrodinâmicos de baixa interação.

. Sarto et al. (1973):

$$\varepsilon \beta_f = 0,40 (\chi)^{0,22} (a_v^*)^{1/3} \quad 0,1 < \chi < 20$$

$$a_v^* = \frac{6(1-\varepsilon)}{D^*} \quad \text{e} \quad D^* = D_p \left/ \left[ 1 + \frac{4 D_p}{6 D_c (1-\varepsilon)} \right] \right.$$

Para todos os regimes hidrodinâmicos.

. Charpentier e Favier (1975):

$$\log \beta_t = 0,168 \log \chi' - 0,043 (\log \chi')^2 - 0,363 \quad 0,05 < \chi' < 100 \quad \text{e catalisadores cilíndricos}$$

Para sistemas espumantes e não espumantes e todos os regimes hidrodinâmicos.

$$\log \beta_t = 0,175 \log \chi' - 0,047 (\log \chi')^2 - 0,280 \quad 0,05 < \chi' < 100 \quad \text{e catalisadores esféricos}$$

Para sistemas espumantes e não espumantes e todos os regimes hidrodinâmicos.

continua...

. Charpentier e Favier (1975):

$$\beta_f = A'(L)^d$$

. Clements (1976):

$$e\beta_f = 0,111 \left( N_{We_g} N_{Re_g} / N_{Re_L} \right)^{-0,15} \quad N_{We_g} = v_G^2 \rho_G D_p / \sigma_L$$

Para sistemas não espumantes e regimes hidrodinâmicos de alta interação.

$$e\beta_f = 0,245 \left( N_{We_g} N_{Re_g} / N_{Re_L} \right)^{-0,034} \quad N_{We_g} = v_G^2 \rho_G D_p / \sigma_L$$

Para sistemas espumantes e regimes hidrodinâmicos de alta interação.

. Midoux et al. (1976):

$$\beta_t = \frac{0,66(\chi)^{0,81}}{1 + 0,66(\chi)^{0,81}} \quad 0,1 < \chi < 80$$

Para sistemas não espumantes com todos os regimes hidrodinâmicos e sistemas espumantes com regime hidrodinâmico de baixa interação.

$$\beta_t = \frac{0,92(\chi')^{0,30}}{1 + 0,92(\chi')^{0,30}} \quad 0,05 < \chi' < 100$$

Para sistemas espumantes e regime hidrodinâmico de alta interação.

. Specchia and Baldi (1977):

$$\beta_f = 3,86 \left( N_{Re_L} \right)^{0,545} \left( N_{Ga_L} \right)^{-0,42} \left( \frac{a_v D_p}{\varepsilon} \right)^{0,65}$$

$$N_{Ga_L} = D_p^3 \rho_L g (\rho_L g + \Delta P_{LG}) / \mu_L^2 \quad 3 < N_{Re_L} < 470$$

Para sistemas espumantes e não espumantes e regime hidrodinâmico de baixa interação.

$$\beta_f = 0,125 \left( Z / \psi^{1,1} \right)^{-0,312} \left( \frac{a_v D_p}{\varepsilon} \right)^{0,65} \quad 1 < Z / \psi^{1,1} < 500$$

Para sistemas não espumantes e regime hidrodinâmico de alta interação.

$$\beta_f = 0,0616 \left( Z / \psi^{1,1} \right)^{-0,172} \left( \frac{a_v D_p}{\varepsilon} \right)^{0,65} \quad 0,6 < Z / \psi^{1,1} < 80$$

Para sistemas espumante e regime hidrodinâmico de alta interação.

Obs.:

|                                               |                                                                                                |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_v$                                         | - área superficial por unidade de volume de catalisador, $m^2/m^3$                             |
| $D_p$ e $D_c$                                 | - diâmetro equivalente do catalisador e diâmetro do reator, respectivamente, m                 |
| $g$                                           | - aceleração da gravidade, $m/s^2$                                                             |
| $N_{GaL}$                                     | - número de galileo para o líquido                                                             |
| $L$                                           | - velocidade superficial mássica do líquido, $kg/(m^2 \cdot s)$                                |
| $N_{ReL}$ e $N_{ReG}$                         | - número de Reynolds para a fase líquida e gás, respectivamente                                |
| $\Delta P_{LG}$ , $\Delta P_L$ e $\Delta P_G$ | - perda de pressão do sistema gás-líquido, líquido e gás respectivamente, $kg/(m^2 \cdot s^2)$ |
| $\varepsilon$                                 | - porosidade do leito, ou seja, fração de vazios do leito.                                     |
| $\beta_f$ e $\beta_r$                         | - "holdup" operacional e "holdup" residual, respectivamente.                                   |
| $v_G$ e $v_L$                                 | - velocidade superficial do gás e do líquido, respectivamente, $m/s$                           |
| $\mu_L$                                       | - viscosidade da fase líquida, $kg/(m \cdot s)$                                                |
| $\rho_G$ e $\rho_L$                           | - densidade do gás e do líquido, respectivamente, $kg/m^3$                                     |
| $\sigma_L$                                    | - tensão superficial da fase líquida, $kg/s^2$                                                 |

4.2.5 Transferência de Massa

Nos reatores "trickle bed" as limitações externas à transferência de massa são determinadas pelos coeficientes de transferência de massa da fase gasosa para a interface gás-líquido ( $k_g$ ), da interface gás-líquido para a fase líquida ( $k_\ell$ ) e da fase líquida para a interface líquido-sólido ( $k_c$ ). Nos casos em que a fase gasosa é um reagente puro ou o gás é pouco solúvel no líquido, os coeficientes  $k_\ell$  e  $k_c$  são mais importantes.

Os coeficientes de transferência de massa dependem de vários fatores tais como tipo de partícula sólida, taxas de escoamento, molhamento da partícula e outros. Conseqüentemente, as correlações variam significativamente de sistema para sistema. A tabela 4.2.5.1 traz algumas expressões para os coeficientes  $k_g$ ,  $k_\ell$  e  $k_c$  de reatores "trickle bed", as quais assumem molhamento completo do catalisador. Pode-se verificar que existem dois tipos de expressões para  $k_\ell$  e  $k_g$ , um que relaciona os coeficientes com a queda de pressão do escoamento bifásico no interior do reator e outro que traz os mesmos coeficientes em função de grupos adimensionais.

| Tabela 4.2.5.1                                                                                               |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Correlações de Transferência de Massa para Reatores "Trickle Bed"                                            |  |
| Fase Gasosa para interface gás-líquido:                                                                      |  |
| * <u>IEC Proc. Des. Dev.</u> 6,486(1967) <sup>(2)</sup> :                                                    |  |
| $k_G a_i = 2 + 0,12 E_G^{2/3} \quad e \quad E_G = \left( \frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_G U_G$            |  |
| onde: $E_G = kW/m^3$                                                                                         |  |
| • Interface gás-líquido para Fase Líquida:                                                                   |  |
| * <u>Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.</u> , 6, 486 (1967) <sup>(1)</sup> :                            |  |
| $k_\ell a_i = 0,12 E_\ell^{0,5} \quad e \quad E_\ell = \left( \frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_{LG} U_\ell$ |  |
| onde: $U_\ell$ , ft/s $E_\ell$ , lbf / ( s ft <sup>2</sup> )                                                 |  |
| $(\Delta P/\Delta L)_{LG}$ queda de pressão do escoamento bifásico, lbf/(ft <sup>3</sup> )                   |  |
| * <u>Pacific Chem. Eng. Conf.</u> , Session 8, Paper 8-3, p. 187 (1972) <sup>(1)</sup> :                     |  |
| $k_\ell a = 31 d_p^{-0,5} v_\ell^{0,8} v_G^{0,8}$                                                            |  |
| onde: $k_\ell a$ , s <sup>-1</sup> , $d_p$ , mm, $v_\ell$ e $v_G$ m/s                                        |  |

continua...

\* AICHE J., 19, 916 (1973)<sup>(1)</sup>:

$$k_{\ell} a_i = 0,12 E_{\ell}^{0,5} \left( \frac{D_{\ell}}{2,4 \times 10^{-5}} \right)^{0,5} \quad \text{e} \quad E_{\ell} = \left( \frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_{LG} U_{\ell}$$

onde:  $U_{\ell}$ , ft/s ,  $E_{\ell}$ , lbf / ( s ft<sup>2</sup>) e  $(\Delta P / \Delta L)_{LG}$ , lbf/(ft<sup>3</sup>)

\* Chem. Eng. Sci., 34, 569 (1981)<sup>(2)</sup>:

$$\frac{k_{\ell} a_i}{D_{\ell}} = 16,8 \frac{N_{Re_{\ell}}^{1/4}}{N_{Ga}^{0,22}} N_{Sc_{\ell}}^{1/2}$$

$$N_{Ga} = \frac{d_p^3 \rho_{\ell}^2 g}{\mu_{\ell}^2} \quad , \quad N_{Sc_{\ell}} = \frac{\mu_{\ell}}{\rho_{\ell} D_{\ell}} \quad \text{e} \quad N_{Re_{\ell}} = \frac{G_{\ell} d_p}{\mu_{\ell}}$$

• Fase líquida para interface líquido-sólido:

\* AICHE J., 24, 709 (1978)<sup>(2)</sup>:

$$N_{Sh} = 0,815 N_{Re_{\ell}}^{0,822} N_{Sc_{\ell}}^{1/3} \quad \text{p/} \quad N_{Re_{\ell}} < 60$$

$$N_{Sh} = 0,266 N_{Re_{\ell}}^{1,15} N_{Sc_{\ell}}^{1/3} \quad \text{p/} \quad N_{Re_{\ell}} < 20$$

$$N_{Re_{\ell}} = \frac{G_{\ell} d_p}{\mu_{\ell}} \quad , \quad N_{Sc_{\ell}} = \frac{\mu_{\ell}}{\rho_{\ell} D_{\ell}} \quad \text{e} \quad N_{Sh} = \frac{k_c d_p \alpha}{D_{\ell}} \quad ,$$

Obs.:

|                              |                                                                                        |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| $a_s$                        | - área interfacial por volume de partícula                                             |
| $a_c$                        | - área interfacial por massa de partícula                                              |
| $a_i$                        | - área interfacial por volume de reator, $a_i = 6(1 - \epsilon)/d_p$ , s <sup>-1</sup> |
| $d_p$                        | - diâmetro da partícula                                                                |
| $G_{\ell}$                   | - velocidade superficial mássica de líquido, g/cm <sup>2</sup> .s                      |
| $D_{\ell}$                   | - difusividade efetiva, cm <sup>2</sup> /s                                             |
| $g$                          | - aceleração da gravidade, m <sup>2</sup> /s                                           |
| $N_{Sc_{\ell}}$              | - número de Schmidt                                                                    |
| $N_{Sh}$                     | - número de Sherwood                                                                   |
| $N_{Re_{\ell}}$              | - número de Reynolds                                                                   |
| $U_{\ell}$ e $U_g$           | - velocidade superficial do líquido e do gás respectivamente                           |
| $(\Delta P / \Delta L)_{LG}$ | - queda de pressão do escoamento bifásico                                              |
| $\alpha$                     | - fração da superfície externa que é molhada                                           |
| $\epsilon$                   | - porosidade do leito                                                                  |

Fonte: (1) Satterfield (1979)

(2) Fogler (1990)

### 4.2.6 Molhamento Incompleto do Catalisador

O molhamento incompleto do catalisador, tanto internamente como externamente à partícula, leva a uma distribuição não-uniforme de concentração de reagente na superfície e dentro do sólido. A distribuição insatisfatória de líquido e a evaporação devido aos fenômenos térmicos são os principais causadores da formação de regiões secas em torno da partícula.

Por outro lado, a superfície molhada pode estar em contato com o líquido movendo-se a diferentes velocidades, dando origem da mesma forma a um perfil assimétrico de concentração de reagente na partícula. Todas estas situações provocam diferente taxas de reação aparente.

Algumas correlações foram apresentadas na tabela 4.2.6.1 para a estimativa da fração da superfície externa total do catalisador molhada pelo líquido em movimento.

| Tabela 4.2.6.1                                                                                                                                |                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Correlações para Estimativa do Grau de Molhamento da Partícula                                                                                |                                                     |
| Onda et al. (1976):                                                                                                                           |                                                     |
| $f=1-\exp\left[-1,36N_{Ga\ell}^{0,05}N_{We\ell}^{0,2}\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_\ell}\right)^{0,75}\right]$                                 |                                                     |
| Mills e Dudukovic (1981):                                                                                                                     |                                                     |
| $f=1-\exp\left[-2,6N_{Re\ell}^{0,39}N_{Fr\ell}^{0,316}\left(\frac{a_vd_p}{\epsilon_o}\right)^{0,11}\right]$                                   |                                                     |
| onde:                                                                                                                                         | $N_{Ga\ell}=\frac{d_p^3g}{\nu_\ell^2}$              |
|                                                                                                                                               | $N_{We\ell}=\frac{v_\ell^2\rho_\ell d_p}{\nu_\ell}$ |
|                                                                                                                                               | $N_{Fr\ell}=\frac{v_\ell^2}{gdp}$                   |
|                                                                                                                                               | $N_{Re\ell}=\frac{\rho_\ell \nu_\ell dp}{\mu_\ell}$ |
| Obs.:                                                                                                                                         |                                                     |
| dp - diâmetro da partícula, m                                                                                                                 |                                                     |
| N <sub>Frℓ</sub> - número de Froude, adimensional                                                                                             |                                                     |
| g - constante gravitacional, m/s <sup>2</sup>                                                                                                 |                                                     |
| N <sub>Gaℓ</sub> - número de galileo, adimensional                                                                                            |                                                     |
| N <sub>Reℓ</sub> - número de Reynolds, adimensional                                                                                           |                                                     |
| N <sub>Weℓ</sub> - número de Weber, adimensional                                                                                              |                                                     |
| ε <sub>o</sub> - porosidade do leito, adimensional                                                                                            |                                                     |
| μ <sub>o</sub> - viscosidade dinâmica do líquido, kg/(m.s)                                                                                    |                                                     |
| ν <sub>ℓ</sub> - viscosidade cinemática do líquido, m <sup>2</sup> /s                                                                         |                                                     |
| ρ <sub>ℓ</sub> - densidade do líquido, kg/m <sup>3</sup>                                                                                      |                                                     |
| σ <sub>ℓ</sub> - tensão superficial do líquido, kg/s <sup>2</sup>                                                                             |                                                     |
| σ <sub>c</sub> - tensão superficial do líquido que dá um ângulo de contato zero com o sólido ou tensão superficial crítica, kg/s <sup>2</sup> |                                                     |

Fonte: Gianetto e Berrutti (1986)

### 4.3 Modelo Estático do Reator de HDT de Diesel

No hidrotratamento de diesel o reator é do tipo "trickle bed", ou seja, existem as três fases, a saber: o catalisador sólido, a carga líquida e a fase gasosa composta pelo hidrogênio e pela fração da carga vaporizada, esta última caso haja vaporização parcial da corrente de diesel. Desta forma, a modelagem do reator é consideravelmente mais complicada do que em reatores de leito fixo bifásicos. Este trabalho tem como objetivo realizar uma modelagem estática de um reator de HDT de diesel, para a qual as seguintes considerações serão feitas:

- o reator possui fluxo cocorrente e "downflow";
- as reações ocorrem entre a fase líquida e a superfície do catalisador, isto é, o reagente gasoso (hidrogênio) é totalmente solúvel no líquido e os demais reagentes encontram-se na fase líquida;
- não ocorre vaporização parcial da carga na unidade industrial de tratamento do diesel em questão, pois trabalha-se com uma carga de diesel mais pesada;
- o reator é adiabático, ou seja, não ocorre troca de calor com o meio ambiente;
- o reator é do tipo "plug flow";
- o volume de líquido no reator permanece constante;
- o catalisador, o líquido e o gás estão à mesma temperatura, ou seja, é desprezível a resistência à transferência de calor do catalisador para o líquido e para o gás. Não se considera o sólido explicitamente (modelo pseudo-homogêneo);
- as resistências à transferência de massa externa são consideradas como sendo pequenas e serão desprezadas;
- as reações envolvidas no processo são: hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação e

- os compostos de enxofre presentes na carga podem ser representados por um componente chave, escolhido como sendo o benztiofeno no caso da faixa de destilação de diesel. Da mesma maneira, os compostos de nitrogênio da carga serão expressos pelo composto chave quinolina, selecionado segundo o mesmo critério da faixa de destilação.

A figura 4.3.1 traz um esquema do reator, para o qual apresenta-se os balanços de massa e energia nas tabelas 4.3.1 e 4.3.2, respectivamente. Para o cálculo da fração do leite ocupada pelo líquido utilizou-se a expressão proposta por *Satterfield et al. (1969)*, que se encontra na tabela 4.3.3.



**Tabela 4.3.1**  
**Balço de Massa**

(Fluxo molar axial de entrada) - (Fluxo molar axial de saída) - (Desaparecimento molar por reação) = 0

$$\text{Fluxo molar axial de entrada} = \frac{\pi}{4} D_T^2 u_L \varepsilon_L C_L \Big|_z$$

$$\text{Fluxo molar axial de saída} = \frac{\pi}{4} D_T^2 u_L \varepsilon_L C_L \Big|_{z + \Delta z}$$

$$\text{Desaparecimento molar por reação} = \varepsilon_L \frac{\pi}{4} D_T^2 \Delta z R_L$$

$$\text{assim,} \quad \frac{C_L|_z - C_L|_{z + \Delta z}}{\Delta z} - \frac{R_L}{u_L} = 0$$

$$\text{já que:} \quad \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{C_L|_{z + \Delta z} - C_L|_z}{\Delta z} = \frac{dC_L}{dz}$$

Quando  $\Delta z \rightarrow 0$  tem-se:

$$\frac{dC_L}{dz} = - \frac{R_L}{u_L}$$

Convertendo na forma adimensional:

$$C_r = \frac{C_L}{C_{Lo}} \quad \text{e} \quad Z = \frac{z}{d_p}$$

|                                                  |
|--------------------------------------------------|
| $\frac{dC_r}{dZ} = - \frac{d_p R_L}{C_{Lo} u_L}$ |
|--------------------------------------------------|

Obs.:

- $C_{Lo}$  - concentração do reagente L na entrada do reator, kmol/m<sup>3</sup>
- $C_L$  - concentração do reagente L ao longo do leito catalítico, kmol/m<sup>3</sup>
- $C_r$  - concentração reduzida do reagente L
- $d_p$  - diâmetro da partícula de catalisador, m
- $D_T$  - diâmetro do reator, m
- $R_L$  - taxa de reação do reagente L, kmol/(s. m<sup>3</sup>)
- $u_L$  - velocidade superficial da fase líquida, m/s
- $z$  - comprimento genérico do leito, m
- $Z$  - comprimento adimensionalizado do reator
- $\varepsilon_L$  - fração do leito ocupada pelo líquido

**Tabela 4.3.2**  
**Balço de Energia**

(Fluxo axial de calor de entrada) - (Fluxo axial de calor de saída) + (Calor gerado pelas reações) = 0

$$\text{Fluxo axial de calor de entrada (Fase líquida)} = T|_z \frac{\pi}{4} D_T^2 u_L \rho_L C_{PL} \epsilon_L$$

$$\text{Fluxo axial de calor de saída (Fase líquida)} = T|_{z+\Delta z} \frac{\pi}{4} D_T^2 u_L \rho_L C_{PL} \epsilon_L$$

$$\text{Calor gerado pelas reações} = \Sigma [(-\Delta H) R_L] \left( \frac{\pi}{4} \right) D_T^2 \Delta z \epsilon_L$$

$$\text{Fluxo axial de calor de entrada (Fase gasosa)} = T|_z \frac{\pi}{4} D_T^2 u_G \rho_G C_{PG} \epsilon_G$$

$$\text{Fluxo axial de calor de saída (Fase gasosa)} = T|_{z+\Delta z} \frac{\pi}{4} D_T^2 u_G \rho_G C_{PG} \epsilon_G$$

$$(T|_z - T|_{z+\Delta z}) \frac{\pi}{4} D_T^2 (u_G \rho_G C_{PG} \epsilon_G + u_L \rho_L C_{PL} \epsilon_L) + \Sigma [R_L (-\Delta H)] \frac{\pi}{4} D_T^2 \Delta z \epsilon_L = 0$$

Rearranjando:

$$\frac{T|_{z+\Delta z} - T|_z}{\Delta z} = \Sigma [(-\Delta H) R_L] \cdot \frac{\epsilon_L}{\epsilon_G \rho_G C_{PG} u_G + \epsilon_L \rho_L C_{PL} u_L}$$

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{T|_{z+\Delta z} - T|_z}{\Delta z} = \frac{dT}{dz}$$

$$\text{assim,} \quad \frac{dT}{dz} = \Sigma [(-\Delta H) R_L] \frac{\epsilon_L}{(\epsilon_G \rho_G C_{PG} u_G + \epsilon_L \rho_L C_{PL} u_L)}$$

$$Z = \frac{z}{d_p} \quad \text{e} \quad T_R = \frac{T}{T_o}$$

|                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{dT_R}{dZ} = \frac{\Sigma [(-\Delta H) R_L]}{T_o} \frac{d_p \epsilon_L}{(\epsilon_G \rho_G C_{PG} u_G + \epsilon_L \rho_L C_{PL} u_L)}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Obs.:

|                             |                                                                                |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| $C_{LO}$                    | - concentração do reagente L na entrada do reator, kmol/m <sup>3</sup>         |
| $C_L$                       | - concentração do reagente L ao longo do leito catalítico, kmol/m <sup>3</sup> |
| $C_{pL}$ e $C_{pG}$         | - capacidade calorífica do líquido e do gás respectivamente, kJ/(kg . K)       |
| $C_r$                       | - concentração reduzida do reagente L                                          |
| $d_p$                       | - diâmetro da partícula de catalisador, m                                      |
| $D_T$                       | - diâmetro do reator, m                                                        |
| $R_L$                       | - taxa de reação do reagente L, kmol/(s. m <sup>3</sup> )                      |
| $T_o$                       | - temperatura de entrada do reator, K                                          |
| $T_R$                       | - temperatura reduzida                                                         |
| $u_L$ e $u_G$               | - velocidade superficial da fase líquida e da fase gasosa respectivamente, m/s |
| $z$                         | - comprimento genérico do leito, m                                             |
| $Z$                         | - comprimento adimensionalizado do reator                                      |
| $\Delta H$                  | - calor de reação, kJ/kmol                                                     |
| $\epsilon_L$ e $\epsilon_G$ | - fração do leito ocupada pelo líquido e pelo gás, respectivamente             |

**Tabela 4.3.3**  
**Correlação para Cálculo da Fração da Fase Líquida**

$$V = V_P + V_L + V_G \quad \therefore \quad 1 = \frac{V_P}{V} + \frac{V_L}{V} + \frac{V_G}{V}$$

$$\text{onde:} \quad \epsilon_P = \frac{V_P}{V}, \quad \epsilon_L = \frac{V_L}{V}, \quad \epsilon_G = \frac{V_G}{V}$$

$$\text{segue que:} \quad \epsilon_P + \epsilon_L + \epsilon_G = 1$$

$$\text{A fração de vazio é:} \quad \epsilon = \epsilon_G + \epsilon_L$$

onde:  $\epsilon_P$  e  $\epsilon$  são constantes ao longo do leito,  $\epsilon_G$  e  $\epsilon_L$  podem variar um pouco em alguns casos e apreciavelmente em outros.

Calculou-se  $\epsilon_L$  de acordo com a equação de Satterfield et al. (1969):

$$\epsilon_L = 9,9 \left( \frac{G_L d_p}{\mu_L} \right)^{1/3} \left( \frac{d_p^3 g \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{-1/3}$$

Obs.:

- $G_L$  - velocidade mássica superficial do líquido, kg/(s.m<sup>2</sup>)
- $d_p$  - diâmetro característico da partícula de catalisador, m
- $\mu_L$  - viscosidade dinâmica do líquido, kg/(m.s)
- $g$  - constante gravitacional, m/s<sup>2</sup>
- $\epsilon_G$  - fração ocupada pela fase gasosa
- $\epsilon_L$  - fração ocupada pela fase líquida
- $\epsilon_P$  - fração ocupada pela partícula de catalisador
- $\rho_L$  - densidade do líquido, kg/m<sup>3</sup>

A tabela 4.3.4 mostra as equações cinéticas utilizadas na simulação, bem como as propriedades do catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para o qual se obteve as expressões de "Power Law" para as reações de HDS e HDN.

O programa elaborado neste trabalho realiza a integração das equações diferenciais ordinárias (balanço de massa para cada um dos reagentes e balanço de energia) utilizando o método de *Runge-Kutta 4ª ordem*. Os cálculos são interrompidos quando a temperatura do leito excede a temperatura máxima de 420°C, a fim de se evitar danos ao material do reator e ao catalisador. Assim, é calculada a quantidade de corrente de "quench", ou seja, de hidrogênio necessário para resfriar a carga da temperatura de 420°C até a temperatura de referência (temperatura de entrada do reator) e, em seguida, a integração das equações continua para o leito seguinte.

Para cada etapa da integração as taxas de todas as reações, a densidade do gás e calor específico da mistura são calculados. O cálculo da integração é finalizado quando a concentração reduzida de enxofre cai abaixo de 0,001 ou quando o comprimento do leito excede um determinado valor estipulado pelo usuário.

| Tabela 4.3.4                                                                                                         |                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cinéticas Utilizadas nas Simulações e Propriedades do Catalisador de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                                                                                                                                           |
| • Equação cinética para HDS:                                                                                         |                                                                                                                                                           |
|                                                                                                                      | $R_S = \frac{dC_S}{dt} = 9,386 \times 10^7 \cdot \exp\left(-1,615 \times 10^5 / (RT)\right) \cdot C_{S0}^{1,2} \cdot C_{RS}^{1,2} \cdot P_{H_2}^{1,5}$    |
| • Equação cinética para HDN:                                                                                         |                                                                                                                                                           |
|                                                                                                                      | $R_N = \frac{dC_N}{dt} = 5,952 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-6,168 \times 10^4 / (RT)\right) \cdot C_{N0}^{1,2} \cdot C_{RN}^{1,2} \cdot P_{H_2}^{1,8}$ |
| • Equação cinética para HO(*):                                                                                       |                                                                                                                                                           |
|                                                                                                                      | $R_{OL} = \eta \cdot \frac{dC_{OL}}{dt} = \eta \cdot 1,000 \times 10^3 \cdot \exp\left(-4,686 \times 10^4 / (RT)\right) \cdot C_{OL0} \cdot C_{ROL}$      |
| • Catalisador de Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :                                                              | $d_p = 0,230 \times 10^{-2}$ e $\epsilon_p = 0,38$                                                                                                        |
|                                                                                                                      | (ver tabela 3.3.1 para as outras propriedades do catalisador)                                                                                             |
| Obs.:                                                                                                                |                                                                                                                                                           |
| (*)                                                                                                                  | - equação proposta por <i>Tarhan (1983)</i> para HO em catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     |
| C <sub>N0</sub>                                                                                                      | - concentração de nitrogênio na entrada, kmol/ m <sup>3</sup>                                                                                             |
| C <sub>OL0</sub>                                                                                                     | - concentração de olefinas na entrada, kmol/ m <sup>3</sup>                                                                                               |
| C <sub>S0</sub>                                                                                                      | - concentração de enxofre na entrada, kmol/ m <sup>3</sup>                                                                                                |
| C <sub>RN</sub>                                                                                                      | - concentração reduzida de nitrogênio,                                                                                                                    |
| C <sub>ROL</sub>                                                                                                     | - concentração reduzida de olefinas,                                                                                                                      |
| C <sub>RS</sub>                                                                                                      | - concentração reduzida de enxofre,                                                                                                                       |
| R                                                                                                                    | - constante dos gases ideais, 8,314 kJ/(kmol . K)                                                                                                         |
| R <sub>N</sub> , R <sub>OL</sub> e R <sub>S</sub>                                                                    | - taxa de reação de HDN, HO e HDS respectivamente, kmol/(m <sup>3</sup> . s)                                                                              |
| T                                                                                                                    | - temperatura absoluta, K                                                                                                                                 |
| $\eta$                                                                                                               | - fator de efetividade da expressão da taxa de HO sugerida por <i>Tarhan (1983)</i>                                                                       |

#### 4.4 Simulação com o Modelo Proposto

Dentre as cargas de diesel que se encontram no item 3.3 sobre "Levantamento de Dados", escolheu-se para a simulação com o modelo proposto as cargas **H** e **K**, que possuem os maiores teores de nitrogênio e de enxofre do banco de dados, respectivamente. A tabela 4.4.1 apresenta um resumo das principais características destas duas corridas, que foram usadas nestes estudos. Algumas propriedades foram obtidas por métodos gráficos (viscosidade, fator de expansão térmica para cálculo da densidade na temperatura de operação e capacidade calorífica média) e outras por correlação (peso

molecular médio, 15,6/15,6°C e °API). A tabela 4.4.2 traz as correlações utilizadas para o cálculo da densidade 15,6/15,6°C e °API. O peso molecular médio foi obtido pelo método de Winn, que se encontra no anexo VII.

| Tabela 4.4.1                                                                                                                                                                             |                          |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Cargas Usadas na Simulação do Reator de HDT de Diesel                                                                                                                                    |                          |                          |
| Característica                                                                                                                                                                           | Carga                    |                          |
|                                                                                                                                                                                          | H                        | K                        |
| Densidade 20/4°C                                                                                                                                                                         | 0,9063                   | 0,9404                   |
| <sup>(1)</sup> Densidade 15,6/15,6°C                                                                                                                                                     | 0,9098                   | 0,9439                   |
| <sup>(2)</sup> Densidade a 340°C, kg/m³                                                                                                                                                  | 686,7                    | 734,6                    |
| Teor de enxofre Raios-X, %p                                                                                                                                                              | 0,71                     | 2,67                     |
| Teor de nitrogênio total ANTEK, ppm                                                                                                                                                      | 1900                     | 870                      |
| Número de Bromo, g de Br/g de solução                                                                                                                                                    | 8,5                      | 6                        |
| <sup>(3)</sup> PEMe, método de Watson e Smith, °C                                                                                                                                        | 322                      | 321                      |
| <sup>(4)</sup> PEMV, método de Maxwell, °F                                                                                                                                               | 635,6                    | 623,8                    |
| <sup>(5)</sup> Capacidade calorífica média, kJ/(kg. K)                                                                                                                                   | 2,93                     | 2,82                     |
| <sup>(6)</sup> Peso Molecular Médio, , kg/mol                                                                                                                                            | 251,0                    | 241,3                    |
| <sup>(7)</sup> Viscosidade, Pa.s                                                                                                                                                         | 0,260 x 10 <sup>-3</sup> | 0,360 x 10 <sup>-3</sup> |
| <sup>(8)</sup> °API                                                                                                                                                                      | 24,0                     | 18,4                     |
| Obs.:                                                                                                                                                                                    |                          |                          |
| (1) A densidade 15,6/15,6°C foi obtida pela correlação da tabela 4.4.2.                                                                                                                  |                          |                          |
| (2) A densidade a 340°C foi calculada a partir do fator de expansão térmica obtido de <i>Maxwell (1950)</i> .                                                                            |                          |                          |
| (3) O ponto de ebulição médio mediano (PEMe) foi obtido pelo método de Watson e Smith (ver anexo VII).                                                                                   |                          |                          |
| (4) O ponto de ebulição médio volumétrico (PEMV) foi obtido pelo método de Maxwell (ver anexo VII)                                                                                       |                          |                          |
| (5) Foi calculada a média das capacidades caloríficas nas temperaturas de 340°C, 360°C e 380°C pelo método gráfico de <i>Maxwell (1950)</i> a partir do °API e PEMV (método de Maxwell). |                          |                          |
| (6) O peso molecular médio foi obtido do método de Winn (Ver anexo VII), a partir do PEMe (método Watson e Smith) e d15,6/15,6°C.                                                        |                          |                          |
| (7) A viscosidade média entre as temperaturas de 340°C, 360°C e 380°C foi obtido pelo método gráfico de <i>Maxwell (1950)</i>                                                            |                          |                          |
| (8) °API foi obtido pela expressão da tabela 4.4.2                                                                                                                                       |                          |                          |

| Tabela 4.4.2                                                                                               |                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Correlações para Cálculo de Densidade 15,6/15,6°C e °API                                                   |                                                                     |
| • Para o cálculo de densidade 15,6 / 15,6°C :                                                              |                                                                     |
| $d_{15,6/15,6^{\circ}\text{C}} = \sqrt{\left(\frac{d_{20/4^{\circ}\text{C}}}{0,99905}\right)^2 + 0,00495}$ |                                                                     |
| • Para o cálculo de °API:                                                                                  |                                                                     |
| $^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6^{\circ}\text{C}}} - 131,5$                                 |                                                                     |
| Obs.:                                                                                                      |                                                                     |
| d <sub>15,6/15,6°C</sub>                                                                                   | - densidade do óleo a 15,6°C em relação a da água a 15,6°C          |
| d <sub>20/4°C</sub>                                                                                        | - densidade do óleo a 20°C em relação a da água a 4°C               |
| °API                                                                                                       | - usado para óleo e se relaciona de maneira inversa com a densidade |

Fonte: PETROBRAS/SEREC/CEN-SUD

Para todos os testes realizados, usou-se a relação hidrogênio/óleo de 0,5 Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/kg de óleo, que industrialmente é considerada suficiente para manter o hidrogênio em excesso e garantir boa solubilidade deste gás no óleo nas pressões de trabalho (acima de 35 atm). Foram considerados neste estudo os calores de reação citado por *Tarhan (1983)* ( $\Delta H_S = 251.000$  kJ/kmol para HDS,  $\Delta H_N = 64.850$  kJ/kmol para HDN e  $\Delta H_{OL} = 125.520$  kJ/kmol para HO).

Dois reatores industriais existentes foram utilizados na primeira etapa da simulação. Um deles é o reator **A** (4 m de diâmetro e 8,6 m de comprimento de leito) que opera com temperatura de 340°C, pressão de 35 atm e vazão de 51,66 kg/s. O segundo é o reator **B** (2,5 m de diâmetro e 7,5 m de comprimento de leito) com condições operacionais de 340°C de temperatura, 58 atm de pressão e vazão de 20,66 kg/s.

Em termos de especificação do produto, considerou-se que teores de enxofre inferiores a 1%p e de nitrogênio abaixo de 600 ppm, seriam suficientes para atender as exigências de mercado. Na verdade, existe a especificação para enxofre, porém não há valor indicado para nitrogênio. Sabe-se que a presença de nitrogênio no diesel leva a instabilidade do produto, mas não se conhece ainda em que teores isto acontece.

Partindo-se da especificação considerada anteriormente, para a carga **K** deve-se ter uma conversão de nitrogênio de 31%, o que equivale a uma concentração reduzida de nitrogênio de 0,69, ao passo que a conversão de enxofre deve ser de 62,5% (concentração reduzida de 0,37). Para a carga **H** deve-se obter uma conversão de nitrogênio em torno de 68,5%, porém o enxofre já se encontra especificado (0,71%p).

Os gráficos 4.4.1 a 4.4.4 trazem os perfis de temperatura e concentração reduzida de reagentes ao longo do leito para a carga **K** com os reatores **A** e **B**. Os gráficos 4.4.5 a 4.4.8 mostram os resultados da simulação para a carga **H** usando os reatores **A** e **B**. Para o reator **A** operando com a carga **K**, a conversão de nitrogênio na saída é de 8,8 % e de enxofre é de 36,2 %, ao passo que com a carga **H** a conversão de nitrogênio é de 8,5% e de enxofre é 23,5 %. O reator **B** fornece conversão de nitrogênio de 20,3 % e de enxofre de 69 % para a carga **K**, sendo que para a carga **H** as conversões de nitrogênio e enxofre são de 17,8 % e 40,3 % respectivamente. Neste caso apenas a especificação de enxofre ficaria atendida com o reator **B**, porém para a reação de HDN tornam-se necessárias condições mais severas de operação.

Como se pode observar o reator **B** (temperatura de 340°C, pressão de 58 atm e LHSV= 2,9 h<sup>-1</sup>) mostra-se mais adequado do que o reator **A** (temperatura de 340°C,

pressão de 35 atm e  $LHSV = 2,5 \text{ h}^{-1}$ ) para o tratamento das duas cargas citadas, pois apresenta conversões mais altas para enxofre e nitrogênio. O reator **B** apesar de possuir velocidade espacial maior, ou seja, menor tempo de reação do que a do reator **A**, trabalha em condição de pressão mais elevada, indicando que o efeito da pressão neste caso é superior ao da velocidade espacial. Observa-se ainda, que o  $\Delta T$  no leito para carga **K** e reator **B** foi elevado ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ), já que normalmente se opera com  $\Delta T$  no leito por volta de  $25^\circ\text{C}$ .

Partiu-se para analisar o comportamento da carga **H**, considerando um reator com as dimensões e vazão do reator **A**, porém com condições de temperatura e pressão diferentes das existentes no reator industrial **A**, para simplificar chama-se este novo equipamento de reator de estudo. Os gráficos 4.4.9 a 4.4.14 mostram os perfis de concentração dos reagentes e da temperatura ao longo do leito para  $380^\circ\text{C}$  e pressões de 58, 75 e 95 atm. Verifica-se que apenas na pressão de 95 atm, a carga **H** foi especificada quanto a teor de nitrogênio com uma conversão de 68,7 % no comprimento de 8,6 m. Caso seja necessário retirar mais nitrogênio, três procedimentos podem ser analisados, os aumentos da temperatura, da pressão e o do tempo de reação, ou seja, aumento do comprimento do reator.

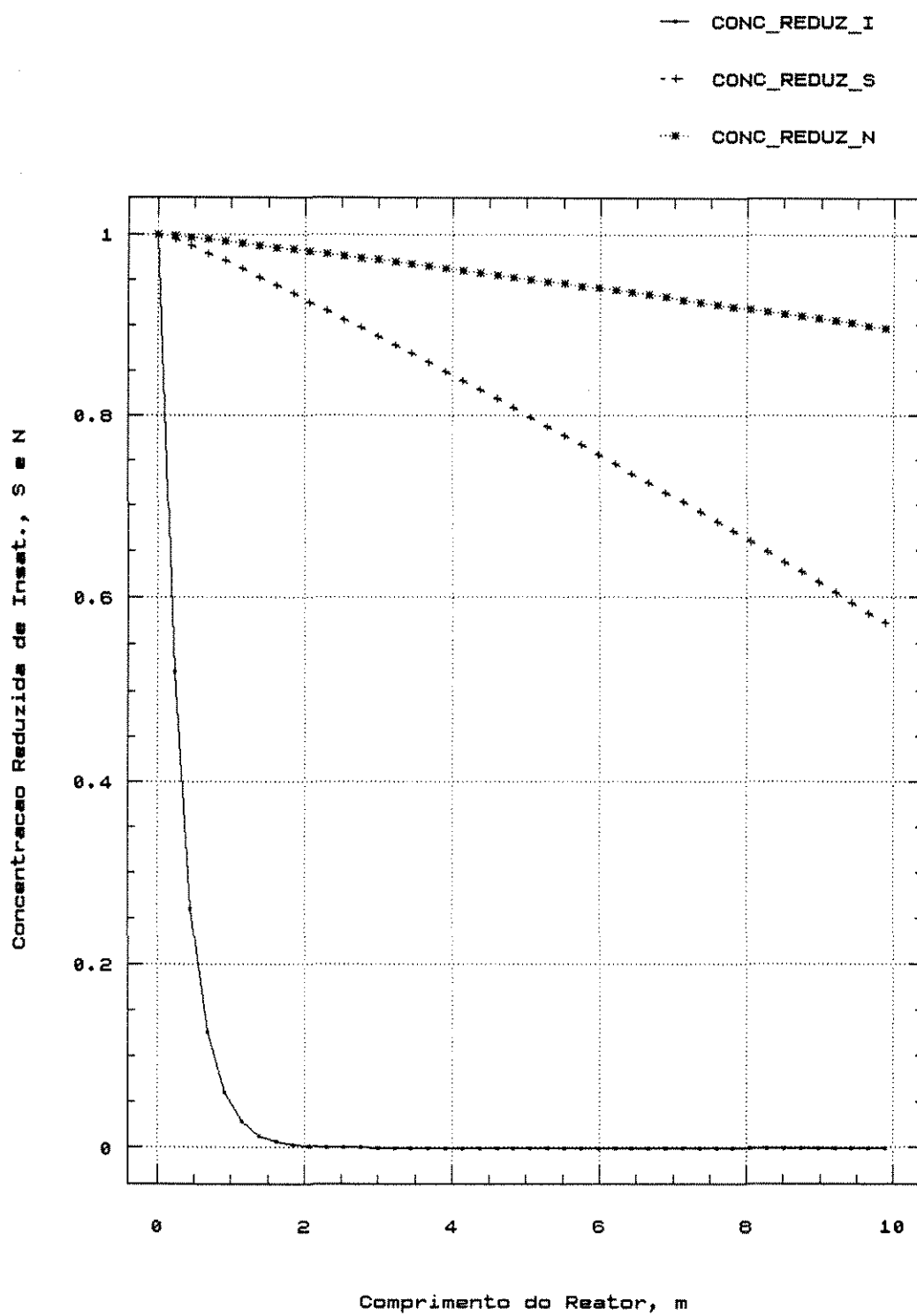
Com o objetivo de avaliar o comportamento da carga **H** a temperaturas mais altas, foram feitas simulações a  $390^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , que são valores superiores aos da faixa de aplicabilidade da cinética proposta neste trabalho. Os gráficos 4.4.15 e 4.4.16 apresentam os perfis de concentração e temperatura para o reator de estudo com a carga **H**, temperatura de  $390^\circ\text{C}$  e pressão de 95 atm. Observa-se que a conversão de nitrogênio subiu para 73 %. O gráfico 4.4.17 mostra o perfil de temperatura para uma simulação utilizando a mesma carga e pressão anterior, porém com uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Nota-se que se torna necessária a adição de "quench".

Utilizou-se a carga **K** para simulações com o reator de estudo na pressão de 95 atm e temperaturas de  $380^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$  e  $360^\circ\text{C}$ . A finalidade destes testes é avaliar o comportamento desta carga em condição mais elevada de pressão, que é requerida para especificação da carga **H**. Os gráficos 4.4.18 a 4.4.23 apresentam os resultados obtidos. Verifica-se a necessidade de adição da corrente de "quench" nas temperaturas de  $370^\circ\text{C}$  e  $380^\circ\text{C}$ , porém na de  $360^\circ\text{C}$  não foi necessária. Em todas as temperaturas a carga foi especificada em termos de nitrogênio e enxofre. Contudo, observa-se que para a temperatura de entrada de  $360^\circ\text{C}$  o  $\Delta T$  ao longo do leito é muito elevado ( $\sim 54^\circ\text{C}$ ), o que

inviabiliza este tipo de operação. Simulações realizadas com a temperatura de 340°C também apresentaram  $\Delta T$  elevado no leito (~53°C). Conclui-se que para a carga **K** é necessário trabalhar com temperaturas entre 360 e 370°C, a fim de proporcionar menor  $\Delta T$  com introdução do "quench" mais intermediariamente no leito por facilidade de construção e flexibilidade operacional.

Um dos aspectos importantes a ser considerado nestes estudos, foi que não se dispôs de uma cinética para a reação de hidrogenação de olefinas, utilizou-se a cinética intrínseca proposta por *Tarhan (1983)* com fator de efetividade de 0,4. Porém testes foram feitos com a carga **K**, na pressão de 58 atm e 360°C, com fator de 0,6 e 1,0, com o objetivo de avaliar a influência da reação de hidrogenação de olefinas no perfil de temperatura.. Os gráficos 4.4.24 a 4.4.26 trazem os resultados obtidos. Nota-se que o perfil de temperatura muda apenas ligeiramente com o aumento do fator de efetividade de 0,4 para 0,6, porém com fator de efetividade igual a 1, foi necessária a adição de "quench". O valor de 0,4 parece conservativo, porém apenas a validação do modelo na planta industrial usando o mesmo catalisador dos estudos cinéticos poderia elucidar esta questão.

Gráfico 4.4.1  
Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
Carga K, Reator A, Pressão de 35 atm e Temperatura de 340°C



**Gráfico 4.4.2**  
**Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico**  
**Carga K, Reator A, Pressão de 35 atm e Temperatura de 340°C**

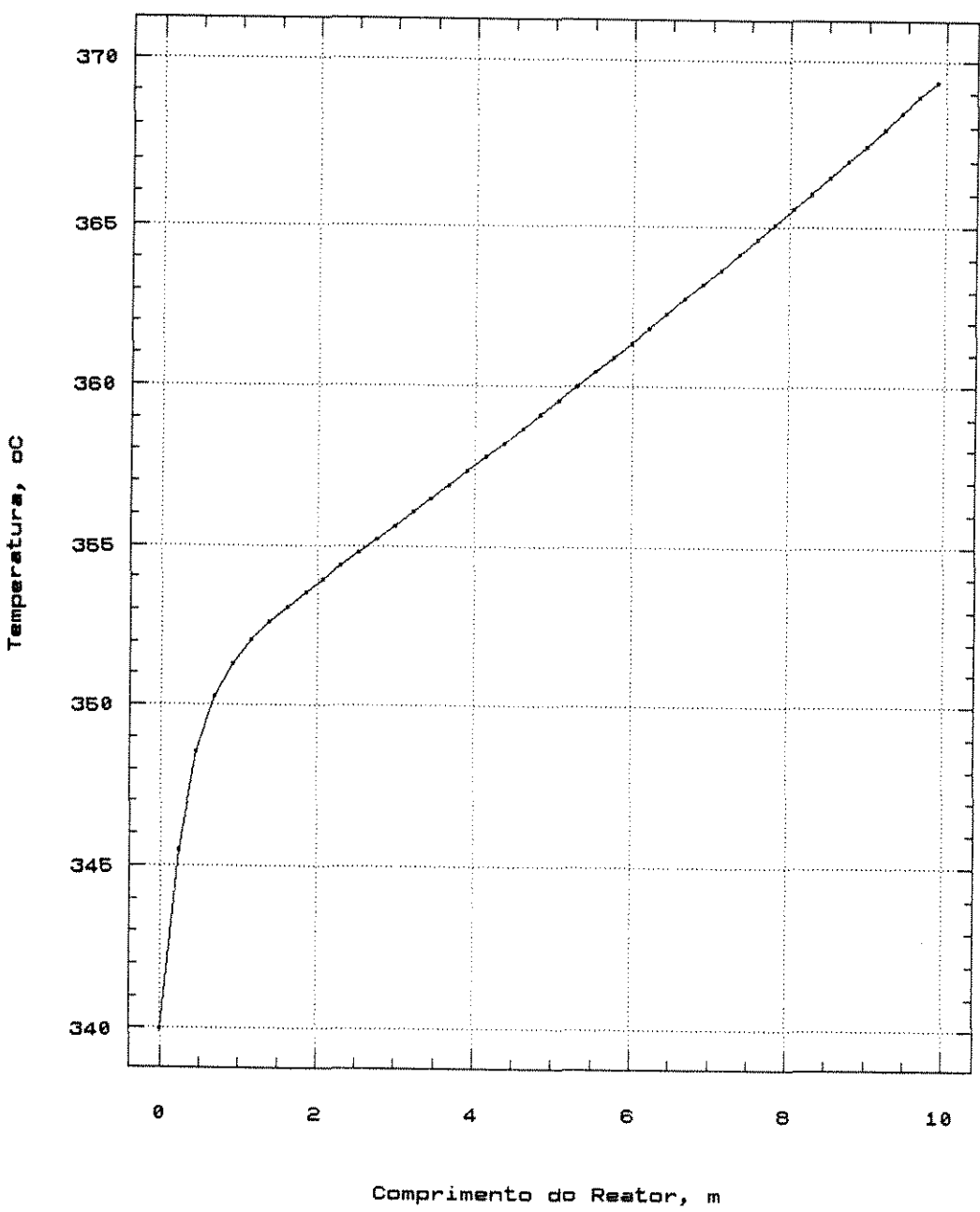
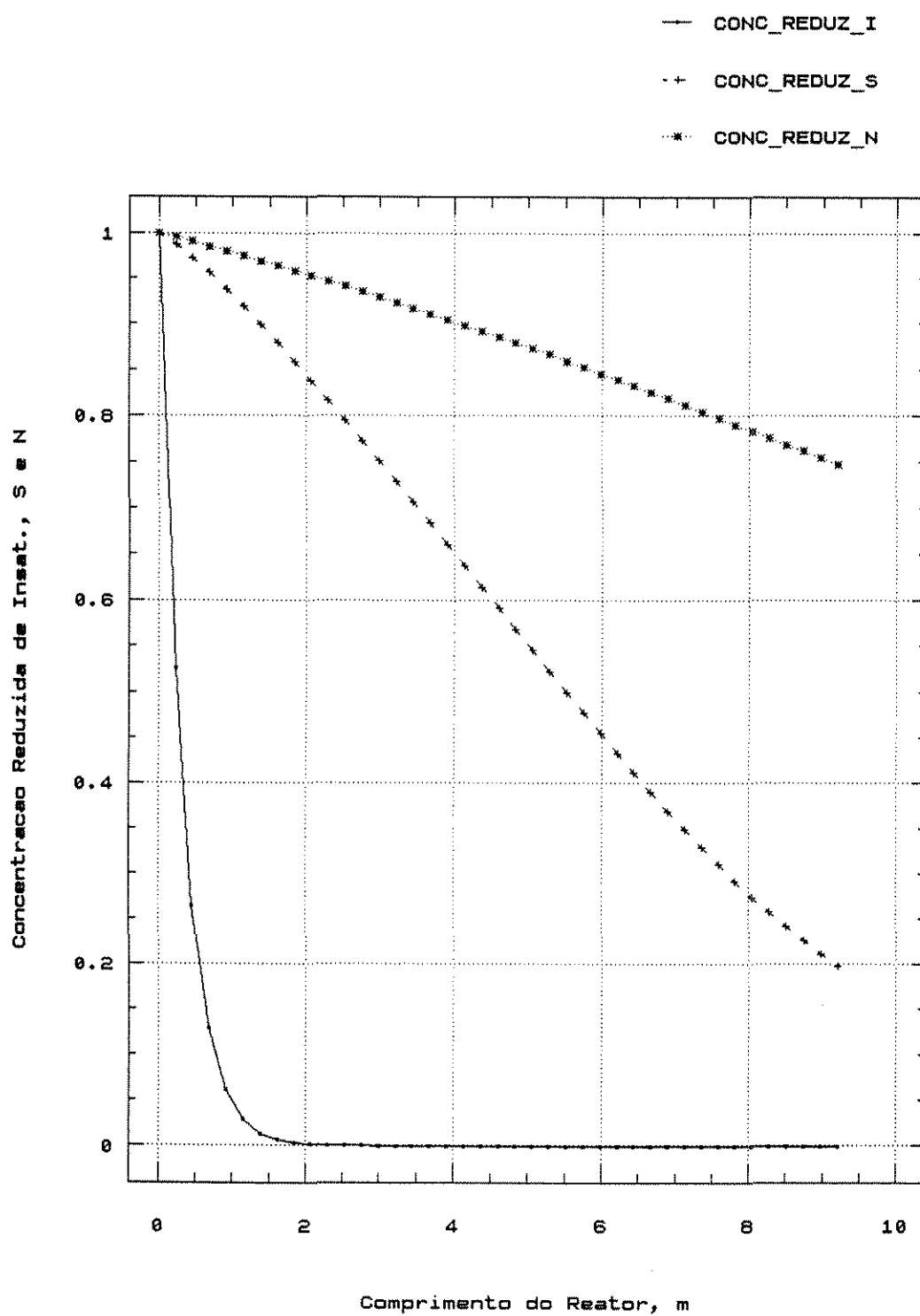
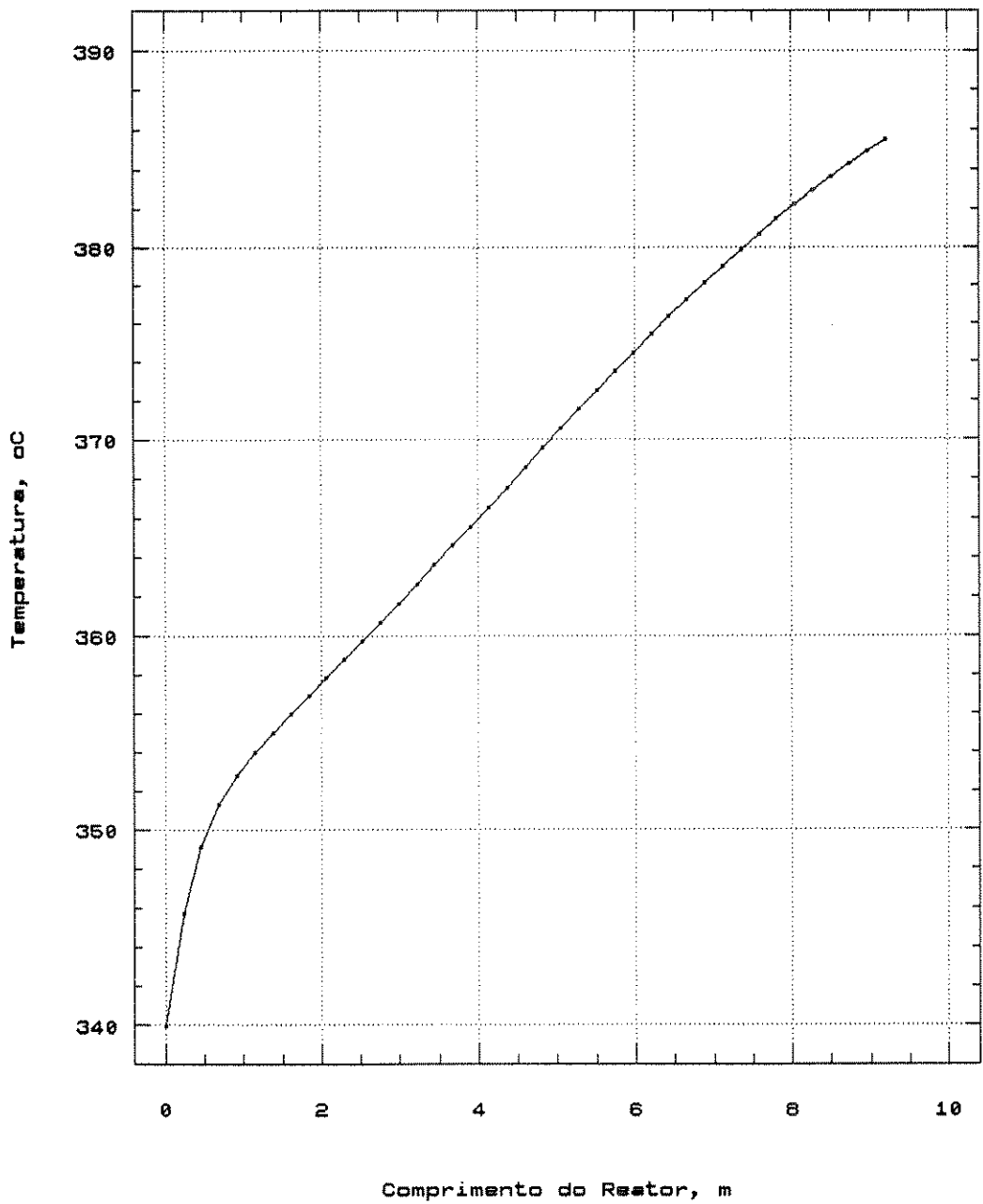


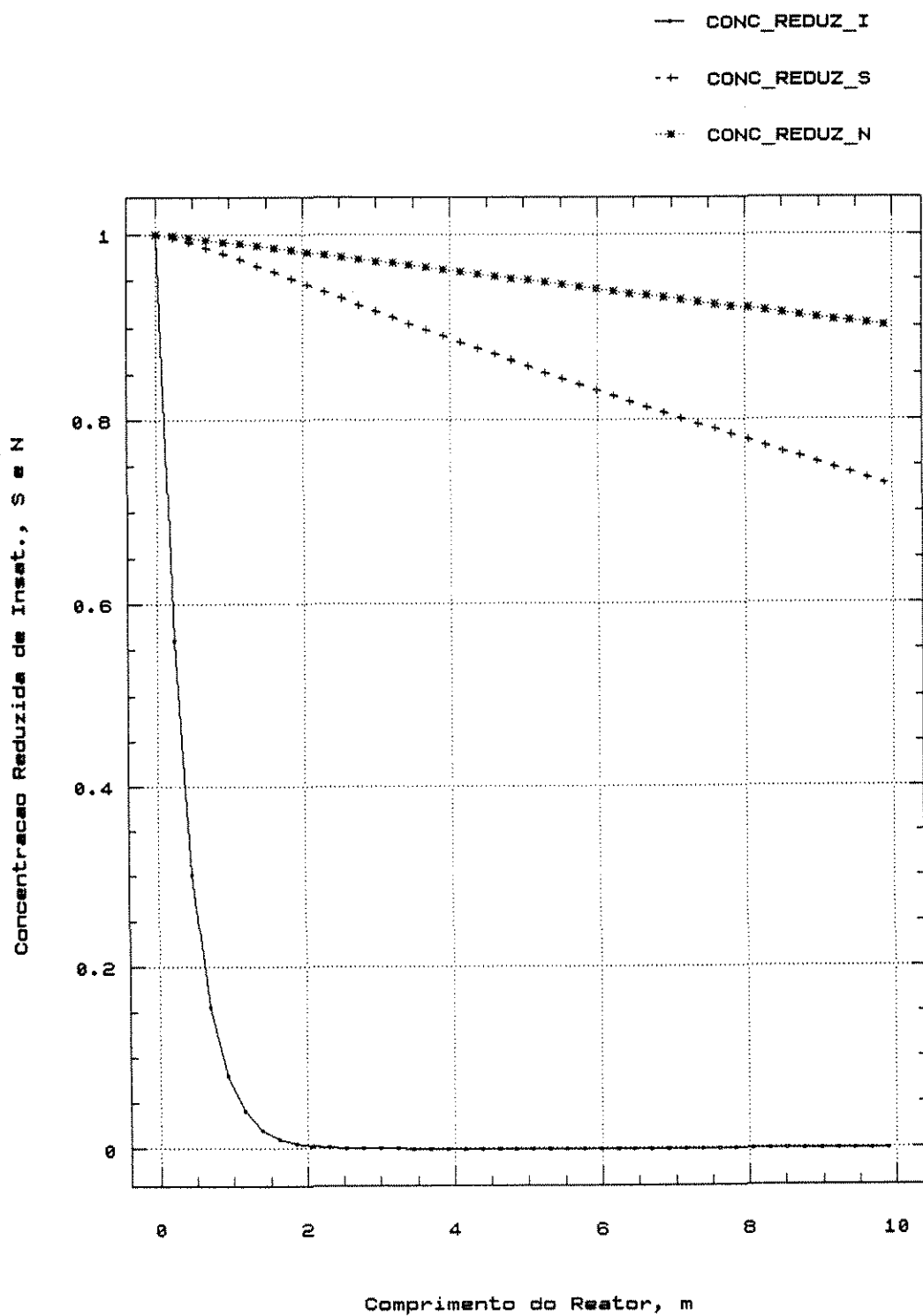
Gráfico 4.4.3  
 Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
 Carga K, Reator B, Pressão de 58 atm e Temperatura de 340°C



**Gráfico 4.4.4**  
**Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico**  
**Carga K, Reator B, Pressão de 58 atm e Temperatura de 340°C**



**Gráfico 4.4.5**  
**Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio**  
**Carga H, Reator A, Pressão de 35 atm e Temperatura de 340°C**



**Gráfico 4.4.6**  
**Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico**  
**Carga H, Reator A, Pressão de 35 atm e Temperatura de 340°C**

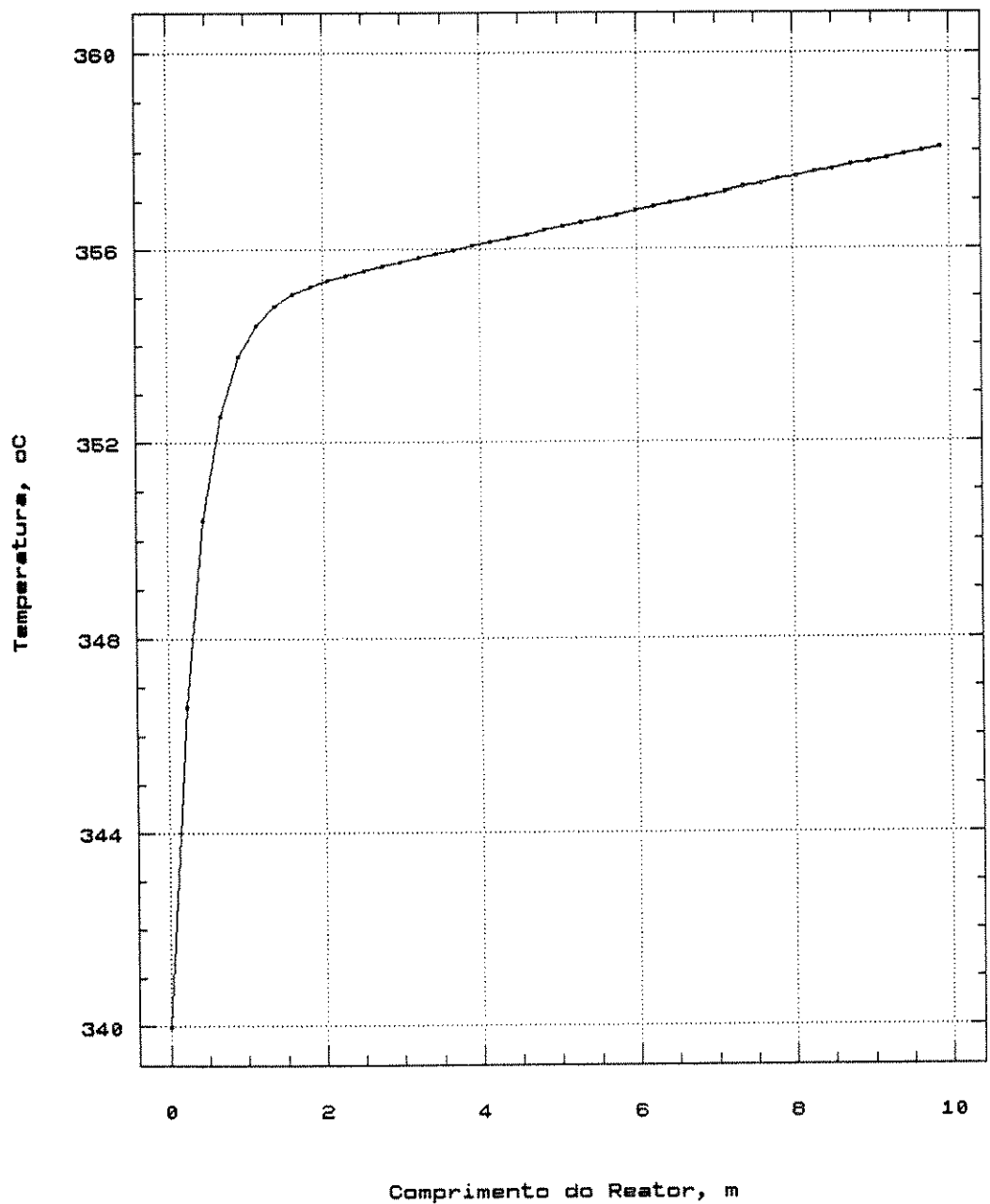
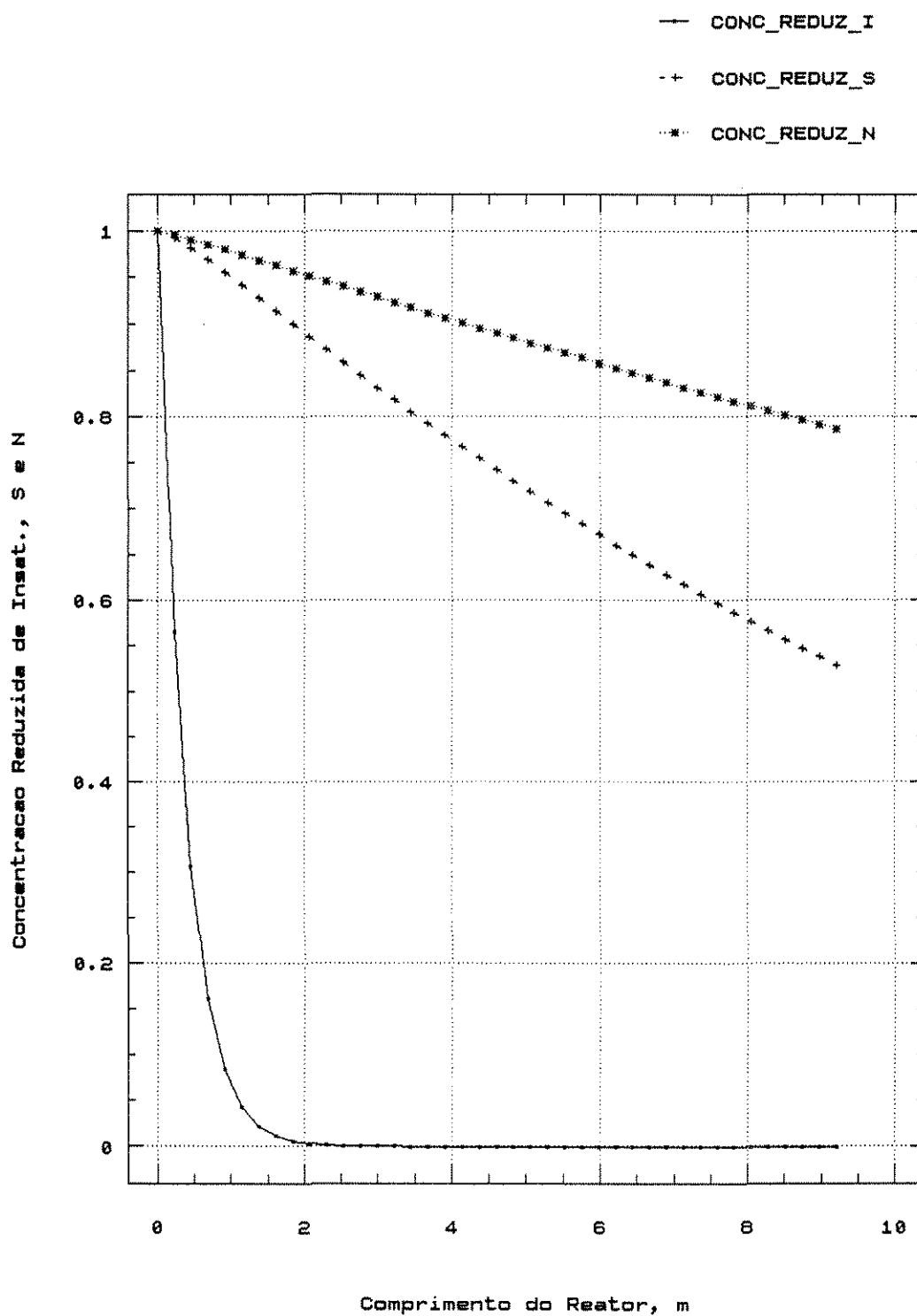


Gráfico 4.4.7  
Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
Carga H, Reator B, Pressão de 58 atm e Temperatura de 340°C



**Gráfico 4.4.8**  
**Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico**  
**Carga H, Reator B, Pressão de 58 atm e Temperatura de 340°C**

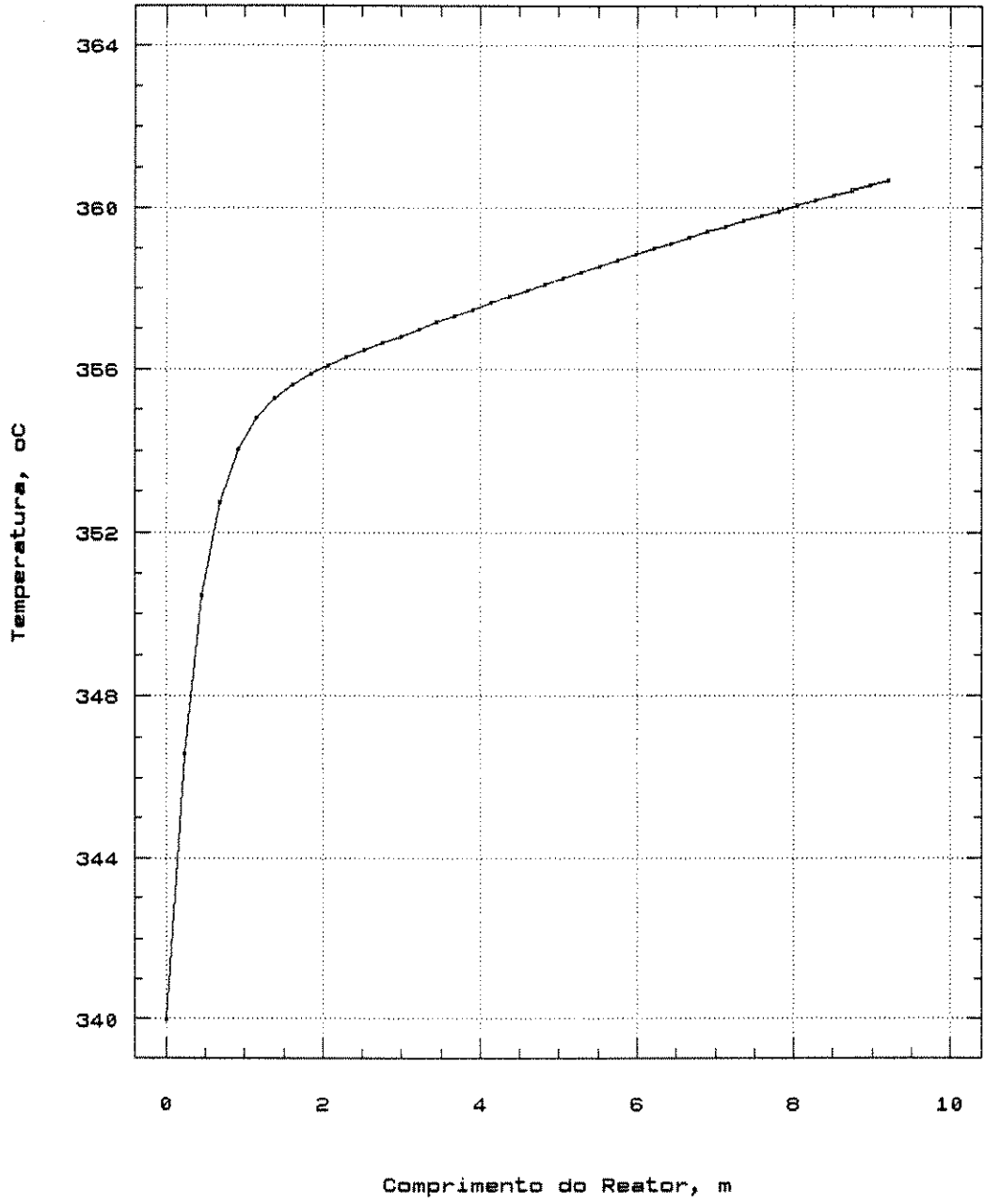


Gráfico 4.4.9  
 Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
 Carga H, Reator A, Pressão de 58 atm e Temperatura de 380°C

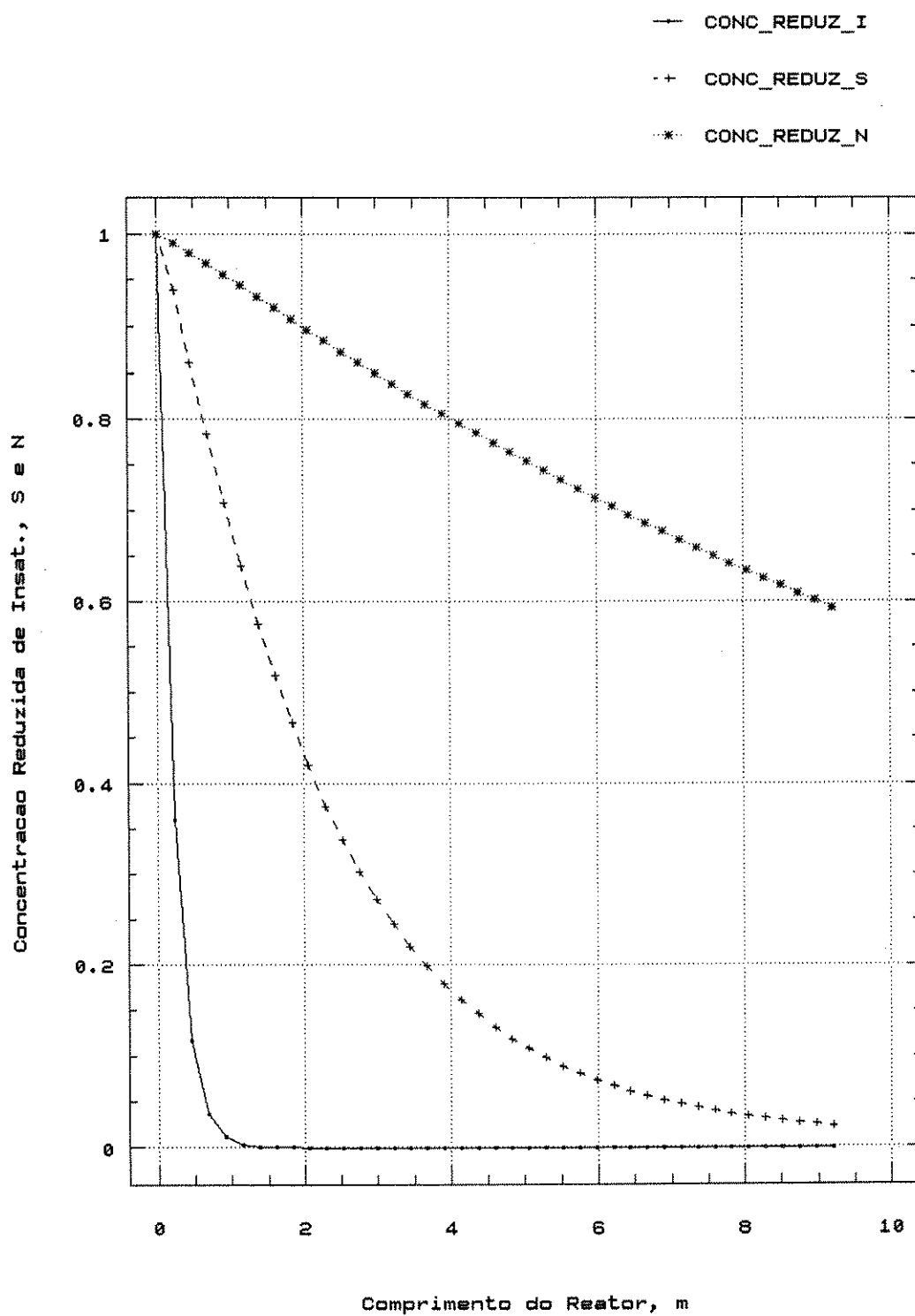


Gráfico 4.4.10  
Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico  
Carga H, Reator A, Pressão de 58 atm e Temperatura de 380°C

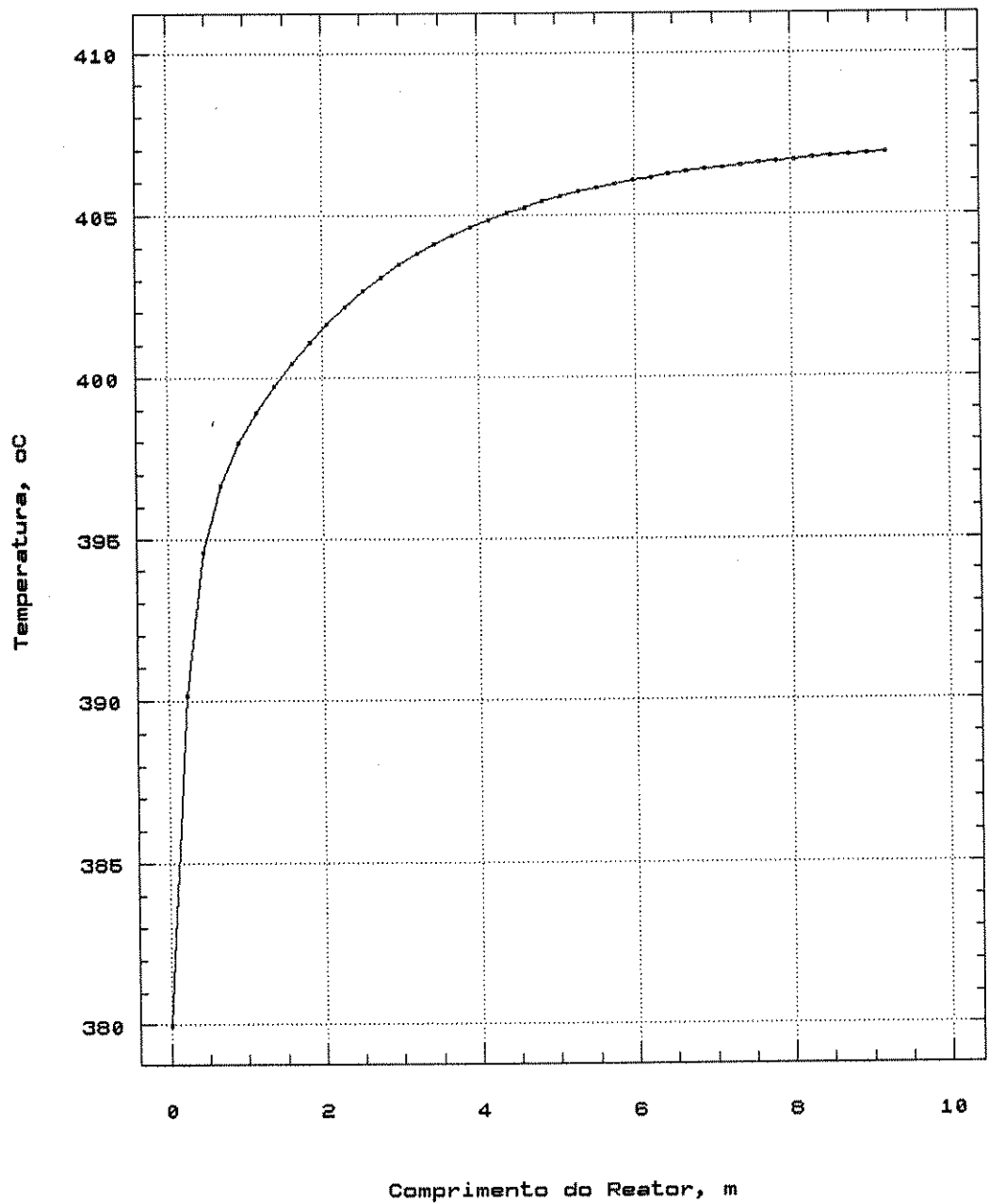
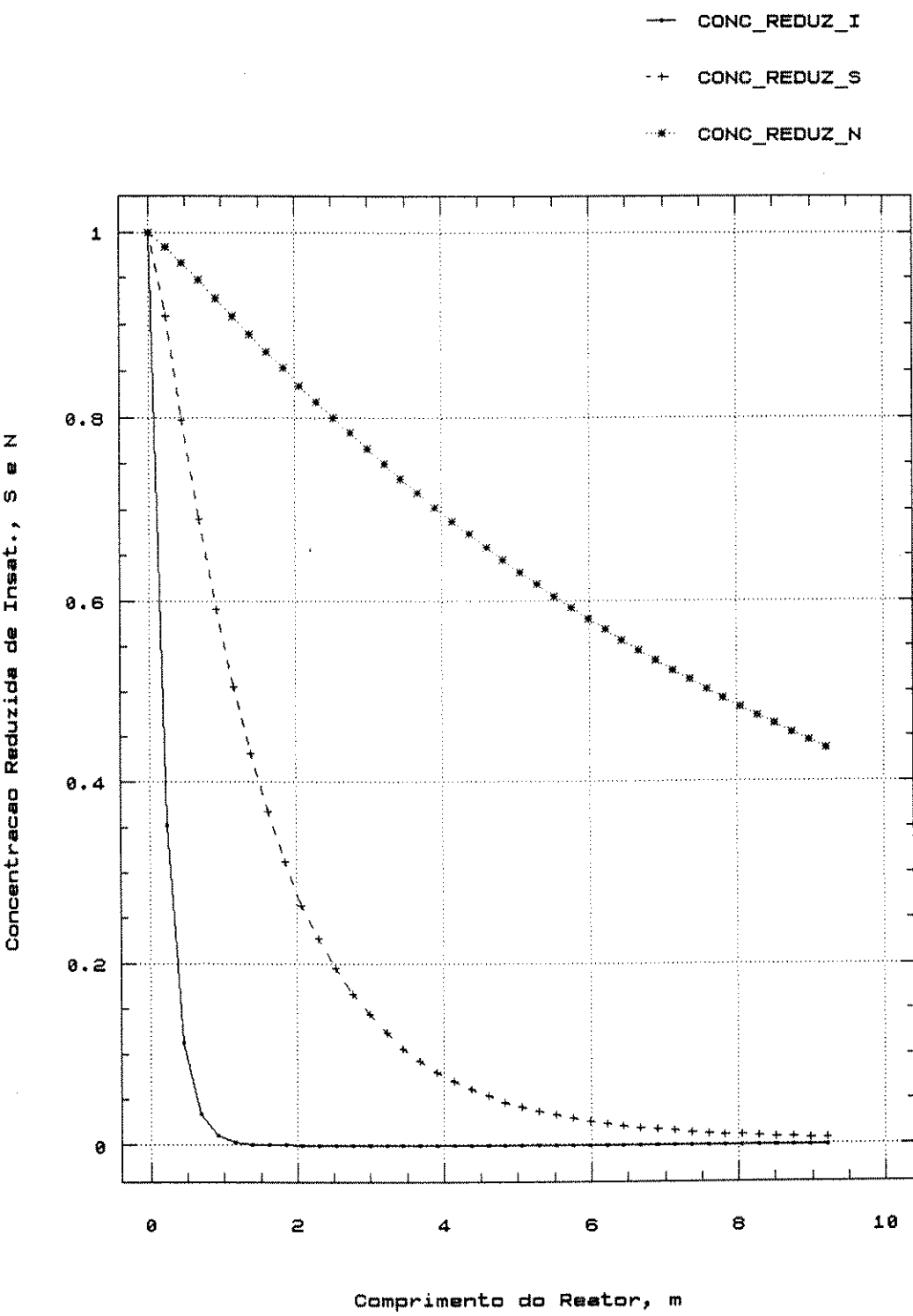


Gráfico 4.4.11  
Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
Carga H, Reator A, Pressão de 75 atm e Temperatura de 380°C



**Gráfico 4.4.12**  
**Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico**  
**Carga H, Reator A, Pressão de 75 atm e Temperatura de 380°C**

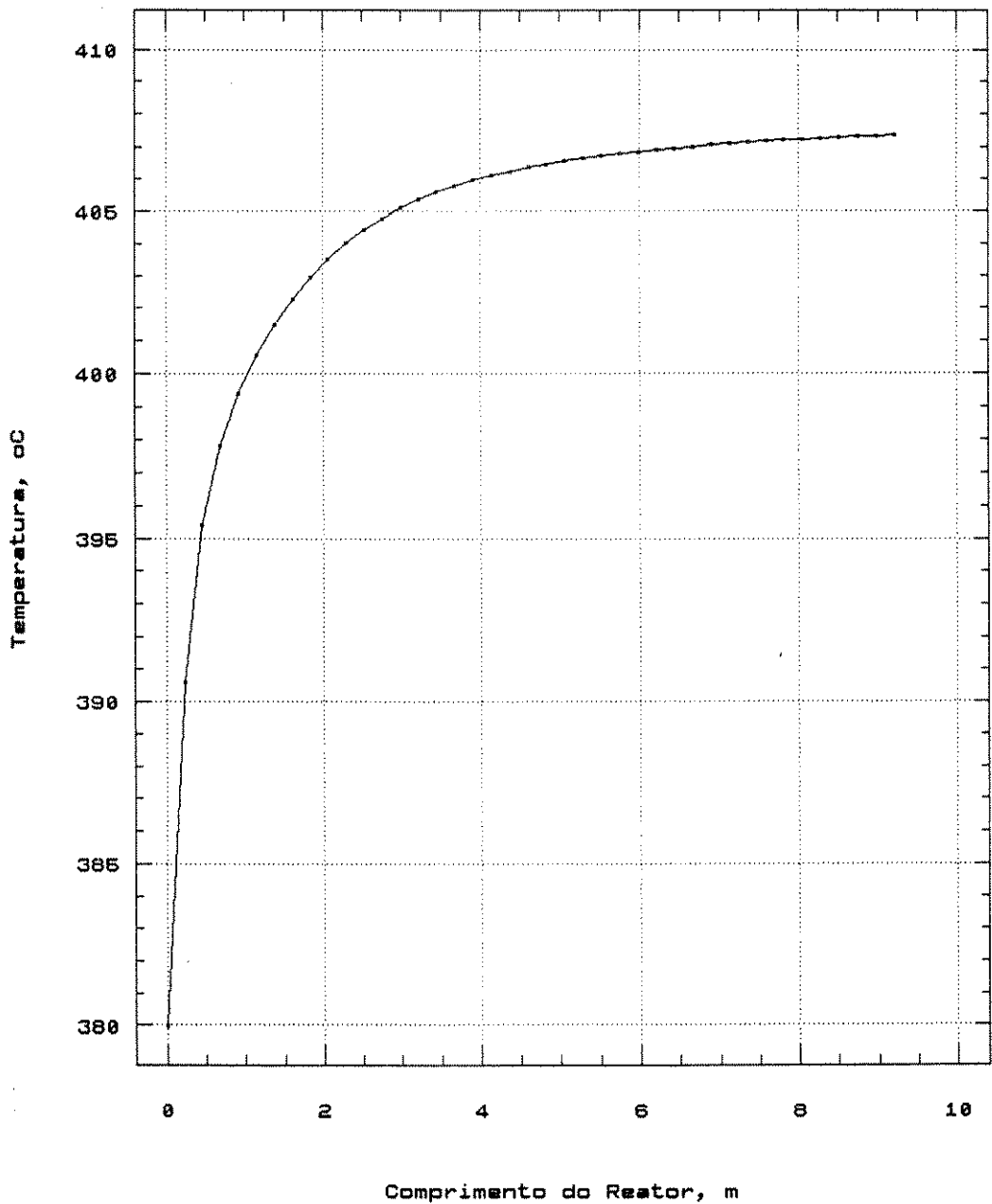


Gráfico 4.4.13  
 Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
 Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 380°C

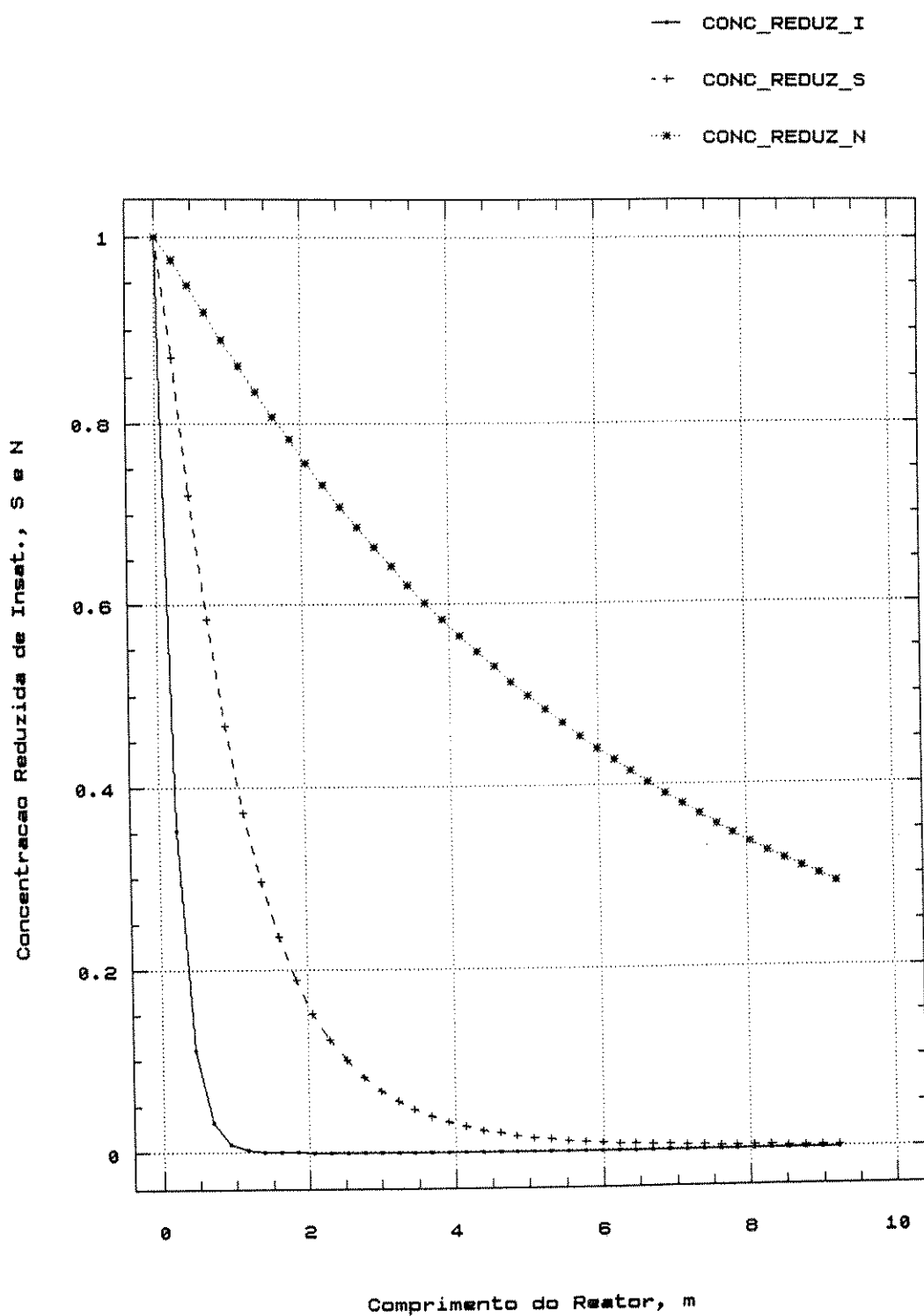


Gráfico 4.4.14  
Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico  
Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 380°C

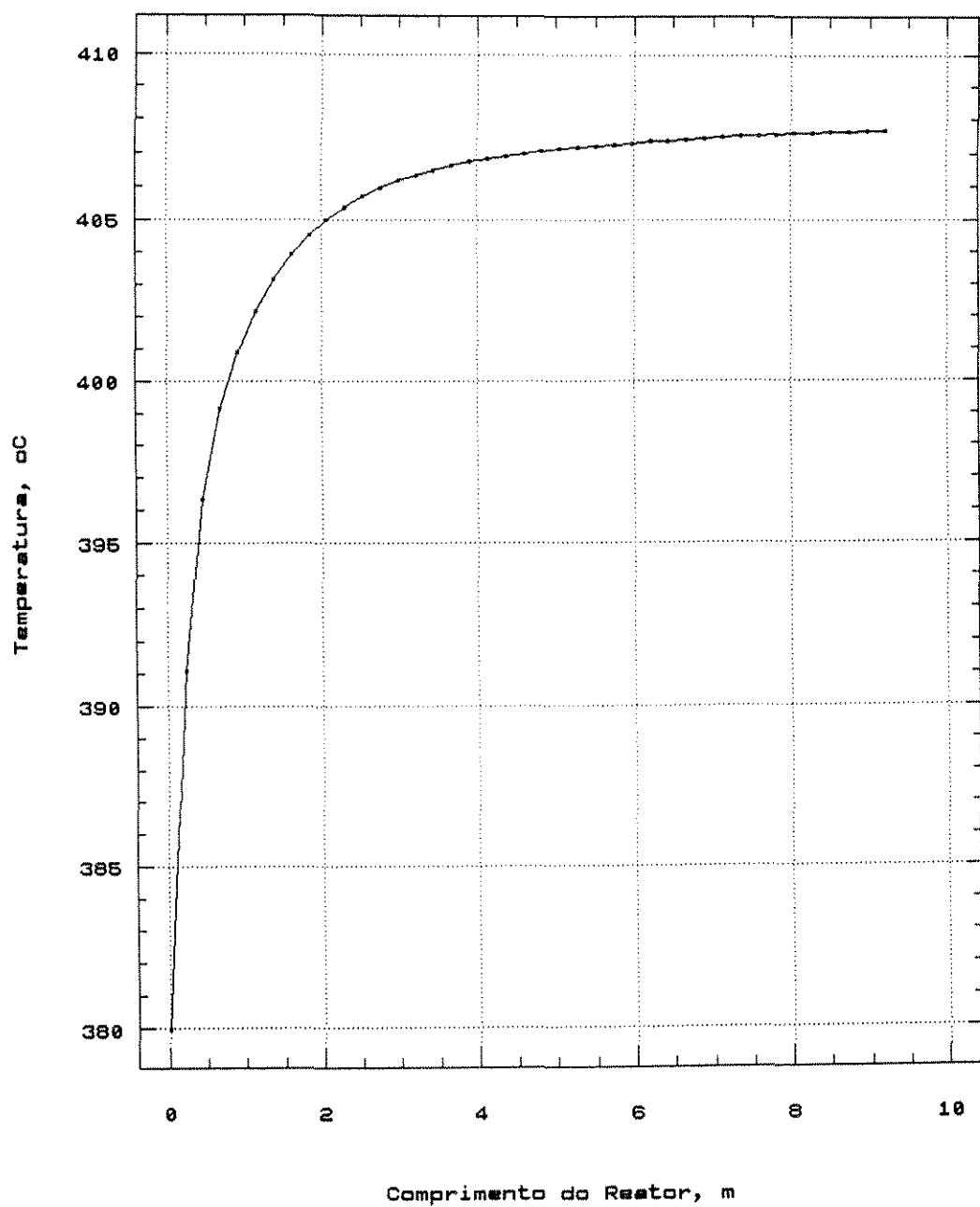
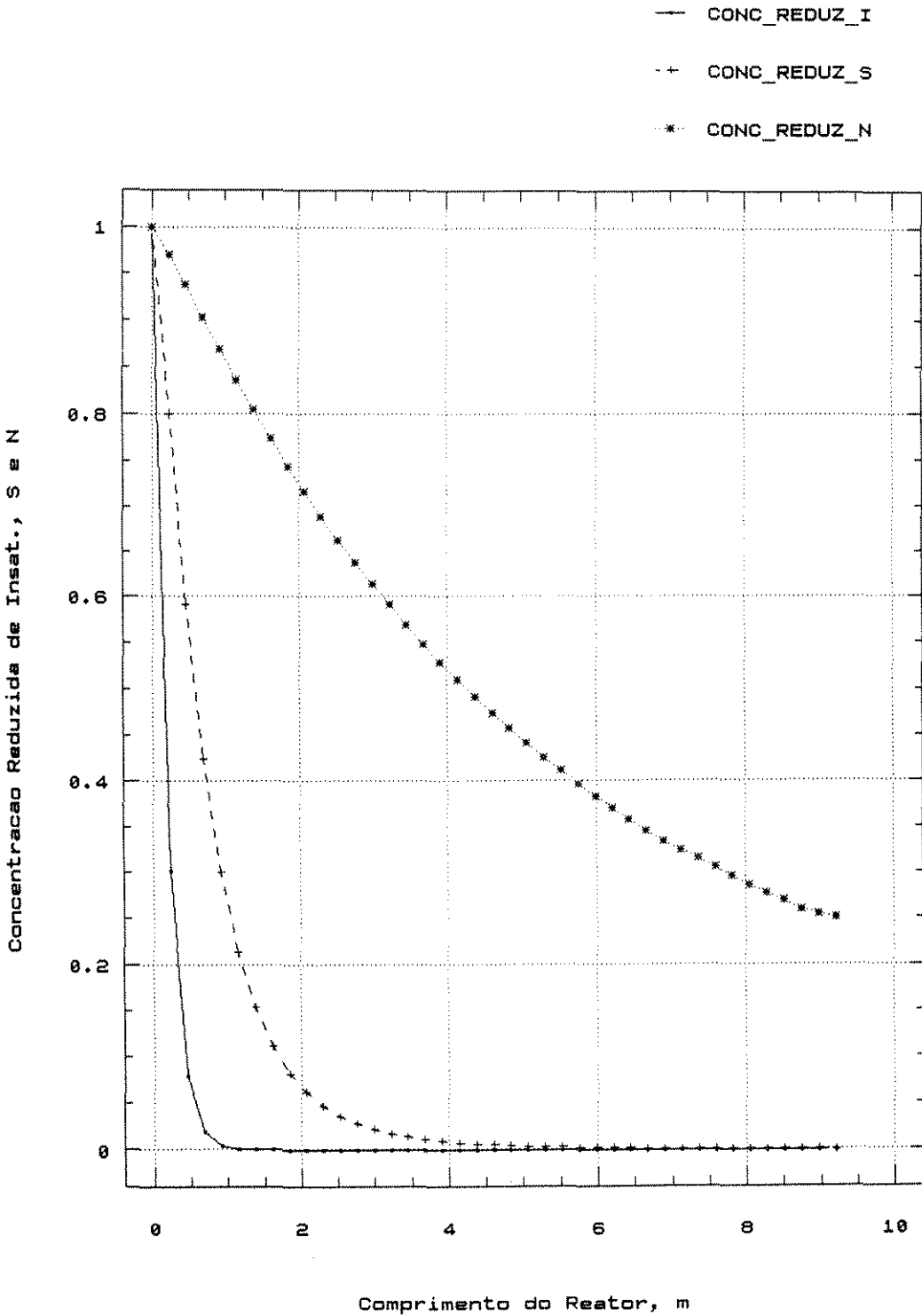


Gráfico 4.4.15  
Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 390°C



**Gráfico 4.4.16**  
**Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico**  
**Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 390°C**

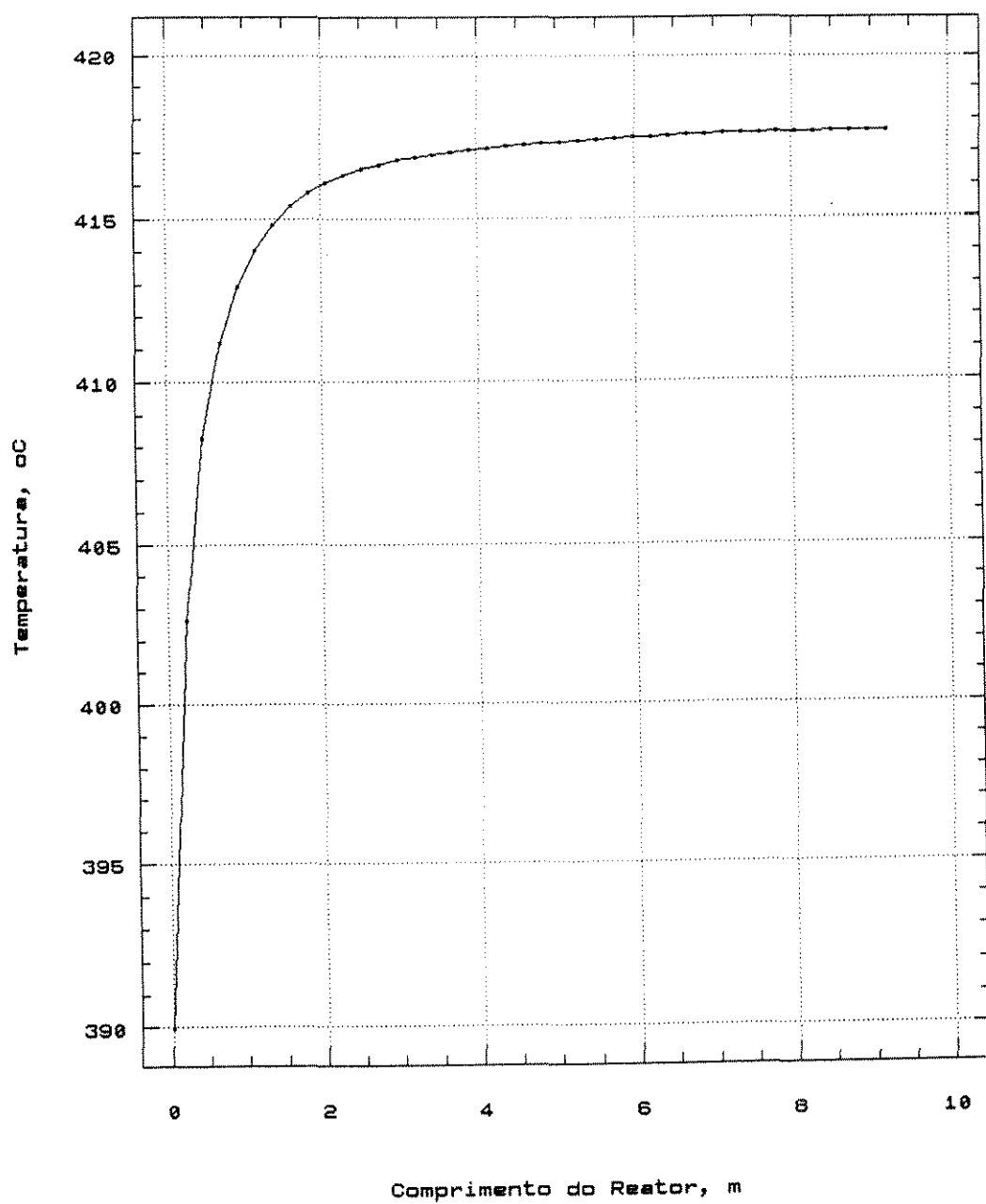


Gráfico 4.4.17  
Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico  
Carga H, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 400°C

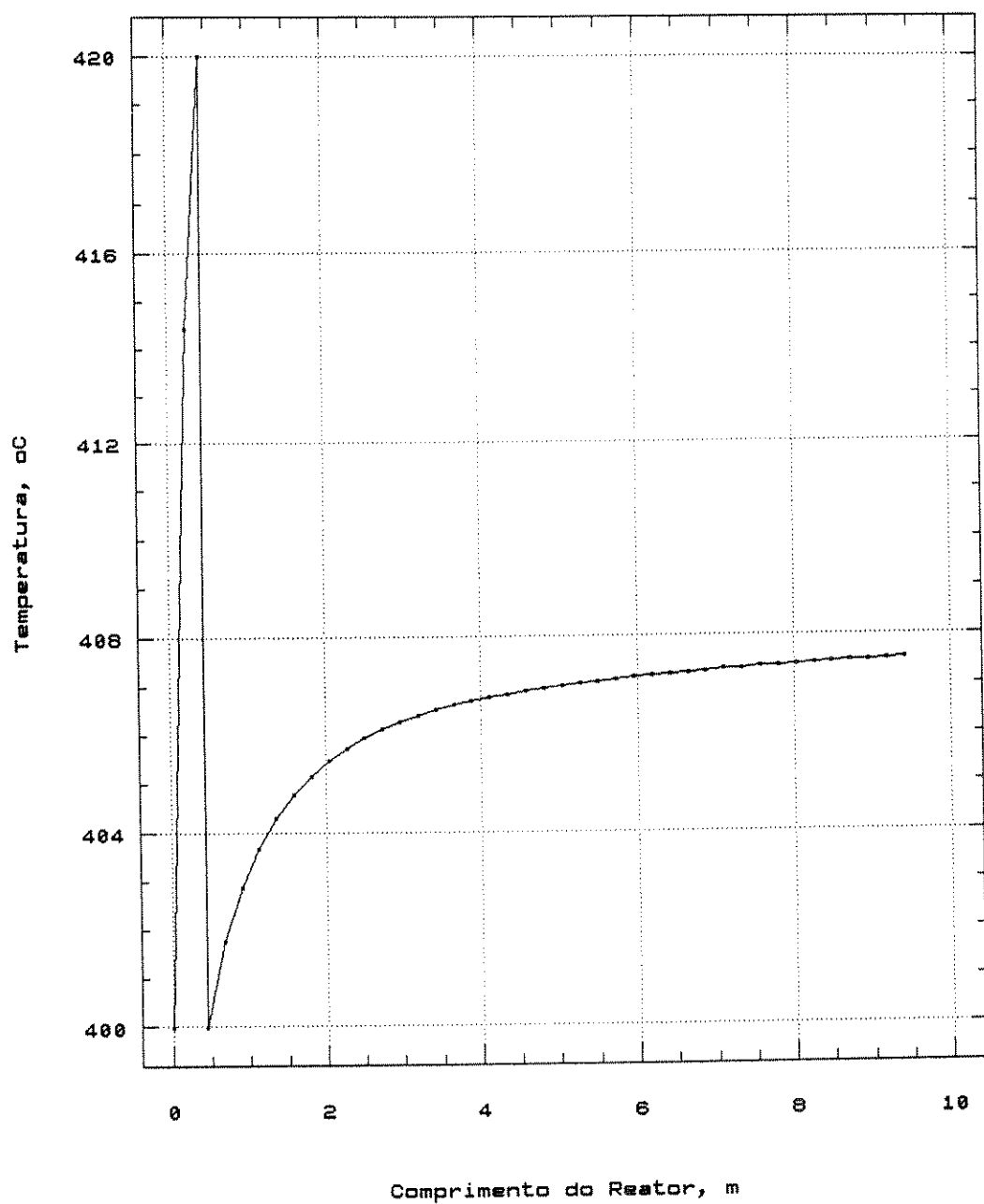


Gráfico 4.4.18  
Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 360°C

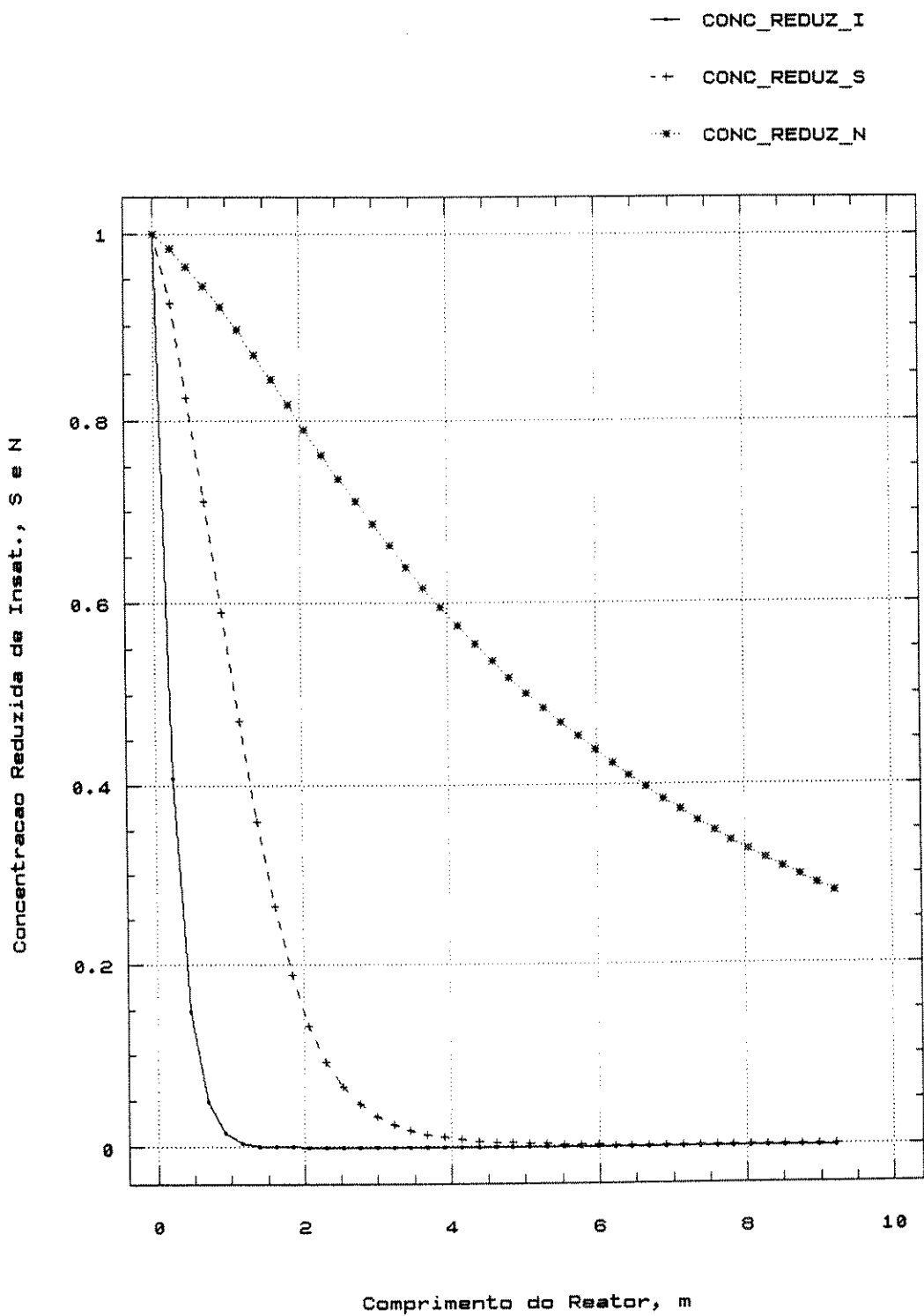


Gráfico 4.4.19  
Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico  
Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 360°C

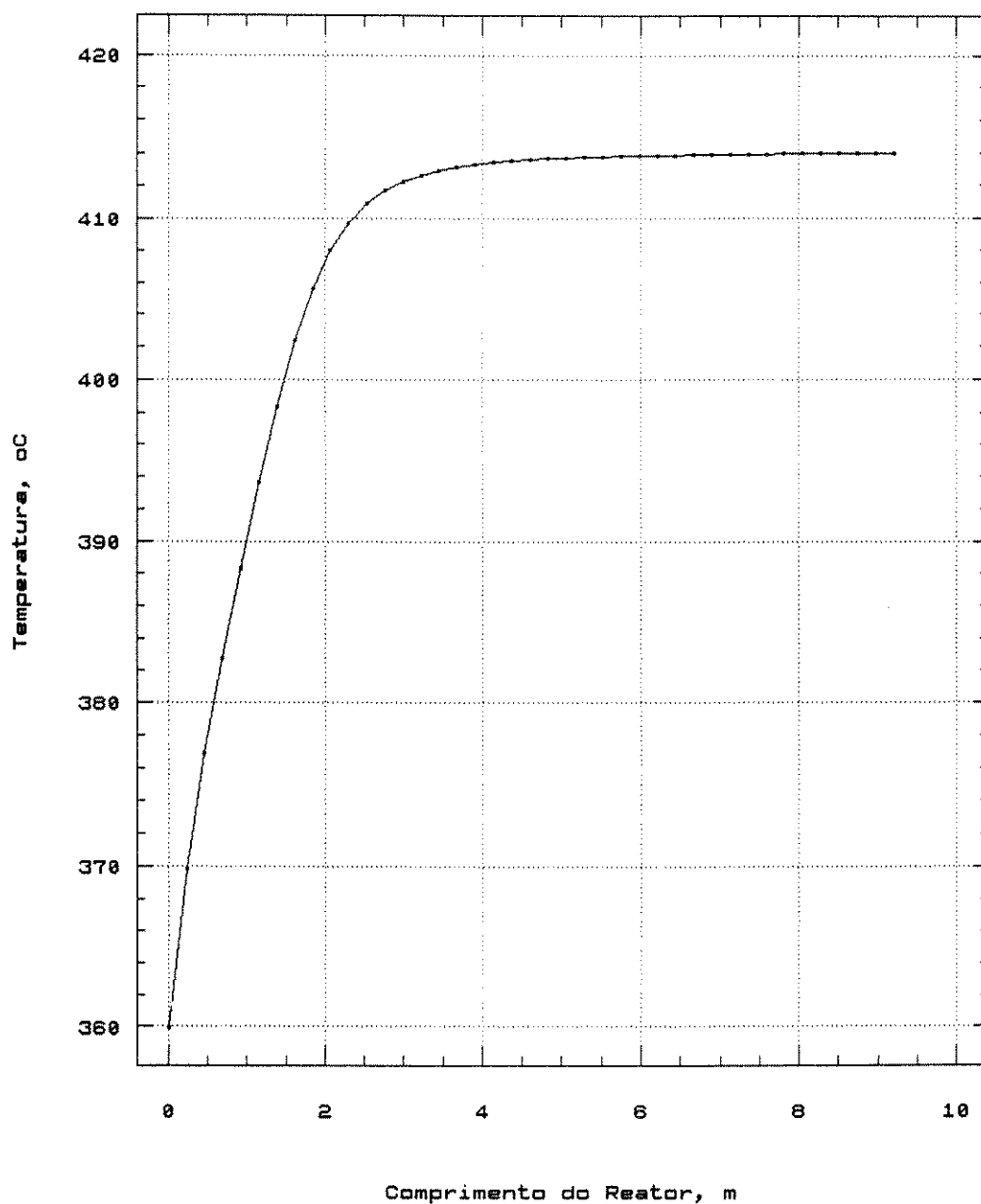


Gráfico 4.4.20  
Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 370°C

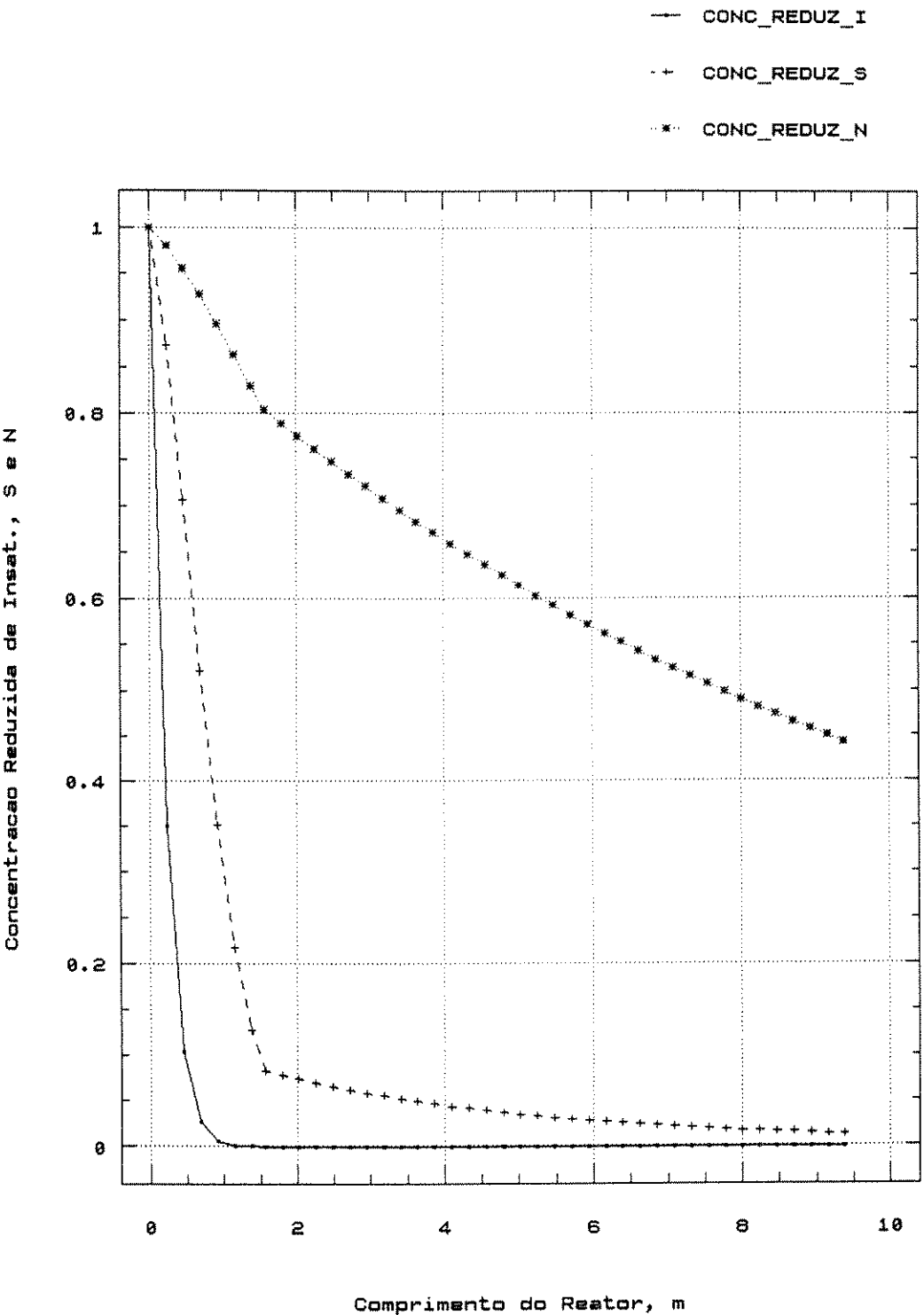


Gráfico 4.4.21  
Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico  
Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 370°C

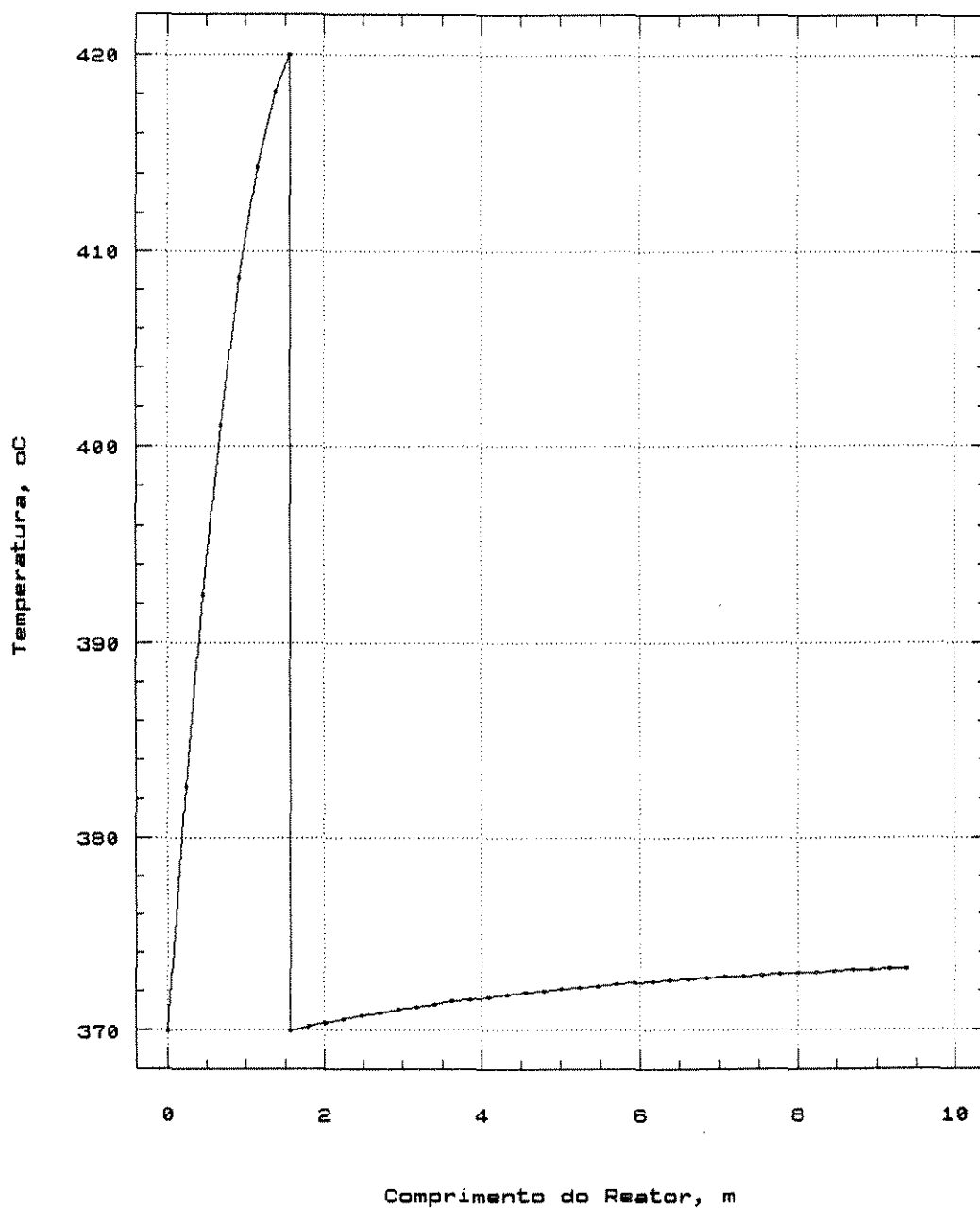


Gráfico 4.4.22

Perfil de Concentração Reduzida de Olefinas, Enxofre e Nitrogênio  
Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 380°C

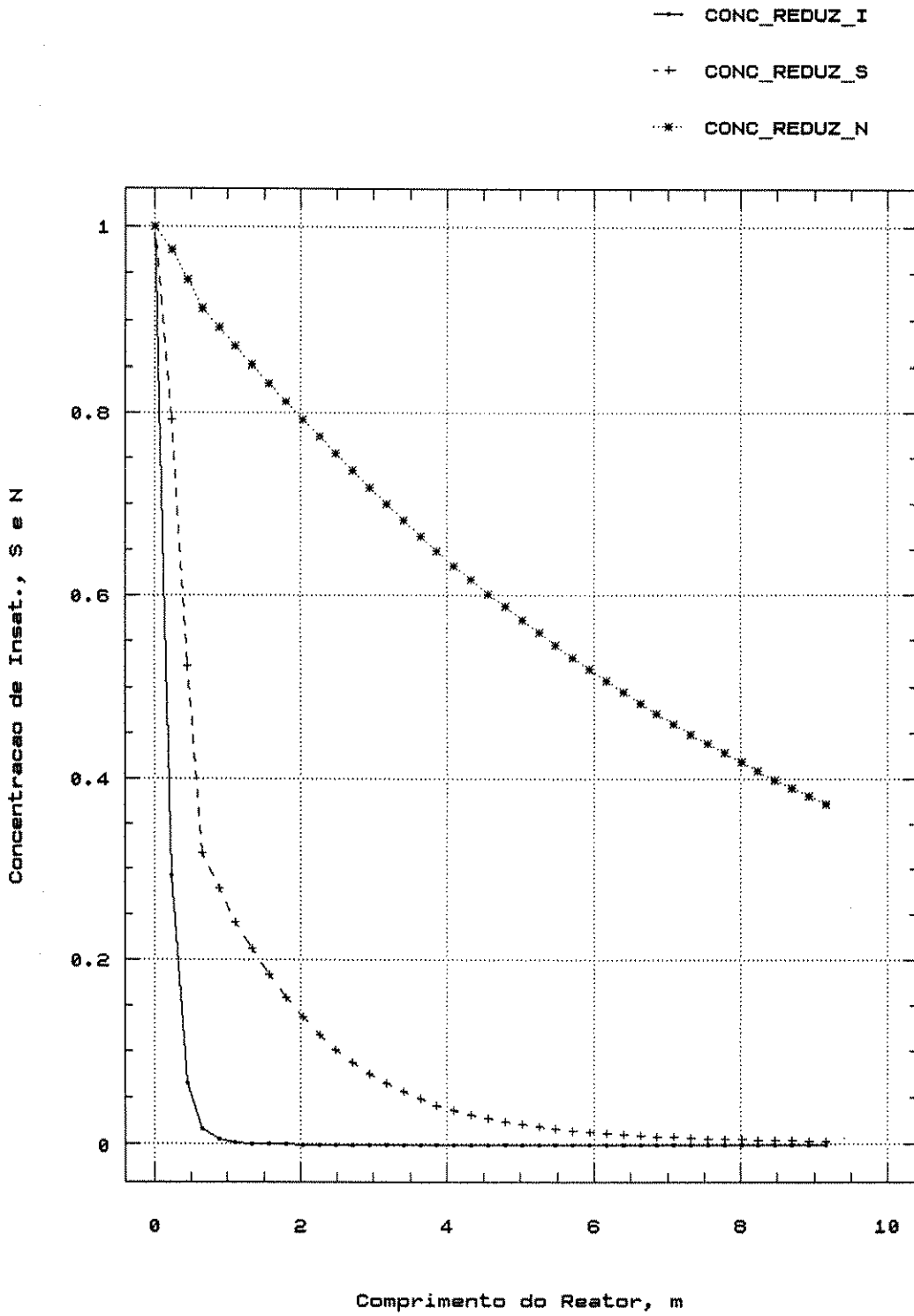


Gráfico 4.4.23  
Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico  
Carga K, Reator A, Pressão de 95 atm e Temperatura de 380°C

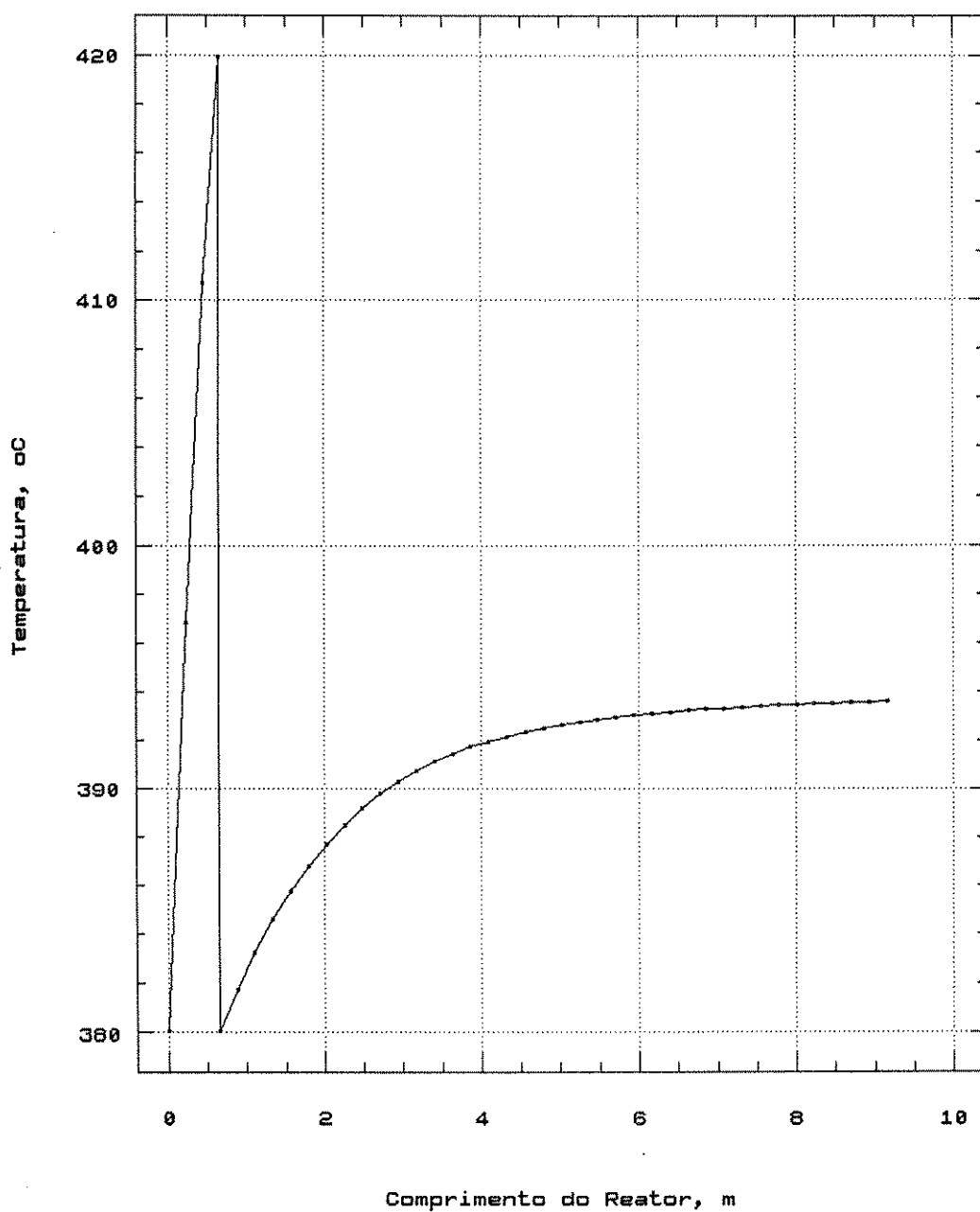


Gráfico 4.4.24

Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico

Carga K, Reator A, Pressão de 58 atm, Temperatura de 360°C e  $\eta = 0,4$  para Reação de HO

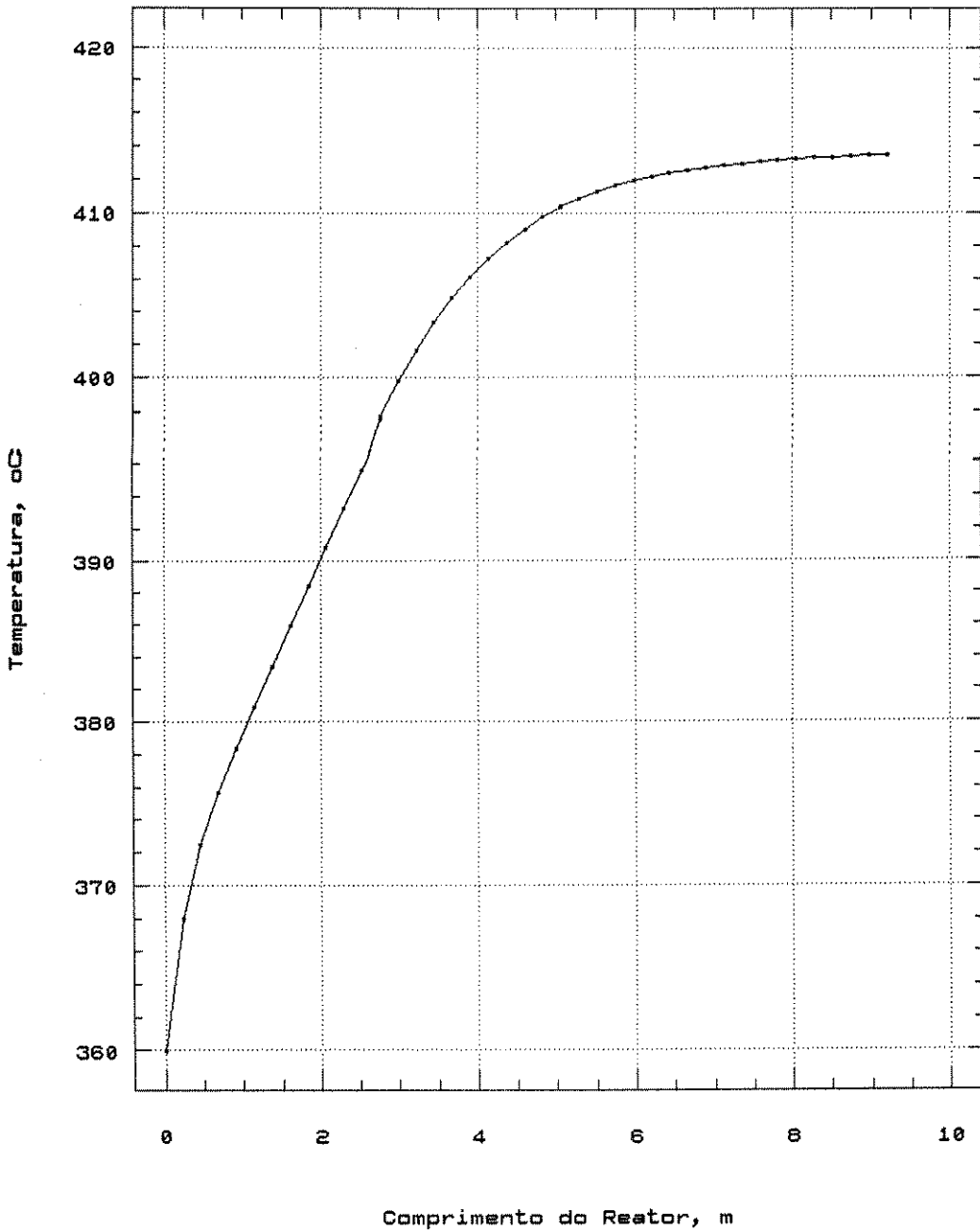


Gráfico 4.4.25

Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico

Carga K, Reator A, Pressão de 58 atm, Temperatura de 360°C e  $\eta = 0,6$  para Reação de HO

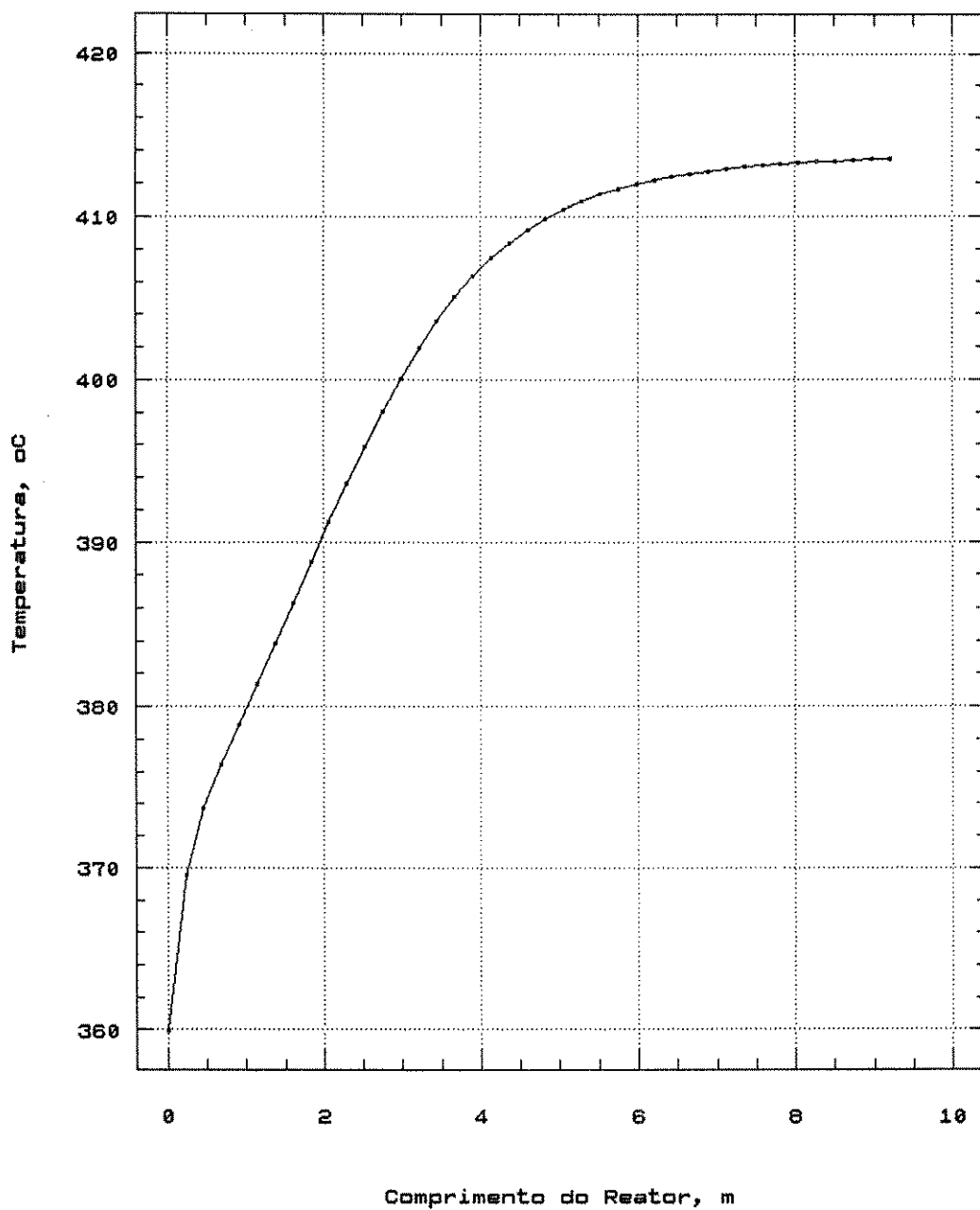
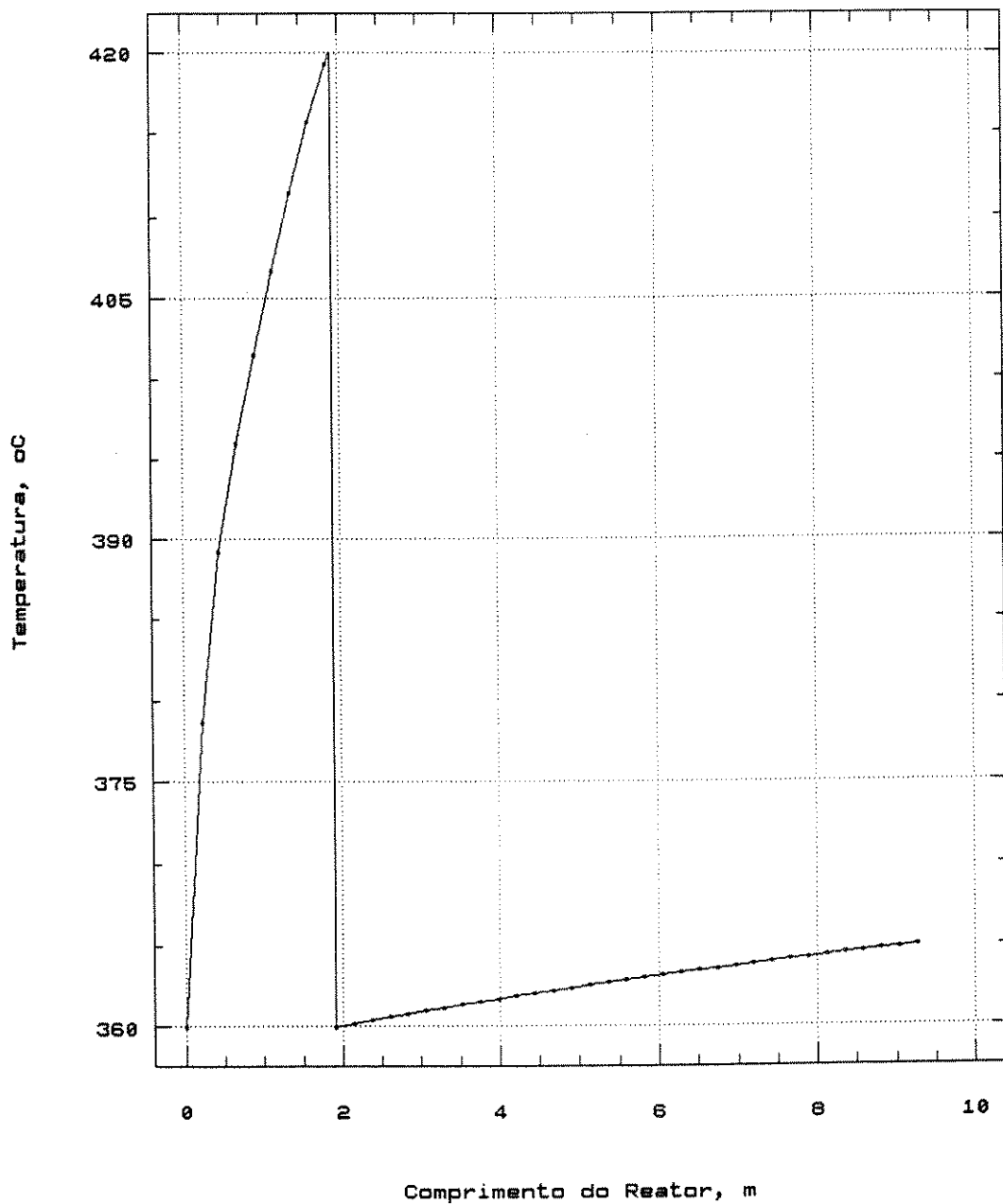


Gráfico 4.4.26  
 Perfil de Temperatura ao Longo do Leito Catalítico  
 Carga K, Reator A, Pressão de 58 atm, Temperatura de 360°C e  $\eta = 1,0$  para Reação de HO



## 4.5 Conclusões

A modelagem do reator de HDT de diesel proposta neste trabalho não foi validada em reator industrial, devido ao fato de não se dispor de reator carregado com catalisador novo de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O modelo foi simplificado, pois acredita-se que o primeiro passo é melhorar o modelo cinético proposto, a etapa seguinte é programar testes industriais, com o objetivo de se verificar o comportamento do sistema. A partir dos resultados da planta, novas informações poderão ser acrescentadas ao modelo do reator, a fim de se obter um melhor ajuste dos dados experimentais com os calculados.

Pode-se adiantar que provavelmente uma das maiores causas de erros está ligada ao fato de normalmente haver formação de caminhos preferenciais no leito catalítico de um reator industrial. Além disso, não se considerou a vaporização parcial da carga, o que deve ocorrer em pequena extensão.

A reação de HDA não foi considerada no modelo, o que provavelmente também poderia levar a distorções dos resultados, principalmente em condições de temperatura e pressão em que a hidrogenação de aromáticos torna-se significativa. A reação de hidrogenação de olefinas foi representada por uma expressão cinética de literatura levantada para catalisador de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que não considera o efeito da pressão parcial de hidrogênio. Além disso, um fator de efetividade foi arbitrado para esta reação por se tratar de cinética intrínseca. Este procedimento pode levar a desvios das previsões, porém ainda é melhor do que não se considerar a reação de HO, por se tratar de uma reação extremamente exotérmica.

Os resultados obtidos neste trabalho conduzem à necessidade de se usar leito subdividido com adição intermediária de "quench" para as especificações consideradas. Como ainda não é bem conhecido o teor de nitrogênio máximo da carga que levaria a um produto satisfatório, procurou-se ser conservativo nas considerações destes estudos, ou seja, provavelmente o valor de especificação adequado será superior ao considerado e, assim, temperaturas e pressões mais elevadas serão necessárias para a HDN destas cargas novas que surgirem. A partir de um certo ponto dos estudos, com certeza a variável velocidade espacial ganha mais importância e a viabilidade de se utilizar mais de um reator deve ser analisada.

## 5. Conclusões Gerais e Recomendações para Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões Gerais

A cinética e a modelagem do reator de HDT de diesel propostos nestes estudos levam às seguintes conclusões:

- na modelagem do reator de HDT de diesel as reações que devem ser preferencialmente levadas em conta são as de HDS, HDN e HDO;
- várias questões sobre cinética e mecanismo das reações de HDT ainda parecem indefinidas. Além disso, observa-se que a maior parte dos experimentos são realizados em fase gasosa, não sendo por isso representativos das condições industriais;
- os modelos cinéticos de HDS e HDN obtidos neste trabalho foram levantados em condições de baixas velocidades espaciais (corridas com valores de LHSV concentrados em torno de 1). Além disso, a maior parte dos dados encontram-se na temperatura de 360°C, assim, é necessário se conhecer melhor o comportamento das cargas para velocidades espaciais mais altas (superior a 2) e nas temperaturas de 340 e 380°C;
- o conhecimento da cinética de hidrogenação de olefinas é altamente importante, pois esta reação é muito exotérmica e ocorre em todas as faixas de pressões e temperaturas estudadas devido à alta reatividade das olefinas;
- a reação de hidrogenação de aromáticos deve ser mais estudada, pois com a tendência de se trabalhar com condições de temperatura e pressão mais elevadas (temperatura maior do que 340°C e pressão maior do que 50 atm), esta reação torna-se muito importante;
- a modelagem proposta para HDT de diesel foi a mais simples possível, de modo que é necessário testá-la em planta industrial, para se avaliar a necessidade de acrescentar

novas informações ao modelo.

- os resultados obtidos nas simulações com as cargas **H** e **K**, as quais apresentam grandes diferenças em termos de reatividade, indicam a necessidade da adição de "quench" para as especificações consideradas (teor de enxofre inferior a 1%p e de nitrogênio abaixo de 600 ppm) .

## 5.2 Recomendações para Trabalhos Futuros

Com respeito à modelagem cinética das reações de HDT de diesel, as seguintes recomendações podem ser feitas:

- deve-se tentar melhorar o modelo cinético proposto, pela regressão linear dos resíduos das equações das taxas de HDN e HDS com as propriedades da carga;
- um planejamento de experimentos se faz necessário para aumentar o banco de dados, com o objetivo explícito de se estudar a cinética das cargas. Testes em velocidades espaciais mais altas e com temperatura de 380°C, são cruciais no aperfeiçoamento destes estudos;
- de posse de métodos analíticos confiáveis para teor de aromáticos, torna-se de fundamental importância o planejamento de experimentos para obtenção da cinética da reação de HDA.

Quanto à modelagem do reator de HDT de diesel, pode-se sugerir que:

- o modelo deve ser testado em planta industrial com reator carregado com catalisador novo de Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fim de se avaliar os resultados em termos de previsões e valores experimentais;
- uma das modificações do modelo que se poderia estudar é a consideração de vaporização parcial da carga;

- o desenvolvimento de um modelo dinâmico de duas dimensões pseudo-homogêneo seria a etapa seguinte a ser estudada, pois além de ser útil para o projeto de novos reatores, tem também aplicação para controle em tempo real.

## **ANEXO I**

**ENTRADA DE DADOS DO PROGRAMA DE  
"ESTIMATIVA DE PARÂMETROS EM SISTEMAS DE EQUAÇÕES  
DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS UTILIZANDO  
O MÉTODO DE MARQUARDT"**

por Giudici (1992)

O programa DMARQ faz a estimativa de parâmetros Lineares ou não Lineares em sistema de equações diferenciais ordinárias, utilizando para a procura o método de otimização de Marquardt. A integração das equações diferenciais é feita pelo método de Runge-Kutta-Gill de quarta ordem.

Para a execução do programa o usuário deve completar as 3 subrotinas seguintes:

- FCT → onde são escritas as equações diferenciais, ordinárias do modelo;
- ASSOCIA → onde as variáveis dependentes das equações diferenciais são associadas às variáveis medidas experimentalmente;
- OUTP → pode ser escrita de acordo com a conveniência do usuário.

Os dados para a execução dos programas serão lidos de um arquivo de dados a ser criado pelo usuário.

**SUBROTINA FCT**

O sistema de equações diferenciais deve ser escrito da seguinte maneira:

DC(1) = f(C(I), B(I), CONST, outras variáveis)

DC(2) = f(       "       "       "       )

·  
·  
·

sendo: C(I)     - variáveis dependentes das equações diferenciais

B(I)     - parâmetros a serem estimados

CONST - constantes

## SUBROTINA ASSOCIA

Nem sempre os dados experimentais são as próprias variáveis do sistema de equações diferenciais. Isto ocorre freqüentemente quando são medidas as concentrações e nas equações diferenciais aparecem conversões, por exemplo, quando a temperatura é medida em graus Celsius e nas equações deve entrar em graus Kelvin. Assim as relações entre as variáveis dependentes das equações diferenciais e as medidas experimentais devem ser escritas nesta subrotina da seguinte forma:

$$YC(1,IES)=f(C(1),C(2),.....)$$

$$YC(2,IES)=f(C(1),C(2),.....)$$

.

.

.

## ARQUIVO DE DADOS

Este arquivo, cujo nome deverá se escolhido pelo usuário, tem que ser criado antes da execução do programa e deve conter as seguintes informações na ordem em que se seguem:

1ª Linha - M, NDP, NRU, NX, NEDO

2ª Linha - PASSO, PRECISÃO

3ª Linha - B(1), B(2), B(3), .....B(M)

4ª Linha - KREST

5ª Linha - BX(1),BX(2),BX(3),....BX(M)

6ª Linha - BM(1), BM(2),BM(4),....BM(M)

7ª Linha - NEXP, t0 , Y<sub>1</sub>0 , Y<sub>2</sub>0 , ....., Y<sub>k</sub>O

|                                                                               |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 8ª Linha - t1 , Y <sub>1</sub> 1 , Y <sub>2</sub> 1 , ....., Y <sub>j</sub> 1 | } 1º ponto exp. |
| 9ª Linha - W <sub>1</sub> 1 , W <sub>2</sub> 1 , ....., W <sub>j</sub> 1      |                 |

$$\left. \begin{array}{l} 0^{\text{a}} \text{ Linha} - t_2, Y_{12}, Y_{22}, \dots, Y_{j2} \\ 1^{\text{a}} \text{ Linha} - W_{12}, W_{22}, \dots, W_{j2} \end{array} \right\} 2^{\text{o}} \text{ ponto exp.}$$

·  
·  
·

12<sup>a</sup> Linha -  $t_i, Y_{1i}, Y_{2i}, \dots, Y_{ji}$

13<sup>a</sup> Linha -  $W_{1i}, W_{2i}, \dots, W_{ji}$

Repetir as Linhas 7 a 13 para cada corrida.

12<sup>a</sup> Linha - ANI, EPS, ITMAX

13<sup>a</sup> Linha - NCONST

14<sup>a</sup> Linha - CONST1, CONST2, CONST3, ...

Sendo:

- M = número de parâmetros ( B(I) ) a serem estimados
- NDP = número de medidas experimentais dependentes
- NRU = número de corridas (corrida é um conjunto de pontos experimentais obtidos quando uma dada condição experimental é mantida constante)
- NX = número total de pontos experimentais de todas as corridas, sem contar as condições iniciais
- NEDO = número de equações diferenciais
- PASSO = passo inicial de integração (recomenda-se: um centésimo do máximo valor que a variável independente assume)
- PRECISÃO = precisão a ser atingida pelas variáveis dependentes na integração numérica (valor recomendado = 0.01)
- B(I) = valores iniciais dos parâmetros (estimativa)
- KREST = chave para restrição na procura
  - se KREST=1, com restrição nos parâmetros
  - se KREST=0, sem restrição nos parâmetros

- BX(I) = valores máximos dos parâmetros (se KREST=1)
- BM(I) = valores mínimos dos parâmetros (se KREST=1)

Obs: se KREST=0, omitir estas duas linhas anteriores.

- NEXP = número de pontos de cada corrida, sem contar a condição inicial
- t0 = condição inicial da variável independente
- $Y_{k0}$  = condição inicial das variáveis dependentes
- ti = valor da variável independente no ponto i
- $Y_{ji}$  = valores das medidas experimentais no ponto i
- $W_{ji}$  = pesos das medidas experimentais no ponto i
- ANI = constante de correção da procura do método de Marquardt (recomenda-se entre 2 e 5)
- EPS = precisão dos parâmetros estabelecida para o fim da procura (recomenda-se  $10^{-5}$ )
- ITMAX = número máximo de iterações para terminar a execução do programa, caso o mínimo não ter sido encontrado
- NCONST = número de constantes necessárias que podem aparecer nas equações algébricas ou nas equações diferenciais
- CONST = valores das constantes

## OBSERVAÇÕES

a) Os limites máximos para os quais o programa está dimensionado são:

- NX = 90
- M = 10
- NDP = 5
- NRU = 5
- NEDO = 5
- NCONST = 20

## **ANEXO II**

**Tabela 1**  
**Banco de Dados para Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 340 °C)**

```

2      1      4      4      1
0.01      0.001
1.      1.E-03
0
1      0      25108.68
0.50      3138.80
1.
1      0      6434.73
1.01      1967.02
1.
1      0      6434.73
0.99      407.56
1.
1      0      3255.12
1.00      247.69
1.
2      0.001      100
4
98.6,68.7,64.0,70.2

```

Obs.: Concentração de enxofre em g/m<sup>3</sup> e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra no programa como uma constante para cada corrida.

**Tabela 2**  
**Banco de Dados para Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDN**  
**(Temperatura de 340 °C)**

```

2      1      4      4      1
0.01      0.001
1.      1.E-02
0
1      0      818.15
0.50      188.33
1.
1      0      1721.97
1.01      125.17
1.
1      0      1721.97
0.99      553.75
1.
1      0      1315.61
1.00      697.48
1.
2      0.001      100
4
98.6,68.7,64.0,70.2

```

Obs.: Concentração de nitrogênio em g/m<sup>3</sup> e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra como uma constante para cada corrida.

**Tabela 3**  
**Banco de Dados para Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 360 °C)**

|                                                                     |       |          |     |   |
|---------------------------------------------------------------------|-------|----------|-----|---|
| 2                                                                   | 1     | 13       | 16  | 1 |
| 0.01                                                                |       | 0.001    |     |   |
| 1.                                                                  |       | 1.E-02   |     |   |
| 0                                                                   |       |          |     |   |
| 2                                                                   | 0     | 25108.68 |     |   |
| 0.27                                                                |       | 2973.63  |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 0.51                                                                |       | 1522.18  |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 6434.73  |     |   |
| 0.51                                                                |       | 327.97   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 3255.12  |     |   |
| 0.52                                                                |       | 277.42   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 3                                                                   | 0     | 10994.64 |     |   |
| 0.50                                                                |       | 527.34   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 0.98                                                                |       | 166.33   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1.01                                                                |       | 148.61   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 10994.64 |     |   |
| 0.99                                                                |       | 227.86   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 11452.86 |     |   |
| 1.00                                                                |       | 457.76   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 3255.12  |     |   |
| 1.00                                                                |       | 87.19    |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 3255.12  |     |   |
| 1.00                                                                |       | 160.38   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 6434.73  |     |   |
| 0.25                                                                |       | 890.60   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 6434.73  |     |   |
| 1.00                                                                |       | 313.82   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 6610.88  |     |   |
| 0.99                                                                |       | 135.92   |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 25014.64 |     |   |
| 0.17                                                                |       | 5360.15  |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 1                                                                   | 0     | 25014.64 |     |   |
| 1.00                                                                |       | 1712.85  |     |   |
|                                                                     |       | 1.       |     |   |
| 2                                                                   | 0.001 |          | 100 |   |
| 13                                                                  |       |          |     |   |
| 67. 9, 64.3, 66.3,66.7,56.3,37.0,99.8,40.0,61.6,35.2,62.9,67.7,38.0 |       |          |     |   |

Obs.: Concentração de enxofre em g/m<sup>3</sup> e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra no programa como uma constante para cada corrida.

**Tabela 4**  
**Banco de Dados para Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDN**  
**(Temperatura de 360 °C)**

|                                                                   |       |         |    |   |
|-------------------------------------------------------------------|-------|---------|----|---|
| 2                                                                 | 1     | 13      | 16 | 1 |
| 0.01                                                              |       | 0.001   |    |   |
| 1.                                                                |       | 1.E-03  |    |   |
| 0                                                                 |       |         |    |   |
| 2                                                                 | 0     | 818.15  |    |   |
| 0.27                                                              |       | 423.52  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 0.51                                                              |       | 188.03  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 0.51                                                              |       | 580.59  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 0.52                                                              |       | 720.39  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 3                                                                 | 0     | 688.52  |    |   |
| 0.50                                                              |       | 166.99  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 0.98                                                              |       | 52.52   |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1.01                                                              |       | 52.45   |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 688.52  |    |   |
| 0.99                                                              |       | 110.43  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 670.94  |    |   |
| 1.00                                                              |       | 238.56  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 173.49  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 837.76  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 0.25                                                              |       | 961.85  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 773.43  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1625.55 |    |   |
| 0.99                                                              |       | 308.91  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 789.94  |    |   |
| 0.17                                                              |       | 645.04  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 789.94  |    |   |
| 1.00                                                              |       | 459.77  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 2                                                                 | 0.001 | 100     |    |   |
| 13                                                                |       |         |    |   |
| 67.9,64.3,66.3, 66.7,56.3,37.0,99.8,40.0,61.6,35.2,62.9,67.7,38.0 |       |         |    |   |

Obs.: Concentração de nitrogênio em g/m<sup>3</sup> e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra como uma constante para cada corrida.

**Tabela 5**  
**Banco de Dados para Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 380 °C)**

```

2      1      3      5      1
0.01      0.001
1.      1.E-02
0
2      0      25104.64
0.49      1265.04
      1.
2.01      172.95
      1.
1      0      3255.12
0.99      47.98
      1.
2      0      5992.8
0.51      359.32
      1.
1.05      174.56
      1.
2      0.001      100
3
37.2,67.0,75.7

```

Obs.: Concentração de enxofre em g/m³ e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra no programa como uma constante para cada corrida.

**Tabela 6**  
**Banco de Dados para Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDN**  
**(Temperatura de 380 °C)**

```

2      1      3      5      1
0.01      0.001
1.      1.E-03
0
2      0      789.94
0.49      506.02
      1.
2.01      197.14
      1.
1      0      1315.61
0.99      168.85
      1.
2      0      1519.08
0.51      219.10
      1.
1.05      288.02
      1.
2      0.001      100
3
37.2,67.0,75.7

```

Obs.: Concentração de nitrogênio em g/m³ e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra como uma constante para cada corrida.

Tabela 7  
**Resultados da Estimativa de Parâmetros  
da Equação de Langmuir-Hinshelwood  
para a Reação de HDS  
(Temperatura de 340 °C)**

|                                               |       |                         |
|-----------------------------------------------|-------|-------------------------|
| PRECISÃO DOS PARAMETROS ATINGIDA              |       |                         |
| ITERAÇÃO                                      | =     | 13                      |
| RESIDUO                                       | =     | 2242234.640007448000000 |
| COEFICIENTES                                  | B (I) |                         |
| .23292E+01                                    | -     | .39435E-04              |
| VARIANCA                                      | S2 =  | 1121117.320003724000000 |
| DESVIO PADRÃO SQRT (S2) =                     |       | 1058.828276919220000    |
| DESVIO PADRÃO DOS PARAMETROS                  |       |                         |
| .15816E+01                                    |       | .39020E-04              |
| MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS |       |                         |
| .25013E+01                                    |       | .58347E-04              |
| .58347E-04                                    |       | .15226E-08              |
| MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS PARAMETROS           |       |                         |
| .10000E+01                                    |       | .94546E+00              |
| .94546E+00                                    |       | .10000+01               |
| V. INDEP. Y1-EXP                              |       |                         |
|                                               |       | Y1-CALC                 |
| .0000E+00                                     |       | .2511E+05               |
| .5000E+00                                     |       | .3139E+04               |
|                                               |       | .3318E+04               |
| .0000E+00                                     |       | .6435E+04               |
| .1010E+01                                     |       | .1967E+04               |
|                                               |       | .4841E+03               |
| 0000E+00                                      |       | .6435E+04               |
| .9900E+00                                     |       | .4076E+03               |
|                                               |       | .5077E+03               |
| .0000E+00                                     |       | .3255E+04               |
| .1000E+01                                     |       | .2477E+03               |
|                                               |       | .2819E+03               |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 1. Equação de Langmuir-Hinshelwood utilizada:

$$-\frac{dC_s}{dt} = \frac{k_s C_s}{1 + K_s C_s}$$

assim: k<sub>s</sub> = 0,23292E+01 e K<sub>s</sub> = -0,39435E-04 (absurdo!).

**Tabela 8**  
**Resultados da Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDN**  
**(Temperatura de 340 °C)**

|                                             |                     |                        |
|---------------------------------------------|---------------------|------------------------|
| PRECISAO DOS PARAMETROS ATINGIDA            |                     |                        |
| ITERACAO                                    | =                   | 13                     |
| RESIDUO                                     | =                   | 276473.502815479900000 |
| COEFICIENTES                                | B (I)               |                        |
| .70635E+00 -.56970E-03                      |                     |                        |
| VARIANCA                                    | S2 =                | 138236.751407740000000 |
| DESVIO PADRAO SQRT (S2) =                   | 371.802032549231700 |                        |
| DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS                |                     |                        |
| .19650E+01 .16826E-02                       |                     |                        |
| MATRIZ VARIANCIA-COVARIANCIA DOS PARAMETROS |                     |                        |
| .38613E+01 .32382E-02                       |                     |                        |
| .32382E-02 .28313E-05                       |                     |                        |
| MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS PARAMETROS         |                     |                        |
| .10000E+01 .97938E+00                       |                     |                        |
| .97938E+00 .10000+01                        |                     |                        |
| V. INDEP. Y1-EXP                            |                     |                        |
| Y1-CALC                                     |                     |                        |
| .0000E+00 .8182E+03                         |                     |                        |
| .5000E+00 .1883E+03                         |                     |                        |
| .4718E+03                                   |                     |                        |
| .0000E+00 .1722E+04                         |                     |                        |
| .1010E+01 .1252E+03                         |                     |                        |
| .3965E+03                                   |                     |                        |
| .0000E+00 .1722E+04                         |                     |                        |
| .9900E+00 .5538E+03                         |                     |                        |
| .4038E+03                                   |                     |                        |
| .0000E+00 .1316E+04                         |                     |                        |
| .1000E+01 .6975E+03                         |                     |                        |
| .3812E+03                                   |                     |                        |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 2. Equação de Langmuir-Hinshelwood utilizada:

$$- \frac{dC_N}{dt} = \frac{k_N C_N}{1 + K_N C_N}$$

assim: k<sub>N</sub> = 0,70635E+00 e K<sub>N</sub> = -0,56970E-03 (absurdo!).

**Tabela 9**  
**Resultados da Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 360 °C)**

```

PRECISÃO DOS PARAMETROS ATINGIDA
ITERAÇÃO      =          8
RESIDUO       =      3946548.219713961000000
COEFICIENTES          B (l)
.48404E+01  -.36245E-04
VARIANCA          S2 =      281896.301408140000000
DESVIO PADRÃO SQRT (S2) =      530.939075043587300
DESVIO PADRÃO DOS PARAMETROS
.85443E+00  .92357E-05
MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS
.73005E+00  .73205E-05
.73205E-05  .85299E-10
MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS PARAMETROS
.10000E+01  .92767E+00
.92767E+00  .10000E+01
    
```

| V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      | V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      |
|-----------|------------------------|-----------|------------------------|
| .0000E+00 | .2511E+05              | .0000E+00 | .3255E+04              |
| .2700E+00 | .2974E+04<br>.3056E+04 | .1000E+01 | .8719E+02<br>.2288E+02 |
| .5100E+00 | .1522E+04<br>.8839E+03 | .0000E+00 | .3255E+04              |
| .0000E+00 | .6435E+04              | .1000E+01 | .1604E+03<br>.2288E+02 |
| .5100E+00 | .3280E+03<br>.4386E+03 | .0000E+00 | .6435E+04              |
| .0000E+00 | .3255E+04              | .2500E+00 | .8906E+03<br>.1611E+04 |
| .5200E+00 | .2774E+03<br>.2355E+03 | .0000E+00 | .6435E+04              |
| .0000E+00 | .1099E+05              | .1000E+01 | .3138E+03<br>.4034E+02 |
| .5000E+00 | .5273E+03<br>.6724E+03 | .0000E+00 | .6611E+04              |
| .9800E+00 | .1663E+03<br>.6442E+02 | .9900E+00 | .1359E+03<br>.4322E+02 |
| .1010E+01 | .1486E+03<br>.5569E+02 | .0000E+00 | .2501E+05              |
| .0000E+00 | .1099E+05              | .1700E+00 | .5360E+04<br>.5395E+04 |
| .0000E+00 | .1099E+05              | .0000E+00 | .2501E+05              |
| .9900E+00 | .2279E+03<br>.6137E+02 | .1000E+01 | .1713E+04<br>.8008E+03 |
| .0000E+00 | .1145E+05              |           |                        |
| .1000E+01 | .4578E+03<br>.5990E+03 |           |                        |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 3. Equação de Langmuir-Hinshelwood utilizada:

$$- \frac{dC_s}{dt} = \frac{k_s C_s}{1 + K_s C_s}$$

assim:  $k_s = 0,48404E+01$  e  $K_s = -0,36245E-04$  (absurdo!).

**Tabela 10**  
**Resultados da Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDN**  
**(Temperatura de 360 °C)**

PRECISÃO DOS PARAMETROS ATINGIDA  
 ITERAÇÃO = 24  
 RESIDUO = 700989.277529813600000  
 COEFICIENTES B (I)  
 .93197E+00 - .39605E-03  
 VARIANCA S2 = 50070.662680700970000  
 DESVIO PADRÃO SQRT (S2) = 223.764748521077300  
 DESVIO PADRÃO DOS PARAMETROS  
 .35594E+00 .24625E-03  
 MATRIZ VARIANCIA-COVARIANCIA DOS PARAMETROS  
 .12669E+00 .78153E-04  
 .78153E-04 .60641E-07  
 MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS PARAMETROS  
 .10000E+01 .89164E+00  
 .89164E+00 .10000E+01

| V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      | V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      |
|-----------|------------------------|-----------|------------------------|
| .0000E+00 | .8182E+03              | .0000E+00 | .1316E+04              |
| .2700E+00 | .4235E+03<br>.5785E+03 | .1000E+01 | .1735E+03<br>.3540E+03 |
| .5100E+00 | .1880E+03<br>.4375E+03 | .0000E+00 | .1316E+04              |
| .0000E+00 | .1722E+04              | .1000E+01 | .8378E+03<br>.3540E+04 |
| .5100E+00 | .5806E+03<br>.7198E+03 | .0000E+00 | .1722E+04              |
| .0000E+00 | .1316E+04              | .2500E+01 | .9619E+03<br>.1042E+04 |
| .5200E+00 | .7204E+03<br>.6136E+03 | .0000E+00 | .1722E+04              |
| .0000E+00 | .6885E+03              | .1000E+01 | .7734E+03<br>.4020E+03 |
| .5000E+00 | .1670E+03<br>.3828E+03 | .0000E+00 | .1626E+04              |
| .9800E+00 | .5252E+02<br>.2304E+03 | .9900E+00 | .3089E+03<br>.3972E+03 |
| .1010E+01 | .5245E+02<br>.2234E+03 | .0000E+00 | .7899E+03              |
| .0000E+00 | .6885E+03              | .1700E+00 | .6450E+03<br>.6338E+03 |
| .9900E+00 | .1104E+03<br>.2280E+03 | .0000E+00 | .7899E+03              |
| .0000E+00 | .6709E+03              | .1000E+01 | .4598E+03<br>.2513E+03 |
| .1000E+01 | .2384E+03<br>.2211E+03 |           |                        |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 4. Equação de Langmuir-Hinshelwood utilizada:

$$-\frac{dC_N}{dt} = \frac{k_N C_N}{1 + K_N C_N}$$

assim: k<sub>N</sub> = 0,93197E+00 e K<sub>N</sub> = -0,39605E-03 (absurdo!).

**Tabela 11**  
**Resultados da Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 380 °C)**

```

PRECISÃO DOS PARAMETROS ATINGIDA
ITERAÇÃO      =          18
RESIDUO       =      54139.673797222690000
COEFICIENTES      B (I)
.51743E+01  -.19015E-04
VARIANCA          S2 =      18046.557932407560000
DESVIO PADRÃO SQRT (S2) =      134.337477765542300
DESVIO PADRÃO DOS PARAMETROS
.86486E+00  .18564E-04
MATRIZ VARIANCA - COVARIANCA DOS PARAMETROS
.74798E+00  .15615E-04
.15615E-04  .34463E-09
MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS PARAMETROS
.10000E+01  .97258E+00
.97258E+00  .10000E+01
    
```

```

V. INDEP.  Y1-EXP
           Y1-CALC

.0000E+00  .2510E+05

.4900E+00  .1265E+04
           .1264E+04

.2010E+01  .1730E+03
           .4739E+00

.0000E+00  .3255E+04

.9900E+00  .4798E+02
           .1825E+02

.0000E+00  .5993E+04

.5100E+00  .3593E+03
           .3848E+03

.1050E+01  .1746E+03
           .2338E+02
    
```

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 5. Equação de Langmuir-Hinshelwood utilizada:

$$-\frac{dC_s}{dt} = \frac{k_s C_s}{1 + K_s C_s}$$

assim:  $k_s = 0,517443+01$  e  $K_s = -0,19015E-04$  (absurdo!).

**Tabela 12**  
**Resultados da Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de Langmuir-Hinshelwood**  
**para a Reação de HDN**  
**(Temperatura de 380 °C)**

|                                             |              |                        |
|---------------------------------------------|--------------|------------------------|
| PRECISÃO DOS PARAMETROS ATINGIDA            |              |                        |
| ITERAÇÃO                                    | =            | 5                      |
| RESIDUO                                     | =            | 102039.796596948000000 |
| COEFICIENTES                                | B (I)        |                        |
| .12393E+01                                  | - .65555E-03 |                        |
| VARIANCA                                    | S2 =         | 34013.265532314990000  |
| DESVIO PADRÃO SQRT (S2)                     | =            | 184.426856862865800    |
| DESVIO PADRÃO DOS PARAMETROS                |              |                        |
| .11741E+01                                  | .73663E-03   |                        |
| MATRIZ VARIANCA - COVARIANCA DOS PARAMETROS |              |                        |
| .13784E+01                                  | .80861E-03   |                        |
| .80861E-03                                  | .54262E-06   |                        |
| MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS PARAMETROS         |              |                        |
| .10000E+01                                  | .93497E+00   |                        |
| .93497E+00                                  | .10000E+01   |                        |
| V. INDEP. Y1-EXP                            |              |                        |
| Y1-CALC                                     |              |                        |
| .0000E+00 .7899E+03                         |              |                        |
| .4900E+00 .5060E+03                         |              |                        |
| .3153E+03                                   |              |                        |
| .2010E+01 .1971E+03                         |              |                        |
| .4002E+02                                   |              |                        |
| .0000E+00 .1316E+04                         |              |                        |
| .9900E+00 .1689E+03                         |              |                        |
| .1837E+03                                   |              |                        |
| .0000E+00 .1519E+04                         |              |                        |
| .5100E+00 .2191E+03                         |              |                        |
| .3835E+03                                   |              |                        |
| .1050E+01 .2880E+03                         |              |                        |
| .1709E+03                                   |              |                        |

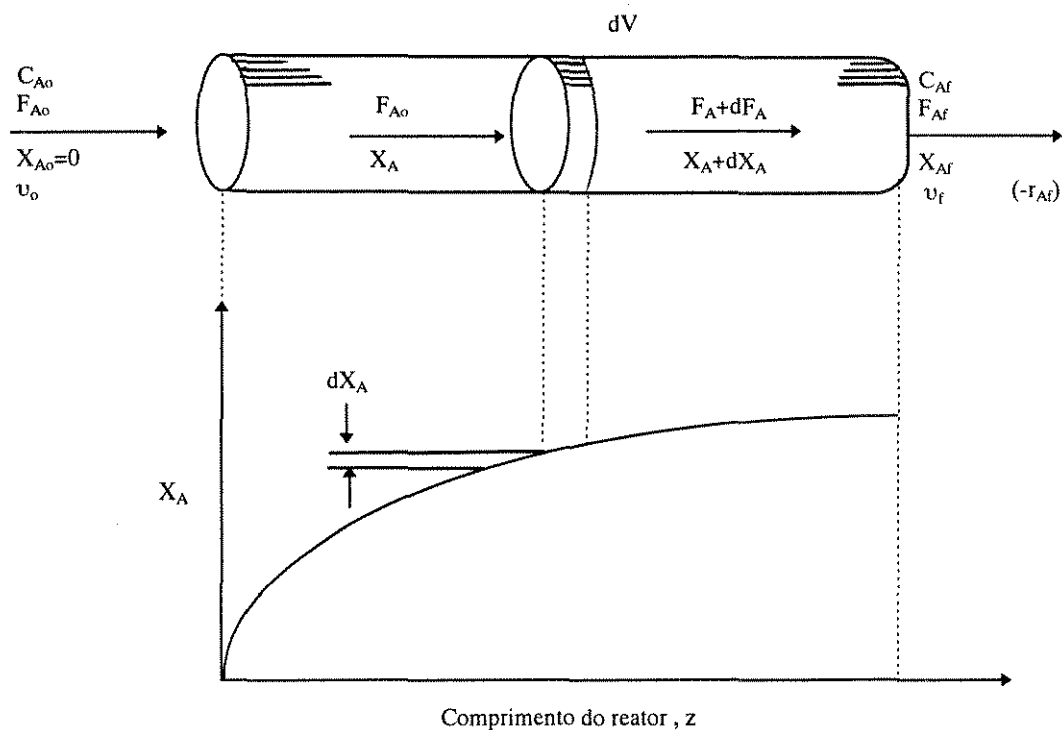
Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 6. Equação de Langmuir-Hinshelwood utilizada:

$$-\frac{dC_N}{dt} = \frac{k_N C_N}{1 + K_N C_N}$$

assim:  $k_N = 0,12393E+01$  e  $K_N = -0,65555E-03$  (absurdo!).

## **ANEXO III**

## Reator Tubular



Características:

- Direção preferencial de escoamento da mistura na direção de  $z$ .
- Mistura perfeita na direção perpendicular ao escoamento.
- Inexistência de mistura ao longo da direção de escoamento.

Balço no elemento  $dv$  para componente A:

$$F_A|_z - F_A|_{z+\Delta z} - (-r_A)|_{z+\Delta z} \cdot dV = \frac{\partial N_A}{\partial t} \Big|_{z+\Delta z}$$

Para estado estacionário:  $dF_A = r_A dV$

Definição de conversão:  $X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$ , a densidade constante:  $C_A = \frac{N_A}{V}$

Assim:  $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$  desta forma, tem-se:  $F_A = F_{A0}(1 - X_A)$

Introduzindo a definição de conversão na equação de balanço de massa, obtém-se:

$$F_{A0} dX_A = (-r_A) dV \Rightarrow \int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

assim:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{LHSV^{-1}}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

ou

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{LHSV^{-1}}{C_{A0}} = \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{1}{C_{A0}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

Resolvendo a integral para a equação proposta por *Gioia e Lee (1986)* para HDN de quinolina, com  $m=2$  e  $n=2$  (ver tabela 2.3.4.8), tem-se:

$$LHSV^{-1} = - \int_{C_{No}}^{C_{Nf}} \frac{dC_N}{(-r_N)} \Rightarrow \text{para } -r_N = \frac{k C_N P_{H_2}^2}{(1 + K_N C_N)(1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}, \text{ segue que:}$$

$$LHSV^{-1} = - \int_{C_{No}}^{C_{Nf}} \frac{(1 + K_N C_N)(1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}{k C_N P_{H_2}^2} dC_N$$

com pressão parcial de  $H_2$  constante ao longo do leito catalítico, obtém-se:

$$LHSV^{-1} = - \frac{(1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}{k P_{H_2}^2} \int_{C_{No}}^{C_{Nf}} \frac{(1 + K_N C_N)}{C_N} dC_N$$

$$LHSV^{-1} = - \frac{(1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}{k P_{H_2}^2} \left[ \ln C_N \right]_{C_{No}}^{C_{Nf}} + K_N C_N \left[ \frac{1}{C_N} \right]_{C_{No}}^{C_{Nf}}, \quad \text{assim:}$$

$$LHSV^{-1} = - \frac{(1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}{k P_{H_2}^2} \left[ \ln \frac{C_{Nf}}{C_{No}} + K_N (C_{Nf} - C_{No}) \right]$$

$$\text{onde: } k = k_0 \exp \left[ \frac{A}{RT} \right], \quad K_N = K'_N \exp \left[ \frac{B}{RT} \right] \quad \text{e} \quad K_{H_2} = K'_{H_2} \exp \left[ \frac{C}{RT} \right],$$

Pode-se escrever também:

$$\text{LHSV}^{-1} = - \frac{(1 + K_{H_2} P_{H_2})^2}{k P_{H_2}^2} \left[ \ln(1 - X_{Nf}) - K_N C_{No} X_{Nf} \right]$$

Resolvendo a integral para a equação proposta por *Miller e Hineman (1984)* para HDN de quinolina (ver tabela 2.3.4.7), tem-se:

Para  $-r_N = \frac{k C_N}{(1 + K_N C_N)}$ , segue que:

$$\text{LHSV}^{-1} = - \frac{1}{k} \left[ \ln \frac{C_{Nf}}{C_{No}} + K_N (C_{Nf} - C_{No}) \right]$$

ou

$$\text{LHSV}^{-1} = - \frac{1}{k} \left[ \ln(1 - X_{Nf}) - K_N C_{No} X_{Nf} \right]$$

Considerando uma cinética de "Power Law" para as reações de HDS e HDN, supondo **n** a ordem de reação do nitrogênio ou enxofre e **m** a ordem de reação do hidrogênio, em condições de pressão parcial de H<sub>2</sub> constante obtemos a seguinte solução para **n** ≠ 1:

$$\text{LHSV}^{-1} = \frac{\left( (1 + X_A)^{1-n} - 1 \right)}{k C_{Ao}^{n-1} P_{H_2}^m (n-1)}$$

$$\text{LHSV}^{-1} = \frac{C_{Nf}^{-n+1} - C_{No}^{-n+1}}{k P_{H_2}^m (n-1)}$$

onde:  $k = k_o \exp \left[ \frac{A}{RT} \right]$

## **ANEXO IV**

**Tabela 1**  
**Banco de Dados para Estimativa dos Parâmetros**  
**da Equação de “Power Law”**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 360 °C)**

|                                                                              |   |          |    |     |
|------------------------------------------------------------------------------|---|----------|----|-----|
| 1                                                                            | 1 | 13       | 16 | 1   |
| 0.01                                                                         |   | 0.001    |    |     |
| 1.E-02                                                                       |   |          |    |     |
| 0                                                                            |   |          |    |     |
| 2                                                                            | 0 | 25108.68 |    |     |
| 0.27                                                                         |   | 2973.63  |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 0.51                                                                         |   | 1522.18  |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 6434.73  |    |     |
| 0.51                                                                         |   | 327.97   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 3255.12  |    |     |
| 0.52                                                                         |   | 277.42   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 3                                                                            | 0 | 10994.64 |    |     |
| 0.50                                                                         |   | 527.34   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 0.98                                                                         |   | 166.33   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1.01                                                                         |   | 148.61   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 10994.64 |    |     |
| 0.99                                                                         |   | 227.86   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 11452.86 |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 457.76   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 3255.12  |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 87.19    |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 3255.12  |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 160.38   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 6434.73  |    |     |
| 0.25                                                                         |   | 890.60   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 6434.73  |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 313.82   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 6610.88  |    |     |
| 0.99                                                                         |   | 135.92   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 25014.64 |    |     |
| 0.17                                                                         |   | 5360.15  |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 25014.64 |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 1712.85  |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 2                                                                            |   | 0.001    |    | 100 |
| 13                                                                           |   |          |    |     |
| 67.9, 64.3, 66.3, 66.7, 56.3, 37.0, 99.8, 40.0, 61.6, 35.2, 62.9, 67.7, 38.0 |   |          |    |     |

Obs.: Concentração de enxofre em g/m³ e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra no programa como uma constante para cada corrida.

**Tabela 2**  
**Banco de Dados para Estimativa dos Parâmetros**  
**da Equação de “Power Law”**  
**para a da Reação de HDN**  
**(Temperatura de 360 °C)**

|                                                                   |       |         |    |   |
|-------------------------------------------------------------------|-------|---------|----|---|
| 1                                                                 | 1     | 13      | 16 | 1 |
| 0.01                                                              |       | 0.001   |    |   |
| 1.E-03                                                            |       |         |    |   |
| 0                                                                 |       |         |    |   |
| 2                                                                 | 0     | 818.15  |    |   |
| 0.27                                                              |       | 423.52  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 0.51                                                              |       | 188.03  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 0.51                                                              |       | 580.59  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 0.52                                                              |       | 720.39  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 3                                                                 | 0     | 688.52  |    |   |
| 0.50                                                              |       | 166.99  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 0.98                                                              |       | 52.52   |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1.01                                                              |       | 52.45   |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 688.52  |    |   |
| 0.99                                                              |       | 110.43  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 670.94  |    |   |
| 1.00                                                              |       | 238.56  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 173.49  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 837.76  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 0.25                                                              |       | 961.85  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 773.43  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1625.55 |    |   |
| 0.99                                                              |       | 308.91  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 789.94  |    |   |
| 0.17                                                              |       | 645.04  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 789.94  |    |   |
| 1.00                                                              |       | 459.77  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 2                                                                 | 0.001 | 100     |    |   |
| 13                                                                |       |         |    |   |
| 67.9,64.3,66.3, 66.7,56.3,37.0,99.8,40.0,61.6,35.2,62.9,67.7,38.0 |       |         |    |   |

Obs.: Concentração de nitrogênio em g/m³ e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo I sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra como uma constante para cada corrida.

**Tabela 3**  
**Resultados da Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de "Power Law"**  
**para a da Reação de HDS**  
**(Temperatura de 360 °C)**

PRECISAO DOS PARAMETROS ATINGIDA

ITERACAO = 22

RESIDUO = 1777780.2230925800000000

COEFICIENTES B (I)

.19046E-02 .12207E+01 .15134E+01

VARIANCA S2 = 136752.324853275300000

DESVIO PADRAO SQRT (S2) = 369.800385144844500

DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS

.15696E-02 .82477E-01 .24470E+00

MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS

.24636E-05 -.20615E-04 -.26767E-03

-.20615E-04 .68024E-02 -.12029E-01

-.26767E-03 -.12029E-01 .59876E-01

MATRIZ DE CORRELACAO DOS PARAMETROS

.10000E+01 -.15924E+00 -.69692E+00

-.15924E+00 .10000E+01 -.59604E+00

-.69692E+00 -.59604E+00 .10000E+01

V. INDEP. Y1-EXP  
Y1-CALC

.0000E+00 .2511E+05

.2700E+00 .2974E+04  
.2757E+04

.5100E+00 .1522E+04  
.7246E+03

.0000E+00 .6435E+04

.5100E+00 .3280E+03  
.4383E+03

.0000E+00 .3255E+04

.5200E+00 .2774E+03  
.2621E+03

.0000E+00 .1099E+05

.5000E+00 .5273E+03  
.5410E+03

.9800E+00 .1663E+03  
.9554E+02

.1010E+01 .1486E+03  
.8739E+02

.0000E+00 .1099E+05

.9900E+00 .2279E+05  
.1910E+03

.0000E+00 .1145E+05

.1000E+01 .4578E+03  
.8382E+03

V. INDEP. Y1-EXP  
Y1-CALC

.0000E+00 .3255E+04

.1000E+01 .8719E+02  
.9157E+01

.0000E+00 .3255E+04

.1000E+01 .1604E+03  
.3225E+03

.0000E+00 .6435E+04

.2500E+00 .8906E+03  
.1536E+04

.0000E+00 .6435E+04

.1000E+01 .3138E+03  
.6886E+03

.0000E+00 .6611E+04

.9900E+00 .1359E+03  
.9881E+02

.0000E+00 .2501E+05

.1700E+00 .5360E+04  
.5562E+04

.0000E+00 .2501E+05

.1000E+01 .1713E+04  
.1170E+04

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 1. Equação de "Power Law"

$$-\frac{dC_s}{dt} = k_s C_s^n P_{H_2}^m$$

assim: n = 1,2 e m = 1,5

**Tabela 4**  
**Resultados da Estimativa de Parâmetros**  
**da Equação de “Power Law”**  
**para a da Reação de HDN**  
**(Temperatura de 360 °C)**

PRECISAO DOS PARAMETROS ATINGIDA  
ITERACAO = 21  
RESIDUO = 238884.114900702300000  
COEFICIENTES B (I)  
.32729E-03 .11515E+01 .18376E+01  
VARIANCA S2 = 18375.701146207870000  
DESVIO PADRAO SQRT (S2)= 135.557003309338000  
DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS  
.83446E-03 .23684E+00 .38773E+00  
MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS  
.69633E-06 -.16092E-03 -.25981E-03  
-.16092E-03 .56092E-01 .28443E-01  
-.25981E-03 .28443E-01 .15034E+00  
MATRIZ DE CORRELACAO DOS PARAMETROS  
.10000E+01 -.81424E+00 -.80299E+00  
-.81424E+00 .10000E+01 .30974E+00  
-.80299E+00 .39974E+00 .10000E+01

| V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      | V. INDEP.  | Y1-EXP<br>Y1-CALC      |
|-----------|------------------------|------------|------------------------|
| .0000E+00 | .8182E+03              | .0000E+00  | .1316E+04              |
| .2700E+00 | .4235E+03<br>.4747E+03 | .10000E+01 | .1735E+03<br>.4052E+02 |
| .5100E+00 | .1880E+03<br>.3030E+03 | .0000E+00  | .1316E+04              |
| .0000E+00 | .1722E+04              | .1000E+01  | .8378E+03<br>.5893E+03 |
| .5100E+00 | .5806E+03<br>.6304E+03 | .0000E+00  | .1722E+04              |
| .0000E+00 | .1316E+04              | .2500E+00  | .9619E+03<br>.1072E+04 |
| .5200E+00 | .7204E+03<br>.4660E+03 | .0000E+00  | .1722E+04              |
| .0000E+00 | .6885E+03              | .1000E+01  | .7734E+03<br>.8825E+03 |
| .5000E+00 | .1670E+03<br>.2736E+03 | .0000E+00  | .1626E+04              |
| .9800E+00 | .5252E+02<br>.1255E+03 | .9900E+00  | .3089E+03<br>.2820E+03 |
| .1010E+01 | .5245E+02<br>.1199E+03 | .0000E+00  | .7899E+03              |
| .0000E+00 | .6885E+03              | .1700E+00  | .6450E+03<br>.5598E+03 |
| .9900E+00 | .1104E+03<br>.1877E+03 | .0000E+00  | .7899E+03              |
| .0000E+00 | .6709E+03              | .1000E+01  | .4598E+03<br>.3990E+03 |
| .1000E+01 | .2386E+03<br>.3550E+03 |            |                        |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 2. Equação de "Power Law"

$$-\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N^n P_{H_2}^m$$

assim: n = 1,2 e m = 1,8

## **ANEXO V**

| <b>Tabela 1</b><br><b>Banco de Dados para Estimativa do Parâmetro</b><br><b>Cinético da Equação de "Power Law"</b><br><b>para a da Reação de HDS</b><br><b>(Temperatura de 340°C)</b>                                                                      |       |          |   |   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|---|---|
| 1                                                                                                                                                                                                                                                          | 1     | 4        | 4 | 1 |
| 0.01                                                                                                                                                                                                                                                       |       | 0.001    |   |   |
| 1.E-03                                                                                                                                                                                                                                                     |       |          |   |   |
| 0                                                                                                                                                                                                                                                          |       |          |   |   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                          | 0     | 25108.68 |   |   |
| 0.50                                                                                                                                                                                                                                                       |       | 3138.80  |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                            |       | 1.       |   |   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                          | 0     | 6434.73  |   |   |
| 1.01                                                                                                                                                                                                                                                       |       | 1967.02  |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                            |       | 1.       |   |   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                          | 0     | 6434.73  |   |   |
| 0.99                                                                                                                                                                                                                                                       |       | 407.56   |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                            |       | 1.       |   |   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                          | 0     | 3255.12  |   |   |
| 1.00                                                                                                                                                                                                                                                       |       | 247.69   |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                            |       | 1.       |   |   |
| 2                                                                                                                                                                                                                                                          | 0.001 | 100      |   |   |
| 4                                                                                                                                                                                                                                                          |       |          |   |   |
| 98.6,68.7,64.0,70.2                                                                                                                                                                                                                                        |       |          |   |   |
| Obs.: Concentração de enxofre em g/m <sup>3</sup> e pressão parcial de H <sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra no programa como uma constante para cada corrida. |       |          |   |   |

| <b>Tabela 2</b><br><b>Banco de Dados para Estimativa do Parâmetro</b><br><b>Cinético da Equação de "Power Law"</b><br><b>para a da Reação de HDN</b><br><b>(Temperatura de 340°C)</b>                                                             |       |         |   |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---|---|
| 1                                                                                                                                                                                                                                                 | 1     | 4       | 4 | 1 |
| 0.01                                                                                                                                                                                                                                              |       | 0.001   |   |   |
| 1.E-03                                                                                                                                                                                                                                            |       |         |   |   |
| 0                                                                                                                                                                                                                                                 |       |         |   |   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                 | 0     | 818.15  |   |   |
| 0.50                                                                                                                                                                                                                                              |       | 188.33  |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                   |       | 1.      |   |   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                 | 0     | 1721.97 |   |   |
| 1.01                                                                                                                                                                                                                                              |       | 125.17  |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                   |       | 1.      |   |   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                 | 0     | 1721.97 |   |   |
| 0.99                                                                                                                                                                                                                                              |       | 553.75  |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                   |       | 1.      |   |   |
| 1                                                                                                                                                                                                                                                 | 0     | 1315.61 |   |   |
| 1.00                                                                                                                                                                                                                                              |       | 697.48  |   |   |
|                                                                                                                                                                                                                                                   |       | 1.      |   |   |
| 2                                                                                                                                                                                                                                                 | 0.001 | 100     |   |   |
| 4                                                                                                                                                                                                                                                 |       |         |   |   |
| 98.6,68.7,64.0,70.2                                                                                                                                                                                                                               |       |         |   |   |
| Obs.: Concentração de nitrogênio em g/m <sup>3</sup> e pressão parcial de H <sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra como uma constante para cada corrida. |       |         |   |   |

**Tabela 3**  
**Banco de Dados para Estimativa do Parâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 360°C)**

|                                                                              |   |          |    |     |
|------------------------------------------------------------------------------|---|----------|----|-----|
| 1                                                                            | 1 | 13       | 16 | 1   |
| 0.01                                                                         |   | 0.001    |    |     |
| 1.E-02                                                                       |   |          |    |     |
| 0                                                                            |   |          |    |     |
| 2                                                                            | 0 | 25108.68 |    |     |
| 0.27                                                                         |   | 2973.63  |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 0.51                                                                         |   | 1522.18  |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 6434.73  |    |     |
| 0.51                                                                         |   | 327.97   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 3255.12  |    |     |
| 0.52                                                                         |   | 277.42   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 3                                                                            | 0 | 10994.64 |    |     |
| 0.50                                                                         |   | 527.34   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 0.98                                                                         |   | 166.33   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1.01                                                                         |   | 148.61   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 10994.64 |    |     |
| 0.99                                                                         |   | 227.86   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 11452.86 |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 457.76   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 3255.12  |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 87.19    |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 3255.12  |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 160.38   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 6434.73  |    |     |
| 0.25                                                                         |   | 890.60   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 6434.73  |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 313.82   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 6610.88  |    |     |
| 0.99                                                                         |   | 135.92   |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 25014.64 |    |     |
| 0.17                                                                         |   | 5360.15  |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 1                                                                            | 0 | 25014.64 |    |     |
| 1.00                                                                         |   | 1712.85  |    |     |
|                                                                              |   | 1.       |    |     |
| 2                                                                            |   | 0.001    |    | 100 |
| 13                                                                           |   |          |    |     |
| 67.9, 64.3, 66.3, 66.7, 56.3, 37.0, 99.8, 40.0, 61.6, 35.2, 62.9, 67.7, 38.0 |   |          |    |     |

Obs.: Concentração de enxofre em g/m<sup>3</sup> e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra no programa como uma constante para cada corrida.

**Tabela 4**  
**Banco de Dados para Estimativa do Parâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a da Reação de HDN**  
**(Temperatura de 360°C)**

|                                                                   |       |         |    |   |
|-------------------------------------------------------------------|-------|---------|----|---|
| 1                                                                 | 1     | 13      | 16 | 1 |
| 0.01                                                              |       | 0.001   |    |   |
| 1.E-03                                                            |       |         |    |   |
| 0                                                                 |       |         |    |   |
| 2                                                                 | 0     | 818.15  |    |   |
| 0.27                                                              |       | 423.52  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 0.51                                                              |       | 188.03  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 0.51                                                              |       | 580.59  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 0.52                                                              |       | 720.39  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 3                                                                 | 0     | 688.52  |    |   |
| 0.50                                                              |       | 166.99  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 0.98                                                              |       | 52.52   |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1.01                                                              |       | 52.45   |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 688.52  |    |   |
| 0.99                                                              |       | 110.43  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 670.94  |    |   |
| 1.00                                                              |       | 238.56  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 173.49  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1315.61 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 837.76  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 0.25                                                              |       | 961.85  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1721.97 |    |   |
| 1.00                                                              |       | 773.43  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 1625.55 |    |   |
| 0.99                                                              |       | 308.91  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 789.94  |    |   |
| 0.17                                                              |       | 645.04  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 1                                                                 | 0     | 789.94  |    |   |
| 1.00                                                              |       | 459.77  |    |   |
|                                                                   |       | 1.      |    |   |
| 2                                                                 | 0.001 | 100     |    |   |
| 13                                                                |       |         |    |   |
| 67.9,64.3,66.3, 66.7,56.3,37.0,99.8,40.0,61.6,35.2,62.9,67.7,38.0 |       |         |    |   |

Obs.: Concentração de nitrogênio em g/m<sup>3</sup> e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra como uma constante para cada corrida.

**Tabela 5**  
**Banco de Dados para Estimativa do Parâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a da Reação de HDS**  
**(Temperatura de 380°C)**

|                |       |          |   |   |
|----------------|-------|----------|---|---|
| 1              | 1     | 3        | 5 | 1 |
| 0.01           |       | 0.001    |   |   |
| 1.E-02         |       |          |   |   |
| 0              |       |          |   |   |
| 2              | 0     | 25104.64 |   |   |
| 0.49           |       | 1265.04  |   |   |
|                |       | 1.       |   |   |
| 2.01           |       | 172.95   |   |   |
|                |       | 1.       |   |   |
| 10             |       | 3255.12  |   |   |
| 0.99           |       | 47.98    |   |   |
|                |       | 1.       |   |   |
| 2              | 0     | 5992.8   |   |   |
| 0.51           |       | 359.32   |   |   |
|                |       | 1.       |   |   |
| 1.05           |       | 174.56   |   |   |
|                |       | 1.       |   |   |
| 2              | 0.001 | 100      |   |   |
| 3              |       |          |   |   |
| 37.2,67.0,75.7 |       |          |   |   |

Obs.: Concentração de enxofre em g/m³ e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra no programa como uma constante para cada corrida.

**Tabela 6**  
**Banco de Dados para Estimativa do Parâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a da Reação de HDN**  
**(Temperatura de 380°C)**

|                |   |         |     |   |
|----------------|---|---------|-----|---|
| 1              | 1 | 3       | 5   | 1 |
| 0.01           |   | 0.001   |     |   |
| 1.E-02         |   |         |     |   |
| 0              |   |         |     |   |
| 2              | 0 | 789.94  |     |   |
| 0.49           |   | 506.02  |     |   |
|                |   | 1.      |     |   |
| 2.01           |   | 197.14  |     |   |
|                |   | 1.      |     |   |
| 1              | 0 | 1315.61 |     |   |
| 0.99           |   | 168.85  |     |   |
|                |   | 1.      |     |   |
| 2              | 0 | 1519.08 |     |   |
| 0.51           |   | 219.10  |     |   |
|                |   | 1.      |     |   |
| 1.05           |   | 288.02  |     |   |
|                |   | 1.      |     |   |
| 2              |   | 0.001   | 100 |   |
| 3              |   |         |     |   |
| 37.2,67.0,75.7 |   |         |     |   |

Obs.: Concentração de nitrogênio em g/m³ e pressão parcial de H<sub>2</sub> na entrada do reator em atm. Ver anexo 1 sobre entrada de dados do programa. A pressão parcial de hidrogênio entra como uma constante para cada corrida.

**Tabela 7**  
**Resultados da Estimativa do Parâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 340°C)**

|                                               |           |                         |
|-----------------------------------------------|-----------|-------------------------|
| PRECISÃO DOS PARAMETROS ATINGIDA              |           |                         |
| ITERAÇÃO                                      | =         | 4                       |
| RESIDUO                                       | =         | 1692911.306108282000000 |
| COEFICIENTES                                  | B (I)     |                         |
|                                               |           | .69520E-03              |
| VARIANCA                                      | S2 =      | 564303.768702760700000  |
| DESVIO PADRÃO SQRT (S2)                       | =         | 751.2011549986926400    |
| DESVIO PADRÃO DOS PARAMETROS                  |           |                         |
|                                               |           | .88795E-04              |
| MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS |           |                         |
|                                               |           | .78846E-08              |
| MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS PARAMETROS           |           |                         |
|                                               |           | .10000E+01              |
| V. INDEP.                                     | Y1-EXP    |                         |
|                                               | Y1-CALC   |                         |
| .0000E+00                                     | .2511E+05 |                         |
| .5000E+00                                     | .3139E+04 |                         |
|                                               | .3133E+04 |                         |
| .0000E+00                                     | .6435E+04 |                         |
| .1010E+01                                     | .1967E+04 |                         |
|                                               | .9635E+03 |                         |
| .0000E+00                                     | .6435E+04 |                         |
| .9900E+00                                     | .4076E+02 |                         |
|                                               | .1166E+04 |                         |
| .0000E+00                                     | .3255E+04 |                         |
| .1000E+01                                     | .2477E+03 |                         |
|                                               | .5794E+03 |                         |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 1. Equação de "Power Law":

$$-\frac{dC_s}{dt} = k_s C_s^{1,2} P_{H_2}^{1,5}$$

assim:  $k_s = 0,69520E-02$  a 340°C.

**Tabela 8**  
**Resultados da Estimativa doParâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a Reação de HDN**  
**(Temperatura de 340°C)**

|                                             |         |                       |
|---------------------------------------------|---------|-----------------------|
| PRECISAO DOS PARAMETROS ATINGIDA            |         |                       |
| ITERACAO                                    | =       | 9                     |
| RESIDUO                                     | =       | 228303.02063301300000 |
| COEFICIENTES                                | B (I)   |                       |
|                                             |         | .17785E-03            |
| VARIANCA                                    | S2 =    | 76101.007687767110000 |
| DESVIO PADRAO SQRT (S2)                     | =       | 275.864110909279200   |
| DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS                |         |                       |
|                                             |         | .54951E-04            |
| MATRIZ VARIANCIA-COVARIANCIA DOS PARAMETROS |         |                       |
|                                             |         | .30196E-08            |
| MATRIZ DE CORRELACAO DOS PARAMETROS         |         |                       |
|                                             |         | .10000E+01            |
|                                             |         |                       |
| V. INDEP.                                   | Y1-EXP  |                       |
|                                             | Y1-CALC |                       |
|                                             |         |                       |
| .0000E+00                                   |         | .8182E+03             |
|                                             |         |                       |
| .5000E+00                                   |         | .1883E+03             |
|                                             |         | .2536E+03             |
|                                             |         |                       |
| .0000E+00                                   |         | .1722E+04             |
|                                             |         |                       |
| .1010E+00                                   |         | .1252E+03             |
|                                             |         | .4249E+03             |
|                                             |         |                       |
| .0000E+00                                   |         | .1722E+04             |
|                                             |         |                       |
| .9900E+00                                   |         | .5538E+03             |
|                                             |         | .5038E+03             |
|                                             |         |                       |
| .0000E+00                                   |         | .1316E+04             |
|                                             |         |                       |
| .1000E+01                                   |         | .6975E+03             |
|                                             |         | .3346E+03             |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 2. Equação de "Power Law":

$$-\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N^{1,2} P_{H_2}^{1,8}$$

assim:  $k_N = 0,69520E-02$  a 340°C.

**Tabela 9**  
**Resultados da Estimativa do Parâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 360°C)**

PRECISAO DOS PARAMETROS ATINGIDA

ITERAÇÃO = 9  
 RESIDUO = 1787472.473339062000000  
 COEFICIENTES B (I)  
   .24221E-02  
 VARIANCA S2 = 119164.831555937500000  
 DESVIO PADRAO SQRT (S2) = 345.202594943806100  
 DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS  
   .84728E-04  
 MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS  
   .71788E+08  
 MATRIZ DE CORRELACAO DOS PARAMETROS  
   .10000E+01

| V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      | V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      |
|-----------|------------------------|-----------|------------------------|
| .0000E+00 | .2511E+05              | .0000E+00 | .3255E+04              |
| .2700E+00 | .2974E+04<br>.2761E+04 | .1000E+01 | .8719E+02<br>.6810E+01 |
| .5100E+00 | .1522E+04<br>.6961E+03 | .0000E+00 | .3255E+04              |
| .0000E+00 | .6435E+04              |           |                        |
| .5100E+00 | .3280E+03<br>.4082E+03 |           |                        |
| .0000E+00 | .3255E+04              |           |                        |
| .5200E+00 | .2774E+03<br>.2393E+03 |           |                        |
| .0000E+01 | .1099E+05              |           |                        |
| .5000E+00 | .5273E+03<br>.5095E+03 |           |                        |
| .9800E+00 | .1663E+03<br>.8211E+02 |           |                        |
| .1010E+01 | .1486E+03<br>.7469E+02 |           |                        |
| .0000E+00 | .1099E+05              |           |                        |
| .9900E+00 | .2279E+03<br>.1698E+03 |           |                        |
| .0000E+00 | .1145E+05              |           |                        |
| .1000E+01 | .4578E+03<br>.7906E+03 |           |                        |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 3. Equação de "Power Law":

$$-\frac{dC_s}{dt} = k_s C_s^{1,2} P_{H_2}^{1,5}$$

assim:  $k_s = 0,24221E-02$  a 360°C.

**Tabela 10**  
**Resultados da Estimativa do Parâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a Reação de HDN**  
**(Temperatura de 360°C)**

```

PRECISAO DOS PARAMETROS ATINGIDA
ITERACAO      =          5
RESIDUO       =      240003.563159552400000
COEFICIENTES   B (I)
.27470E-03
VARIANCA      S2 =      16000.237543970160000
DESVIO PADRAO SQRT (S2)=      126.492045378237800
DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS
.25137E-04
MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS
.63187E-09
MATRIZ DE CORRELACAO DOS PARAMETROS
.10000E+01
    
```

| V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      | V. INDEP. | Y1-EXP<br>Y1-CALC      |
|-----------|------------------------|-----------|------------------------|
| .0000E+00 | .8182E+03              | .0000E+00 | .1316E+04              |
| .2700E+00 | .4235E+03<br>.4801E+03 | .1000E+01 | .1735E+03<br>.5088E+02 |
| .5100E+00 | .1880E+03<br>.3122E+03 | .0000E+00 | .1316E+04              |
| .0000E+00 | .1722E+04              | .1000E+01 | .8378E+03<br>.5830E+03 |
| .5100E+00 | .5806E+03<br>.6279E+03 | .0000E+00 | .1722E+04              |
| .0000E+00 | .1316E+04              | .2500E+00 | .9619E+03<br>.1062E+04 |
| .5200E+00 | .7204E+03<br>.4706E+03 | .0000E+00 | .1722E+04              |
| .0000E+00 | .6885E+03              | .1000E+01 | .7734E+03<br>.8628E+03 |
| .5000E+00 | .1670E+03<br>.2826E+03 | .0000E+00 | .1626E+04              |
| .9800E+00 | .5252E+02<br>.1366E+03 | .9900E+00 | .3089E+03<br>.2892E+03 |
| .1010E+01 | .5245E+02<br>.1309E+03 | .0000E+00 | .7899E+03              |
| .0000E+00 | .6885E+03              | .1700E+00 | .6450E+03<br>.5633E+03 |
| .9900E+00 | .1104E+03<br>.1969E+03 | .0000E+00 | .7899E+03              |
| .0000E+00 | .6709E+03              | .1000E+01 | .4598E+03<br>.4004E+03 |
| .1000E+01 | .2386E+03<br>.3574E+03 |           |                        |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 4. Equação de "Power Law":

$$-\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N^{1,2} P_{H_2}^{1,8}$$

assim:  $k_N = 0,27470E-03$  a 360°C.

**Tabela 11**  
**Resultados da Estimativa do Parâmetro**  
**Cinético da Equação de "Power Law"**  
**para a Reação de HDS**  
**(Temperatura de 380°C)**

|                                               |           |                        |
|-----------------------------------------------|-----------|------------------------|
| PRECISÃO DOS PARAMETROS ATINGIDA              |           |                        |
| ITERAÇÃO                                      | =         | 6                      |
| RESIDUO                                       | =         | 152462.778814164900000 |
| COEFICIENTES                                  | B (I)     |                        |
| .48133E-02                                    |           |                        |
| VARIANCA                                      | S2 =      | 38115.694703541230000  |
| DESVIO PADRAO SQRT (S2)                       | =         | 195.232412021009500    |
| DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS                  |           |                        |
| .32561E-03                                    |           |                        |
| MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS |           |                        |
| .10602E-06                                    |           |                        |
| MATRIZ DE CORRELACAO DOS PARAMETROS           |           |                        |
| .10000E+01                                    |           |                        |
| V. INDEP. Y1-EXP                              |           |                        |
| Y1-CALC                                       |           |                        |
| .0000E+00                                     | .2510E+05 |                        |
| .4900E+00                                     | .1265E+04 |                        |
|                                               | .1286E+04 |                        |
| .2010E+01                                     | .1730E+03 |                        |
|                                               | .1649E+02 |                        |
| .0000E+00                                     | .3255E+04 |                        |
| .9900E+00                                     | .4798E+02 |                        |
|                                               | .5131E+01 |                        |
| .0000E+00                                     | .5993E+04 |                        |
| .5100E+00                                     | .3593E+03 |                        |
|                                               | .4853E+02 |                        |
| .1050E+01                                     | .1746E+03 |                        |
|                                               | .3912E+01 |                        |

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 5. Equação de "Power Law":

$$-\frac{dC_s}{dt} = k_s C_s^{1,2} P_{H_2}^{1,5}$$

assim:  $k_s = 0,48133E-02$  a 380°C.

Tabela 12  
Resultados da Estimativa do Parâmetro  
Cinético da Equação de "Power Law"  
para a Reação de HDN  
(Temperatura de 380°C)

PRECISAO DOS PARAMETROS ATINGIDA  
ITERACAO = 6  
RESIDUO = 53846.435735188120000  
COEFICIENTES B (I)  
.37270E-03  
VARIANCA S2 = 13461.608933797030000  
DESVIO PADRAO SQRT (S2) = 116.024173919907900  
DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS  
.68685E-04  
MATRIZ VARIANCIA - COVARIANCIA DOS PARAMETROS  
.47177E-08  
MATRIZ DE CORRELACAO DOS PARAMETROS  
.10000E+01  
  
V. INDEP. Y1-EXP  
Y1-CALC  
.0000E+00 .7899E+03  
  
.4900E+00 .5060E+03  
.5061E+03  
  
.2010E+00 .1971E+03  
.1567E+03  
  
.0000E+00 .1316E+04  
  
.9900E+00 .1689E+03  
.1251E+03  
  
.0000E+00 .1519E+04  
  
.5100E+00 .2191E+03  
.3512E+03  
  
.1050E+01 .2880E+03  
.1068E+03

Obs.: Resultados obtidos com o banco de dados da tabela 6. Equação de Power Law

$$-\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N^{1,2} P_{H_2}^{1,8}$$

assim:  $k_N = 0,37270E-03$  a 380°C.

## **ANEXO VI**

**Tabela 1**  
**Regressão Linear da Equação de Arrhenius para**  
**a Constante Cinética da Expressão de "Power Law"**  
**da Taxa de Reação de HDS**

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: LNKS

Independent variable: INVRTK

| Parameter | Estimate   | Standard Error | T Value   | Prob. Level |
|-----------|------------|----------------|-----------|-------------|
| Intercept | 24.491     | 4.57014        | 5.35891   | .11745      |
| Slope     | -1.59386E6 | 237181         | - 6.72003 | .09404      |

Analysis of Variance

| Source        | Sum of Squares | Df | Mean Square | F - Ratio | Prob. Level |
|---------------|----------------|----|-------------|-----------|-------------|
| Model         | 1.882836       | 1  | 1.882836    | 45.15876  | .09404      |
| Error         | .0416937       | 1  | .0416937    |           |             |
| Total (Corr.) | 1.9245300      | 2  |             |           |             |

Correlation Coefficient = - 0.989109

R - squared = 97.83 percent

Std. Error of Est. = 0.20419

$$\text{Obs.: } k_s = k_{s0} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \Rightarrow \ln k_s = \ln k_{s0} - \frac{E}{RT}$$

$$\text{assim: } Y = \ln k_s \quad X = \frac{1}{RT}, \quad a = \ln k_{s0} \quad e \quad b = -E$$

$$\text{logo: } \ln k_{s0} = 24,491$$

$$E = 1,59386 \times 10^6$$

**Tabela 2**  
**Regressão Linear da Equação de Arrhenius para**  
**a Constante Cinética da Expressão de "Power Law"**  
**da Taxa de Reação de HDN**

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: LNKN

Independent variable: INVRTK

| Parameter | Estimate | Standard Error | T Value   | Prob. Level |
|-----------|----------|----------------|-----------|-------------|
| Intercept | 3.48154  | 0.97064        | 3.58685   | .17309      |
| Slope     | - 608686 | 50374.3        | - 12.0833 | .052557     |

Analysis of Variance

| Source        | Sum of Squares | Df | Mean Square | F - Ratio | Prob. Level |
|---------------|----------------|----|-------------|-----------|-------------|
| Model         | .27460         | 1  | .27460      | 146.0050  | .05257      |
| Error         | .0018807       | 1  | .0018807    |           |             |
| Total (Corr.) | .2764780       | 2  |             |           |             |

Correlation Coefficient = - 0.996593

R - squared = 99.32 percent

Std. Error of Est. = 0.0433675

$$\text{Obs.: } k_N = k_{N0} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \ln k_N = \ln k_{N0} - \frac{E}{RT}$$

$$\text{assim: } Y = \ln k_N, \quad X = \frac{1}{RT}, \quad a = \ln k_{N0} \quad e \quad b = -E$$

$$\text{logo: } \ln k_{N0} = 3,48154$$

$$E = 608686$$

## **ANEXO VII**

# MÉTODO DE WATSON E SMITH PARA CÁLCULO DE PONTOS DE EBULIÇÃO MÉDIOS

## MÉTODO

Este método utiliza fórmula empírica simplificada, equação 1, para calcular o ponto de ebulição médio volumétrico (PEMV), em lugar de fazê-lo pelo cálculo da área sobre a curva de destilação.

$$PEMV = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5} \quad (1)$$

na qual:

$T_{10}$ ,  $T_{30}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{70}$ ,  $T_{90}$ : representam as temperaturas relativas aos 10, 30, 50, 70 e 90% recuperados pela destilação ASTM Engler ou D-86(MB-45).

Obs. 1: No caso de se dispor de dados de destilação ASTM D-1160 (MB-890), estes valores devem ser convertidos em ASTM D-86 (MB-45) por meio do método apropriado.

Os demais pontos de ebulição médios são obtidos por correlações a serem somadas ao PEMV, calculadas por uma correlação gráfica empírica, figura 1, a partir do PEMV e da inclinação da reta obtida unindo-se os pontos 10 e 90% recuperados da destilação ( $i_{10-90}$ )

$$i_{10-90} = \frac{T_{90} - T_{10}}{80} \quad (2)$$

## UTILIZAÇÃO

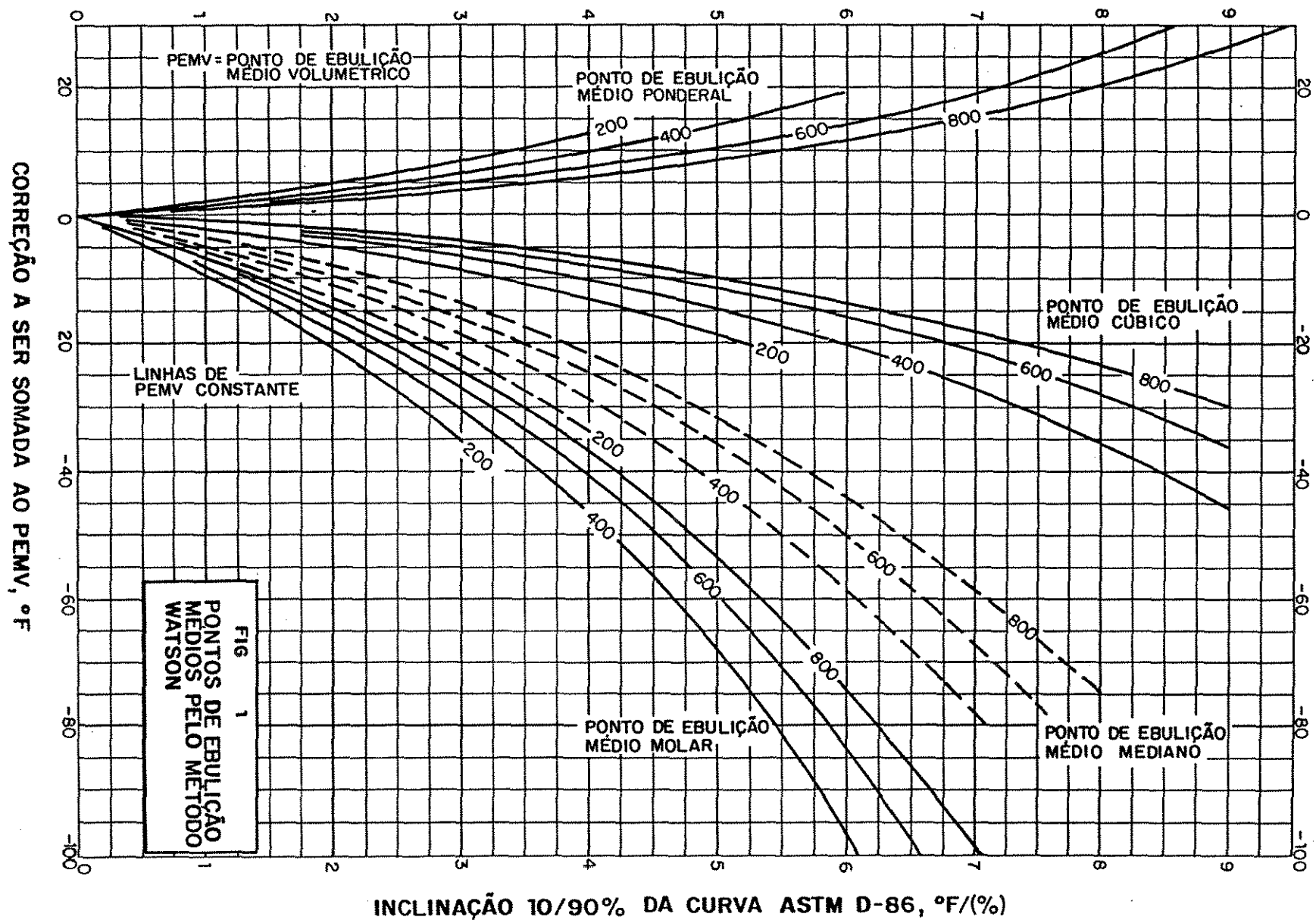
Este método é utilizado para valores obtidos por destilação ASTM D-86 (MB-45) para caracterizar frações de petróleo. Deve-se destacar, no entanto, que as correlações gráficas e numéricas propostas por Watson, Nelson e Smith foram construídas a partir de valores calculados pelo método gráfico, podendo em alguns casos, ocorrer distorções.

## CONFIABILIDADE

A confiabilidade deste método não é calculável, pois seu objetivo é o de se obter parâmetros que permitam a caracterização de frações de petróleo.

## FONTE

O método foi apresentado por Watson K. M.; Smith, R.L., em Industrial Engineering Chemistry 29, 1408 (1937).



# MÉTODO DE WINN PARA ESTIMATIVA DO PESO MOLECULAR FRAÇÕES DE PETRÓLEO

## MÉTODO

Por este método calcula-se o peso molecular (PM) de frações de petróleo, utilizando-se o ponto de ebulição mediano e a densidade 15,6/15,6°C da fração:

$$PM = 5,805 \times 10^{-5} \frac{(PEMe)^{2,3776}}{(d_{15,6/15,6})^{0,9371}} \quad (1)$$

na qual:

PM = peso molecular da fração

PEMe = ponto de ebulição mediano da fração, calculado pelo método de Watson (°K)

$d_{15,6/15,6}$  = densidade da fração a 15,6/15,6°C

## UTILIZAÇÃO

O método permite o cálculo de peso molecular situado entre 80 e 600. Fora destes limites, a confiabilidade do método não é assegurada.

## CONFIABILIDADE

Segundo o autor, o desvio médio obtido é da ordem de  $\pm 5\%$ . O API - Technical Data Book - Petroleum Refining considera o método aceitável.

## FONTE

O método foi sugerido por Winn, F.W., Petroleum Refiner, 157, 36 (1957), na forma de nomograma. Posteriormente, Sim, W.I.; Daubert, T.E., Industrial Eng. Chem. Process. Des. Dev., 386, 19 (1980), transformaram o nomograma na equação 1.

## 5 Bibliografia

- AUBERT, C.; DURAND, R; GENESTE, P. and MOREAU, C. (1986), "Hydroprocessing of Dibenzothiophene, Phenothiazine, Phenoxanthiin, Thianthrene, and Thioxanthene on a Sulfided NiO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst". *J. Catal.*, 97, 169-176.
- \_\_\_\_\_ (1988), "Factors Affecting the Hydrogenation of Substituted Benzenes and Phenols over a Sulfided NiO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst". *J. Catal.*, 112, 12-20.
- BHINDE, M. V. (1979), "Quinoline Hydrodenitrogenation Kinetics and Reaction Inhibition". PhD. Dissertation, University of Delaware, Newark.
- BRODERICK, D. H.; SAPRE, A. V.; GATES, B. C. and KWART, H. (1982), "Hydrogenation of Aromatic Compounds Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *J. Catal.*, 73, 45-49.
- BRODERICK, D. H. and GATES, B. C. (1981), "Hydrogenolysis and Hydrogenation de Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Kinetics". *AIChE J.*, 27, 663-673.
- CHAO, Yung-Cheng and CHANG, Juh-Shyong (1987), "Dynamics of a Residue Hydrodesulfurization Trickle Bed Reactor System". *Chem. Eng. Comm.*, 56, 285-309.
- CID, E. A. (1990), *II Curso Básico de Hidrorrefino - Módulo IV - A - Reações em Hidrorrefino*. Publicação interna, PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro.
- COBO, A. (1991), *Catálise Heterogênea*. Notas de Aula, Publicação Interna, DEQ/UNICAMP. Campinas.
- DALY, F.P. (1978), "Hydrodesulfurization of Benzothiophene over CoO-MoO<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst". *J. Catal.*, 51, 221-228.

- DOS REIS, M. C. S. (1989), *Curso Básico de Hidrorrefino - Módulo I - A - Caracterização de Cargas*. Publicação interna, PETROBRÁS/SEREC/ CEN-SUD, Rio de Janeiro.
- EDELMAN, M. C.; MAHOLLAND, M. K.; BALDWIN, R. M. and COWLEY, S. W. (1988), "Vapor-Phase Catalytic Hydrodeoxygenation of Benzofuran". *J. Catal.*, 111, 243-253.
- FARO JR., A. C. (1989), *Curso Básico de Hidrorrefino - Módulo IV - Catalisadores de Hidrorrefino*. Publicação interna, PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro.
- FIGUEIREDO, A. M. P. e MARTINS NETO, I. (1986), *Processos Tecnológicos - Hidrogenação Catalítica*. Publicação interna PETROBRÁS/CENPES/DIVEN, Rio de Janeiro.
- FINIELS, A.; GENESTE, P.; MOULINAS, C. and OLIVÉ, J. -L. (1986), "Hydroprocessing of Secondary Amines Over NiW-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst". *Appl. Catal.*, 22, 257-262.
- FOGLER, M.S. (1986), *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- FONTES, C. A. M. (1990), *Curso CENPRO - Hidrorrefino - Esquemas de Processamento*. Publicação interna, PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro.
- FROMENT, G. F. and BISCHOFF, K.B. (1979) , *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley & Sons Inc., 2ª edição, New York.
- FROMENT, G.F. and HOSLEN, L. H. (1981), *Catalytic Kinetics: Modelling, In Catalysis Science and Technology*, vol. 2, Springer - Verlag.
- GATES, B. C.; KATZER, J. R. and SCHUIT, G. C. A. (1979), *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York.

- GENESTE, P.; AMBLARD, P.; BONNET, M. and GRAFFIN, P. (1980), "Hydrodesulfurization of Oxidized Sulfur Compounds in Benzothiophene, Methylbenzothiophene, and Dibenzothiophene Series over  $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst". *J. Catal.*, 61, 115-127.
- GENESTE, P.; OLIVÉ, J.-L. and BIYOKO, S. (1983), "Hydroprocessing of Phenothiazine, Dibenzothiophene, and Thianthrene over  $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$  Catalyst". *J. Catal.*, 83, 245-247.
- GEVERT, B. S.; OTTERSTEDT, J. -E. and MASSOTH, F. (1987), "Kinetics of the HDO of Methyl - Substituted Phenols". *Appl. Catal.*, 31, 119-131.
- GIANETTO, A.; BALDI, G.; SPECCHIA, V. and SICARDI, S. (1978) "Hydrodynamics and Solid-Liquid Contacting Effectiveness in Trickle-Bed Reactor. *AIChE J.* 27, 1087-1104.
- GIANETTO, A. and BERRUTI, F. (1986), "Modelling of Trickle Bed Reactors. *NATI ASI SER., SER E.*, 631-685.
- GIOIA, F. and LEE, V. (1986), "Effect of Hydrogen Pressure on Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 918-925.
- GIRGIS, M. J. and GATES, B. C. (1991), "Reviews - Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2021-2058.
- GIUDICI, R. (1991), *Estimação de parâmetros de modelos matemáticos*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química Laboratório de Simulação e Controle de Processos. Curso Interno PETROBRÁS S.A./SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro.

- GIUDICI, R. (1992), *Estimativa de parâmetros em sistemas de equações diferenciais ordinárias utilizando o método de Marquardt - Módulo OTIM5*. Simulador de Processo da Indústria Química do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - DEQ/USP, São Paulo.
- HANLON, R. T. (1987), "Effects of  $P_{H_2S}$ ,  $P_{H_2}$ , and  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  on the Hydrodenitrogenation of Pyridine. *Energy Fuels*, 1, 424-430.
- HIMMELBLAU, D.M. (1970), *Process Analysis by Statistical Methods*. Wiley, New York.
- HO, T. C. (1988), "Hydrodenitrogenation Catalysis". *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 30, 117-160.
- HO, T. C.; MONTAGNA, A. A. and STEGER, J. J. (1984), "Competitive Hydrodenitrogenation and Aromatics Hydrogenation". *Eighth International Congress on Catalysis Proceedings*; Verlag Chemie: Berlin, v. II, pp. 257-268.
- HOUALLA, M.; NAG, N. K.; SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H. and GATES, B. C. (1978), "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Network". *AIChE J.*, 24, 1015-1021.
- HOUALLA, M., BRODERICK, D. H., SAPRE, A. V., NAG, N. K., de BEER, V. H. J., GATES, B. C. and KWART, H. (1980), "Hydrodesulfurization of Methyl - Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Catal.* 61, 523-527.
- KIM, Kyung-Lim and CHOI, Ki-Sup (1987), "Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over NiO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst". *Korean J. of Chem. Eng.*, 5, 177-182.
- KRISHNAMURTHY, S.; PANVELKER, S. and SHAH, Y. T. (1981), "Hydrodeoxygenation of Dibenzofuran and Related Compounds". *AIChE J.*, 27, 994-1001.

- LA VOPA, V. and SATTERFIELD, C. N. (1987), "Catalytic Hydrodeoxygenation of Dibenzofuran". *Energy Fuels* 1, 323-331.
- LA VOPA, V. and SATTERFIELD, C. N. (1988), "Poisoning of Thiophene Hydrodesulfurization by Nitrogen Compounds". *J. Catal.* 110, 375-387.
- LAPINAS, A. T.; KLEIN, M.T.; GATES, B.C.; MACRIS, A. and LYONS, J.E. (1987), "Catalytic Hydrogenation and Hydrocracking of Fluoranthene: Reaction Pathways and Kinetics". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1026-1033.
- \_\_\_\_\_ (1991), "Catalytic Hydrogenation and Hydrocracking of Fluorene: Reaction Pathways, Kinetics, and Mechanisms". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 42-50.
- LEE, C. -L. and OLLIS, D. F. (1984), "Catalytic Hydrodeoxygenation of Benzofuran and *o*-Ethylphenol". *J. Catal.* 87, 325-331.
- LEE, H. C. and BUTT, J. B. (1977), "Kinetics of the Desulfurization of Thiophene: Reactions of Thiophene and Butene", *Journal of Catalysis*, 49, 320-331.
- LEMBERTON, J.-L. and GUINET, M. (1984), "Phenanthrene Hydroconversion as a Potential Test Reaction for the Hydrogenation and Cracking Properties of Coal Hydroliquefaction Catalysts". *Appl. Catal.*, 13, 181-192.
- LEVENSPIEL, Octave (1972), *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- LI, C. L.; XU, Z.; CAO, Z. -A.; GATES, B. C. and PETRAKIS, L. (1985), "Hydrodeoxygenation of 1-Naphtahol Catalyzed by Sulfided Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *AIChE J.*, 31, 170-174.

- LIMA, J. R. D. (1990), *II Curso Básico de Hidrorrefino - Módulo IV - B - Variáveis Operacionais*. Publicação interna, PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro.
- MACIEL FILHO, R. (1991), *Curso de Simulação Dinâmica de Processo - Módulo III - Modelagem de Reatores*. Publicação Interna, PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro.
- MARQUARDT, D.W. (1963), "An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters". *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11(2), 431-441.
- MATHUR, K. N.; SCHRENK, M. D.; KWART, H. and KATZER, J.R. (1982), *Development of Unique Catalysts for Hydrodenitrogenation of Coal-Derived Liquids: Final Report for the Period September 15, 1978 to September 1981*; Prepared for Office of Fossil Energy, Department of Energy, Washington, DC.
- MAXWELL, J. B. (1950), *Data Book on Hydrocarbons*. Standard Oil Development Company, 5ª edição, New York.
- McILVRIED, H. G. (1971), "Kinetics of the Hydrodenitrification of Pyridine". *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 19, 125-130.
- MILLER, J. T. and HINEMAN, M. F. (1984), "Non-First-Order Hydrodenitrogenation Kinetics of Quinoline". *J. Catal.*, 85, 117-126.
- MOHANTY, S., KUNZRU D. and SARAF, D. N. (1991), "Modeling of Hydrotreating Reactors". *Hydrocarbon Technology*, 44, 459-465.
- MONTEIRO, A. B. S., PINHEIRO, J. I. D. e ALVES, M. B.(1994), *Reatividade de Destilados Médios*. Relatório Interno da PETROBRÁS S/A, Rio de Janeiro.

- MOREAU, C.; DURAND, R.; ZMIMITA, N. and GENESTE, P. (1988), "Hydrodenitrogenation of Benzo(f)quinoline and Benzo(h)quinoline over a Sulfided NiO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.*, 112, 411-417.
- NAG, N. K., SAPRE, A. V., BRODERICK, D. H. and GATES, B. C. (1979), "Hydrodesulfurization of Polycyclic Aromatics Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Relative Reactivities", *J. Catal.*, 57, 509-512.
- ODEBUNMI, E. O. and OLLIS, D. F. (1983), "Catalytic Hydrodeoxygenation II. Interactions between Catalytic Hydrodeoxygenation of *m*-Cresol and Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene". *J. Catal.*, 80, 65-75.
- \_\_\_\_\_ (1983), "Catalytic Hydrodeoxygenation III. Interactions between Catalytic Hydrodeoxygenation of *m*-Cresol and Hydrodenitrogenation of Indole". *J. Catal.*, 80, 76-89.
- OLIVÉ, J.-L.; BIYOKO, S.; MOULINAS, C. and GENESTE, P. (1985), "Hydroprocessing of Indole and *o*-Ethylaniline over Sulfided CoMo, NiMo, and NiW Catalysts". *Appl. Catal.*, 19, 165-174.
- PATZER, J. F., II; FARRAUTO, R. J. and MONTAGNA, A. A. (1979), "Characterization of Coal Liquefaction Catalysts Using 1-Methylnaphtalene as a Model Compound". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18, 625-630.
- PEROT, G. (1991), "The reactions involved in Hydrodenitrogenation". *Catalysis Today*, 10, 447-472.
- PETROCELLI, F. P. and KLEIN, M. T. (1987), "Modeling Lignin Liquefaction 1. Catalytic Hydroprocessing of Lignin-related Methoxyphenols and Interaromatic Unit Linkages". *Fuel Sci. Technol. Int.*, 5, 25-62.

- RADOMYSKI, Bohdan; SZCZYGIEL, Jerzy and TRAWCZYNSKI, Janusz (1988), "Reaction of Thiophene with Hydrogen over Cobalt-Molybdenum/  $\gamma$ -Alumina Catalysts - II. The Kinetics of the Reaction". *Applied Catalysis*, 39, 25-31.
- SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H.; FRAENKEL, D.; GATES, B. C. and NAG, N. K. (1980), "Hydrodesulfurization of Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophene Catalyzed by Sulfided  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : The Reaction Network". *AIChE J.*, 26, 690-694.
- SAPRE, A. V. and GATES, B. C. (1981), "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : The Reaction Networks". *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 20, 68-73.
- SAPRE, A. V. and GATES, B. C. (1982), "Hydrogenation of Biphenyl Catalyzed by Sulfided  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : The Reaction Kinetics". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, 86-94.
- SATTERFIELD, C. N. (1970), *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, The Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts.
- \_\_\_\_\_ (1975), "Trickle-Bed Reactors" *AIChE J.*, 21, 209-228.
- \_\_\_\_\_ (1980), *Heterogeneous Catalysis in Practice*. McGraw-Hill, Inc., New York.
- SATTERFIELD, C. N.; MODELL, M. and WILKENS, J. A. (1980), "Simultaneous Catalytic Hydrodenitrogenation of Pyridine and Hydrodesulfurization of Thiophene". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 154-160.
- SATTERFIELD, C. N., PELOSOF, A. A. and SHERWOOD, T. K. (1969), "Mass Transfer Limitations in a Trickle Bed Reactor". *AIChE J.*, 15, 226-234.

- SATTERFIELD, C. N. and YANG, S. H. (1984), "Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline in A Trickle-Bed Reactor. Comparison with Vapor Phase Reaction". *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 23, 11-19.
- SHABTAI, J.; VELUSWAMY, L. and OBLAD, A. G. (1978), "Steric Effects in Phenanthrene and Pyrene Hydrogenation Catalyzed by Sulfided Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Prepr. Pap. — Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 23, 107-113.
- SHABTAI, J.; YEH, G. J. C.; RUSSEL, C. and OBLAD, A. G. (1989), "Fundamental Hydrodenitrogenation Studies of Polycyclic N-Containing Compounds Found in Heavy Oil. 1. 5,6-Benzoquinoline". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 139-146.
- SHIH., S. S.; MATHUR, K. N.; KATZER, J. R.; KWART, H. and STILES, A. B. (1977), "Quinoline Hydrodenitrogenation: Reaction Network and Kinetics". *Prepr. — Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 22, 919-940.
- SMITH, J.M. (1981), *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill, Inc. 3<sup>a</sup> edição, New York.
- SINGHAL, G. H.; ESPINO, R. L. and SOBEL, J. E. (1981), "Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic Compounds Reaction Mechanisms". *J. Catal.*, 67, 446-456.
- SONNEMANS, J.; VAN DEN BERG, G. H. and MARS, P. (1973), "The Mechanism of Pyridine Hydrogenolysis on Molybdenum-Containing Catalysts II. Hydrogenation of Pyridine to Piperidine". *J. Catal.*, 31, 220-230.
- STATGRAPHICS, *Statistical Graphics System by Statistical Graphics Corporation*, Copyright 1989, Versão 4.2 - Serial # STA 500PI64 - IC.
- STERN, E. W. (1979), "Reaction Networks in Catalytic Hydrodenitrogenation". *J. Catal.*, 57, 390-396.

- STREITWIESER, A., Jr. and HEATHCOCK, C. H. (1976), *Introduction to Organic Chemistry*. Macmillan: New York.
- TARHAN, M.O. (1983), *Catalytic Reactor Design*. McGraw-Hill, Inc. New York.
- VAN PARIJS, I. A.; HOSTEN, L. H. and FROMENT, G. F. (1986), "Kinetics of Hydrodesulfurization on a Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. 2. Kinetics of the Hydrogenolysis of Benzothiophene". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 437-443.
- VAN PARIJS, I. A. and FROMENT, G. F. (1986), Kinetics of Hydrodesulfurization on a Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. 1. Kinetics of the Hydrogenolysis of Thiophene". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 431-436.
- VRINAT, M. L. (1983), "The Kinetics of the Hydrodesulfurization Process: A Review". *Appl. Catal.*, 6, 137-158.
- WISER, W. H.; SINGH, S.; QADER, S. A. and HILL, G. R. (1970), "Catalytic Hydrogenation of Multiring Aromatic Coal Tar Constituents". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 9, 350-357.
- YANG, S. H. and SATTERFIELD, C. N. (1984), "Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline in a Trickle-Bed Reactor. Effect of Hydrogen Sulfide". *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 23, 20-25.
- ZAWADSKI, R.; SHIH, S. S.; REIFF, E.; KATZER, J. R. and KWART, H. (1982), *Kinetics and Mechanism of Catalytic Hydroprocessing of Components of Coal-Derived Liquids: Tenth and Eleventh Quarterly Reports for the Period August, 16, 1981 to February 15, 1982*; Prepared for Office of Fossil Energy, Department of Energy, Washington, DC.
- ZOTIN, J. L.; ALMEIDA, S. G. e FARO Jr. A. C.; "Efeito da Presença de Olefinas na Hidrodessulfurização do Tiofeno sobre Catalisadores de Ni -Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". 5<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise, 1991.