



METODOLOGIA DE DESATIVAÇÃO ACELERADA EM CATALISADORES COM
MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HDT

Leandro da Rocha Novaes

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Argimiro Resende Secchi
Neuman Solange de Resende

Rio de Janeiro
Dezembro de 2017

METODOLOGIA DE DESATIVACÃO ACELERADA EM CATALISADORES COM
MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HDT

Leandro da Rocha Novaes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof.^a Vera Maria Martins Salim, D.Sc

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc

Dr. Neuman Solange de Resende, D.Sc

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc

Prof. Arnaldo da Costa Faro Júnior, D.Sc

Dr. José Luiz Zotin, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2017

Novaes, Leandro da Rocha

Metodologia de Desativação Acelerada em Catalisadores com Modelagem Matemática do Processo de HDT/ Leandro da Rocha Novaes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVI, 153 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Argimiro Resende Secchi

Neuman Solange de Resende

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 122-133.

1. Desativação acelerada. 2. Hidrotratamento. 3. Modelagem. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me proporcionado mais essa oportunidade na minha vida. Sempre me abrindo portas e estando ao meu lado a todo o momento.

Agradeço a meus pais, Gílson e Márcia, que sempre me deram suporte, incentivo, amor e palavras de carinho nos momentos mais difíceis dessa caminhada. Todo o esforço que vocês fizeram e fazem até hoje me incentiva a continuar. Obrigado por tudo!

Agradeço também a minha tia Antônia, a minha avó Marina e a minha irmã Layla que estiveram sempre ao meu lado. A meu irmão Tiago, que estará sempre comigo em meus pensamentos e coração. Sei que você sempre torceu e torce muito por mim. Saudades eternas de você. Ao meu sobrinho, Pedro Arthur, que é minha alegria e conforto nos momentos difíceis. A minha família, primos, primas, tios e tias que me ajudaram a concluir mais essa etapa.

A minha namorada Camila, obrigado por estar comigo e ter tido paciência em períodos que eu estava desanimado e achava que tudo estava errado. Sua amizade, companheirismo, amor e compreensão me deram forças para tornar este trabalho possível.

Agradeço aos meus professores Vera, Argimiro e Neuman pela orientação, suporte e incentivo. A professora Vera que acreditou em mim desde o início, mesmo não me conhecendo. Quando bati à sua porta me presenteou com uma oportunidade única, muito obrigado. A professora Neuman, que me ajudou tanto na parte de redação dos textos, na postura e apresentação de trabalhos e por estar sempre disponível. Ao professor Argimiro, que sempre me incentivou a ir cada vez mais longe na área de modelagem e simulação. Obrigado pelas oportunidades proporcionadas para meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. E aos amigos que fiz durante o doutorado: Alberth, Renata, Vinícius, Arthur, Francine, Jaqueline, Amanda, Carla, Klynsmann, Masoud, Anderson, Marcileny e João, obrigado pelo apoio e amizade. Aos amigos de laboratório, Cláudio e Edimário, obrigado pela ajuda e amizade durante todo o tempo que passei aí com vocês. Ao Marcelo Edral, que me ajudou tanto no desenvolvimento desse trabalho.

Enfim, obrigado a todos que me ajudaram de alguma forma.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

METODOLOGIA DE DESATIVACÃO ACELERADA EM CATALISADORES COM MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HDT

Leandro da Rocha Novaes

Dezembro/ 2017

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Argimiro Resende Secchi

Neuman Solange de Resende

Programa: Engenharia Química

A seleção adequada de catalisadores de hidrotratamento (HDT) é um dos desafios vinculados às novas exigências regulatórias que restringem a emissão de enxofre para atmosfera. Este trabalho estuda a desativação acelerada por deposição de coque em catalisadores comerciais de HDT e a modelagem fenomenológica do processo. A metodologia empregada tem uma abordagem cinética com condições operacionais típicas de unidades industriais empregando destilados médios. O monitoramento contínuo do processo através da densidade, teor de enxofre e análises por espectrometria por FTIR e por RMN permitiu uma correlação simples e direta entre a composição de compostos aromáticos, sulfurados e nitrogenados e atividade do leito catalítico. O modelo fenomenológico, desenvolvido para um reator de leito fixo, permitiu a estimação de parâmetros cinéticos, com pequenos desvios entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo. A integração entre o modelo fenomenológico e os dados experimentais de atividades inicial e residual mostrou que a Metodologia de Desativação Acelerada (MDA) é representativa do fenômeno de desativação em unidades industriais. Finalmente, o modelo mostrou-se uma ferramenta conveniente e de rápida resposta à avaliação e discriminação de catalisadores de HDT.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ACCELERATED DEACTIVATION METHODOLOGY IN CATALYSTS WITH
MATHEMATICAL MODELING OF THE HDT PROCESS

Leandro da Rocha Novaes

December/ 2017

Advisors: Vera Maria Martins Salim
Argimiro Resende Secchi
Neuman Solange de Resende

Department: Chemical Engineering

A challenge to the new regulatory requirements that restrict the sulfur emission is the suitable selection of hydrotreating catalysts (HDT). This work studies the accelerated deactivation by coke deposition in commercial HDT catalysts and the phenomenological modeling of the process. Deactivation by coke formation and deposition was studied using a kinetic approach with typical operating conditions of industrial units employing medium distillates. Continuous monitoring of the process through density, sulfur content and FTIR and NMR spectrometry analyzes allowed a simple and direct correlation between the composition of aromatic, sulfur and nitrogen compounds and catalytic bed activity. The phenomenological model, developed from a fixed bed reactor, allowed the kinetic parameters estimation with small deviations between experimental and predicted data by the model. The integration between the phenomenological model and experimental data of residual activity showed that the Accelerated Deactivation Methodology (MDA) is representative of the deactivation phenomenon in industrial units. Finally, this model is a suitable and fast tool for the HDT catalysts evaluation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	3
1.2	Estrutura da tese	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1	Processo de Hidrotratamento (HDT)	5
2.1.1	Cargas.....	6
2.1.2	Principais Reações	10
2.1.3	Catalisadores	22
2.1.4	Desativação de catalisadores.....	24
2.2	Desativação acelerada de catalisadores de HDT	38
2.3	Modelagem matemática	40
2.4	Comentários finais	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	Caracterização Físico-Química.....	54
3.1.1	Catalisador	54
3.1.2	Cargas e produtos.....	54
3.2	Testes catalíticos	56
3.3	Metodologia de Desativação Acelerada (MDA).....	62
3.4	Desenvolvimento do modelo fenomenológico	63
3.4.1	Balancos de massa	67
3.4.2	Cinéticas de reação.....	69
3.4.3	Propriedades físico-químicas e parâmetros do modelo.....	71
3.4.4	Características do leito catalítico e fator de efetividade	74
3.5	Planejamento experimental para estimação dos parâmetros.....	77
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1	Carga e Catalisador	79

4.1.1	Caracterização da natureza química.....	80
4.2	Testes catalíticos e desativação acelerada	86
4.2.1	Etapa de estabilização	86
4.2.2	Atividades catalíticas iniciais.....	88
4.2.3	Desativação acelerada do catalisador.....	94
4.2.4	Atividades catalíticas residuais	98
4.2.5	Conclusões parciais.....	101
4.3	Modelagem matemática	102
4.3.1	Solução numérica e técnica de estimação de parâmetros.....	102
4.3.2	Estimação dos parâmetros cinéticos	103
4.3.3	Simulação do processo e consumo de hidrogênio	110
4.3.4	Avaliação da resistência a difusão interna	112
4.3.5	Avaliação da perda de atividade	114
4.3.6	Proposta de modelo com difusão intrapartícula.....	115
4.3.7	Conclusões parciais.....	119
5	CONCLUSÕES GERAIS	120
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
	ANEXOS	134
	Artigo 1	134
	Artigo 2.....	144
	Modelo matemático	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de combustíveis no setor de transportes.	1
Figura 2 - Relação entre a reatividade e a estrutura dos compostos organossulfurados (adaptado de ZHAO, 2009).	11
Figura 3 - Rota reacional para a reação de HDS do tiofeno.	12
Figura 4 - Rota reacional para a reação de HDS do benzotiofeno.	12
Figura 5 - Rota para a reação de HDS do dibenzotiofeno (adaptado de BABICH e MOULIJN, 2003).	13
Figura 6 - Rota para a reação de HDN da piridina.	14
Figura 7 - Rota da reação de HDN da porfirina.	14
Figura 8 - Quebra da ligação C-N via eliminação de Hofmann.	15
Figura 9 - Quebra da ligação C-N via substituição nucleofílica.	15
Figura 10 - Rota para a reação de HDO do fenol.	17
Figura 11 - Rotas para a reação de HDO do fenol (adaptado de CROCKER, 2010).	17
Figura 12 - Estruturas típicas de porfirinas metálicas (a-c), intermediário <i>chlorin</i> (d); M= V ou Ni (adaptado de FURIMSKY, 2007).	18
Figura 13 - Rota para a reação de HDM (adaptado de FURIMSKY, 2007).	19
Figura 14 - Rotas e taxas de reação (h^{-1}) para os compostos aromáticos com catalisador de CoO-MoO ₃ sulfetado/ γ -Al ₂ O ₃ (adaptado de SPARE e GATES, 1981)..	20
Figura 15 - Efeitos das condições operacionais na reação de HDA (adaptado de YOES e ASIM, 1987).	21
Figura 16 - Modelos para o crescimento dos cristalitos: A) migração atômica, B) migração dos cristalitos (adaptado de BARTHOLOMEW, 2001).	29
Figura 17 - Deposição do coque nos sítios ativos e o bloqueio dos poros do catalisador (adaptado de BARTHOLOMEW, 2001).	31
Figura 18 - Típica curva S em um processo de HDT (MAITY <i>et al.</i> , 2011; ANCHEYTA, 2013).	32
Figura 19 - Modelos propostos para a deposição do coque.	33
Figura 20 - Perfis da deposição de coque e metais (adaptado de FURIMSKY e MASSOTH, 1999).	34
Figura 21 - Perfis de vanádio e coque depositados no leito catalítico: topo, meio e fundo (adaptado de MAITY <i>et al.</i> , 2012).	35

Figura 22 - Teor de coque depositado em função do teor de poliaromáticos (adaptado de WIVEL <i>et al.</i> , 1991).	35
Figura 23 - Rota de formação do coque térmico a partir de radicais livres (FURIMSKY e MASSOTH, 1999).	37
Figura 24 - Rota de formação de coque com participação de carbocátions (MAGNOUX <i>et al.</i> , 2006).	37
Figura 25 - Rotas para formação do coque a partir do pireno(WANG <i>et al.</i> , 2016).	38
Figura 26 - Classificação de reatores catalíticos heterogêneos (FROMENT e BISCHOFF, 1990).	42
Figura 27 - Fluxograma simplificado da unidade 3R-HDT-20 - Vinci Technologies.	57
Figura 28 - Unidade 3R-HDT-20 - Vinci Technologies: (a) Seção de alimentação e (b) de reação.	58
Figura 29 - 3R-HDT-20 - Vinci Technologies - seção de separação.	59
Figura 30 - Configuração final do reator.	60
Figura 31 - Espectros de infravermelho (FTIR) das cargas A e B.	81
Figura 32 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A com os padrões internos - compostos aromáticos.	82
Figura 33 - Espectros obtidos a partir da carga A e dos padrões internos.	83
Figura 34 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A e com os padrões internos - compostos sulfurados e nitrogenados.	84
Figura 35 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga B e com os padrões internos - compostos sulfurados e nitrogenados.	84
Figura 36 - Espectros RMN ¹ H: a) carga A; b) carga B.	85
Figura 37 - Análise de densidade na etapa de estabilização.	87
Figura 38 - Teor de enxofre na etapa de estabilização.	87
Figura 39 - Espectroscopia por infravermelho (FTIR) da etapa de estabilização.	88
Figura 40 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A e dos produtos, variando-se a severidade das condições operacionais.	90
Figura 41 - Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) ¹ H: a) carga A; b) amostra 1; c) amostra 2.	91
Figura 42 - Densidade <i>versus</i> teor de enxofre para as duas cargas.	92

Figura 43 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A e das amostras obtidas em pressões diferentes.	92
Figura 44 - Espectros de FTIR das amostras P1 e P2 e da carga na região dos compostos aromáticos.	93
Figura 45 - Espectros de RMN ¹ H: a) amostra P1; b) amostra P2.	93
Figura 46 - Valores de densidade nos testes de desativação acelerada.	94
Figura 47 - Teor de enxofre no produto nos testes de desativação acelerada....	95
Figura 48 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A e amostras na Etapa 1.	96
Figura 49 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga B e amostras.	97
Figura 50 - Espectros de FTIR das cargas e das amostras 12 e 24 na Etapa 2: a) carga A b) carga B.....	97
Figura 51 - Conversões iniciais e finais da reação de HDS dos produtos obtidos a partir da carga A (a) e B (b).....	99
Figura 52 - Densidades iniciais e finais dos produtos obtidos a partir da carga A (a) e B (b).....	99
Figura 53 - Distribuição do tamanho dos poros dos leitos catalíticos.	100
Figura 54 - Análise de sensibilidade dos parâmetros estimados: (■) m_{HDS} , (●) m_{HDN} , (▲) $k_{0,HDS}$, (x) $k_{0,HDN}$, (*) E_{aHDS} , (◆) E_{aHDN}	107
Figura 55 - Comparação entre as concentrações experimentais e preditas.	109
Figura 56 - Perfis dos teores/concentrações na fase líquida: a) enxofre, b) nitrogênio, c) H ₂ d) H ₂ S e NH ₃	110
Figura 57 - Avaliação do fator de efetividade para a reação de HDN.....	113
Figura 58 - Análise de convergência da malha, a) perfis dos teores de enxofre, b) perfis obtidos na saída do reator.	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições operacionais de processo para típicas cargas de destilação (GOMES, 2007; TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).	6
Tabela 2 - Típicos compostos encontrados nas frações do petróleo (TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).	7
Tabela 3 - Especificação do óleo diesel S10 comercializado no Brasil. Fonte: ANP (2013) - resolução nº50.	9
Tabela 4 - Propriedades de bio-óleos (HUBER <i>et al.</i> , 2006).	17
Tabela 5 - Percentual (% v/v) dos compostos aromáticos em frações do petróleo.	21
Tabela 6 - Mecanismos de desativação.	25
Tabela 7 - Venenos classificados de acordo com sua estrutura química (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015)	26
Tabela 8 Venenos catalíticos em processos industriais (FORZATTI e LIETTI, 1999).....	26
Tabela 9 - Valores de temperatura de fusão, Tamman e Hüttig para óxidos e metais.....	30
Tabela 10 - Limites operacionais e condições típicas de operação.	57
Tabela 11 - Condições operacionais - etapa de desativação acelerada.....	62
Tabela 12 - Critérios para desprezar a dispersão axial.	64
Tabela 13 - Planejamento experimental	78
Tabela 14 - Condições operacionais para análise preditiva.....	78
Tabela 15 - Composição e características físico-químicas do catalisador.....	79
Tabela 16 - Propriedades das cargas utilizadas.	80
Tabela 17 - Bandas características das cargas A e B (identificada com base em SILVERSTEIN <i>et al.</i> , 2007).....	81
Tabela 18 - Caracterização da carga inicial e do produto final obtido na etapa de estabilização.....	86
Tabela 19 - Condições operacionais e resultados da atividade inicial do catalisador.....	89
Tabela 20 - Resultados obtidos por RMN, para os testes A e B.....	98
Tabela 21 - Dados experimentais e resultados obtidos da atividade catalítica residual	99

Tabela 22 - Propriedades texturais dos catalisadores virgem e residuais.....	100
Tabela 23 - Especificações para a solução numérica.....	102
Tabela 24 - Valores típicos dos parâmetros cinéticos para reações de HDS e HDN	104
Tabela 25 - Propriedades físico-químicas da carga, leito e partícula	105
Tabela 26 - Valores estimados dos parâmetros	105
Tabela 27 - Concentrações de enxofre e nitrogênio: experimental x predito ...	108
Tabela 28 - Análise preditiva.....	109
Tabela 29 - Fator de efetividade x posição do leito catalítico	112
Tabela 30 - Parâmetro cinético após etapa de desativação.....	114
Tabela 31 - Especificações para a solução numérica no leito e na partícula....	116
Tabela 32 - Parâmetros cinéticos e seus valores estimados.....	116
Tabela 33 - Modelo com difusão intrapartícula, concentração: experimental x predito.....	117
Tabela 34 - Fator de efetividade x posição do leito catalítico para modelo com difusão intrapartícula	118

NOMENCLATURA

SÍMBOLOS - MODELAGEM FENOMENOLÓGICA

a^L	Área interfacial gás-sólido, cm^{-1}
a^S	Área interfacial líquido-sólido, cm^{-1}
C_i	Concentração molar do composto i, mol/cm^3
$C_{\text{H}_2, \text{alim}}$	Concentração molar de hidrogênio na entrada do reator, mol/cm^3
$C_{\text{S}, \text{alim}}$	Concentração molar dos sulfurados na entrada do reator, mol/cm^3
$C_{\text{N}, \text{alim}}$	Concentração molar dos nitrogenados na entrada do reator, mol/cm^3
$D_{\text{ef}, i}^L$	Difusividade efetiva do componente i dentro do catalisador poroso, cm^2/s
D_i^L	Difusividade molecular, cm^2/s
D_{iK}^L	Difusividade de Knudsen, cm^2/s
d_p	Diâmetro do catalisador e/ou inerte, cm
d_{pe}	Diâmetro de partícula equivalente, cm
d_t	Diâmetro do reator, cm
E_{a_j}	Energia de ativação para reação j, kJ/mol
H_i	Constante de Henry para composto i, $\text{MPa} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$
g	Aceleração da gravidade, cm/s^2
G^L	Fluxo de massa da fase líquida, $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$
$k_{0,j}$	Fator pré- exponencial j
k_j	Constante de velocidade da reação j, $[(\text{cm}^{3(m+n)})/\text{mol}^{(m+n-1)} \text{g} \cdot \text{s}]$
$K_{\text{H}_2\text{S}}$	Constante de adsorção do H_2S , cm^3/mol
K_i^L	Coefficiente de transferência de massa gás-líquido do composto i, cm/s
K_i^S	Coefficiente de transferência de massa líquido-sólido do composto i, cm/s
L_B	Comprimento do leito catalítico, cm
m_j, n_j	Ordens de reação (j= HDS, HDN)
MM_i	Massa molar do enxofre ou nitrogênio, g/mol
p_i^G	Pressão parcial do componente i, MPa

P_{alim}	Pressão parcial de H_2 na entrada, MPa
SSE	Função objetivo
S_p	Área superficial externa total da partícula do catalisador, cm^2
r	Raio da partícula, cm
r_j	Taxa de reação j ($j=HDS, HDN$), $mol/cm^3/s$
R	Constante universal dos gases, $J/(mol.K)$
r_g	Raio médio do poro, cm
T	Temperatura, K
u^L	Velocidade superficial do líquido, cm/s
u^G	Velocidade superficial do gás, cm/s
V_c	Volume do catalisador, cm^3
V_i	Volume das partículas inertes, cm^3
V_g	Volume total de poros do catalisador, cm^3/g
v_c	Volume molar crítico, cm^3/mol
v_i	Volume molar do soluto i na fase líquida, cm^3/mol
v_L	Volume molar do diesel, cm^3/mol
v_m	Volume molar sob condições normais, L/mol
V_p	Volume total da partícula do catalisador, cm^3
W_i	Fração mássica composto i
z	Coordenada axial do leito, cm

Letras Gregas

η_j	Fator de efetividade da reação j
ξ	Razão do leito catalítico diluído por inertes
ϵ_B	Fração de vazios do leito catalítico
ϵ_S	Porosidade do catalisador
ρ_b	Densidade do <i>bulk</i> catalítico, g/cm^3

ρ_s	Densidade do catalisador, g/cm ³
ρ^L	Densidade da fase líquida, g/cm ³
μ^L	Viscosidade da fase líquida, cP
Φ_j	Módulo de Thiele para a reação j
ϕ_s	Fator de Forma
Γ	Concentrações de enxofre e nitrogênio na saída do reator
τ	Fator de tortuosidade do catalisador

Superscripts

G	Fase gasosa
L	Fase líquida
S	Fase sólida

1 INTRODUÇÃO

A demanda por combustíveis, principalmente na área de transportes, apresentou um crescimento contínuo nos últimos anos. Estima-se que o consumo de petróleo irá crescer 18% entre 2015 e 2040 (U.S Energy Information Administration, IEO, 2017). Além disso, a produção de petróleo pesado (óleo pesado cru) tem aumentado, obrigando a indústria de refino a reestruturar as atuais refinarias e projetar novas unidades que sejam capazes de processar este tipo de carga. Essas matérias-primas são caracterizadas por elevadas quantidades de impurezas, como enxofre e metais, e baixos rendimentos em destilados, o que acaba por tornar o refino deste combustível mais difícil.

No Brasil, de acordo com o Ministério de Minas e Energia, o segmento de transportes continua liderando o crescimento da demanda por combustíveis. O consumo acumulado deste setor cresceu à expressiva taxa de 5,2%. Apesar do aumento no uso de fontes renováveis, como biodiesel e etanol, o diesel ainda representa a maior fatia no consumo de energia no setor de transportes, conforme mostrado na Figura 1 (Balanço Energético Nacional, BEN, 2014). O processamento de óleos pesados, com elevada acidez e altos teores de compostos nitrogenados, tem aumentado sucessivamente. Nos últimos anos, a PETROBRAS investiu na construção de 26 unidades de conversão e hidrotratamento em suas refinarias com o objetivo de atender à demanda interna. Entretanto, mesmo com esses investimentos, o Brasil ainda não é autossuficiente na produção de combustíveis, principalmente a gasolina e o diesel, e precisou importar no ano de 2014 aproximadamente 200 mil barris/dia (BOSCO, 2014).

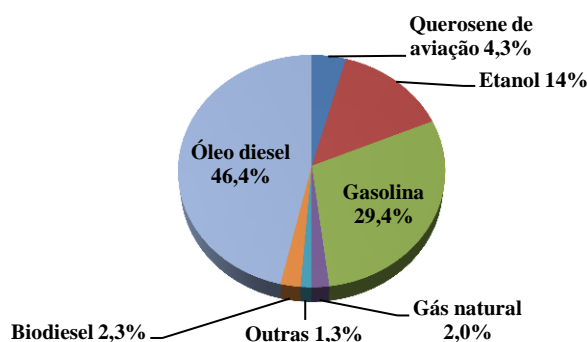


Figura 1 - Consumo de combustíveis no setor de transportes.

Legislações ambientais mais rigorosas em relação a emissões de óxido de enxofre (SO_x), óxido de nitrogênio (NO_x), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2),

compostos orgânicos voláteis e materiais particulados, pressionam cada vez mais o setor de refino de petróleo em relação à especificação dos combustíveis. Para as indústrias deste setor é necessário aumentar a produção mas em contrapartida é requerido que esses combustíveis possuam baixos teores de contaminantes, número de cetano adequado e representem um menor risco ambiental e à saúde humana.

Neste panorama, surge o hidrotratamento (HDT), que é um dos mais importantes processos catalíticos na indústria de refino do petróleo e vem sendo utilizado há mais de 60 anos para obter combustíveis de melhor qualidade a partir de qualquer fração de petróleo. Como em todo processo catalítico, os catalisadores de HDT são continuamente desativados em condições de operação em reatores industriais. A atividade catalítica para operações industriais é mantida através do aumento constante da temperatura de reação, mantendo as especificações desejadas do produto e também um monitoramento do processo de desativação. No entanto, o aumento da temperatura de reação tem limites devido à restrições metalúrgicas, equilíbrio termodinâmico do processo, reações de craqueamento termico e desativação mais rápida do catalisador (COOPER *et al.*, 1986; ANCHEYTA, 2015).

Devido à sua importância industrial, o desenvolvimento e seleção de catalisadores de HDT com maior vida útil, alto desempenho e mais resistente à desativação exigem atenção especial. No entanto, o tempo necessário para o catalisador perder atividade significativamente por deposição de coque em hidrotratamento de destilados médios é elevado (2 a 3 anos), tornando seu estudo, na forma tradicional, mais caro e trabalhoso. Com base nisso, uma alternativa que se configura é através de testes de desativação acelerada. O princípio dos testes consiste em aumentar a severidade das condições operacionais, para que em um curto intervalo de tempo seja possível observar o fenômeno de desativação.

Os testes de desativação acelerada apresentam alguns desafios que precisam ser levados em conta no planejamento experimental. Um dos grandes problemas é tornar o fenômeno de desativação representativo para uma unidade industrial. A aplicação dessa metodologia exige um profundo conhecimento da desativação, das variáveis operacionais mais importantes e quais os seus efeitos no processo. Segundo PACHECO (2008), deve-se escolher parâmetros que sejam comuns tanto à unidade industrial como à planta piloto, por exemplo, a caracterização dos produtos gerados e a caracterização dos catalisadores coqueados.

A abordagem tradicional de avaliação da perda de atividade por deposição de coque é feita pela caracterização dos catalisadores coqueados (WIVEL *et al.*, 1991; RANA *et al.*, 2013; MEDEROS *et al.*, 2013). Contudo, a obtenção desses materiais para um monitoramento contínuo do processo de desativação acelerada torna-se uma tarefa difícil à medida que os sistemas de reação são fechados e pressurizados. Ou seja, a remoção dos sólidos/amostragem do leito catalítico não é uma tarefa simples tanto em unidades de bancada como em reatores industriais. Além disso, o coque formado pode diferir dependendo de sua posição nos leitos catalíticos.

Em trabalhos anteriores do grupo, utilizou-se uma abordagem cinética aliada à caracterização dos produtos para uma avaliação criteriosa do fenômeno desativação. Esta metodologia mostrou-se mais promissora pela possibilidade de analisar cada reação de HDT de forma individual (PACHECO, 2008; PACHECO *et al.*, 2011).

Além disso, a modelagem fenomenológica do processo de HDT tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo desse processo. É encontrada uma ampla literatura nesse campo de estudo (KORSTEN e HOFFMAN, 1996; AVRAAM e VASALOS, 2003; MACÍAS e ANCHEYTA, 2004; JARULLAH *et al.*, 2010 e 2011). Contudo a estimação dos parâmetros cinéticos com acurácia e confiabilidade utilizando dados estatísticos é uma lacuna a ser preenchida. Do mesmo modo, o uso de um planejamento experimental para tornar mais eficiente à estimação também é pouco encontrado.

Partindo da premissa, já bem estabelecida, de que a desativação de catalisadores de HDT ocorre com uma cinética lenta e, fundamentalmente, por deposição de coque, na ausência de metais pesados na carga; este trabalho procura apresentar uma contribuição na linha de estudo da desativação acelerada de catalisadores de HDT, usando simultaneamente uma abordagem experimental e de modelagem fenomenológica.

Neste sentido os objetivos abaixo apresentados foram estabelecidos para direcionar o desenvolvimento deste trabalho.

1.1 **Objetivos**

O objetivo amplo deste trabalho é o estudo da desativação acelerada por deposição de coque em catalisadores comerciais e a modelagem matemática do processo de HDT. Para atingi-lo, os seguintes objetivos específicos conduziram o presente trabalho:

- i. Planejamento, preparação e execução dos testes catalíticos na unidade de bancada;
- ii. Caracterização e análise das duas cargas industriais utilizadas;
- iii. Avaliação da etapa de estabilização e das atividades iniciais e residuais dos leitos catalíticos para ambas as cargas;
- iv. Monitoramento contínuo da desativação acelerada dos catalisadores de HDT através da caracterização dos produtos;
- v. Desenvolvimento e estruturação do modelo fenomenológico do processo de HDT;
- vi. Estimação dos parâmetros cinéticos das reações de HDS e HDN a partir de um planejamento experimental;
- vii. Simulação do processo de HDT e estimativa do consumo de hidrogênio das reações.

1.2 Estrutura da tese

A apresentação deste trabalho foi separada em cinco Capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão sobre o processo de hidrotreatamento, o fenômeno de desativação com enfoque no mecanismo de deposição de coque e uma revisão sobre a modelagem em processos de HDT também é apresentada.

As metodologias utilizadas tanto na parte experimental dos testes catalíticos quanto no desenvolvimento do modelo matemático são apresentadas no Capítulo 3.

O Capítulo 4 compreende a apresentação e discussão de todos os resultados relacionados aos testes catalíticos de desativação acelerada e à modelagem matemática. São incluídas as análises preliminares das cargas empregadas e as avaliações das atividades iniciais dos catalisadores. Aborda-se também a modelagem fenomenológica do processo de HDT, que consiste na solução numérica do modelo, na estimação dos parâmetros cinéticos e na simulação do processo. Além disso, a proposta de um modelo fenomenológico com difusão dos reagentes para as partículas do catalisador e a avaliação da atividade residual dos catalisadores utilizando o modelo desenvolvido é discutido. Finalmente, as conclusões gerais, as contribuições para a literatura científica e as sugestões para trabalhos futuros podem ser encontrados no Capítulo 5.

O Anexo apresenta as publicações em periódicos científicos internacionais e também uma descrição mais detalhada dos modelos matemáticos utilizados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão é direcionada para o processo de desativação por deposição de coque em catalisadores de hidrotratamento. Inicialmente aborda-se o processo de HDT, incluindo seus mecanismos de reações e catalisadores. Na sequência destaca-se o fenômeno de desativação com enfoque no mecanismo de deposição e recobrimento dos sítios pelo coque. Por fim, os temas relacionados à desativação acelerada e modelagem fenomenológica são apresentados.

2.1 Processo de Hidrotratamento (HDT)

Com a exigência nas especificações dos combustíveis cada vez mais direcionadas à redução de contaminante aliada as contínuas buscas pelo aumento na qualidade fazem necessárias a existência de unidades de HDT, viabilizando assim a produção dos destilados médios comercializados pelas refinarias.

O processo de hidrotratamento é utilizado para a remoção das impurezas como enxofre de frações do petróleo, envolvendo uma série de reações de hidrogenação que ocorrem simultaneamente no leito catalítico. As reações de HDT implicam somente em pequenas mudanças na estrutura molecular do composto a ser tratado, ou seja, as condições de reação não são tão severas quanto às utilizadas no processo de hidrocrackeamento (HCC). Diversas frações do petróleo podem ser processadas em unidades de hidrotratamento. As principais diferenças entre os processos de HDT para cada tipo de carga estão relacionadas às condições de operação, ao tipo de catalisador, à configuração do reator e ao sistema de reação (ANCHEYTA, 2015).

As dificuldades encontradas no processo de HDT são a complexidade da carga e também tratar as reações que ocorrem simultaneamente no leito catalítico e suas interações, gerando um esforço adicional na obtenção dos mecanismos das reações. Uma das alternativas para simplificar a elucidação dos mecanismos e da cinética das reações é utilizar moléculas mais simples como modelo, por exemplo, o dibenzotiofeno e seus derivados para o estudo das reações de HDS (HENSEN *et al.*, 1996; ZHENG *et al.*, 2017; DOUKEH *et al.*, 2017).

As principais reações que ocorrem em uma unidade de HDT são as de hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessmetalização (HDM), além das reações de saturação das moléculas

(hidrogenação de compostos aromáticos, HDA) e de hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO). As principais condições operacionais relacionadas a qualidade dos combustíveis são:

- Temperatura;
- Pressão parcial de hidrogênio;
- Velocidade espacial horária líquida (*LHSV*).

2.1.1 Cargas

A Tabela 1 apresenta um quadro geral com as cargas e condições operacionais típicas para o processo de HDT. Observa-se que cargas mais pesadas precisam de condições operacionais mais severas. A Tabela 2 exibe um conjunto dos principais contaminantes e compostos aromáticos presentes em frações do petróleo. Entretanto a presença de cada composto e sua respectiva quantidade depende do tipo de carga que irá ser processada. Estas cargas podem ser formadas por correntes leves (como naftas), médias (como querosene de aviação (QAV), diesel, gasóleos leves da destilação a vácuo (GOLV) ou do coqueamento retardado (GOLK)) ou pesadas (como gasóleos pesados de vácuo (GOPV) e resíduos atmosféricos (RAT)) (PACHECO, 2008).

Tabela 1 - Condições operacionais de processo para típicas cargas de destilação (GOMES, 2007; TOPSØE *et al.*, 1996).

Carga	Pressão parcial de H₂ (atm)	Consumo de H₂ (m³/m³)	<i>LHSV</i> (h⁻¹)	Temperatura (°C)
Nafta	7-30	2-10	3-8	290-370
Querosene	10-34	5-15	2-6	315-360
Diesel	10-48	20-40	1,5-6	340-400
GOLV/GOPV	31-90	50-80	1-3	360-400
RAT	80-130	100-175	0,2-0,5	370-410

**LHSV* - "Liquid Hourly Space Velocity" - velocidade espacial horária líquida.

Tabela 2 - Típicos compostos encontrados nas frações do petróleo (TOPSØE *et al.*,1996).

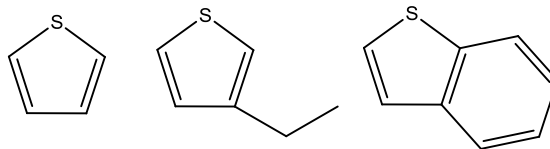
Compostos sulfurados

Mercaptanas, sulfetos e dissulfetos

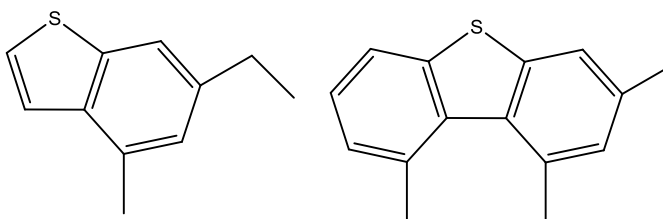
R-SH

R-S-R'

R-S-S-R'

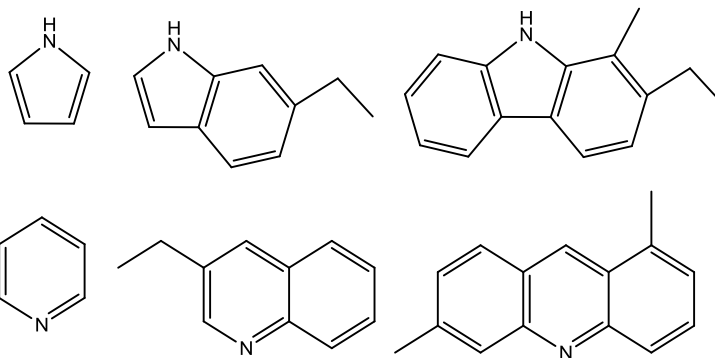


Tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos



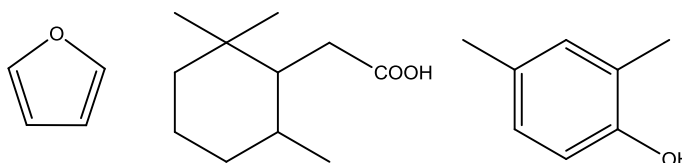
Compostos nitrogenados

Pirróis, indóis e carbazóis, piridina, quinolinas



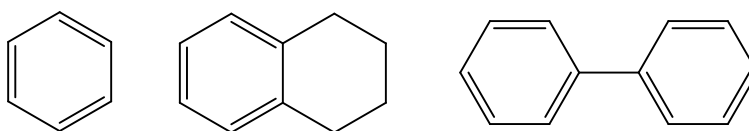
Compostos oxigenados

Furanos, ácidos carboxílicos e fenóis

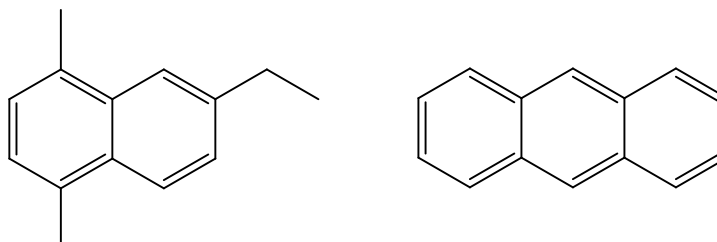


Aromáticos

Benzenos, tetralins e fenilbenzenos



Naftalenos e antracenos



O óleo diesel é uma das cargas utilizadas nesse trabalho e apresenta grande relevância no cenário nacional, sendo constituído por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos (ciclo alcanos) e aromáticos. É um combustível líquido cuja principal característica é sua queima em câmaras de combustão a alta taxa de compressão. No Brasil, o diesel pode ser comercializado de acordo com a sua aplicação: rodoviário ou marítimo. A resolução de nº 42/2009 da ANP (ANP, 2009). permite também a utilização do diesel em outras aplicações, denominadas *off road*, que inclui o uso para fins ferroviários, agropecuários, industrial e geração de energia elétrica. A resolução nº 50 da ANP (ANP, 2013) classifica o óleo diesel rodoviário em dois tipos:

1. Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.

2. Óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

A resolução também estabelece que tanto o óleo diesel A como o B devem apresentar a seguinte nomenclatura, conforme o teor máximo de enxofre:

i. Óleo diesel A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre máximo de 10 mg/kg;

ii. Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre máximo de 500 mg/kg.

O óleo diesel recebe alguns aditivos em sua composição. Esses aditivos aprimoram algumas características, visando maior desempenho do combustível. Os aditivos, normalmente incorporados aos combustíveis, são antiespumantes, desemulsificantes, detergentes, dispersantes e inibidores de corrosão (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE - CNT, 2012).

Visando atender às especificações da ANP, utilizam-se ensaios baseados nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). A especificação em vigor (Tabela 3) para o óleo diesel produzido a partir do refino do petróleo e utilizado no transporte rodoviário foi estabelecida pela resolução ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013.

Tabela 3 - Especificação do óleo diesel S10 comercializado no Brasil. Fonte: ANP (2013) - resolução nº50.

Característica	Unidade	Limite	Método
			ASTM
Aparência	-		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Visual
Cor	-	obs ⁽¹⁾	Visual
Cor ASTM, máx		3,0	D1500 / D6045
Composição			
Teor de biodiesel	%v	obs ⁽²⁾	-
Enxofre total, máx	mg/kg	10	D2622 / D5453 / D7039 / D7212 / D7220
Destilação			
10%v recuperados, mín.	°C	180,0	D86
50%v recuperados, mín.	°C	245,0 a 295,0	D86
95%v recuperados, mín.	°C	370,0	D86
Massa específica a 20°C	kg/m ³	815 a 850	D1298 / D4052
Ponto de Fulgor, mín.	°C	38	D56 / D93 / D3828
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	2,0 a 4,5	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Variável conforme estação do ano	D6371
Número de cetano, mín. ou Número de cetano derivado (NCD), mín	-	48	D613 / D6890 / D7170
Resíduo de carbono no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	D130
Teor de água, máx	mg/kg	200	D6304 / EN ISO 12937
Contaminação total, máx	mg/kg	24	EN 12662
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos, máx.	% massa	11	D5186 / D6591
Estabilidade à oxidação, máx.	mg/100ml	2,5	D2274 / D5304
Índice de neutralização	mg KOH/g	Anotar ⁽³⁾	D974
Lubricidade, máx.	µm	obs ⁽⁴⁾	ISO 12156 / D6079
Condutividade elétrica, mín.	pS/m	25	D2624 / D4308

(1) Usualmente incolor a amarelada, pode apresentar-se levemente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel;

(2) Conforme estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de +- 0,5% volume;

(3) Recomenda-se manter um registro dos valores encontrados para a propriedade visado o estabelecimento futuro de um valor para especificação;

(4) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460µm e 520µm, respectivamente. A medida de lubricidade deverá ser realizada em amostra com biodiesel, no teor estabelecido pela legislação vigente.

Em relação à aparência, contaminantes quando presentes podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e equipamentos e prejudicar o funcionamento do motor. As

alterações de cor do óleo podem indicar problemas no processo produtivo, contaminação ou degradação (CNT, 2012). O controle da densidade visa uma obtenção da mistura ar/combustível balanceada, isto porque os motores são projetados para operar em uma determinada faixa de densidade. Assim, as variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetado, prejudicando uma queima eficiente do diesel no motor (FERREIRA, 2011). Já a percentagem de água e sedimentos acima dos níveis pré-fixados são altamente danosos ao diesel, pois prejudicam sua combustão, aceleraram a saturação dos filtros e provocam danos ao sistema de combustível.

Como visto, a especificação do óleo diesel define diversas características fundamentais para assegurar a qualidade do produto comercializado. Algumas dessas características estão ligadas diretamente a severidade do processo de HDT, como, por exemplo, o número de cetano e a densidade estão associados a saturação dos aromáticos; já a redução do teor de enxofre e aromáticos reduzem a lubricidade do diesel, podendo assim requerer o uso de aditivos.

2.1.2 Principais Reações

2.1.2.1 Hidrodessulfurização (HDS)

O processo de HDS foi, por um longo tempo, um dos mais importantes processos nas refinarias de petróleo. Hoje, os compostos organossulfurados têm chamado a atenção devido ao interesse em se processar frações com elevado ponto de ebulição (cargas mais pesadas) e legislações mais rigorosas relacionadas à qualidade do ar, ou seja, controle na emissão de SO_x . Além da questão ambiental, a redução no teor de enxofre evita problemas de corrosão e envenenamento de catalisadores, por exemplo, os catalisadores de paládio e platina utilizados no processo de hidrocraqueamento (SILVA, 2007).

A partir de 2008 nos EUA, as normas ambientais determinaram o teor máximo de 10 ppm de enxofre para o diesel e 30 ppm para a gasolina comercializada (ZHOU *et al.*, 2006). Assim, para uma fração de petróleo contendo 1,5% mássico de enxofre, estes níveis correspondem a uma remoção de 99,9% de enxofre da carga. Esses processos receberam a denominação de *deep* ou *ultra-deep* HDS.

CHANDAK *et al.* (2014) estudaram o efeito da temperatura, da pressão de hidrogênio e de diferentes correntes de petróleo para a obtenção de produtos com

concentração mínima de enxofre (~ 8 ppm). Observou-se que, quanto menor a pressão parcial do hidrogênio, maior é a temperatura necessária para atingir o teor desejado de S no produto. Além disso, os autores concluíram que, ao utilizar uma corrente com maior porcentagem de aromáticos e em condições de baixas pressões parciais de H₂, ocorreu um favorecimento da desativação do catalisador devido à formação de coque.

A reatividade dos compostos organossulfurados diminui à medida que o número de anéis aromáticos e/ou substituintes metila aumenta na estrutura (Figura 2). A remoção do enxofre ocorre com ou sem a hidrogenação do anel heterocíclico. O mecanismo que envolve a hidrogenação prévia do anel pode ser afetado pelas condições operacionais do processo, visto que em determinadas temperaturas pode ocorrer o equilíbrio químico. Assim, a remoção de enxofre por meio de hidrogenação pode ser inibida a baixas pressões e elevadas temperaturas, devido à baixa concentração de equilíbrio dos intermediários hidrogenados (KABE *et al.*, 2000).

Estudos cinéticos mostraram que um dos compostos mais refratários às reações de HDS é o 4,6-di-metil-dibenzotiofeno, e sua taxa de reação, se comparada ao dibenzotiofeno, para uma reação de pseudo-primeira ordem é dez vezes inferior (KAGAMI *et al.*, 2003).

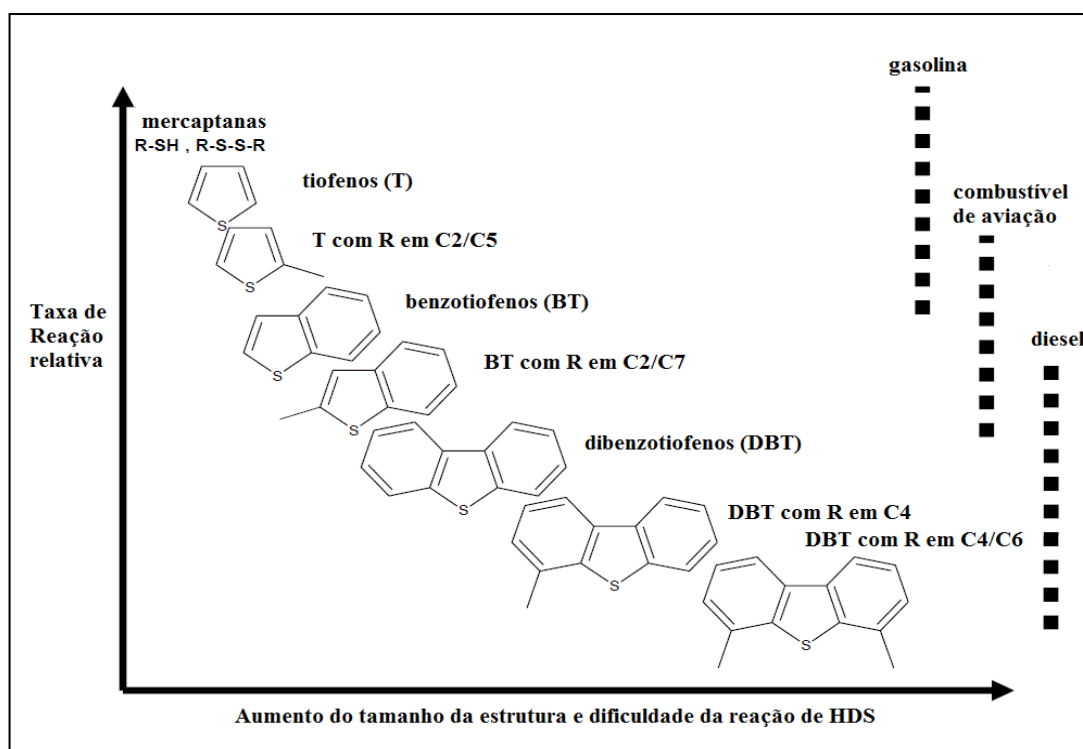


Figura 2 - Relação entre a reatividade e a estrutura dos compostos organossulfurados (adaptado de ZHAO, 2009).

A reação de HDS é exotérmica e praticamente irreversível sob condições operacionais usadas na indústria (340-425 °C e 55-170 atm). As Figura 3, 4 e 5 apresentam os possíveis mecanismos da reação de HDS para os compostos de tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno. respectivamente.

No caso do tiofeno, observa-se que existem dois caminhos paralelos, o primeiro através da hidrodessulfurização direta do composto, formando o butadieno; já no segundo ocorre a hidrogenação para o tetrahidrotiofeno e em seguida a dessulfurização para o 1-buteno. Nota-se também a formação de intermediários no processo, entretanto somente traços são encontrados no produto final, sugerindo que são altamente reativos e formam rapidamente o butano (ZHOU *et al.*, 2006).

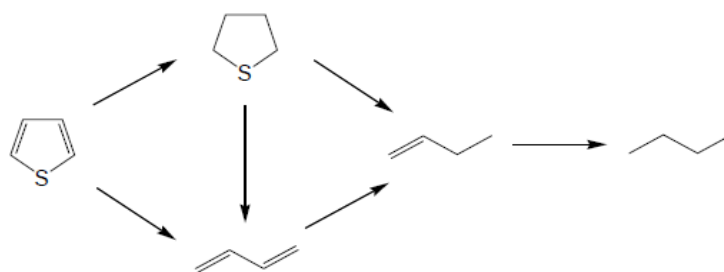


Figura 3 - Rota reacional para a reação de HDS do tiofeno.

Aumentando a complexidade da estrutura molecular, a HDS do benzotiofeno também pode ocorrer por duas rotas: hidrogenólise direta para o etilbenzeno ou a hidrogenação para o dihidrobenzotiofeno seguido da hidrogenólise para o etilbenzeno (Figura 4) (DALY, 1978; VAN PARIJS *et al.*, 1986; AFANASIEV *et al.*, 2002; BABICH e MOULIJN, 2003).

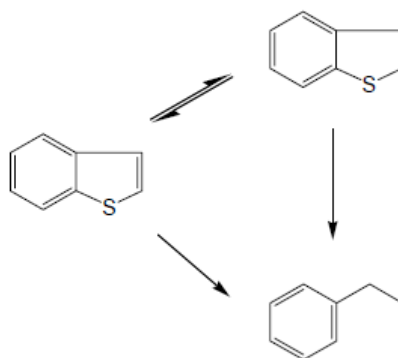


Figura 4 - Rota reacional para a reação de HDS do benzotiofeno.

A rota da reação de HDS do dibenzotiofeno foi proposta por HOUALLA *et al.* (1978), como mostrado na Figura 5. Dependendo do catalisador e das condições operacionais, pode-se ter a quebra direta da ligação C-S ou a saturação de um ciclo aromático seguido da quebra da ligação C-S (BABICH e MOULIJN, 2003).

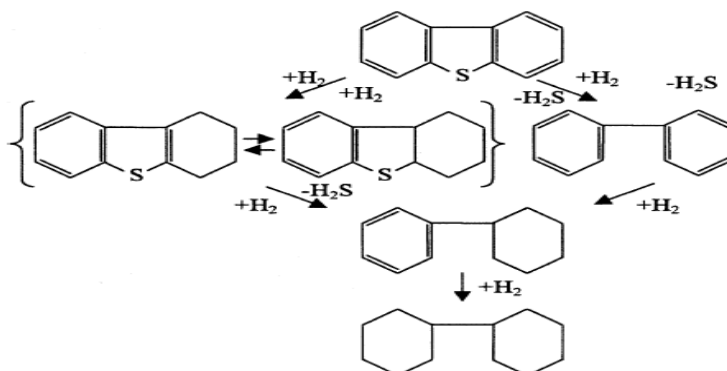


Figura 5 - Rota para a reação de HDS do dibenzotiofeno (adaptado de BABICH e MOULIJN, 2003).

A preferência inicial pela hidrogenação ou pela hidrogenólise do composto organossulfurado pode decorrer da forma com que a molécula é adsorvida no sítio ativo. Caso a adsorção ocorra através do átomo de enxofre, a primeira etapa envolverá a hidrogenólise do composto. Entretanto, caso a adsorção ocorra através de uma ligação π , a primeira etapa tende ser a hidrogenação (TOPSØE *et al.*, 1996).

2.1.2.2 Hidrodesnitrogenação (HDN)

Dentre os diversos compostos presentes no petróleo, os nitrogenados merecem uma atenção especial. Para alcançar as especificações ambientais, que requerem valores muito baixos nos teores de enxofre nos combustíveis, é necessária a conversão de compostos mais refratários, por exemplo, o dimetil-dibenzotiofeno. Além da dificuldade já existente da conversão dessas moléculas, os compostos nitrogenados impactam de maneira negativa porque inibem as reações de HDS, uma vez que estes compostos competem pela adsorção nos sítios ativos.

Os compostos nitrogenados podem ser não básicos, como os pirróis, indóis e carbazóis; e os básicos, como a piridina, acridina, anilina e quinolina. Entre esses, a piridina é o menor composto dentre os compostos nitrogenados heterocíclicos e muitos trabalhos utilizam-na como molécula modelo para avaliar a atividade das reações de

HDN (LEDOUX *et al.*, 1984; PILLE *et al.*, 1997; CINIBULK e VIT, 2000). Por ser uma molécula bem estudada, seu esquema reacional é bem entendido, como mostrado na Figura 6.

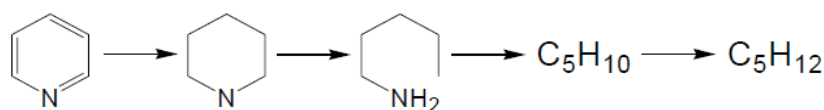


Figura 6 - Rota para a reação de HDN da piridina.

Compostos com maiores concentrações de nitrogênio e anéis aromáticos são mais difíceis de serem tratados, como é o caso das porfirinas. Além disso, a própria rota de reação também é mais complexa, podendo gerar mais de um produto no final do processo, como mostrado na Figura 7 (QIAN *et al.*, 2013).

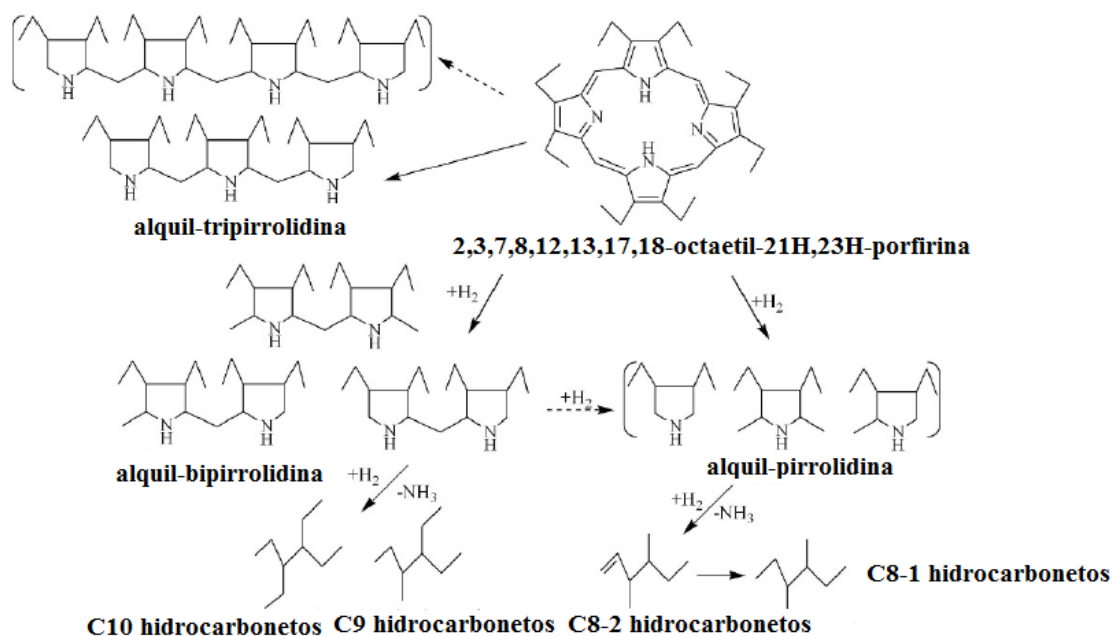


Figura 7 - Rota da reação de HDN da porfirina.

Diferente dos compostos organossulfurados, a primeira etapa nas reações de HDN é a hidrogenação do anel. Isto ocorre porque a ligação C-N é muito forte em compostos aromáticos (DENG *et al.*, 2015). Essa hidrogenação é catalisada pelos átomos de enxofre adsorvidos na superfície do catalisador, já a presença de H₂S inibe a hidrogenação nesta etapa (EGOROVA, 2003). Após a etapa de hidrogenação, o nitrogênio pode ser removido por uma eliminação do tipo β (eliminação de Hofmann) ou por uma substituição nucleofílica.

Na eliminação de Hofmann (Figura 8), ocorre a formação de um nitrogênio quaternário com a ajuda de uma estrutura ácida, criando assim um grupo mais fácil de ser eliminado. Uma base promove a eliminação pela remoção do átomo de hidrogênio na posição β (HANLON, 1987).

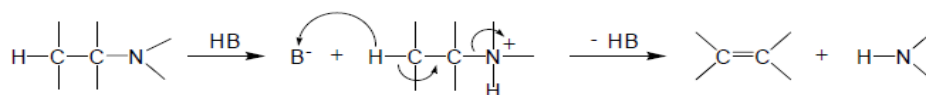


Figura 8 - Quebra da ligação C-N via eliminação de Hofmann.

Compostos que não possuem o hidrogênio na posição β , como é o caso da benzilamina, podem ser desnitrogenados por uma substituição nucleofílica em temperaturas maiores (Figura 9). Ocorre então a substituição do grupo amina pelo grupo SH, seguido de uma hidrogenólise da ligação C-S (WILSON e KEMBALL, 1964).

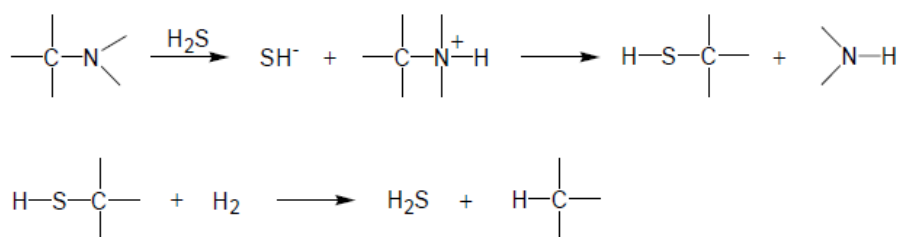


Figura 9 - Quebra da ligação C-N via substituição nucleofílica.

As reações de HDN também são exotérmicas e praticamente irreversíveis em condições operacionais usadas em unidades industriais e, muitas vezes, é necessário elevada pressão parcial de hidrogênio para atingir altas conversões. Isto ocorre porque a primeira etapa, hidrogenação dos anéis aromáticos, é reversível e assim pode-se garantir um deslocamento favorável do equilíbrio para formação dos compostos hidrogenados e assim, em seguida, ocorrer à remoção do heteroátomo de N da estrutura. Além disso, a cinética da reação de HDN também é favorecida por altas pressões parciais, visto que a etapa limitante da reação é a saturação dos anéis monoaromáticos dos compostos nitrogenados.

EGOROVA (2003) estudou como a competição entre as reações de HDS e HDN afetava a conversão. Observou-se que até pequenos traços dos compostos nitrogenados inibem significativamente a hidrogenação do dibenzotiofeno. Além disso, compostos nitrogenados mais básicos tendem a ter um maior efeito na inibição, pois estes

compostos se adsorvem mais fortemente nos sítios ativos ácidos do catalisador. Este resultado está de acordo com o trabalho desenvolvido por ZEUTHEN *et al.* (2001). Os autores verificaram a grande influência dos compostos nitrogenados básicos na conversão das reações de HDS no óleo diesel. Foi concluído que o H₂S formado nas reações de HDS tem um papel importante na reação de HDN inibindo fracamente as etapas de hidrogenação/hidrogenólise. Entretanto, pode acelerar a taxa geral da reação de HDN porque promove a quebra da ligação C-N. Esse favorecimento foi associado à manutenção do catalisador em um estado completamente sulfetado, visto que as espécies sulfuradas se tornam instáveis na superfície do catalisador e decompõem-se rapidamente na falta de enxofre na carga (SATTERFIELD *et al.*, 1980).

Mais recentemente, FARAG *et al.* (2014) investigaram a competição entre as reações do dibenzotiofeno e da quinolina no processo de HDT. Os autores observaram que o H₂S decorrente da hidrodessulfurização promoveu a transformação do 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (THQ1) para a orto-propilanilina (OPA). Observaram também que a presença do dibenzotiofeno aumentou a atividade e a seletividade em relação às produções de C₉. Assim, os autores sugerem que a interação entre as moléculas de dibenzotiofeno e os sítios ativos ocorreu de modo a estabilizar e aumentar a acidez dos sítios responsáveis pelas reações de hidrodesnitrogenação.

2.1.2.3 Hidrodesoxigenação (HDO)

Antigamente, as reações de HDO não recebiam tanta atenção como as reações de HDS e HDN. Isto ocorria porque esses processos eram mais importantes para o hidrotreatamento de óleos baseados no petróleo, entretanto esse cenário vem mudando. Hoje se observa um aumento na pesquisa nas reações de remoção de oxigênio devido ao interesse em se usar biomassa como fonte de energia (ELLIOT, 2007; AMEEN *et al.*, 2017; DWIATMOKO *et al.*, 2017).

Estima um valor médio de 1% em peso de compostos oxigenados nos derivados de petróleo, constituídos principalmente por fenóis e seus derivados (MORTENSEN *et al.*, 2011). Por outro lado, para biomassas, esse valor é bem maior. A Tabela 4 apresenta algumas propriedades entre três tipos de bio-óleos: o primeiro obtido a partir de liquefação, o segundo a partir da pirólise e o terceiro um bio-óleo hidrotreatado. Observa-se que após a reação de HDO, o produto está praticamente livre de oxigênio e caso fosse necessário, estaria pronto para ser misturado ao diesel, por exemplo.

Tabela 4 - Propriedades de bio-óleos (HUBER *et al.*, 2006).

Propriedade	Bio-óleo de liquefação	Bio-óleo de pirólise	Bio-óleo hidrotratado
Carbono (%m/m)	72,6	43,5	85,3-89,2
Hidrogênio (%m/m)	8,0	7,3	10,5-14,1
Oxigênio (%m/m)	16,3	49,2	0,0-0,7
Enxofre (%m/m)	45	29,0	0,005
Razão H/C	1,21	1,23	1,40-1,97
Densidade (g/mL)	1,15	24,8	0,796-0,926
Viscosidade (cP)	15000 (61°C)	59 (40°C)	1,0-6 (23°C)

As reações de HDO são exotérmicas e irreversíveis. Para a molécula do fenol, o H_2 reage com o oxigênio formando o ciclohexano. Nesta reação, a entalpia gerada é na faixa de 62 kJ/mol (MOULIJN *et al.*, 2008). Contudo, dependendo do leito catalítico e das condições operacionais empregadas, pode ocorrer a formação de diferentes intermediários e produtos finais. As Figuras 10 e 11 apresentam as diferentes rotas possíveis para a reação do fenol.

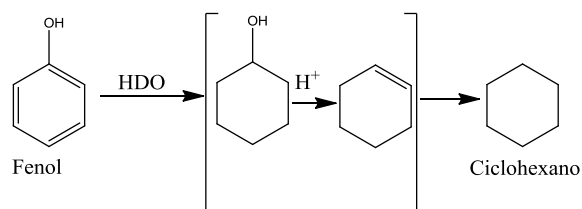


Figura 10 - Rota para a reação de HDO do fenol.

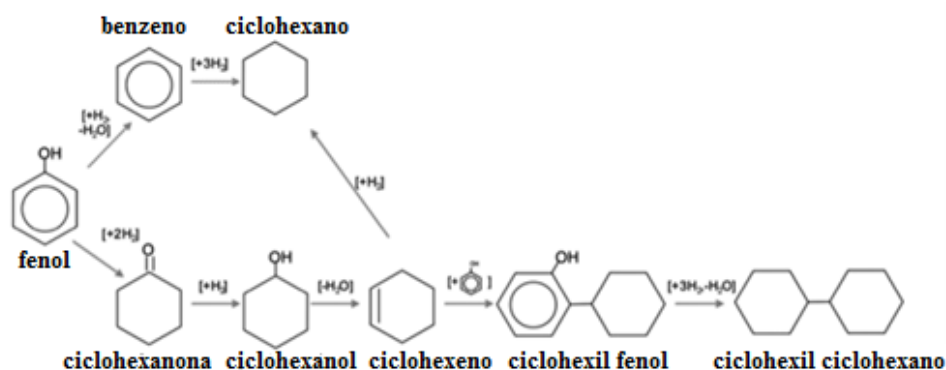


Figura 11 - Rotas para a reação de HDO do fenol (adaptado de CROCKER, 2010).

SENOL *et al.* (2010) observaram que o catalisador sulfetado NiMo formava como produtos preferenciais o ciclohexano e ciclohexeno, mas utilizando o catalisador

sulfetado de CoMo, benzeno foi o principal produto obtido. Já RYYMIN *et al.* (2010) detectaram pequenas quantidades de ciclohexil ciclohexano utilizando o catalisador sulfetado NiMo.

2.1.2.4 Hidrodesmetalização (HDM)

Vanádio e níquel são os principais metais encontrados em petróleos pesados convencionais. A sua concentração em frações mais pesadas pode chegar a 1000 mg/kg. De modo geral, esses metais são encontrados em *clusters* micelares, entretanto acredita-se que durante o processo de HDT essas moléculas são liberadas devido a sua desintegração (FURIMSKY, 2007).

Os metais presentes no petróleo tem chamado uma maior atenção devido a seu efeito negativo no desempenho dos catalisadores. Os derivados metálicos das porfirinas são as principais estruturas em que os metais (V e Ni) são identificados e podem ser encontrados em diversas formas, como mostrado na Figura 12 (JACOBSEN *et al.*, 1987).

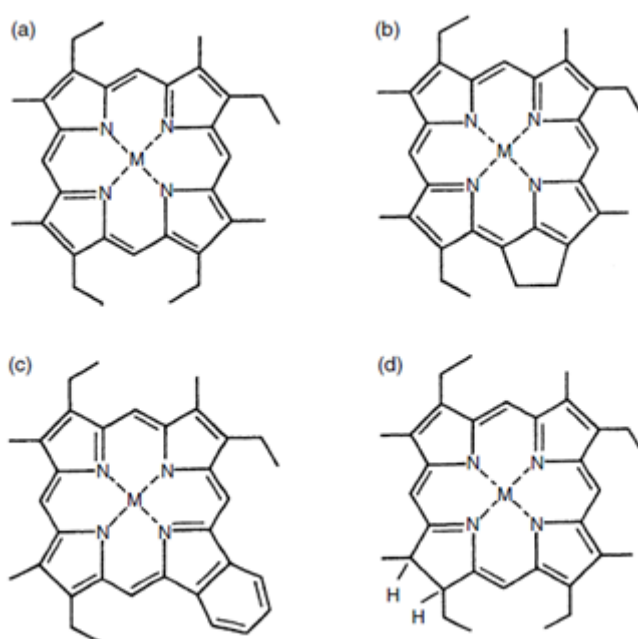


Figura 12 - Estruturas típicas de porfirinas metálicas (a-c), intermediário *chlorin* (d);
M= V ou Ni (adaptado de FURIMSKY, 2007).

As reações de HDM ocorrem simultaneamente com as reações de HDA, ou seja, para obter-se uma elevada remoção de metais é necessária uma alta taxa nas reações de

HDA. Um dos motivos é que os metais podem estar "escondidos" ou "blindados" nas micelas, e a reação de HDA tem a finalidade de liberar os *clusters* metálicos (ASOAKA *et al.*, 1987). A rota de reação de HDM é complexa e envolve uma série de etapas, como proposto por JANSSEN *et al.* (1996): (i) hidrogenações sequenciais dos anéis; ii) ataque ácido (H^+) e hidrogenólise das ligações C-N, levando à quebra do anel e à remoção do composto metálico; iii) formação dos hidrocarbonetos e deposição do sulfeto metálico (Figura 13).

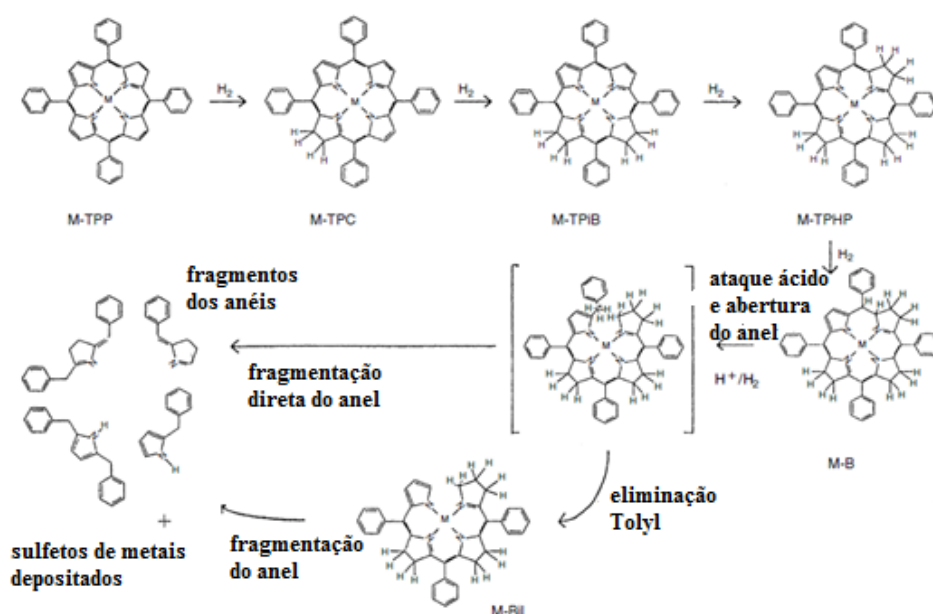


Figura 13 - Rota para a reação de HDM (adaptado de FURIMSKY, 2007).

2.1.2.5 Hidrogenação de compostos aromáticos (HDA)

As novas legislações relacionadas às composições do diesel e da gasolina requerem uma adequação das refinarias para reduzir a quantidade de compostos aromáticos. De modo geral, combustíveis com alta quantidade de aromáticos apresentam um baixo número de cetano, contribuindo assim para um combustível de menor qualidade (VRADMAN *et al.*, 2003). Além disso, os compostos aromáticos apresentam uma elevada viscosidade, gerando problemas de atomização dos bicos injetores nos motores à combustão (SILVA, 2007).

A pressão parcial de H_2 é um dos parâmetros mais importante no controle da saturação de aromáticos. Dependendo do tipo de carga, a pressão parcial de H_2 necessária para reduzir o a quantidade de aromáticos para valores menores que 10% em

volume pode aumentar em 40% do seu valor para conversões normais de processo (GARY e HANDWERK, 2001). BARON *et al.* (1992) e GIALELLA *et al.* (1992) mostraram que somente em pressões parciais maiores ou iguais a 10,4 MPa e *LHSV* de 2,0 h⁻¹ é possível atingir o valor de 10% em volume de aromáticos para destilados médios.

SPARE e GATES (1981) propuseram rotas reacionais para diversos tipos de compostos aromáticos em condições normais de operação, 375°C e 75 atm. Observaram que as reações são reversíveis e aproximadamente de primeira ordem para todos os compostos estudados (Figura 14).

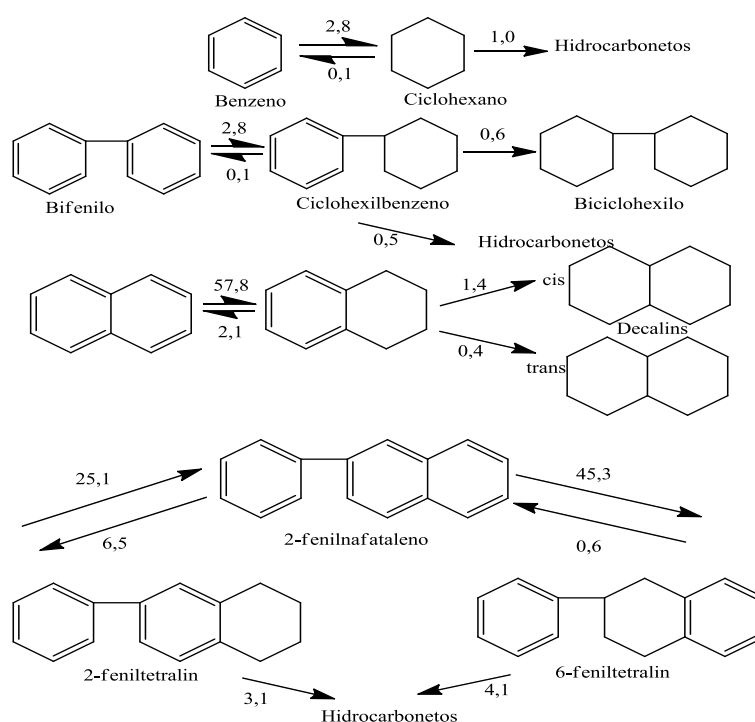


Figura 14 - Rotas e taxas de reação (h⁻¹) para os compostos aromáticos com catalisador de CoO-MoO₃ sulfetado/ γ -Al₂O₃ (adaptado de SPARE e GATES, 1981).

As reações de HDA são exotérmicas e elevados rendimentos são favorecidos por baixas temperaturas por causa do equilíbrio. É necessário um ajuste entre a temperatura da reação tanto para manter elevada a saturação dos compostos aromáticos como manter a taxa de reação elevada, maximizando assim a atividade do catalisador (ALI, 2007). A Figura 15 ilustra a relação entre a temperatura de reação, pressão parcial e da *LHSV* na reação de hidrogenação de aromáticos.

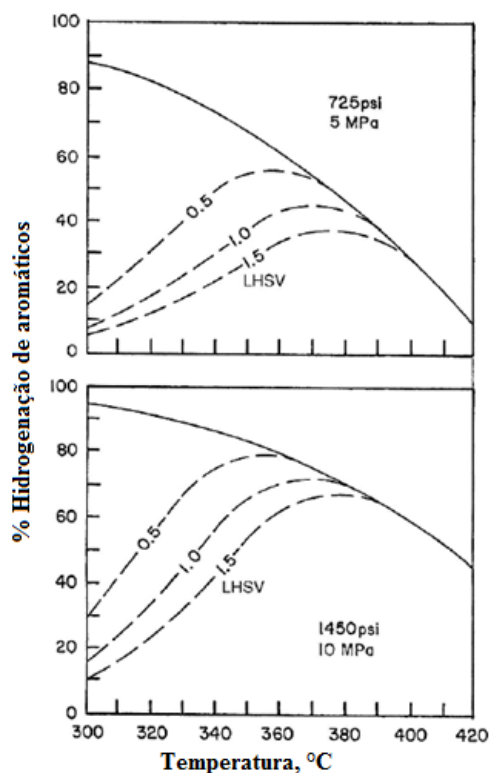


Figura 15 - Efeitos das condições operacionais na reação de HDA (adaptado de YOES e ASIM, 1987).

Para o diesel, os principais compostos aromáticos encontrados são os mono-, di- e triaromáticos. Geralmente, os hidrocarbonetos contendo mais de três anéis aromáticos (poliaromáticos) não são encontrados nos destilados médios (STANISLAUS E COOPER, 2006). A Tabela 5 apresenta as quantidades dos compostos aromáticos para dois tipos de gasóleos.

Tabela 5 - Percentual (% v/v) dos compostos aromáticos em frações do petróleo.

Tipo de aromático	LGO	LCO
Aromáticos totais	33,7	70,2
mono	17,7	11,2
di	11,5	49,5
tri	4,5	9,5

*LCO - óleo leve de reciclo; LGO - gasóleo leve.

Além dos efeitos da pressão parcial, temperatura e *LHSV*, o tipo de catalisador utilizado pode afetar tanto a reação de HDA como a de HDS. VRADMAN *et al.* (2003) realizaram um estudo com dois catalisadores, o primeiro de níquel e tungstênio suportado em sílica e o segundo de cobalto e molibdênio suportado em alumina, com o

intuito de observar o efeito desta escolha na hidrogenação de aromáticos em frações do petróleo. Os autores observaram que o catalisador de níquel e tungstênio aumentou a saturação de aromáticos e, por conseguinte, elevou a conversão na reação de HDS. Justificam esta afirmação através da diminuição na inibição causada pelos compostos aromáticos na reação de HDS, convertendo assim os compostos organossulfurados mais refratários.

Além dos problemas citados anteriormente, os compostos aromáticos, principalmente os poliaromáticos, são tidos como notáveis precursores de coque. Essa característica faz com que a presença destes compostos exerça papel importante no mecanismo de desativação por deposição de coque (PACHECO, 2008).

2.1.2.6 Hidrogenação de olefinas (HO)

As olefinas são formadas, em sua grande maioria, nos processos de FCC e coqueamento retardado. As reações de hidrogenação de olefinas consistem na saturação das duplas e/ou triplas ligações presentes nos hidrocarbonetos. As reações são rápidas e altamente exotérmicas.

Os compostos insaturados causam grande instabilidade se incorporadas em produtos como o óleo diesel. Podem sofrer oxidação e formar compostos poliméricos, conhecidos como goma. Além disso, as olefinas possuem elevada resistência à combustão espontânea mesmo a altas temperaturas, prejudicando o índice de cetano do óleo diesel. A saturação de olefinas tem atraído grande atenção devido às suas amplas aplicações no campo petroquímico para reduzir o teor de olefina e aromáticos e aumentar o de isoalcanos, proporcionando combustíveis com alto índice de octanagem (LOU *et al.*, 2016).

2.1.3 Catalisadores

Os fabricantes de catalisadores de HDT buscam o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias que contribuam para atender as exigências relacionadas a legislação ambiental e a qualidade dos combustíveis. No ano de 2013, os catalisadores de HDT ocupavam uma participação de 35,12% no mercado mundial de catalisadores. Atualmente, os principais fabricantes dos catalisadores utilizados em refinarias, incluindo os de HDT, são: *Haldor Topsøe* (Dinamarca), *Albemarle Corporation* (EUA.), *W.R. Grace & Co.* (EUA.), *BASF SE* (Alemanha), *Honeywell International Inc.*

(EUA.), *Axens S.A.* (França), *China Petroleum & Chemical Corporation* (China), *Johnson Matthey Plc.* (Inglaterra.) e *Clariant AG* (Suíça).

A busca por especificações de diesel com teores abaixo de quinze ppm (*ULSD - ultra-low-sulfur-diesel*) impulsiona a tecnologia na formulação de novos catalisadores de HDT. A tecnologia avançou de forma muito rápida nas últimas duas décadas. Conceitos radicalmente diferentes foram desenvolvidos, alguns com enorme sucesso comercial, como as linhas Stars e Nebula da fabricante *Albemarle*.

Os catalisadores tradicionais de HDT são sulfetos de metais do grupo VIB (Mo e W), promovidos por metais do grupo VIII (Co e Ni) suportados em alumina ou sílica-alumina. A quantidade de cada componente depende principalmente da aplicação desejada, sendo que, em geral, é a especificação desejada do produto e a carga a ser tratada que determinam o catalisador a ser utilizado. Esses catalisadores continuam a ser muito usados até os dias atuais por serem baratos, seletivos, fáceis de regenerar e resistentes ao envenenamento.

Os catalisadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são recomendados para cargas onde o maior interesse é a remoção do enxofre, já os catalisadores de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiCoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são utilizados quando a carga possui elevada quantidade de compostos nitrogenados e aromáticos. Ressalta-se que ambos possuem atividade para as reações de HDT, mas com intensidades diferentes (PACHECO, 2008).

TOPSΦE *et al.* (2005) utilizaram técnicas avançadas de microscopia de varredura de tunelamento para observar a estrutura eletrônica da fase ativa (CoMoS) dos catalisadores de HDT. Além de informações sobre a estrutura molecular dos catalisadores de HDT, os autores realizaram experimentos expondo o catalisador sulfetado a moléculas de tiofeno e hidrogênio, confirmando que somente os átomos presentes nas bordas apresentam atividade, já os átomos no interior da estrutura são quimicamente inertes.

As técnicas de microscopia revelaram também a presença de alguns sítios com características altamente metálicas, localizados nas regiões adjacentes às bordas das estruturas de MoS_2 , os quais foram denominados de sítios “brim”. Nesta região foi encontrada uma elevada densidade de elétrons, o que facilitaria a formação de ligações π com as moléculas de tiofeno, por exemplo. Estes sítios seriam responsáveis pela funcionalidade de hidrogenação dos catalisadores de HDT, enquanto as vacâncias de enxofre seriam responsáveis pelas reações de hidrogenólise.

A *Haldor Topsøe*, uma fabricante de catalisadores mundialmente conhecida, produziram uma série de catalisadores baseados nesses sítios, chamados de *Brim sites*. De fato, os catalisadores sulfetados NiMo ou CoMo possuem esses sítios, sendo específicos para tratar correntes com elevados teores de enxofre e nitrogênio, sendo utilizados em tempos de campanha com grande duração.

MORGADO *et al.* (2009) propuseram utilizar dióxido de titânio (TiO₂) nanoestruturado como suporte dos catalisadores de HDT. Dentre as vantagens do uso de TiO₂ nanoestruturado, a formação de grandes áreas superficiais e a interação entre alguns planos do suporte com as bordas de MoS, favoreceram o aumento da atividade catalítica nestas regiões. Mais recentemente, ZEPEDA *et al.* (2016), estudando como a adição de fósforo à estrutura do suporte afeta as reações de HDT, para cargas com elevada quantidade de compostos nitrogenados, concluíram que não houve alteração da atividade para a reação de HDS e que, para a reação de HDN, a formação de fases mais ativas do tipo II aumentou a atividade.

Por outro lado, existem trabalhos que alteraram a fase ativa do catalisador na busca por maiores atividades (YUN e LEE, 2014; WANG *et al.*, 2015). Os catalisadores baseados em fosfetos de metais de transição foram estudados como opções. Isto porque estes materiais podem apresentar altas atividades catalíticas para a reação de HDS e manter uma boa atividade na etapa de hidrogenação dos compostos aromáticos e nitrogenados. Podem-se citar o fosfeto de molibdênio (MoP), fosfeto de níquel (Ni₂P) e fosfeto de tungstênio (WP) como representantes deste novo grupo de catalisadores de HDT.

Os catalisadores não suportados também chamam a atenção no cenário atual, visto que suportes ácidos como a alumina podem facilitar o processo de desativação do catalisador - adsorção dos nitrogenados com caráter básico inibindo a reação de HDS. OLIVAS *et al.* (2008) estudaram o desempenho deste tipo de catalisador. A fase ativa escolhida foi o sulfeto de molibdênio (MoS₂) e utilizou-se os metais de transição cobalto, níquel e ferro como promotores. Os autores observaram resultados satisfatórios de atividade para todos os promotores utilizados.

2.1.4 Desativação de catalisadores

A desativação de catalisadores é definida como a perda de atividade e/ou seletividade em função do tempo. Para os processos catalíticos industriais, a desativação

causa uma preocupação contínua, visto que a substituição e/ou parada de uma unidade devido à perda de atividade catalítica custa milhões de dólares (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015). O tempo necessário para um catalisador desativar varia com o processo. No processo de FCC, por exemplo, o catalisador é desativado em questão de segundos, já no processo de HDT a perda de atividade catalítica é lenta e é viável manter o inventário durante toda a campanha, que dura aproximadamente três anos.

A desativação pode ocorrer por diversos mecanismos, tanto de natureza química como física, como mostrado na Tabela 6. Dentre esses mecanismos, a deposição de coque e/ou metais é o principal causador de perda de atividade nos processos de HDT. Apesar do interesse neste trabalho ser o estudo da desativação por deposição de coque, uma breve discussão dos outros mecanismos é apresentado nas secções seguintes.

Tabela 6 - Mecanismos de desativação.

Mecanismo	Natureza	Definição/Características
Envenenamento	Química	Forte sorção de espécies nos sítios catalíticos que impedem o acesso dos reagentes aos sítios.
Degradação térmica e sinterização	Térmica e química	Diminuição da superfície específica das partículas, por crescimento dos cristalitos ou por degradação da estrutura do suporte. Afeta a atividade de modo irreversível.
Degradação mecânica	Física	A perda de material catalítico por abrasão ou quebra das partículas do catalisador.
Deposição e/ou recobrimento	Física	Deposição física de espécies da fase fluida na superfície catalítica e nos poros. Pode ser reversível (coque) ou irreversível (metais).

2.1.4.1 Envenenamento

O envenenamento de catalisadores consiste na forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas nos sítios ativos. Portanto, para uma espécie agir como um veneno vai depender principalmente da sua força de adsorção. Além do bloqueio dos sítios ativos (efeito geométrico), os venenos adsorvidos podem induzir a mudanças na estrutura eletrônica da superfície (OUDAR e WISE, 1985). De acordo com ARGYLE e BARTHOLOMEW (2015), a atividade catalítica pode ser afetada de três maneiras:

- i. Forte adsorção do átomo do veneno na superfície que bloqueia no mínimo um sítio ativo na superfície;

- ii. Mudança na estrutura eletrônica dos sítios ativos mais próximos, devido à forte interação entre veneno e superfície, modificando assim a sua habilidade de adsorver e/ou dissociar as moléculas dos reagentes;
- iii. Reestruturação da superfície catalítica, devido à forte quimissorção do veneno, podendo causar mudanças drásticas nas propriedades do catalisador - afeta especialmente reações sensíveis à estrutura superficial.

A Tabela 7 classifica os venenos catalíticos de acordo com sua origem química e o tipo de interação com os metais (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015). Já a Tabela 8 apresenta uma lista de típicos venenos encontrados em processos catalíticos industriais (FORZATTI e LIETTI, 1999).

Tabela 7 - Venenos classificados de acordo com sua estrutura química (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015)

Venenos catalíticos	Exemplos	Interação com os metais
Grupos VA e VIA*	N, P, As, Sb, O, S, Se, Te	Através dos orbitais s e p.
Grupo VIIA*	F, Cl, Br, I	Através dos orbitais s e p. Formação de haletos voláteis.
Metais pesados tóxicos e íons	As, Pb, Hg, Bi, Sn, Cd, Cu, Fe	Ocupam os orbitais d. Podem formar ligas.
Moléculas que adsorvem com múltiplas ligações	CO, NO, HCN, benzeno, acetileno, outros hidrocarbonetos insaturados	Quimissorção por múltiplas ligações.

Tabela 8 Venenos catalíticos em processos industriais (FORZATTI e LIETTI, 1999)

Processo	Catalisador	Veneno
Síntese da amônia	Fe	CO, CO ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₂ , S, Bi, Se, Te, P.
Reforma a vapor	Ni/Al ₂ O ₃	H ₂ S, As, HCl.
Síntese do metanol	Cu	H ₂ S, AsH ₃ , PH ₃ , HCl.
Craqueamento catalítico	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , zeólitas	Bases orgânicas, NH ₃ , Na, metais pesados.
Hidrocracemanto	Metais nobres em zeólitas	NH ₃ , S, Se, Te, P
Hidrotratamento	Sulfetos mistos de NiMoS e/ou CoMoS em Al ₂ O ₃	Sulfeto de hidrogênio, compostos nitrogenados

Segundo FORZATTI e LIETTI (1999), os venenos podem ser classificados como seletivos ou não seletivos. No caso de venenos não seletivos, sua distribuição pela superfície catalítica é uniforme; assim a atividade catalítica é uma função linear da

quantidade de veneno quimissorvido. Já para os venenos seletivos, os sítios ativos mais energéticos serão envenenados primeiramente (1 função); isto pode ocasionar várias relações entre a atividade catalítica e a quantidade de veneno quimissorvido.

Muitos venenos ocorrem naturalmente nas correntes de carga que serão tratadas nos processos catalíticos. Uma fonte adicional pode ser a própria produção do catalisador, por exemplo, os resíduos de sulfato e cloreto (HAWKINS, 2007).

Os compostos nitrogenados presentes nas cargas tem um relevante papel nas reações de HDT, visto que a adsorção desses compostos na superfície catalítica podem inibir as outras reações através da competição pelos sítios. LAVOPA e SATTERFIELD (1988), LAREDO *et al.* (2001) e ABID *et al.* (2016) estudaram o efeito inibitório dos compostos nitrogenados na reação de HDS do tiofeno. Dentre os compostos utilizados em ambos os trabalhos, a força de adsorção aumentou na seguinte ordem: amônia < anilina < piridina < indol < quinolina. Estes resultados sugeriram que a basicidade do composto, medida através da afinidade protônica (basicidade no estado gasoso), foi o principal fator na determinação da força de interação com a superfície catalítica, ou seja, o indol tem um maior impacto na reação do tiofeno que a amônia por estar mais fortemente adsorvido.

TURAGA *et al.* (2003) avaliaram como dois tipos de compostos nitrogenados, os básicos (quinolina) e os não básicos (carbazóis), influenciavam a reação de HDS. Como esperado, a quinolina inibiu fortemente a reação, visto sua forte adsorção nos sítios ácidos e de hidrogenação. Já para o carbazol, os efeitos na atividade de HDS dependeram do tipo de catalisador utilizado nos testes. Enquanto que para o catalisador CoMo/Al₂O₃ o efeito foi pequeno, para o CoMo/MCM-41 foi um grande inibidor. Isto ocorreu devido as diferentes atividades dos dois catalisadores para a reação de HDN. O carbazol não é básico, porém seus intermediários decorrentes da reação de HDN podem ser básicos, adsorvendo nos sítios do catalisador.

Os venenos podem ajudar na dessorção de enxofre adsorvido nos sítios de dessulfuração do catalisador. DONG *et al.* (1997) observaram que o coque formado a partir dos nitrogenados depositados na superfície catalítica tiveram menos impacto na desativação se comparado aos catalisadores com o mesmo teor de coque mas sem nitrogenados. Isto foi atribuído a forte adsorção desses compostos em sítios inativos do catalisador, formando um tipo de coque "inerte".

A importância da aromaticidade do heteroátomo no processo de envenenamento dos catalisadores foi avaliado por VALENCIA *et al.* (2012). Moléculas como pirrol (5

átomos) e piridina (6 átomos) foram estudados por meio da teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*). Os autores concluíram que anéis com 5 membros quebram a planaridade da estrutura devido à interação do próton do heteroátomo, o que desestabiliza a aromaticidade do composto. Para a piridina isso não ocorre devido ao par de elétrons do nitrogênio que adsorve no sítio, ou seja, manteve-se a estrutura de 6 elétrons π do composto. Essa interação estável causa o envenenamento do catalisador para a HDS dos compostos sulfurados refratários. Utilizando a mesma técnica (DFT), HUMBERT *et al.* (2016) também estudaram a competição de adsorção dos compostos sulfurados e nitrogenados. Os resultados indicaram um forte adsorção dos grupos N- tanto nos sítios da fase Mo como nos sítios -SH da fase ativa do catalisador. Isso explicou porque a reação do dimetil-dibenzotiofeno foi tão afetada pela presença da piridina, visto que a 1^o etapa da hidrodessulfurização ocorre nos SCI-Mo.

2.1.4.2 Degradação térmica e sinterização

Degradação térmica geralmente se refere à perda da atividade superficial via modificações estruturais do catalisador. ARGYLE e BARTHOLOMEW (2015) citam os exemplos mais comuns deste tipo de desativação:

- i. perda de área catalítica superficial devido ao aumento dos cristalitos metálicos da fase ativa;
- ii. redução de área do suporte e da fase ativa pelo colapso dos poros característicos da estrutura do suporte;
- iii. transformações químicas das fases catalíticas em fases não catalíticas.

Os dois primeiros processos são usualmente referenciados como sinterização. Para o processo de sinterização ocorrer, é necessário empregar temperaturas elevadas ($\geq 500^{\circ}\text{C}$) e é geralmente acelerado pela presença de vapor de água.

A sinterização é um fenômeno físico e ocorre tanto em catalisadores metálicos suportados como em catalisadores não suportados. Muitos trabalhos experimentais e teóricos focaram no estudo da sinterização em catalisadores metálicos suportados (WANKE *et al.*, 1977; RUCKENSTEIN e DADYBURJOR, 1983; BARTHOLOMEW *et al.*, 1993). Para este tipo de processo, a redução da área superficial ativa ocorre devido à aglomeração e coalescência de pequenos cristalitos metálicos em cristais maiores com uma menor razão superfície/volume.

Segundo BARTHOLOMEW (2001) e FORZATTI e LIETTI (1999) existem alguns mecanismos que explicam o crescimento dos cristalitos metálicos. Os principais são migração atômica e migração dos cristalitos (Figura 16). A migração atômica envolve o "descolamento" de pequenos átomos metálicos de um cristalito e o transporte destes átomos entre a superfície até sua captura por cristalitos maiores, que são mais estáveis devido a menor contribuição da energia de superfície. A migração dos cristalitos envolve o seu transporte como um todo pela superfície do suporte até a colisão e coalescência das partículas. Alguns fatores, além da temperatura, podem influenciar a taxa de sinterização de um catalisador. Os mais citados são: sistema de reação, tipo de metal, suporte, promotores e tamanho de poros (BARTHOLOMEW, 1997).

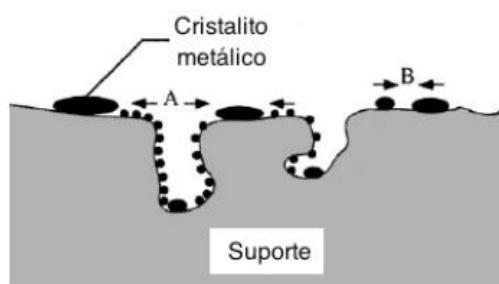


Figura 16 - Modelos para o crescimento dos cristalitos: A) migração atômica, B) migração dos cristalitos (adaptado de BARTHOLOMEW, 2001).

Segundo MOULIJN *et al.* (2001), o efeito da temperatura na sinterização de metais e óxidos está relacionado com o ponto de fusão dos compostos. O autor criou duas relações semi-empíricas para explicar a taxa de sinterização: temperatura de Hüttig e de Tamman. A temperatura de Hüttig tem relação com os átomos na superfície e a temperatura de Tamman com os átomos no interior da estrutura do catalisador (*bulk*). Quando a temperatura atinge 30% da temperatura de fusão ($T_{\text{Hüttig}} = 0,3 T_{\text{fusão}}$), os átomos na superfície adquirem uma mobilidade devido ao aumento das vibrações. Por outro lado, quando a temperatura atinge 50% da temperatura de fusão ($T_{\text{Tamman}} = 0,5 T_{\text{fusão}}$), os átomos no *bulk* catalítico tornam-se móveis. Ou seja, a sinterização inicia-se dentro desses intervalos de temperatura. A Tabela 9 apresenta os valores de temperatura de fusão, *Hüttig* e *Tamman* para diversos metais e óxidos. Observa-se que para o processo de HDT, onde a alumina geralmente é o suporte escolhido, o problema da sinterização dificilmente será significativo, visto que é um material termicamente

estável. Além disso, a fase ativa de sulfeto de molibdênio também é estável nas condições operacionais geralmente usadas no processo de HDT (entre 300 e 420°C).

Tabela 9 - Valores de temperatura de fusão, Tamman e Hüttig para óxidos e metais

Composto	T _{fusão} (°C)	T _{Tamman} (°C)	T _{Hüttig} (°C)
Ag	1233	617	370
Al ₂ O ₃	2045	886	422
Mo	2883	1442	865
MoS ₂	1458	729	437
NiO	2228	1114	668
Pd	1828	914	548
Pt	2028	1014	608

2.1.4.3 Degradação mecânica

A degradação mecânica é um processo físico que pode ocorrer de diferentes formas dependendo do tipo de reator. Os principais fatores que ocasionam este processo de desativação são (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015):

- i. esmagamento dos grânulos ou *pellets* do catalisador, durante a etapa de carregamento do reator;
- ii. atrito que leva à redução de tamanho e quebra dos grânulos do catalisador gerando finos, principalmente em reatores do tipo lama e fluido;
- iii. erosão das partículas de catalisador devido às altas velocidades da fase fluida.

Para o processo de HDT, o esmagamento dos grânulos é um problema, visto que um reator industrial suporta de três a quatro toneladas de catalisador. Assim, é necessário que os catalisadores possuam resistência mecânica suficiente para aguentar as tensões a que são submetidos nos leitos catalíticos. Além do problema do esmagamento, tem-se a geração de finos, que pode levar a um aumento de pressão na entrada do reator, causando sérios problemas operacionais (PACHECO, 2008).

2.1.4.4 Deposição e/ou recobrimento

Dentre os mecanismos de desativação, a deposição de coque e/ou metais é o principal causador de perda de atividade nos processos de HDT. Este processo de desativação é um fenômeno de natureza física, onde ocorre a deposição de espécies da fase fluida na superfície catalítica. A perda de atividade catalítica resulta tanto do bloqueio direto dos sítios ativos, causando uma restrição ao acesso dos reagentes ou, em casos mais avançados, o bloqueio dos poros do catalisador, impedindo o acesso aos sítios catalíticos (Figura 17).

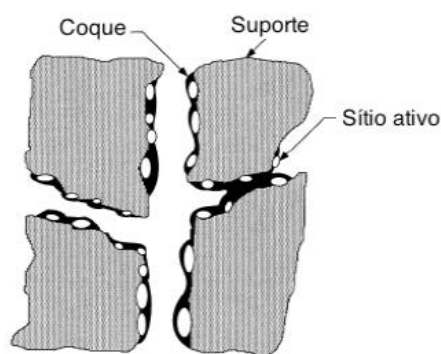


Figura 17 - Deposição do coque nos sítios ativos e o bloqueio dos poros do catalisador (adaptado de BARTHOLOMEW, 2001).

Pode-se distinguir a deposição de coque ou carbono de acordo com a origem do composto, mas essa distinção é arbitrária (FORZATTI e LIETTI, 1999). A deposição de carbono é proveniente da reação de desproporcionamento do CO ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), já o coque é produzido pela decomposição ou condensação de hidrocarbonetos na superfície catalítica e consiste tipicamente de hidrocarbonetos pesados que sofreram polimerizações em sequência. O tipo de coque produzido depende das condições em que foi formado e envelhecido, podendo variar desde estruturas com alta massa molar a estruturas simples, como o grafite.

Nos processos de HDT, a deposição de coque é inerente, ou seja, independe da aplicação e condição operacional utilizada. Por outro lado, a deposição de metais depende do tipo de carga que será processada. Para cargas mais pesadas, como o resíduo de vácuo, o teor destes compostos é elevado e terão, possivelmente, um grande impacto na atividade catalítica. Para os derivados médios utilizados neste trabalho, o teor de metais presente é pequeno e assim pode-se atribuir à deposição de coque como principal contribuinte para a desativação catalítica no processo de HDT.

Em unidades industriais, a perda de atividade catalítica é compensada pelo aumento da temperatura de reação, mantendo assim as especificações desejadas do produto. A evolução do perfil de temperatura média do reator, apresentada na Figura 18, foi obtida por TAMM *et al.* (1981) no hidrotreatamento de cargas pesadas. A curva reflete a evolução processo de desativação no HDT, que pode ser dividido em três estágios (MAITY *et al.*, 2011.b; ELIZALDE e ANCHEYTA, 2013):

- 1) Rápida desativação nas primeiras horas da campanha devido à deposição inicial de coque no suporte;
- 2) Desativação contínua devido à perda de sítios pela deposição de coque e por sulfetos de metais nos poros e sítios do catalisador (função do teor de metais presente na carga);
- 3) Perda quase completa da atividade catalítica, proveniente do bloqueio dos poros do catalisador, reduzindo a atividade de tal maneira que se torna necessária a parada da unidade.

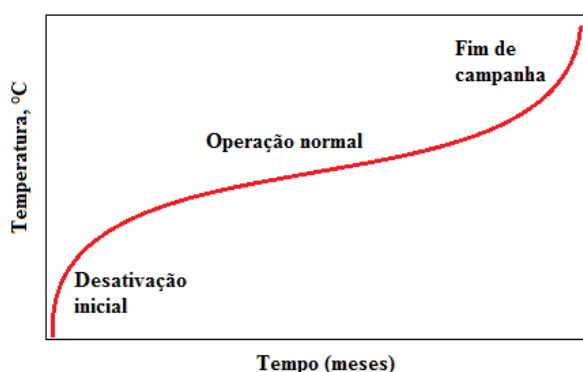


Figura 18 - Típica curva S em um processo de HDT (MAITY *et al.*, 2011; ANCHEYTA, 2013).

As estruturas químicas do coque e do carbono, formados nos processos catalíticos, podem variar de acordo com as condições de reação e o leito catalítico empregado. MENON (1990) sugeriu que as reações catalíticas podem ser classificadas como sensíveis ou insensíveis. Nas reações sensíveis, o coque permanece depositado nos sítios ativos ocasionando uma perda de atividade do catalisador; já as reações insensíveis, os precursores do coque depositam-se nos sítios ativos e são removidos rapidamente pelo hidrogênio devido à alta pressão parcial. Exemplos de reações sensíveis ao coque são: HDT, craqueamento catalítico e hidrogenólise; exemplos de reações insensíveis: reforma catalítica e síntese do metanol. Esta classificação está

baseada na importância da localização e da estrutura do coque depositado, ao invés de quantidade. Também foram propostos dois modelos para mostrar a evolução da formação de coque na superfície catalítica (Figura 19):

- 1) *Bloqueio na entrada dos poros.* Causa uma rápida desativação catalítica visto que os reagentes não conseguem acessar os sítios ativos. Este modelo pode ocorrer quando se tem aumento muito rápido da temperatura de reação.
- 2) *Deposição uniforme nos poros.* Este modelo está associado ao bom controle do processo e da correta escolha do catalisador.

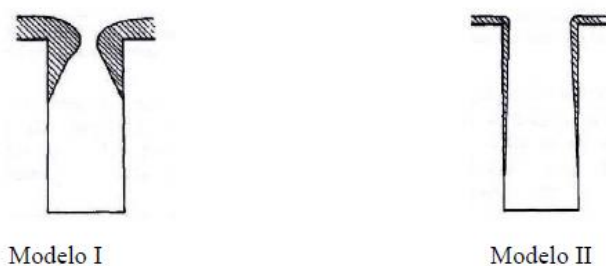


Figura 19 - Modelos propostos para a deposição do coque.

A contribuição dos metais e do coque para a diminuição da atividade catalítica, além de depender da carga que será processada, depende também do tempo de campanha. Para uma carga pesada que contenha elevados teores de metais, o principal agente causador da desativação, no início do processo, será o coque. Nesta etapa, uma baixa contribuição dos metais, para a perda de atividade total, será observada. Entretanto, a deposição de coque atinge um regime pseudo-estacionário enquanto que a deposição de metais terá um aumento contínuo e assim uma maior contribuição em fases mais avançadas do processo de HDT, como mostrado na Figura 20 (ANCHEYTA *et al.*, 2002; FURIMSKY, 2007).

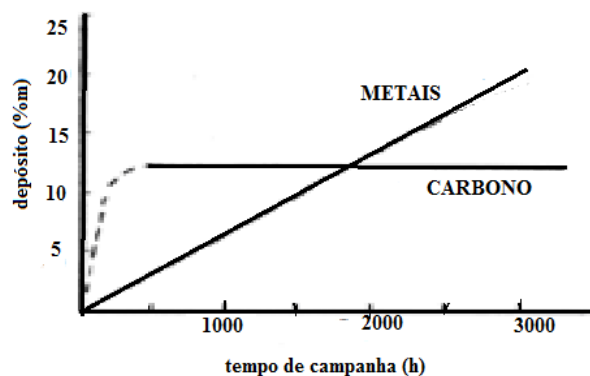


Figura 20 - Perfis da deposição de coque e metais (adaptado de FURIMSKY e MASSOTH, 1999).

RANA *et al.* (2013) estudaram os impactos da deposição de coque e metais durante o HDT de um óleo pesado maya cru e uma mistura 50% óleo diesel / 50% óleo maya. Foram usados dois tipos de catalisadores, CoMo/Al₂O₃ e NiMo/Al₂O₃, em um planta piloto em condições operacionais similares às de uma unidade industrial. Em uma primeira análise, concluiu-se que o tipo de carga tem uma relevante participação na dinâmica da desativação. Além disso, os metais apresentaram uma tendência a se depositar nos poros, enquanto o coque se depositou principalmente na superfície catalítica. Os dois catalisadores apresentaram particularidades relacionadas à formação do coque: o catalisador CoMo/Al₂O₃ formou moléculas com maior aromaticidade se comparado ao catalisador NiMo/Al₂O₃. Essa diferença na formação de coque pode ser atribuída à melhor hidrogenação na superfície do segundo material. Tanto o volume dos poros como a natureza do catalisador também estão relacionadas à extensão do efeito da desativação na atividade catalítica. Os metais, por exemplo, tendem a ser depositados em poros de tamanho médio, já o coque em poros maiores (TORRES-MANCERA *et al.*, 2013).

Os estudos realizados por MAITY *et al.* (2012), CENTENO *et al.* (2012) e KOHLI *et al.* (2016) ratificaram que o tipo de carga a ser processada impacta diretamente no grau de desativação do catalisador para a reação de HDS. Para cargas com altas concentrações de asfaltenos, a formação de coque foi maior no início do reator devido ao craqueamento térmico. Para cargas com teores de metais mais elevados, a deposição de coque se deu no final do reator, como mostrado na Figura 21. Isto ocorre porque na parte inicial do leito, a atividade catalítica é alta e a remoção dos metais é elevada; já na parte final do leito, devido à menor quantidade de hidrogênio disponível e a alta concentração de H₂S, a formação de coque é maior.

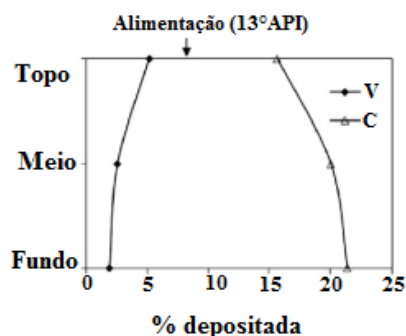


Figura 21 - Perfis de vanádio e coque depositados no leito catalítico: topo, meio e fundo (adaptado de MAITY *et al.*, 2012).

De acordo WIVEL *et al.* (1991), existe um aumento na tendência de se formar coque quando utiliza-se cargas com elevada massa molar (representada pela curva de destilação). A Figura 22 mostra a correlação obtida para a quantidade de coque depositado na superfície de uma catalisador de NiMo/ γ -Al₂O₃ em função do teor de poliaromáticos presentes na carga.

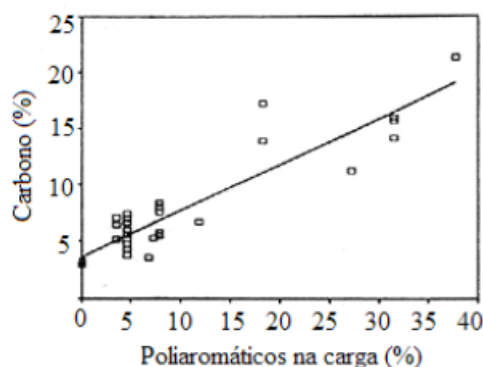


Figura 22 - Teor de coque depositado em função do teor de poliaromáticos (adaptado de WIVEL *et al.*, 1991).

ZEUTHEN *et al.* (1994) verificaram que a estrutura do coque foi de *clusters* de compostos aromáticos condensados na superfície, e que o coque não agiu como um veneno, mas causou a desativação devido ao bloqueio físico imposto às moléculas dos reagentes. Observou-se também uma baixa desativação com teores de 4 a 5% de coque depositado; a partir deste valor ocorreu um declínio exponencial na atividade. Esse comportamento pode estar relacionado à forma de deposição do coque no catalisador. Inicialmente deposita-se na superfície do suporte, porém com maiores teores, ocorre o bloqueio dos sítios ativos e dos poros causando uma maior queda da atividade.

O descontrole do processo e a rápida elevação de temperatura da reação pode aumentar a quantidade de coque formado. DE JONG *et al.* (1994-a e 1994-b) mostraram o efeito da temperatura de reação na formação de coque no hidrocessamento de gasóleo em condições severas. Eles verificaram que a quantidade de coque depositado na superfície aumentou continuamente com a elevação de temperatura até um máximo e depois caiu drasticamente devido às mudanças nas vazões de alimentação. Este resultado está de acordo com o trabalho de TAILLEUR (2008), em que o aumento de temperatura causou maior desativação devido à perda de sítios ácidos pelo recobrimento com coque.

Compostos baseados em silício também podem afetar as reações de HDT devido à sua alta afinidade com determinados suportes, como a alumina. Esses compostos, polímeros com átomos de silício, agem como antiespumantes e dependendo do processo utilizado nas refinarias podem ser carregados para as unidades de hidrotreatamento. No caso da alumina, as espécies com silício interagem com a superfície formando sítios ácidos de Brönsted (Al-O-Si). Assim, as reações que dependem inicialmente da etapa de hidrogenação, como HDN, são bem afetadas pela presença de Si na carga (PÉREZ-ROMO *et al.*, 2012).

Os mecanismos de formação do coque são complexos, mas de modo geral podem ser interpretados como uma condensação e polimerização na superfície que resulta em macromoléculas (FORZATTI e LIETTI, 1999).

Segundo FURIMSKY e MASSOTH (1999), é possível identificar duas rotas principais para a formação do coque: com a participação de carbocátions (coque catalítico) e através de radicais livres (coque térmico). Entretanto existe a possibilidade dos dois mecanismos ocorrerem ao mesmo tempo. O tipo de rota depende de fatores como a natureza da carga, condições operacionais e características do catalisador e do suporte. TOWFIGHI *et al.* (2002) propuseram três possíveis formas de mecanismo:

- i. mecanismo de coqueamento catalítico: moléculas de hidrocarbonetos quimissorvem na superfície e por uma reação química na superfície formam o coque. Os carbonos formados difundem através da superfície metálica; ficando os metais sobrepostos aos átomos de carbono. Este tipo de coque é chamado de coque filamentar, não sendo o caso dos processos de HDT.
- ii. mecanismo de coqueamento catalítico radicalar: formação de radicais livres de compostos poliaromáticos por uma desidrogenação incompleta. Esses

compostos reagem rapidamente com outras cadeias, formando macromoléculas;

- iii. condensação poliaromática: formação de aromáticos polinucleares na fase gasosa via reações de radicais livres. Este processo se torna mais importante a temperaturas acima de 700°C.

Os radicais livres são produzidos por reações de craqueamento térmico e podem se combinar gerando moléculas maiores, Figura 23, que se depositam na superfície em forma de coque, a menos que sejam rapidamente eliminados (REYNIERS e FROMENT, 1994). Uma maneira de se evitar a formação desses radicais é manter elevada a pressão parcial de hidrogênio.

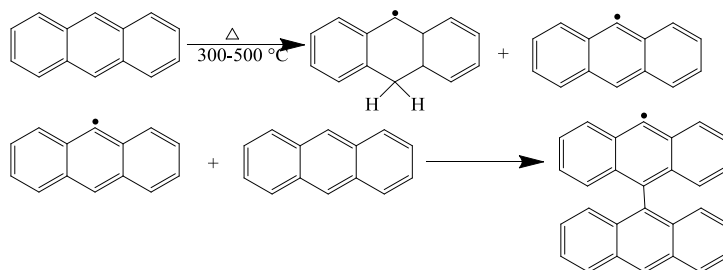


Figura 23 - Rota de formação do coque térmico a partir de radicais livres (FURIMSKY e MASSOTH, 1999).

A formação de coque catalítico envolve a presença de sítios ácidos de Brønsted tanto na fase ativa quanto no suporte do catalisador, estes sítios agem como fontes de prótons necessários às reações (Figura 24) (FORZATTI e LIETTI, 1999; FURIMSKY e MASSOTH, 1999).

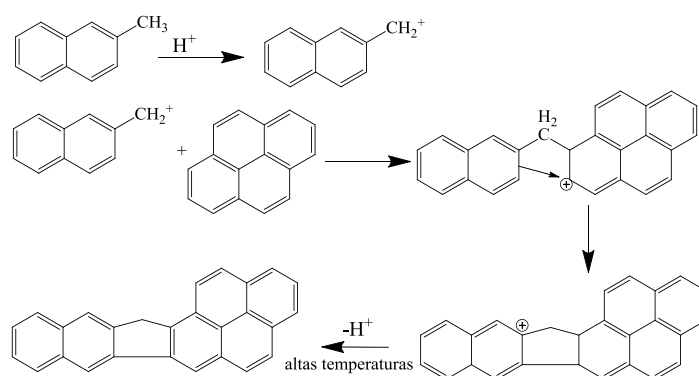


Figura 24 - Rota de formação de coque com participação de carbocátions (MAGNOUX *et al.*, 2006).

WANG *et al.* (2016) estudaram as diferentes rotas de formação de precursores do coque a partir do hidrogenação do pireno. Foi observado que a falta de hidrogenação da estrutura do anel e também sua ruptura (formação de aromáticos com cadeias menores) levaram a formação de macromoléculas depositadas na superfície, como mostrado na Figura 25.

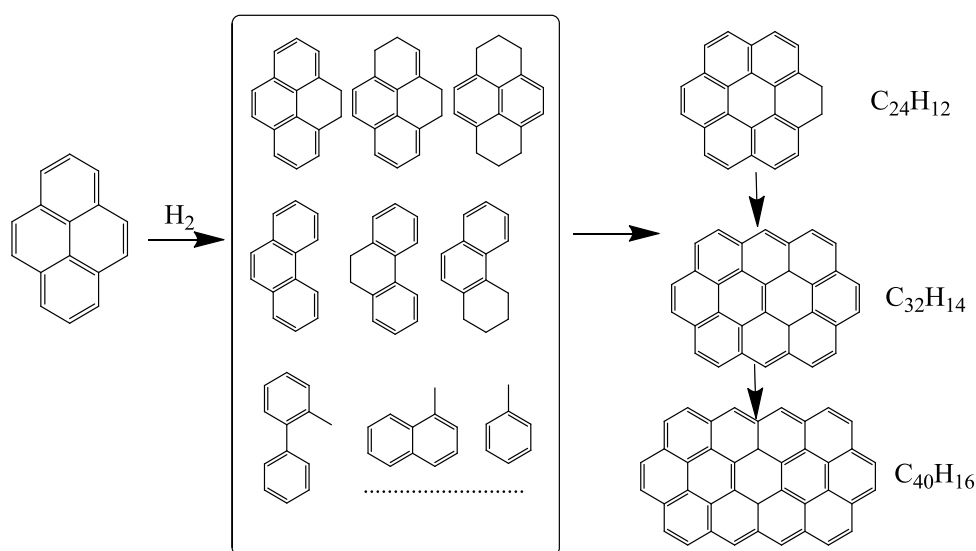


Figura 25 - Rotas para formação do coque a partir do pireno(WANG *et al.*, 2016).

2.2 Desativação acelerada de catalisadores de HDT

Quando se trata de desativação acelerada, não existem muitos trabalhos disponíveis. Restringindo a busca aos processos de HDT e desativação por coque, a tarefa mostra-se ainda mais difícil. TANAKA *et al.* (1998) realizaram diversos experimentos usando a metodologia de desativação acelerada com o objetivo de avaliar os efeitos dos mecanismos de deposição e também as mudanças estruturais que os catalisadores são submetidos no HDT. Os autores observaram que as cargas mais pesadas geraram grande quantidade de compostos carbonáceos na superfície e com uma maior aromaticidade, sendo esse o material com maior responsabilidade na perda de atividade. Em relação às modificações estruturais, o efeito da carga da carga não ficou nítido, somente o efeito do tempo de reação, visto que as amostras retiradas do reator industrial apresentaram densidade de cristais muito maior, indicando que o aumento do tempo de campanha favoreceria a agregação do MoS_2 . Os autores enfatizaram, no entanto, que as altas quantidades de coque depositadas podem ter sido superestimados, o que não representa um real processo de HDT.

Os fabricantes de catalisadores de HDT também utilizam a desativação acelerada para comparação de catalisadores. SKYUM *et al.* (2006) compararam dois tipos de catalisadores que foram desenvolvidos para a produção de diesel com baixíssimas concentrações de enxofre. Com o objetivo de avaliar o desempenho do catalisador em longo prazo, considerando os efeitos de desativação, utilizaram testes de desativação acelerada, que consistiram em impor condições severas de reação ao catalisador durante três semanas. As condições utilizadas nestes testes foram: (i) utilização de uma carga mais pesada; (ii) altas temperatura; (iii) diminuição da razão hidrogênio/carga.

Os testes em condições mais severas também podem ser usados para avaliar o impacto da deposição de metais e coque na atividade catalítica. Com esse objetivo, MAITY *et al.* (2008) impregnaram vanádio em diversas concentrações, desde o catalisador virgem (0% mássico de V) até catalisadores com valores máximos de 15%. Os resultados mostraram que quanto maior a concentração de vanádio na superfície, menor foram o volume total dos poros e a distribuição de tamanho do catalisador residual e que o vanádio depositado afetou tanto as reações de HDS e HDM. Essas observações também foram obtidas por ANCHEYTA *et al.* (2003) e MAITY *et al.* (2011.b), só que ao invés de realizarem a impregnação dos catalisadores, utilizaram-se cargas mais pesadas com maiores concentrações de asfaltenos e metais.

PACHECO *et al.* (2011), empregando a metodologia de desativação acelerada, propuseram utilizar as cinéticas das reações de HDT, para, em curtos espaços de tempo, prever o desempenho de catalisadores em unidades industriais. Através do uso de temperatura normalizada de reação e uma modelagem simplificada do processo, foi possível mostrar que a desativação por coque tende a ser uniforme para todas as reações observadas (HDS, HDN e HDA) e que a atividade residual do catalisador usado nas unidades pilotos foi similar aos catalisadores usados em unidades industriais. Além disso, a metodologia proposta para os testes de desativação acelerada efetivamente desativou o catalisador por deposição por coque. Com o mesmo enfoque na cinética das reações, VENKATESH *et al.* (2012) estudaram a perda de atividade catalítica por deposição de coque em curtos intervalos de tempo: 100, 200 e 300 horas de reação. Eles observaram que, dependendo do estágio de desativação do catalisador, a qualidade do produto hidrotratado sofre mudanças devido ao coqueamento e a polimerização dos compostos aromáticos. AHMED *et al.* (2013) estudaram os efeitos da perda de atividade em resíduos de vácuo através de condições de desativação aceleradas. Foram

utilizadas altas temperaturas de reação no envelhecimento acelerado do catalisador, o que resultou em grandes quantidades de coque depositado e com elevada aromaticidade. Isto foi atribuído à diminuição da atividade de hidrogenação do catalisador.

2.3 Modelagem matemática

Para aumentar a eficiência no processo de HDT, um estudo preliminar para a busca das condições operacionais ótimas, como pressão, temperatura, velocidade espacial e relação H_2 /óleo, de plantas industriais faz-se necessário. Além disso, a escolha da composição, tipo e configuração do leito dos reatores também são de grande importância. Nessas etapas, o uso de modelos matemáticos são de grande importância para o projeto e otimização do processo. São instrumentos mais baratos e mais rápidos para avaliar os impactos das mudanças nas variáveis necessárias para atingir especificações desejadas dos produtos, pois no processo de HDT os custos para a realização de experimentos tanto em unidades piloto como de bancada são elevados - mão de obra especializada e consumo de insumos.

Contudo, apesar de sua grande importância no planejamento de unidades industriais, o desenvolvimento dos modelos matemáticos para o HDT é uma tarefa difícil tendo em vista as diversas reações químicas, as mudanças físico-químicas da alimentação (densidade, viscosidade, solubilidade, vaporização), juntamente com os fenômenos de transporte que ocorrem simultaneamente no reator.

As diferentes configurações e modos de operação que podem ser aplicados nos processos de HDT impactam diretamente nas formulações propostas para o modelo matemático. Assim é necessário definir qual o tipo de configuração utilizada na unidade piloto antes de se realizar a modelagem matemática do processo. Comumente, os reatores catalíticos multifásicos aplicados no HDT podem ser utilizados de duas maneiras:

- i) operação gotejante: fase gasosa contínua e líquida distribuída, na qual a principal resistência à transferência de massa está na fase gasosa;
- ii) operação borbulhante: fase gasosa distribuída e líquida contínua, na qual a principal resistência à transferência de massa está na fase líquida;

Já os modos de operação podem ser divididos em reatores de leito fixo e de lama (leito suspenso na fase líquida). Além disso, dependendo do projeto do processo, gás e

líquido podem mover-se no mesmo sentido, co-corrente, ou em sentidos opostos, contracorrente.

Os reatores de leito fixo convencionais consistem em uma coluna de 10 a 30 m de altura possuindo um ou mais leitos catalíticos distribuídos ao longo da coluna. Como as reações de HDT são exotérmicas, a injeção de correntes de resfriamento ao longo da coluna (*quenches*) pode ser necessária. Nesse tipo de configuração é geralmente utilizado somente com uma corrente de gás hidrogênio. Entretanto tem sido reportado o uso de outros sistemas, como a combinação dos *quenches* de H₂ com trocadores de calor visando uma integração energética no processo de HDT (MUÑOZ *et al.*, 2005). Cita-se também *quenches* de correntes líquidas, onde a maior capacidade calorífica e a redução dos custos de compressão tornam-se vantajosas no processo como um todo (ANCHEYTA, 2015). Porém esse sistema não é muito utilizado visto a maior complexidade em sua operação - condições e configurações de planta diferentes dos sistemas usuais com H₂.

Em unidades industriais, devido à necessidade de melhorar o transporte do H₂ para a superfície catalítica, o tipo de escoamento mais utilizado é o co-corrente com fluxo descendente (DUDUKOVIC *et al.*, 2002). Esse tipo de configuração é usualmente caracterizado por menores fluxos de H₂ comparando-se com o fluxo da carga, ou seja, as reações de HDT são limitadas pela fase gasosa. Algumas vantagens e desvantagens desse tipo de sistema foram enumeradas por MEDEROS *et al.* (2009):

Vantagens:

- escoamento do líquido se aproxima do comportamento empistonado, proporcionando conversões elevadas;
- possibilidade de operação em pressões e temperaturas mais elevadas;
- baixa perda de carga ao longo do leito;
- menores investimentos e custos operacionais;
- uma menor perda de catalisador durante o processo.

Desvantagens:

- limitações ao uso de líquidos viscosos ou que formam espuma;
- baixa efetividade do catalisador devido ao uso de partículas de catalisador com tamanho grande;
- desativação do catalisador por deposição/recobrimento;
- desmontagem do reator para substituição/reposição do catalisador;

- grande parte do leito catalítico está no alcance de gases como H_2S e NH_3 (formados durante o processo de HDT), e estes tem um efeito de inibição para reações de compostos sulfurados refratários, como o dibenzotiofeno.

Relacionado ao fenômeno de desativação citado anteriormente, é importante salientar que a desativação faz parte do processo de HDT e não exclusivamente desse sistema catalítico. A desativação do leito pode ser minimizada ou retardada adotando-se algumas medidas como, por exemplo, o uso de um leito de guarda para remoção prévia de metais pesados (Ni e V) antes da carga alcançar o leito catalítico principal, o qual possui alta atividade para as demais reações, como HDS, HDN e HDA.

Utilizando como base os reatores de leito fixo no processo de HDT, FROMENT e BISCHOFF (1990) introduziram a classificação mais popular para os modelos contínuos adiabáticos e não adiabáticos (Figura 26).

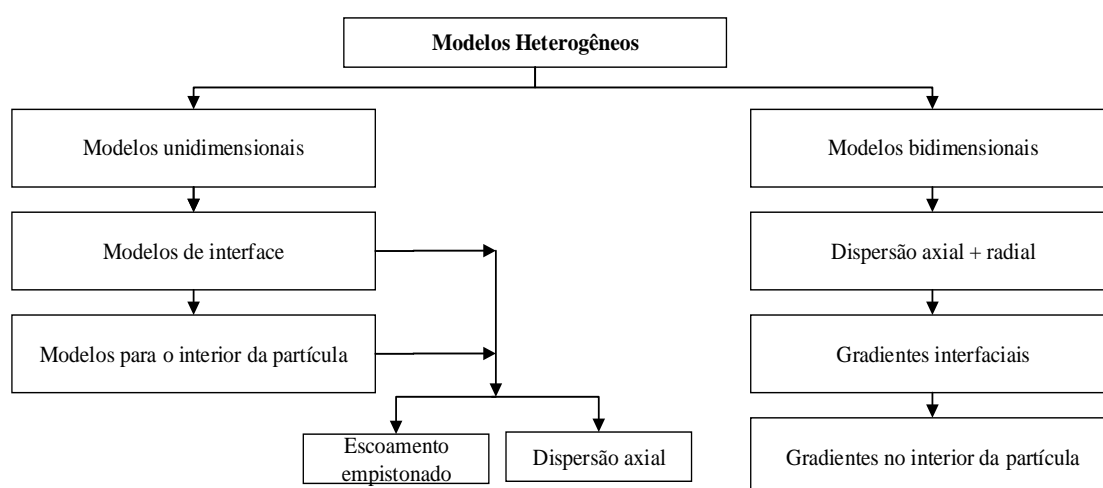


Figura 26 - Classificação de reatores catalíticos heterogêneos (FROMENT e BISCHOFF, 1990).

Os autores também afirmam que caso considere-se o sistema fluido-partícula como uma única fase pseudo-homogênea, a modelagem do reator será significativamente simplificada. Contudo, se os gradientes de concentração e temperatura não puderem ser desprezados, o conceito de contínuo pode ser ainda aplicado para cada fase presente no reator.

A complexidade do modelo depende da finalidade da investigação e da necessidade de capacidade de predição. Podem-se ter modelos simples com escoamento ideal: mistura perfeita ou escoamento empistonado. Os desvios da idealidade podem ser levados em conta, por exemplo, através dos efeitos de dispersão axial. Os modelos mais

complexos provavelmente necessitarão resolver as equações de dinâmica dos fluidos (*Navier-Stokes*) por soluções numéricas utilizando ferramentas de fluidodinâmica computacional.

O artigo usado como base para a modelagem de processos de HDT em diversos trabalhos atuais foi proposto por KORSTEN e HOFFMAN (1996). Foi apresentada uma modelagem matemática do processo de HDS para o gásóleo de vácuo em reatores de leito fixo. Os autores basearam os balanços de massa na teoria de dois filmes para contabilizar os efeitos de transporte entre as fases, além de conter correlações para estimar os coeficientes de transferência de massa, solubilidade dos gases e propriedades do óleo. Apesar das hipóteses consideradas para a construção do modelo, como desprezar os efeitos de dispersão e de desativação, os resultados obtidos foram relevantes para a área de modelagem de processos de HDT, isso porque mesmo com as considerações impostas, o modelo desenvolvido teve um bom ajuste com os dados experimentais obtidos em uma unidade piloto. Alguns dos resultados obtidos foram as simulações dos perfis de concentração de enxofre e sulfeto de enxofre no reator e efeitos de pressão e da razão gás/óleo na hidrodessulfurização.

Algumas das hipóteses usadas por KORSTEN e HOFFMAN (1996), para o desenvolvimento do modelo, foram analisadas mais cuidadosamente por outros autores. AVRAAM e VASALOS (2003) observaram que para o hidrotreatamento de frações leves foi necessário considerar a volatilização dos componentes, visto que esse efeito consome parte do calor gerado pelas reações de HDT. Esse comportamento pôde ser comprovado através da diminuição na temperatura ao longo do leito catalítico.

Através da modelagem e simulação do processo, os impactos de mudanças na configuração no leito catalítico, nos modos de operação e nos tipos de catalisadores utilizados também podem ser observados. MACÍAS e ANCHEYTA (2004) avaliaram como o formato das partículas dos catalisadores, desde esferas simples até catalisadores com formato lobular, alteram as características e o comportamento da reação de HDS, tais como, os gradientes de concentração intrapartícula, os perfis de teor de enxofre no produto e as quedas de pressão ao longo do leito. Já MEDEROS e ANCHEYTA (2007) apresentaram uma extensa revisão sobre as operações co-corrente e contracorrente e suas implicações no processo. Através das simulações, utilizando ambos os modos de operação, observaram que o desempenho do reator em contracorrente foi superior. Isso ocorreu devido à diminuição dos efeitos de inibição de alguns produtos, como H_2S , em algumas regiões do leito onde essas espécies tendem a se concentrar.

ALVAREZ e ANCHEYTA (2008) propuseram a modelagem do hidrotratamento de um resíduo atmosférico (13 °API) em um sistema de múltiplos leitos catalíticos. Esses leitos foram fracionados do seguinte modo: i) início: composto por um catalisador com alta atividade para as reações de HDM; ii) parte central: catalisador com alta atividade para HDM e HDS; iii) final: alta atividade HDS e HDN. Para a formulação dos balanços de massa e energia, os autores desprezaram a desativação do catalisador ao assumirem que as amostras de produto foram coletadas em estado estacionário após o período inicial de desativação. Os resultados permitiram acompanhar os perfis de concentração dos compostos nas fases gasosa, líquida e sólida. Observou-se também que devido à maior efetividade do catalisador, os reatores industriais tiveram um desempenho de 8 a 18% superior à unidade piloto empregada.

ALVAREZ *et al.* (2009) realizaram uma análise detalhada da modelagem incluindo o sistema de *quenches* no processo, tanto de H₂ como de correntes líquidas. O modelo desenvolvido foi discutido para os resultados obtidos na unidade de bancada e também para simular unidades industriais. Essa última abordagem foi utilizada para analisar os diferentes esquemas de *quenches* do ponto de vista econômico. Os autores observaram que as vantagens em se utilizar correntes líquidas foram a diminuição da severidade das reações, o que pode mitigar os efeitos da desativação, e a diminuição do consumo de insumos, como gases e água de refrigeração.

Modelos dinâmicos são muito empregados para simular o processo em unidades industriais de HDT. MEDEROS *et al.* (2006) obtiveram os dados experimentais em unidade de bancada para estimar os parâmetros cinéticos e assim utilizar na simulação de um reator isotérmico industrial. O modelo proposto conseguiu prever o comportamento dinâmico da unidade industrial usando diversas condições operacionais. Já MEDEROS *et al.* (2012), além do modelo em estado transiente, realizaram uma abordagem mecanística das reações de HDS, HDN, HDA e HGO. Por exemplo, as reações de HDA foram estudadas de forma sequencial: poliaromáticos para diaromáticos, diaromáticos para monoaromáticos e monoaromáticos para cadeias saturadas, sendo que cada etapa possuiu uma cinética individual. Outra informação provida foi o fator de efetividade do catalisador, que é utilizado para estimar os efeitos difusivos interno da partícula no modelo matemático. Além do bom ajuste dos resultados obtidos na simulação aos dados experimentais, os autores concluíram que maiores pressões parciais de H₂ favoreceram a conversão de enxofre. Isso se deve ao aumento da solubilidade do hidrogênio na fase líquida, ou seja, uma maior concentração

de H₂ difundiu à superfície catalítica. Ressalta-se que esse efeito tem limites, visto que a partir de determinado valor de pressão, a fase líquida está saturada com H₂, ou seja, um aumento na pressão do sistema não irá acarretar em uma elevação nas taxas de reação.

Os trabalhos desenvolvidos por JARULLAH *et al.* (2010 e 2011) utilizaram a técnica de planejamento de experimentos (fatorial completo 3³) para a estimação dos parâmetros cinéticos das reações para o modelo fenomenológico proposto. O planejamento proposto incluía como variáveis relevantes no processo, a pressão, a temperatura e a *LHSV*. Utilizando técnicas de regressão não linear foi possível estimar as ordens de reação, energias de ativação e fatores pré-exponenciais com pequenos desvios. O ajuste entre os dados experimentais e os preditos para os parâmetros estimados foram baixos, considerando a complexidade do modelo.

TOOSI *et al.* (2014) utilizaram dados obtidos na literatura para avaliar a capacidade preditiva de um modelo matemático. Um dos objetivos dos autores foi demonstrar que não seria possível o emprego de um conjunto de parâmetros cinéticos de uma unidade na modelagem e simulação de outra planta. Essa restrição é proveniente das diferenças existentes para cada processo, como as condições de operação, tipo de catalisador, carga e arranjo experimental, bem como das limitações do modelo empregado, fato não explorado pelos autores. Essa observação também foi ressaltada por CHACÓN *et al.* (2012), cujos parâmetros cinéticos tiveram que ser estimados para o modelo proposto a partir de dados obtidos na literatura.

Conforme mostrado na revisão da literatura, a modelagem matemática do processo de HDT necessita de um bom entendimento dos fenômenos que ocorrem simultaneamente no leito. Não menos importante é a proposição de modelos cinéticos que representem as reações de HDT. Essa não é uma tarefa fácil, visto que a quantidade de impurezas presentes nas cargas é elevada, desde estruturas simples como mercaptanas e piridinas, até compostos orgânicos mais complexos, como dibenzotiofenos e porfirinas.

Neste contexto, existe uma abordagem tradicional que considera cada composto e todas as possíveis reações. Essa abordagem necessita de um detalhado conhecimento dos mecanismos, mas possibilita descrever realmente o caminho da reação. Sua aplicação para cargas reais deve levar em conta a complexidade da mistura de hidrocarbonetos e as limitações analíticas e computacionais.

Pode-se simplificar o problema com outra abordagem mais usada na literatura: agrupando espécies de compostos equivalentes em blocos ou agrupamentos (*lumps*).

Desse modo, diminui-se o número de compostos, gerando um menor conjunto de parâmetros cinéticos a serem analisados e estimados.

CALLEJAS e MARTINEZ (2000) estudaram a cinética de HCC de um resíduo de petróleo. Em seu trabalho, dividiram a carga em três agrupamentos de acordo com o ponto de ebulição: resíduo atmosférico, óleos leves e gases. Desse modo, a partir de uma destilação simulada dos produtos líquidos obtidos no processo, foi possível estimar a distribuição dos pontos de ebulição das amostras de óleo, ou seja, a partir de um modelo com base em agrupamentos (faixa de destilação do produto) estimaram-se as constantes cinéticas das reações de modo independente. Do mesmo modo, o trabalho de BOTCHWEY *et al.* (2004) dividiu as amostras de óleo (alimentação e produto) em quatro grupos de acordo com o ponto de ebulição. A distribuição dos pontos de ebulição foi realizada por destilação simulada por cromatografia líquida.

RODRÍGUEZ *et al.* (2012) aplicaram diversas abordagens cinéticas na modelagem e simulação para a HDS de um gasóleo. Os autores partiram de abordagens mais simples, modelo unidimensional pseudo-homogêneo e taxa de reação descrita pela lei da potência, e foram aumentando a complexidade progressivamente. Na abordagem final foi assumido um modelo heterogêneo com cinética da reação descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood. Os autores observaram que o modelo mais complexo não pôde representar fielmente a reação de HDS, isso porque a complexidade das cinéticas envolvidas no processo e as correlações disponíveis para o cálculo da transferência de massa entre as fases não foram desenvolvidas para o processo de HDT. Por fim, os autores ressaltam que a decisão de se escolher determinada abordagem depende da disponibilidade e qualidade dos dados experimentais e da confiabilidade das correlações tanto no cálculo das propriedades físico-químicas como dos termos relacionados aos gradientes de concentração.

Sabendo do importante papel dos combustíveis renováveis no cenário atual, ANAND *et al.* (2016) estudaram a cinética, termodinâmica e os mecanismos do hidroprocessamento de óleos baseados em triglicerídeos. No contexto da cinética de reação, os autores organizaram os possíveis caminhos da reação em modelos empíricos de agrupamentos, cada um com sua respectiva cinética e mecanismo. No total foram propostos oito caminhos, sendo analisados individualmente a partir dos dados experimentais.

Além dos agrupamentos de acordo com a faixa de destilação, podem-se citar também os agrupamentos discretos, modelos com base em pseudocomponentes e os

agrupamentos contínuos, no qual considera que as propriedades da mistura reacional, os caminhos reacionais básicos e a seletividade estão associados às reações (ANCHEYTA, 2015). Por último, podem-se mencionar também agrupamentos orientados à estrutura e aos modelos de eventos únicos. Os agrupamentos orientados à estrutura realizam a modelagem à nível molecular, sendo que a maioria das informações é obtida por meio de técnicas analíticas modernas. O conceito de eventos únicos utiliza modelos baseados na teoria do estado de transição e na termodinâmica estatística.

Conforme mencionado neste trabalho, a crescente oferta de cargas mais pesadas vem demandando catalisadores com maior resistência aos efeitos de desativação. Neste cenário, a modelagem desse fenômeno será de grande importância, permitindo a melhor avaliação do processo, a determinação do tempo de campanha da unidade industrial e uma melhor avaliação econômica do processo.

Modelos envolvendo a desativação catalítica requerem um esforço ainda maior no entendimento do processo (cinética de desativação) e nos mecanismos de reação. A abordagem empírica é a mais utilizada por tornar mais simples a obtenção dos modelos de desativação, mas a interpretação dos resultados só é válida para as condições operacionais em que foi definida (FROMENT e BISCHOFF, 1990).

Para os processos de HDT, nos quais a deposição por coque é o principal mecanismo de desativação, os modelos cinéticos para a formação do coque podem ser divididos em três tipos de reações (GUISNET *et al.*, 2008):

- Reações competitivas ou em paralelo: coque se forma a partir da transformação dos reagentes;
- Reações sucessivas ou em série: coque se forma a partir de transformações dos produtos;
- Reações mistas: coque se forma a partir de transformações alternadas dos produtos e reagentes.

FROMENT (2001) estudou a modelagem clássica da desativação por deposição de coque considerando os balanços de massa no reator, na partícula e no sítio ativo do catalisador. Foi enfatizado que uma das principais dificuldades para propor modelos de desativação é encontrar a apropriada taxa de reação na qual o coque é formado. O autor também comenta que a função da taxa de desativação deve ser expressa em termos do agente de desativação, ou seja, o precursor do coque. Isto significa que a quantidade de coque no sítio catalítico tem que ser conhecida, sendo necessária a equação da taxa de formação do precursor de coque. Essa equação é de grande importância para o estudo

cinético do processo. Contudo, o descobrimento do mecanismo de formação de coque e qual seu efeito sobre a atividade do catalisador torna-se um exercício de modelagem cinética, geralmente aplicada à reação principal. Para processos complexos, como o caso do HDT, trata-se de uma tarefa árdua devido à grande quantidade de compostos presentes na carga.

KRAUSE (2011) incluiu em sua análise do processo de HDT, um modelo matemático que relacionava a perda de atividade catalítica com as variáveis operacionais e a carga utilizada na planta industrial. O enfoque foi avaliar a desativação através das cinéticas das reações e não na caracterização do catalisador residual. O modelo proposto para a cinética de desativação foi descrito pela equação obtida por YAMAMOTO *et al.* (1988), que relacionava o teor de coque acumulado na superfície do catalisador com a atividade catalítica. Foi possível prever com boa qualidade o comportamento real de uma unidade industrial com efeitos de desativação e efetuar estudos de otimização do processo através da modelagem e simulação. Entretanto uma das dificuldades encontradas na abordagem utilizada foi a obtenção de uma relação real que expressasse a quantidade de precursores de coque na carga, visto que além dos compostos aromáticos presentes, as próprias reações de HDS e HDN podem gerar compostos capazes de desativar o catalisador. Lembra-se que os compostos sulfurados e nitrogenados em sua maioria são estruturas com anéis aromáticos e que após a remoção dos átomos de enxofre e nitrogênio, esses anéis podem se polimerizar e condensar na superfície.

As equações (1), (2) e (3) apresentam as relações utilizadas na obtenção da concentração de coque acumulada na superfície do catalisador através da reação de coqueamento dos precursores do coque (compostos aromáticos), cálculo do teor do coque em função da concentração acumulada na superfície e a equação de desativação em função do tempo de campanha e do teor de coque.

$$\frac{\partial C_K^s}{\partial t} = A(t)k_{coq}C_{coq}^s \quad (1)$$

$$\%K = \frac{C_K^s M_L R_{C/H}}{\rho_L} \quad (2)$$

$$A(t) = 1 - a(\%K)^b \quad (3)$$

em que C_K^s é a concentração de coque acumulada na superfície ($\text{mol}/\text{cm}^3\text{s}$), $A(t)$ é a função correspondente a atividade catalítica em função do tempo de campanha, C_{coq}^s é a concentração dos precursores de coque (mol/cm^3), %K é o teor de coque acumulado, M_L é a massa molar da carga, $R_{C/H}$ é a razão carbono/hidrogênio da carga utilizada, ρ_L é a massa específica da carga e a e b são parâmetros do modelo de Yamamoto *et al.* (1988).

Dependendo do estágio da campanha, as contribuições do coque ou de metais na perda de atividade catalítica diferem entre si. CENTENO *et al.* (2012) propuseram uma função para representar a desativação catalítica, $\phi_j(z,t)$, que contabilizasse tanto os efeitos de deposição do coque como a de metais em função do tempo de campanha, como mostrado na equação (4). Na metodologia desenvolvida, foram utilizadas três temperaturas (380, 400 e 420 °C) com duração de 240 horas em cada condição.

$$\phi_j(z, t) = \frac{1}{(1 + \alpha_j t)^{\beta_j}} - (x_{\text{MOC}}(z, t))^{\gamma_j} \quad (4)$$

O primeiro termo da equação (4) é referente à deposição de coque, em que α_j e β_j são parâmetros do modelo. Foi considerado que a formação e deposição de coque ocorreram nas 100 horas iniciais do teste. Após esse período, a contribuição do coque na desativação foi desprezada, ou seja, a formação de coque atingiu o equilíbrio. Já o segundo termo é responsável por adicionar o efeito da deposição de metais na desativação, em que x_{MOC} é a concentração de metais na superfície do catalisador e γ_j o parâmetro do modelo. Algumas conclusões relevantes foram:

- i) efeito da carga na desativação depende também da temperatura dos testes;
- ii) tanto a concentração dos asfaltenos como suas propriedades tem um alto impacto na desativação do catalisador;
- iii) a vida útil do catalisador foi muito maior em cargas mais leves do que para cargas pesadas com maiores teores de metais;
- iv) a deposição de coque foi maior em partes inferiores do reator, devido à menor concentração de hidrogênio disponível e por causa da quebra térmica das moléculas dos asfaltenos.

Finalmente, foi enfatizado que o modelo de desativação proposto possuindo ambas as contribuições, coque e metais, foi válido nas condições operacionais utilizadas e sua extrapolação em condições diferentes deve ser realizada com cuidado.

Além da influência do coque e metais na perda de atividade, os modelos de desativação podem ser de dois tipos: baseados em função do tempo ou a partir do coque depositado na superfície. FERNANDES *et al.* (2012) realizaram uma comparação entre estas duas propostas na simulação de uma unidade de craqueamento catalítico. O coeficiente de atividade catalítica (ϕ) foi descrito em função da ordem de desativação (d), da constante de desativação (α_X) e de uma variável X , que pode ser tanto o tempo de campanha ou a quantidade de coque depositado, conforme mostrado na equação (5). Apesar de pequenas diferenças observadas nas funções a partir de perturbações nas vazões da carga e do fluxo de ar admitido no regenerador, os autores concluíram que ambas as funções apresentaram um comportamento semelhante.

$$\phi = [1 + (d - 1)\alpha_X X]^{-\frac{1}{d}} \quad (5)$$

DIETZ (2014) estudou a modelagem fenomenológica do processo de HDT em unidades industriais incluindo dois modelos empíricos de desativação. A cinética da reação de HDS foi descrita pela equação (6).

$$r_{\text{HDS}} = a(t) r_{\text{HDS}}^0 \quad (6)$$

em que r_{HDS}^0 é a taxa de reação e $a(t)$ é a atividade do catalisador em função do tempo.

O primeiro modelo de desativação proposto, equações (7) e (8), considerou que a atividade, $a(t)$, era função da extensão de ocorrência das reações de HDS até um determinado instante, ou seja, quanto maior a utilização do catalisador, maior seria a desativação.

$$a(t) = a_{\text{inf}} + (1 - a_{\text{inf}})e^{-F(t)} \quad (7)$$

$$F(t) = k_d \int_0^t X(\xi) d\xi \quad (8)$$

em que a_{inf} é a atividade final do catalisador, $F(t)$ é a conversão acumulada da reação de HDS, $X(\xi)$ é a conversão da reação de HDS e k_d é a constante cinética de desativação do catalisador.

O segundo modelo proposto representa o decaimento da atividade em função do tempo, equação (9), proposta por FROMENT (2001).

$$a(t) = (1 + \alpha t)^{-2} \quad (9)$$

em que α é um parâmetro associado à velocidade de desativação do catalisador em cada leito catalítico.

Ambos os modelos empregados DIETZ (2014) tiveram a capacidade de representar os perfis de concentração dos compostos organossulfurados com pequenos desvios entre o resultado predito com os dados experimentais obtidos de unidades industriais. Relacionados ao perfil de atividade nos leitos, o modelo proposto por FROMENT (2001) apresentou resultados mais satisfatórios, visto que foi possível estimar a atividade em cada leito catalítico de forma mais acurada, enquanto que o primeiro modelo apresentou perfis de atividade semelhantes em todos os leitos.

MARTÍNEZ e ANCHEYTA (2014) utilizaram um modelo de desativação empírico, equação (10), para analisar as cinéticas das reações de HDT. O termo ϕ_i é a atividade catalítica para a reação i , k_{di} a constante de velocidade de desativação para a reação i , t o tempo de reação e m_i a ordem da desativação para a reação i .

$$\phi_i = \frac{1}{(1 + k_{di}t)^{m_i}} \quad (10)$$

Os autores optaram por trabalhar em um reator CSTR ideal em estado estacionário, gerando um equacionamento mais simples. Caso se considerasse um reator de leito fixo com todos os balanços (massa e energia), coeficientes de difusão e dispersão axial; a dificuldade na abordagem matemática e o custo computacional para resolução dos sistemas de equações seriam mais trabalhosos e complexos. Apesar das simplificações, o ajuste do modelo, incluindo o efeito de desativação, com os dados experimentais apresentou baixos desvios. Ressaltou-se, porém, que o modelo de desativação não considerou as condições operacionais, nem a taxa de formação do coque, sendo apenas uma função do tempo. Assim, os parâmetros dessa equação necessitam ser estimados para cada conjunto de dados experimentais, sendo uma grande limitação do modelo.

O estudo da desativação por bloqueio dos poros do catalisador através da modelagem matemática é mais trabalhoso, devido tanto ao equacionamento como da sua resolução. ELIZALDE e ANCHEYTA (2013), utilizando essa abordagem da desativação por deposição de metais, conseguiram prever a atividade catalítica e a vida útil do catalisador durante um determinado período de teste catalítico. ELIZALDE e ANCHEYTA (2014) complementaram esse estudo de forma a analisar a perda de atividade catalítica durante todo o período da desativação. O modelo desenvolvido foi baseado no balanço dos sítios ativos do catalisador, em que cada reação do HDT ocorria em um sítio específico. Os autores observaram que no início da corrida ocorreu uma rápida perda de atividade devido à deposição de coque nos sítios. A partir do estágio intermediário da corrida (200 horas), o principal agente causador da desativação foi a deposição de metais, enquanto que a deposição de coque ficou constante neste período.

A utilização de modelos de desativação em aplicações industriais foi estudada por SØRENSEN (2014). De modo a não relacionar o modelo em função explícita do tempo, o autor optou por avaliar o fenômeno de desativação através dos perfis de temperatura observados no leito catalítico para os diversos compostos analisados. O modelo proposto de desativação, equação (11), compreendeu as taxas dos componentes que podem formar coque durante a reação com efeito de recuperação dos sítios por formação de água. O termo k_i é a constante de reação em função da temperatura e x_i a fração molar do componente i .

$$-\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\sum_{i=1}^N k_i(T)x_i}{1 + k_{H_2O}(T)x_{H_2O}} \quad (11)$$

Apesar do bom ajuste do modelo com os dados experimentais e a boa capacidade de predição, o autor enfatiza que esse modelo não representa o real fenômeno de desativação (recobrimento dos sítios e bloqueio dos poros). Assim a confiabilidade do modelo só é válida em condições operacionais próximas das utilizadas no trabalho.

2.4 Comentários finais

A revisão bibliográfica exposta permitiu entender a complexidade envolvida no processo de HDT devido às diversas reações que ocorrem simultaneamente e de forma

independente. Além disso, os próprios produtos formados podem agir como inibidores para as reações, como é o caso do sulfeto de hidrogênio e dos compostos nitrogenados. Verificou-se também que a deposição de coque e/ou metais é o principal causador da perda de atividade nos catalisadores de HDT. Para o estudo desse fenômeno de desativação, a abordagem mais utilizada é a caracterização dos catalisadores coqueados.

A necessidade de se processar, cada vez mais, cargas pesadas na indústria de refino de petróleo torna o hidrotratamento um dos principais processos nas refinarias. Assim, torna-se imperativo o desenvolvimento e estudo de novas abordagens para o processo. Nesse cenário com o elevado teor de impurezas e compostos aromáticos presentes nas frações de petróleo, a perda de vida útil precoce dos catalisadores industriais de HDT devido à desativação, por deposição de coque e/ou metais, gera enormes custos econômicos para a indústria. Assim, o estudo da desativação nesses processos é de elevada importância para as refinarias.

A perda de atividade em catalisadores de HDT para destilados médios é lenta, podendo levar de 2 a 3 anos para se ter uma queda significativa na atividade, necessitando-se assim de alternativas para a rápida seleção e discriminação de catalisadores com maior vida útil e desempenho. A alternativa é acelerar o efeito de desativação, de modo que seja possível, em curtos espaços de tempo, obter relevantes informações sobre a desativação de catalisadores comerciais de HDT. Contudo, a aplicação de metodologias de desativação acelerada para os processos de HDT é pouco utilizada, como visto na revisão da literatura.

Relativo aos trabalhos sobre modelagem matemática do processo de HDT existe diversos trabalhos disponíveis na literatura científica. Contudo, uma abordagem mais criteriosa do modelo proposto e da estimação dos parâmetros cinéticos ainda é uma lacuna a ser preenchida. Estudos da hidrodinâmica do reator e um planejamento experimental para determinação do melhor conjunto de parâmetros que se ajustem ao modelo são ferramentas necessárias para a obtenção de melhores resultados na modelagem e simulação do processo de HDT.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta, separadamente, a metodologia utilizada para obtenção de dados experimentais e modelagem do processo de HDT. Apresenta-se inicialmente a caracterização do catalisador e das cargas e produtos utilizados. Em seguida é apresentada a descrição da unidade de bancada utilizada e a metodologia empregada na realização dos testes catalíticos e na desativação acelerada. Em sequência é apresentado o desenvolvimento do modelo fenomenológico para o processo de HDT.

3.1 Caracterização Físico-Química

3.1.1 Catalisador

Os testes catalíticos foram realizados usando um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ com formato trilobular caracterizados pelas técnicas de FRX e adsorção de N₂ a 77K.

A composição química do catalisador foi determinada utilizando um equipamento RIX-3100 Rigaku com fonte de Rutênio (Rh) e uma pastilha preparada por aproximadamente 0,2g de amostra.

A determinação das propriedades texturais foi realizada em um equipamento Micromeritics ASAP 2010 utilizando o método BET para determinação da superfície específica e método BJH para determinação do volume e tamanho médio de poro. O catalisador foi pré-tratado sob vácuo a 150°C, durante 24 horas. Para a caracterização dos catalisadores residuais, as amostras foram extraídas com tolueno e pré-tratadas sob vácuo a 300°C por 24 horas.

3.1.2 Cargas e produtos

A caracterização tanto da carga processada como do produto hidrotratado tem os objetivos de acompanhar o processo de HDT e avaliar os resultados experimentais. As técnicas descritas aqui seguem normas internacionais (*ASTM*) para garantir a validade e acurácia da caracterização das amostras.

a) Análise de Densidade

A densidade pode ser definida como a relação entre as massas específicas (massa por unidade de volume da amostra) de duas substâncias, uma delas tomada como padrão (normalmente água a 4°C, cuja massa específica nesta temperatura é

considerada exatamente igual a 1,0g/ml). A análise foi realizada usando um densímetro digital do fabricante *Anton Paar, modelo DMA 450*, segundo o método ASTM D-4052-96 (2002) com réplicas e repetibilidade de 0,0001.

A densidade é fundamental para o acompanhamento do processo de HDT em planta piloto, por ser uma análise simples e rápida, que fornece um indicativo confiável do nível de atividade global do catalisador e da estabilidade do processo.

b) Determinação do teor de enxofre total

A determinação do teor total de enxofre na amostra é feita por fluorescência de ultravioleta, segundo o método ASTM D-5453-04 (2004). O equipamento utilizado foi o *Antek 7000S*, com valores máximos admissíveis de 5% para repetibilidade e reprodutibilidade.

c) Determinação do teor de nitrogênio total

A determinação do teor de nitrogênio total foi feita por quimiluminescência, segundo os métodos *ASTM D-5762-02* (2002) (teores de 40 a 10000 ppm) e *ASTM D-4629-02* (2002) (teores de 0,3 a 100 ppm). Os equipamentos usados foram o *Antek 7000N* para o método *ASTM D-4629* (2002) e o *Antek 9000* para o método *ASTM D-5762* (2002). Os valores de repetibilidade e reprodutibilidade foram 5% com valores máximos.

d) Composição química por espectrometria no infravermelho (FTIR)

As análises de espectroscopia por infravermelho das amostras líquidas foram realizadas utilizando o equipamento *IROX DIESEL*, um analisador portátil de FTIR. Para os ensaios analíticos foi utilizado mesmo volume (10 ml) em cada análise. Para a calibração do equipamento foi utilizado n-hexano (pureza 99,90 %).

O equipamento opera baseado em medidas de absorção na região do infravermelho na faixa de 2,7 a 15,4 μ , usando o espectrômetro com Transformada de Fourier de acordo com norma ASTM D 5845. As análises foram realizadas em duplicata na faixa de 650 a 1800 cm^{-1} , com resolução de 5 cm^{-1} num total de 32 varreduras. Essa é a região de "impressão digital" da mistura dos compostos aromáticos e onde as maiores diferenças foram identificadas.

Buscando identificar qualitativamente as regiões de interesse nos espectros, realizou-se uma padronização interna utilizando os seguintes compostos :

- aromáticos: benzeno, tolueno e p-xileno;

- poliaromático: naftaleno;
- sulfurados: tiofeno e dibenzotiofeno;
- nitrogenados: N,N-dietilanilina.

e) Composição química por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises foram realizadas usando um espectrômetro Varian Mercury VX-300. O núcleo estudado nesse trabalho foi o de ^1H , com o aparelho configurado para 300 MHz. Para a quantificação dos compostos aromáticos realizou-se a integração das áreas normalizadas para 100 usando a faixa de 9,0 a 6,5 ppm (região de aromáticos) e de 4.0 a 0.5 ppm (região de alifáticos).

3.2 Testes catalíticos

a) Unidade de bancada de hidrotratamento

A unidade de bancada - 3R-HDT-20 - Vinci Technologies-, utilizada nos testes catalíticos, é adequada para o estudo do hidroprocessamento de correntes leves, como nafta, querosene e destilados médios, como o diesel. A unidade possibilita a realização simultânea de experimentos uma vez que possui três reatores de aço inox em paralelo com iguais dimensões que podem operar de forma independente, permitindo agilidade na aquisição dos dados experimentais. Cada um dos três sistemas de reação permite o ajuste independente da temperatura de reação, pressão e vazão tanto de carga como de gás.

A Figura 27 apresenta o fluxograma simplificado da unidade para um único sistema de reação enquanto a Tabela 10 registra os limites operacionais e as condições usuais de operação.

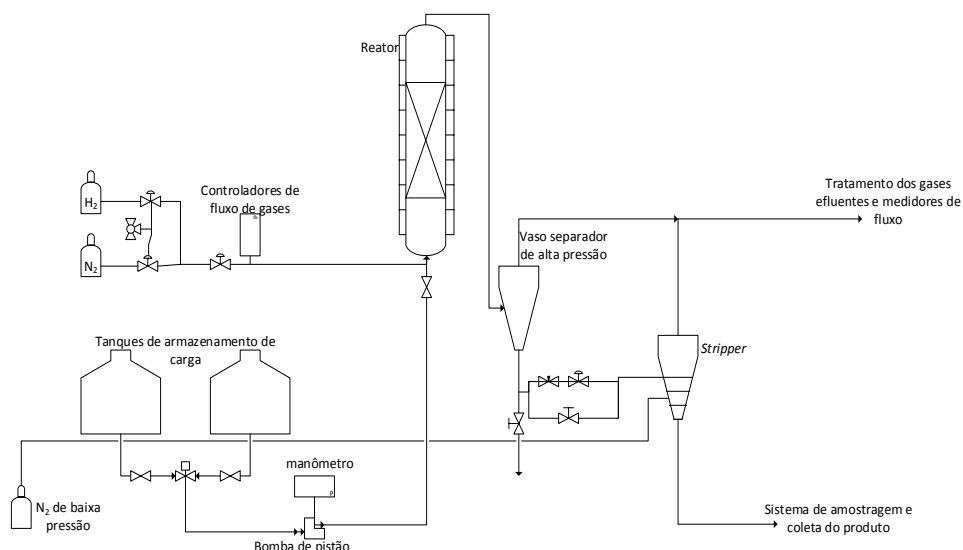


Figura 27 - Fluxograma simplificado da unidade 3R-HDT-20 - Vinci Technologies.

Tabela 10 - Limites operacionais e condições típicas de operação.

Variável	Máximo	Faixa usual de operação
Pressão do reator (bar)	180	20 - 90
Temperatura (°C)	550	200 - 450
Volume de catalisador (mL)	10	3 - 8 (diluído com inertes)
$LHSV$ (h^{-1})	10	0,5 - 5,0
Razão H_2 /óleo (L/L)*	1200	100 - 700
Modo de operação	Leito fixo - ascendente - isotérmico	
Características da carga	Viscosidade cinemática menor que 5 cSt** (25 °C)	

*condições normais de pressão e temperatura; **cSt = *centiStokes*

A unidade pode ser descrita através das suas três seções principais: seção da carga, seção de reação e seção de separação dos produtos.

Na seção da carga é realizada a alimentação do óleo diesel e do hidrogênio. A unidade possui dois tanques de carga, comuns aos três sistemas de reação, três bombas de injeção de carga com seus respectivos alinhamentos e dispositivos de proteção. O tanque responsável pelo armazenamento da carga de teste é posicionado sobre uma balança eletrônica, enquanto o outro é destinado às etapas de sulfetação e limpeza da unidade. Esses tanques podem ser pressurizados com nitrogênio para inertizar a carga e auxiliar na operação das bombas. Para injeção da carga é utilizada uma bomba dosadora de pistão de alta pressão sendo o monitoramento da pressão realizado na linha jusante à bomba. O controle de vazão do hidrogênio é realizado por controladores mássicos, de

forma independente para cada um dos três sistemas de reação. Após o bombeamento da carga, o óleo é misturado com o hidrogênio e então segue para a entrada do reator. A Figura 28.a mostra os tanques de armazenamento da carga e a linha de alimentação gasosa com seus respectivos manômetros.

Na seção de reação (Figura 28.b), cada um dos sistemas é composto por um reator tubular de aço inox com diâmetro interno de 0,78 cm e comprimento de aproximadamente 47 cm com as respectivas fornalhas de aquecimento elétrico. Os testes catalíticos são conduzidos com o reator operando de forma isotérmica e escoamento ascendente, garantindo assim o molhamento completo do leito. A fornalha elétrica possui três resistências distribuídas ao longo do reator tubular formando zonas de aquecimento independentes, sendo que essas zonas são controladas através de controladores PID. Internamente ao reator há um poço axial equipado com três termopares posicionados em cada uma das diferentes zonas de aquecimento. Externamente ao reator, há dois termopares adicionais, um exclusivo para segurança e outro na superfície para comparação com a temperatura do interior do tubo.



Figura 28 - Unidade 3R-HDT-20 - Vinci Technologies: (a) Seção de alimentação e (b) de reação.

A seção de separação dos produtos de cada um dos três sistemas é composta por dois estágios de separação gás/líquido. O primeiro vaso separador opera na pressão do teste catalítico (alta pressão), enquanto o segundo opera em baixa pressão, com injeção

de N_2 (Figura 29). Há também um sistema de amostragem individual e um sistema único de quantificação do volume de gás gerado.

Após a saída do reator, o efluente é encaminhado para o vaso separador de alta pressão. Pelo topo do vaso é liberada a fase gasosa, composta quase totalmente pelo hidrogênio não consumido na reação e por H_2S e NH_3 formados no processo. A corrente líquida, drenada pelo fundo do vaso separador com controle de nível, é enviada para o separador de baixa pressão. Nesta etapa, gases dissolvidos no produto hidrotratado são removidos através do borbulhamento com o gás nitrogênio (etapa de retificação). Após o segundo estágio de separação, a fase líquida é drenada, pelo fundo do vaso podendo ser direcionada para o sistema de recolhimento automático de amostras ou para o tanque de recolhimento de produto final. As fases gasosas, oriundas de ambos os estágios de separação, são enviadas para o medidor de gás, onde o volume gerado pode ser contabilizado. Nesta seção existem detectores automáticos de H_2 e H_2S , com seus respectivos alarmes associados a concentrações limites destes compostos. Caso esses limites sejam atingidos, o intertravamento da unidade é acionado automaticamente.



Figura 29 - 3R-HDT-20 - Vinci Technologies - seção de separação.

Como os reatores são idênticos e intercambiáveis, os experimentos realizados nas mesmas condições experimentais em quaisquer reatores foram considerados como duplicatas. Ressalta-se que antes de iniciar os testes realizava-se uma verificação da calibração das bombas de alimentação e dos controladores mássicos do gás hidrogênio.

b) Procedimentos iniciais

Antecedendo os testes de avaliação da atividade catalítica e de desativação acelerada é preciso realizar as etapas de *i)* carregamento do reator; *ii)* sulfetação do catalisador; *iii)* estabilização do leito catalítico de forma criteriosa para possibilitar a análise comparativa dos resultados experimentais.

i) Carregamento do reator:

O carregamento do catalisador no reator, uma das etapas críticas do processo, foi padronizado para todos os testes de modo que os resultados obtidos possam ser comparados entre si. Desta forma procura-se minimizar efeitos que possa afetar a representatividade dos dados experimentais tais como; efeitos de parede, molhamento da superfície do catalisador e transferência de calor e massa.

O carregamento do reator tubular obedeceu ao procedimento operacional descrito a seguir. Preenchimento da região inicial com material inerte (carbeto de silício, 120 mesh) objetivando uma boa distribuição de líquido e um alto grau de molhamento das partículas de catalisador. A seguir é carregada uma mistura homogênea, em proporção volumétrica de 1:1 de catalisador (7,5 g) diluído no material inerte. Esta diluição minimiza os efeitos de distribuição radial e axial de temperatura e concentrações no interior do reator. O leito catalítico está localizado na região em que a temperatura de reação é mantida constante pelas malhas de controle. A região de saída do reator também é preenchida com inertes, responsáveis pela retenção mecânica do leito, minimização de perda de calor e estabilidade do fluxo de saída. A Figura 30 mostra a configuração final do reator.

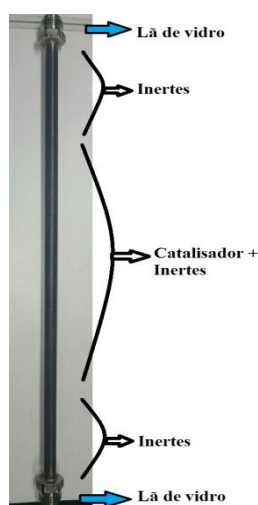


Figura 30 - Configuração final do reator.

ii) Sulfetação do catalisador:

A sulfetação, usualmente denominada como ativação catalítica, consiste na transformação do óxido precursor em uma fase ativa sulfetada. Esta etapa é precedida de um pré-tratamento, para secagem do leito catalítico, realizado através do aquecimento do reator durante 18 horas a 120 °C em fluxo 10NL/h de hidrogênio sob 90 bar de pressão de hidrogênio.

Para sulfetação é usada uma carga dopada com agente sulfetante, dissulfeto de carbono (CS₂), numa concentração de enxofre próxima de 2% em massa. A carga utilizada foi previamente hidrotratada ($d_{20/4} \text{ } ^\circ\text{C} = 0,88$, S= 5000 mg/kg, N= 140 mg/kg), sem a presença de compostos olefínicos. Esta etapa é realizada na temperatura de 340°C usando em fluxo 12NL/h de hidrogênio, *LHSV* de 0,6 h⁻¹ sob 90 bar de pressão durante aproximadamente 27 horas.

iii) Estabilização do catalisador:

Para etapa de estabilização foi usado um destilado médio composto por hidrocarbonetos menos reativos ($d_{20/4} \text{ } ^\circ\text{C} = 0,8713 \text{ g/cm}^3$, S= 3500 mg/kg, N= 679 mg/kg), temperatura de 340°C, razão de hidrogênio e carga de 1000 NL_{H₂}/L_{carga}, pressão de 90 bar e *LHSV* de 1h⁻¹ durante aproximadamente 100horas

c) Avaliação das Atividades iniciais e finais

A avaliação das atividades catalíticas iniciais e residuais exige que se assegure a estabilidade no sistema de reação. Assim é necessário o monitoramento da atividade, realizado mediante o acompanhamento da densidade do produto hidrotratado a cada quatro horas (valor pode ser alterado se necessário). O catalisador é considerado estável quando a diferença absoluta entre três leituras consecutivas for inferior ao erro do densímetro digital utilizado para realização das análises, cujo valor é de 0,0005g/ml. Uma vez assegurada a estabilidade da atividade catalítica é iniciada a etapa de recolhimento do produto de cada teste. Em média cada teste de avaliação dura 56 horas sendo necessário que no período de coleta das amostras as variáveis operacionais estejam sob controle.

Neste trabalho as variáveis e condições operacionais empregadas foram a temperatura na faixa de 330 a 370 °C; a *LHSV* de 0,5 a 1,5 h⁻¹, a pressão de 90 bar e a razão H₂/óleo de 800 m³/m³.

3.3 Metodologia de Desativação Acelerada (MDA)

A desativação acelerada tem a finalidade de acelerar o processo de deposição do coque na superfície catalítica, de modo que em um tempo reduzido obtenha-se uma queda significativa da atividade catalítica. A metodologia adotada neste trabalho é baseada na proposta por PACHECO (2008). De acordo com essa metodologia, a etapa de desativação é dividida em duas etapas. A primeira etapa consiste na formação do coque por meio do aumento da temperatura do leito catalítico. É importante registrar que se deve ter o cuidado de utilizar temperaturas próximas das temperaturas finais de campanha das unidades industriais; ou seja, entre 400-420°C. Temperaturas superiores podem provocar a desativação por outros fenômenos como, por exemplo, sinterização e volatilização. Neste trabalho foi utilizada a temperatura de 420°C, uma vez que, em trabalho anterior, com carga semelhante, não foi observado fenômeno de desativação catalítica a 400°C (NOVAES *et al.*, 2017a).

A segunda etapa da desativação implica na fase de maturação do coque, onde a estrutura e composição do coque inicial é modificada, sendo formado um material mais aromático, com menor relação hidrogênio:carbono (C/H). Para atingir este objetivo foi alterada a razão H₂/carga através da diminuição da vazão de hidrogênio do valor inicial de 850 para 150 m³/m³ sendo mantidas constantes demais condições experimentais (Tabela 11).

O tempo de duração de cada etapa foi de 56 horas. Para acompanhar o processo de desativação nesse intervalo, foram coletadas 11 amostras na 1ª etapa e 12 na 2ª etapa com intervalos de 4 horas para cada amostragem. Cada amostra foi avaliada em termos de densidade, teor de enxofre e análises de FTIR. Além disso, para determinadas amostras foram realizadas análises de RMN.

Tabela 11 - Condições operacionais - etapa de desativação acelerada.

Etapa	Vazão da carga (mL/min)	Vazão de hidrogênio (L/h)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
1	0,2115	11	90	420
2		2		

3.4 Desenvolvimento do modelo fenomenológico

Nos testes realizados na unidade piloto, a configuração empregada foi um leito fixo com operação gotejante, onde três fases estavam presentes: a) gasosa: hidrogênio e gases formados no processo, como sulfeto de hidrogênio e amônia; b) líquida: óleo diesel; c) sólida: leito catalítico formado por catalisadores comerciais de HDT diluídos por partículas inertes.

O desenvolvimento de modelos matemáticos para esses fenômenos presentes no processo de HDT é uma tarefa complexa e muitos autores optam por simplificar o modelo considerando diferentes hipóteses, como escoamento pistonado, ausências de efeitos de desativação e de resistência entre fases e sem dispersão axial (MARAFI *et al.*, 2003; BOTCHWEY *et al.*, 2006; TOOSI *et al.*, 2014). No entanto, para garantir que a unidade piloto fosse operada como leito fixo com operação gotejante, o estudo da hidrodinâmica do reator é necessário. Desse modo, fatores como gradientes de massa e de temperatura, efeitos de molhamento da superfície catalítica e de parede devem ser minimizados e/ou praticamente eliminados para garantir que os dados cinéticos obtidos sejam provenientes apenas dos eventos químicos presentes no leito catalítico (MEDEROS *et al.*, 2009).

Neste trabalho, o leito catalítico foi diluído com partículas inertes com a finalidade de aumentar o molhamento do catalisador e a retenção de líquido (*hold up*), minimizar os gradientes de temperatura e efeitos de dispersão axial e de parede (BERGER *et al.*, 2002). Na técnica de diluição, os inertes são dispersos entre as partículas de catalisador proporcionando mais pontos de contato sólido-sólido e áreas sobre as quais o líquido flui e, portanto, ajudam a reduzir o vazio no leito particularmente perto da parede do reator. Assim, a hidrodinâmica do reator é em grande parte regida pelo recheio de inertes, enquanto que os fenômenos do processo são controlados pelas partículas de catalisador de mesma forma e tamanho de unidades industriais (AL-DAHMAN *et al.*, 1995).

De modo a avaliar se os fatores que podem causar desvios do regime de fluxo ideal podem ou não ser desprezados na estruturação do modelo matemático, a seguinte análise foi realizada:

i) Dispersão axial de massa: este fator está sempre presente no processo de HDT, mas pode ser minimizado para prevenir desvios significativos do escoamento ideal selecionando a relação adequada entre o comprimento do leito catalítico e o tamanho de

partícula (L_B/d_{pe}) (MEDEROS *et al.*, 2009). Existem vários valores dessa razão proposta por diferentes pesquisadores para negligenciar o efeito de dispersão axial, como mostrado na Tabela 12. Neste trabalho foi empregado o critério de MEARS ($L_B/d_{pe} > 350$), que foi obtido para aplicação em unidades de bancada de hidrotratamento de gasóleo. O valor medido de L_B neste trabalho foi de 26,9 cm, já o diâmetro médio da partícula incluindo a diluição com as partículas de inertes foi de 0,02 cm. Assim, a razão L_B/d_{pe} teve o valor de 1345, mais que suficiente para se desprezar os efeitos difusivos e garantir que o reator opere em escoamento pistonado. Ressalta-se que somente foram considerados os efeitos de dispersão na fase líquida devido ao excesso de hidrogênio presente no sistema catalítico (PEREGO e PERATELLO, 1995).

Tabela 12 - Critérios para desprezar a dispersão axial.

L_B/d_{pe}	Aplicação	Autor(es)
> 25	Minimizar dispersão axial em torres de recheio	Scott (1935)
> 50	Reatores isotérmicos	Carberry e Wendel (1963)
> 350	Dispersão axial mínima em unidades de bancada de HDT para processamento de gasóleo	Mears (1974)
> 100	Evitar a retro mistura (<i>back-mixing</i>) criada pelos efeitos difusivos nos reatores de leito empacotado	Sie (1991)
> 50	Desprezar efeitos de retro mistura em reatores de leito fixo com duas fases	Ancheyta <i>et al.</i> (2002)

ii) Gradientes de temperatura: a diluição com inertes favorece a distribuição de temperatura ao longo do leito catalítico pelo aumento da razão L_B/d_{pe} . Além disso, a condução axial de calor pode ser desprezada para leitos com $L_B/d_{pe} > 30$ (MEARS, 1974). Deste modo, como no caso da dispersão axial, o valor obtido de L_B/d_{pe} foi suficiente para desconsiderar este fator.

iii) Efeitos de molhamento e de parede: o valor da razão entre o diâmetro do reator (D_r) e o tamanho da partícula (d_{pe}) pode indicar quando a formação de canais preferenciais no leito pode levar ao incompleto e/ou ineficiente molhamento da superfície externa do catalisador podem ocorrer. De acordo com MEDEROS *et al.* (2009) e PEREGO e PERATELLO (1995), um valor maior que 25 para D_r/d_{pe} é necessário para afirmar que o leito catalítico está completamente irrigado pela fase fluida e que os efeitos de parede não são significantes. O valor obtido para a unidade

piloto foi de 35,5, ou seja, a configuração do leito catalítico foi esquematizada de maneira eficiente. O critério proposto por GIERMAN *et al.* (1988) relaciona as forças de atrito com as forças gravitacionais no leito, equação (12). De acordo com os autores, se o fluxo de líquido sobre a superfície da partícula do catalisador é regido pela força de atrito em vez da gravidade, o fluido tende a se espalhar.

$$\frac{\mu_L u_L}{\rho_L d_{pe}^2 g} > 5 \times 10^{-6} \quad (12)$$

em que μ_L é a viscosidade do líquido, u_L a velocidade superficial do líquido, ρ_L a densidade do líquido e g a aceleração da gravidade. Utilizando os valores empregados na unidade piloto, o valor obtido foi de aproximadamente $6,4 \times 10^{-3}$, satisfazendo o critério proposto pelos autores. Por último, optou-se por uma configuração de fluxo ascendente, que também auxilia no molhamento da superfície do catalisador. Assim, a hipótese de que cada partícula de catalisador estava rodeada por uma película fluida de líquido foi considerada.

Considerando a análise da hidrodinâmica realizada, as hipóteses fundamentais na formulação do modelo foram:

- reator com escoamento pistonado, estado transiente;
- inicialmente, o leito está livre dos reagentes, tanto na fase fluida quanto na fase sólida;
- as partículas de sólido são cilíndricas, homogêneas e de tamanho uniforme;
- gradientes de massa e temperatura foram desprezados;
- reator opera isotermicamente e isobaricamente;
- tanto a vaporização da carga como a condensação da fase gasosa foram desprezados;
- as reações químicas ocorrem somente na superfície do catalisador;
- as partículas do catalisador estão cobertas pela fase líquida;
- isotermicidade no *pellets* do catalisador;
- não há perda considerável de atividade nos testes catalíticos realizados para a estimação dos parâmetros cinéticos.

Em relação aos fenômenos de vaporização e condensação no leito catalítico, a modelagem de ambos é uma tarefa difícil nos reatores de leito fixo. Além disso, dados experimentais sobre o equilíbrio líquido-vapor para reatores de HDT ainda são escassos na literatura. De acordo com AKGERMAN *et al.* (1985), para processos com altas conversões de HDS, a diferença entre um modelo que leva em conta ou não a volatilização é pequena devido à redução do reagente limitante. Na unidade de bancada, as conversões das reações estudadas (HDS e HDN), na maioria dos casos, foram planejadas para estarem em níveis superiores a 95%, então se espera que o efeito da vaporização seja mínimo. CHEN *et al.* (2009) também observaram que elevadas concentrações de compostos aromáticos diminui a probabilidade dos compostos volatilizarem. Em vista disso, a carga utilizada nos experimentos deste trabalho é uma mistura de gasóleo leve e pesado com grande quantidade de compostos aromáticos e elevada massa molar, o que torna satisfatória a hipótese de desconsiderar esse efeito.

Para desprezar os efeitos de desativação, as condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos realizados na etapa de modelagem e estimação de parâmetros foram adequadas para evitar a formação e deposição de coque nos sítios do catalisador (FURIMSKY e MASSOTH, 1999). Como descrito na metodologia experimental (Seção 3.2), a rápida perda de atividade no início do processo de HDT ocorreu na etapa de estabilização. Portanto, nos testes realizados a deposição do coque não afetou significativamente a atividade catalítica.

Para estimar os efeitos da resistência à difusão intrapartícula dos compostos utilizou-se o fator de efetividade do catalisador como variável responsável por essa avaliação. Considera-se também que os poros são de tamanho uniforme, não ocorrendo estreitamento dos canais.

No caso deste trabalho, as amostras de produto coletadas nos testes catalíticos foram obtidas considerando o sistema em estado estacionário. A hipótese de estado transiente foi considerada com objetivo de estruturar um modelo no processo de HDT mais geral, que pode ser aplicado em diversas situações. Os índices G, L e S foram usados para identificar as fases gasosa, líquida e sólida respectivamente.

3.4.1 Balanços de massa

3.4.1.1 Fase gasosa

O balanço de massa dos componentes de gasoso (H_2 , H_2S e NH_3) é descrito pela equação (13), na qual a coordenada axial (z) tem como origem a base do leito catalítico. O primeiro termo refere-se ao acúmulo de massa, o segundo ao fluxo advectivo e o terceiro à transferência de massa da fase gás para a fase líquida. O sinal negativo no termo advectivo indica que o escoamento do gás no reator é ascendente. A transferência de massa foi descrita pela teoria do duplo filme, na qual se admite que a interface esteja em equilíbrio termodinâmico. Como considerou o molhamento completo da superfície catalítica, o termo de transferência de massa gás-sólido pode ser desprezado.

$$\varepsilon^G \left(\frac{\partial p_i^G}{\partial t} \right) = -u^G \left(\frac{\partial p_i^G}{\partial z} \right) - K_i^L a^L R T \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) \quad (13)$$

em que ε^G é a fração volumétrica de gás no reator (*holdup* de gás), p_i^G é a pressão parcial do componente i (MPa), u^G é a velocidade superficial do gás baseada no reator vazio (cm/s), K_i^L é o coeficiente global de transferência de massa gás-líquido do componente i na fase líquida [$cm^3_{líquida}/(cm^2_{interface}.s)$], a^L é a área interfacial gás-líquido por unidade de volume do reator (cm^{-1}), R é a constante universal dos gases (J/mol.K), T é a temperatura (K), H_i é a constante da Lei de Henry (MPa.cm³/mol) e C_i^L é a concentração molar na fase líquida (mol/cm³).

As condições iniciais e de contorno para o sistema descrito acima podem ser vistas nas equações (14), (15) e (16). A corrente gasosa de alimentação é o hidrogênio puro, assim a pressão de alimentação (P_{alim}) é a própria pressão parcial de H_2 na entrada.

$$p_i(0, z) = 0, \quad i = H_2, H_2S \text{ e } NH_3 \quad (14)$$

$$p_i(t, 0) = 0, \quad i = H_2S \text{ e } NH_3 \quad (15)$$

$$p_{H_2}(t, 0) = P_{alim} \quad (16)$$

3.4.1.2 Fase líquida

Os balanços de massa na fase líquida incluem os gases dissolvidos e os compostos sulfurados e nitrogenados. Os balanços para os gases ($i = H_2, H_2S$ e NH_3) e os compostos não voláteis ($j = S, N$) são mostrados nas equações (17) e (18),

respectivamente. Os compostos presentes na fase líquida são transportados para a superfície do catalisador e a transferência de massa entre as fases é descrita pelo último termo de ambas as equações, sendo u^L a velocidade superficial do líquido baseada no reator vazio (cm/s), ε^L é a fração volumétrica de líquido no reator (*holdup* de líquido), $K_{i,j}^S$ é o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido ($\text{cm}^3_{\text{líquida}}/(\text{cm}^2_{\text{sólido}}\cdot\text{s})$), a^S é a área interfacial líquido-sólido por unidade de volume do reator (cm^{-1}) e C_i^S é a concentração molar na fase sólida (mol/cm^3).

$$\varepsilon^L \left(\frac{\partial C_i^L}{\partial t} \right) = -u^L \left(\frac{\partial C_i^L}{\partial z} \right) + K_i^L a^L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) - K_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) \quad (17)$$

$$\varepsilon^L \left(\frac{\partial C_j^L}{\partial t} \right) = -u^L \left(\frac{\partial C_j^L}{\partial z} \right) - K_j^S a^S (C_j^L - C_j^S) \quad (18)$$

As condições iniciais e de contorno para o sistema descrito acima podem ser vistas nas equações (19) a (23). Considera-se que na entrada do reator a corrente de líquido está em equilíbrio termodinâmico com a fase gasosa (fração de óleo está saturada com o composto gasoso), ou seja, a concentração de H_2 na corrente líquida da alimentação, $C_{\text{H}_2,\text{alim}}$, é calculado pela equação (24). Os termos $C_{\text{S},\text{alim}}$ e $C_{\text{N},\text{alim}}$ são as concentrações dos compostos sulfurados e nitrogenados na carga líquida alimentada no reator.

$$C_{i,j}(0, z) = 0 \quad (19)$$

$$C_i(t, 0) = 0, i = \text{H}_2\text{S e NH}_3 \quad (20)$$

$$C_{\text{H}_2}(t, 0) = C_{\text{H}_2,\text{alim}} \quad (21)$$

$$C_{\text{S}}(t, 0) = C_{\text{S},\text{alim}} \quad (22)$$

$$C_{\text{N}}(t, 0) = C_{\text{N},\text{alim}} \quad (23)$$

$$C_{\text{H}_2,\text{alim}}(t, 0) = \frac{p_{\text{H}_2}}{H_{\text{H}_2}} \quad (24)$$

3.4.1.3 Fase sólida

Os componentes são transportados entre a fase líquida e a superfície do catalisador, sendo consumidos ou produzidos através das reações químicas. Para todos os componentes (i = compostos gasosos e não voláteis), a equação (25) descreve o

consumo e a produção de cada composto. Já o sinal \pm indica se está sendo produzido ou consumido no processo.

$$\varepsilon_S (1 - \varepsilon_B) \left(\frac{\partial C_i^S}{\partial t} \right) = K_i^S a^S (C_i^L - C_i^S) \pm \xi \rho_B \eta \sum_{j=1}^{N_{\text{reações}}} r_j (C_i^S, T) \quad (25)$$

em que o termo ε_S é a porosidade da partícula, ε_B é a fração de vazios ou porosidade do leito catalítico, ξ é o fator de diluição do leito catalítico, ρ_B é a densidade do *bulk* catalítico, η é o fator de efetividade e r_j é a velocidade da reação j por unidade de massa do catalisador (mol/g_{cat}.s).

Como o balanço possui somente o termo de acúmulo, são necessárias condições iniciais, equação (26), para a sua resolução.

$$C_i^S(0, z) = 0 \quad (26)$$

3.4.2 Cinéticas de reação

Neste trabalho os compostos foram agrupados de acordo com suas espécies, enxofre para HDS e nitrogênio para reações HDN.

As reações HDS são irreversíveis em condições gerais de processo. O enxofre e o hidrogênio têm um impacto positivo na taxa de reação, enquanto que o sulfeto de hidrogênio adsorvido no catalisador inibe a reação. A equação (27) representa, de modo geral, o processo de HDS que ocorre no leito catalítico junto com os coeficientes estequiométricos considerados.



em que Ar-S são os composto sulfurados, Ar-H₂ os compostos aromáticos livre de enxofre e H₂S o sulfeto de hidrogênio formado.

A cinética de reação baseou-se no modelo de Langmuir-Hinshelwood (GIRGIS e GATES, 1991), como mostrado na equação (28). O termo r_{HDS} é referente à taxa de reação (mol/g_{cat}.s), k_{HDS} é a constante de velocidade, C_S^S e $C_{\text{H}_2}^S$ são as concentrações dos compostos sulfurados e do hidrogênio na fase sólida, respectivamente, $K_{\text{H}_2\text{S}}$ é a

constante de equilíbrio de adsorção do H₂S (cm³/mol), m_{HDS} e n_{HDS} são as ordens de reação. Observa-se que o expoente 2 no denominador representa o número de sítios de adsorção para a molécula de H₂S. Embora tanto o sulfeto de hidrogênio como os compostos nitrogenados possam inibir a reação, nesse trabalho considerou-se somente o efeito do primeiro na taxa de hidrodessulfurização. Para considerar os efeitos dos nitrogenados, outra equação cinética teria que ser proposta, aumento assim a complexidade do modelo.

$$r_{\text{HDS}} = k_{\text{HDS}} \frac{(C_{\text{S}}^{\text{S}})^{m_{\text{HDS}}} (C_{\text{H}_2}^{\text{S}})^{n_{\text{HDS}}}}{(1 + K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{S}})^2} \quad (28)$$

A constante de equilíbrio de adsorção do H₂S pode ser obtida experimentalmente ou através da correlação da equação de Van't Hoff, proposta por MEDEROS *et al.* (2006), equação (29). Ressalta-se que a determinação da constante de adsorção de H₂S por resultados experimentais não foi o objetivo desse trabalho, sendo a equação abaixo utilizada nos trabalhos com cargas e catalisadores similares.

$$K_{\text{H}_2\text{S}}(T) = 41769,84 \exp\left(\frac{2761}{RT}\right) \quad (29)$$

Como no caso da reação HDS, os compostos nitrogenados foram agrupados. A equação estequiométrica generalizada, equação (30), foi usada para representar as reações de HDN.



em que Ar-N são os compostos nitrogenados, Ar-H₃ os compostos aromáticos livre de nitrogênio e NH₃ a amônia formada.

Em relação à cinética, a taxa foi expressa pelo modelo de lei da potência em relação às concentrações de nitrogênio e hidrogênio (JARULLAH *et al.*, 2011), como mostrado na equação (31). O termo k_{HDN} é a constante de velocidade da reação, m_{HDN} e n_{HDN} são as ordens de reação.

$$r_{\text{HDN}} = k_{\text{HDN}} (C_{\text{N}}^{\text{S}})^{m_{\text{HDN}}} (C_{\text{H}_2}^{\text{S}})^{n_{\text{HDN}}} \quad (31)$$

A constante de velocidade ($j= \text{HDS}$ ou HDN) para cada reação foi definida de acordo com a lei de Arrhenius, equação (32), em que $k_{0,j}$ é o fator pré- exponencial e E_{a_j} é a energia de ativação (J/mol).

$$k_j = k_{0,j} \exp\left(\frac{-E_{a_j}}{RT}\right) \quad (32)$$

3.4.3 Propriedades físico-químicas e parâmetros do modelo

O modelo matemático apresentado nas seções anteriores necessita do cálculo dos parâmetros e propriedades da carga. Muitos desses parâmetros que são apresentados nesta seção podem ser obtidos por dados experimentais ou estimados por correlações existentes na literatura, e a qualidade de suas determinações é de grande importância para que o modelo proposto do reator seja representativo.

Para a determinação da concentração inicial dos compostos sulfurados e nitrogenados na alimentação, utiliza-se a fração mássica (W_i) de cada composto, que foi determinada por análises laboratoriais, equação (33), em que MM_i é a massa molar do enxofre ou nitrogênio e ρ_{carga}^L é a massa específica da carga na condição de operação (g/cm^3).

$$C_{i \text{ alim}} = \frac{\rho_{carga}^L}{MM_i} W_i \quad (33)$$

O equilíbrio entre as fases ao longo do leito catalítico foi representado nas equações de balanço de massa pela lei de Henry, equação (34). Neste trabalho utilizaram-se os coeficientes de solubilidade para estimar a constante de Henry (H_i).

$$H_i = \frac{v_m}{\lambda_i \rho^L} \quad (34)$$

em que v_m é o volume molar sob condições normais (L/mol), λ_i representa a solubilidade do componente i ($\text{L kg}_{\text{óleo}}^{-1} \text{MPa}^{-1}$). O cálculo da solubilidade do componente gasoso na fase líquida é função da temperatura do processo. KORSTEN e HOFFMAN (1996) relataram correlações para avaliar esse parâmetro para H_2 e H_2S e, para a solubilidade da amônia, foi utilizada a correlação proposta por CHACÓN *et al.* (2012). As equações obtidas para a solubilidade do hidrogênio, do sulfeto de hidrogênio

e da amônia são válidas para condições operacionais típicas de processo de HDT (temperatura entre 300 e 420 °C e densidade na faixa entre 0,7 e 0,9 g/cm³).

Para o hidrogênio, a solubilidade é dada pela equação (35), ρ_{20} é a massa específica do líquido a 20°C em g/cm³ (KORSTEN e HOFFMANN, 1996).

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 T^2 + a_4 \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (35)$$

em que as constantes são:

$$\begin{aligned} a_0 &= -0,559729 \text{ L kg}_{\text{óleo}}^{-1} \text{ MPa}^{-1} & a_3 &= 1,94593 \times 10^{-6} \text{ L kg}_{\text{óleo}}^{-1} \text{ MPa}^{-1} \text{ K}^{-2} \\ a_1 &= -0,42947 \times 10^{-3} \text{ L kg}_{\text{óleo}}^{-1} \text{ MPa}^{-1} \text{ K}^{-1} & a_4 &= 0,835783 \text{ kg}_{\text{óleo}} \text{ L}^{-1} \text{ MPa}^{-1} \\ a_2 &= 3,07539 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Para o sulfeto de hidrogênio e a amônia, as solubilidades são dadas pelas equações (36) e (37) respectivamente, com a temperatura em K.

$$\lambda_{H_2S} = \exp(3,367 - 0,00847 T) \quad (36)$$

$$\lambda_{NH_3} = \frac{1}{8,552 \cdot 10^{-2} + 2,233 \cdot 10^{-6} T^{2,79}} \quad (37)$$

A massa específica da fase líquida nas condições de processo pode ser determinada pela correlação de Standing-Katz, equação (38), na qual ρ_0 representa a massa específica em kg/m³ a 15,6°C e 1 atm e $\Delta\rho_P$ e $\Delta\rho_T$ representam a influência da pressão e da temperatura na massa específica, equações (39) e (40), respectivamente.

$$\rho(P, T) = \rho_0 + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_P &= (0,167 + 16,181 \times 10^{-0,425 \rho_0}) \left(\frac{P}{1000} \right) \\ &\quad - 0,01 (0,299 + 263 \times 10^{-0,0603 \rho_0}) \left(\frac{P}{1000} \right)^2 \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \Delta\rho_T &= (0,0133 + 152,4 (\rho_0 + \Delta\rho_P)^{-2,45}) (T - 520) \\ &\quad - (8,1 \times 10^{-6} - (0,0622 \times 10^{-0,764 (\rho_0 + \Delta\rho_P)})) (T - 520)^2 \end{aligned} \quad (40)$$

em que T está em °R e P em psia. Essas correlações foram publicadas por AHMED (1989), sendo válidas nas faixas entre 60 até 200 bar de pressão e 15 e 400 °C.

O coeficiente global de transferência de massa gás-líquido (K_i^L) pode ser aproximado pelo coeficiente de transferência de massa no filme líquido (k_i^L), isso

porque para gases ligeiramente solúveis, como é o caso do H₂, a resistência a transferência de massa no filme gasoso pode ser negligenciada (ZHUKOVA *et al.*, 1990). O termo (K_i^L.a^L), que corresponde a transferência de massa, pode ser determinado pela correlação de GOTO e SMITH (1975), equação (41), em que G^L é o fluxo de massa da fase líquida (g/cm².s), μ^L é a viscosidade do líquido (cP) e D_i^L é o coeficiente de difusividade molecular do componente i na mistura líquida (cm²/s). Os termos α₁ e α₂ são constantes, consideradas as mesmas usadas por KORSTEN e HOFFMAN (1996), α₁ = 7 cm^{-1,6} e α₂ = 0,4. A sensibilidade dos resultados a variações dessas constantes é muito pequena, portanto a consideração não leva a erro significativo.

$$\frac{K_i^L a^L}{D_i^L} = \alpha_1 \left(\frac{G^L}{\mu^L} \right)^{\alpha_2} \left(\frac{\mu^L}{\rho^L D_i^L} \right)^{0,5} \quad (41)$$

A viscosidade dinâmica do líquido pode ser estimada pela correlação de Glaso (AHMED, 1989), equação (42), em que T é a temperatura (K) e API é a densidade do óleo em (°API). A constante a pode ser determinada pela equação (43). A faixa de validade é entre 20 e 48 °API e entre 10 e 150°C (AHMED, 1989).

$$\mu^L = 3,141 \times 10^{10} (T - 460)^{-3,444} (\log \text{API})^a \quad (42)$$

$$a = 10,313 \log(1,8T - 460) - 36,447 \quad (43)$$

O coeficiente de difusividade molecular é estimado pela correlação de Tyn-Calus, conforme publicado por KORSTEN e HOFFMAN (1996), equação (44), em que v_i é o volume molar do soluto i na fase líquida (cm³/mol), v_L é o volume molar do diesel (cm³/mol), T é a temperatura em K e μ^L a viscosidade dinâmica do líquido (mPa.s). Considerou-se que os compostos sulfurados e nitrogenados possuem as mesmas propriedades da mistura.

$$D_i^L = 8,93 \cdot 10^{-8} \frac{v_L^{0,267}}{v_i^{0,433}} \frac{T}{\mu^L} \quad (44)$$

Para o cálculo do volume molar do diesel, utilizou-se a equação (45) (PERRY e GREEN, 2007), em que v_c é o volume molar crítico (ft³/lb), cujo valor foi estimado pela correlação de Riazi-Daubert, equação (46), em que T_{50%} é o ponto 50% evaporados do

método ASTM D-86 em °R, d_{60} é a densidade do líquido a 60°F (lb/ft³) e M^L é a massa molar do óleo diesel. Já para a determinação do volume molar dos gases ($v_i = H_2, H_2S$ e NH_3), foi utilizada a equação de estado de Van der Waals.

$$v_L = 0,285 v_c^{1,048} \quad (45)$$

$$v_c = M^L 7,5214 \cdot 10^{-3} (1,8T_{50\%})^{0,2896} d_{60}^{-0,766} \quad (46)$$

O coeficiente de transferência de massa líquido-sólido é calculado através da correlação de Krevelen-Krekels (FROMENT e BISCHOFF, 1990), equação (47), em termos dos números adimensionais de Reynolds e Schmidt.

$$\frac{K_i^S}{D_i^L a^S} = 1,8 \left(\frac{G^L}{a^S \mu^L} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu^L}{\rho^L D_i^L} \right)^{1/3} \quad (47)$$

3.4.4 Características do leito catalítico e fator de efetividade

A diluição dos leitos catalíticos em unidades de bancada de HDT é uma prática comum. Para calcular o fator de diluição, pode-se usar a equação (48), em que V_c é o volume do catalisador e V_i é o volume das partículas inertes.

$$\xi = \frac{V_c}{V_c + V_i} \quad (48)$$

Uma característica importante da partícula de catalisador é o diâmetro de partícula equivalente ($d_{pe\ cat}$), definido como o diâmetro de uma esfera que tem a mesma superfície externa da partícula do catalisador real, dependendo do tamanho e da forma do catalisador. Para catalisadores comerciais, o $d_{pe\ cat}$ pode ser estimado pela correlação de COOPER *et al.* (1986), equação (49),

$$d_{pe\ cat} = \frac{6 \frac{V_p}{S_p}}{\phi_s} \quad (49)$$

em que V_p é o volume total da partícula do catalisador (cm³), S_p é a área superficial externa total da partícula do catalisador (cm²) e ϕ_s é o fator de forma (área da superfície de uma esfera de igual volume/área da superfície da partícula). Tanto V_p quanto S_p são

calculados de acordo com a forma do catalisador, no caso, forma de *pellets* com lóbulos no formato trilobular(ANCHEYTA, 2015).

Para a determinação do diâmetro da partícula no leito catalítico (d_{pe}) considerando a adição das partículas inertes, utilizou-se o diâmetro médio de Sauter, equação (50), em que o termo x_i é a fração mássica e $d_{pe\ cat}$ é o diâmetro do catalisador e/ou inerte.

$$d_{pe} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pe\ cat}}} \quad (50)$$

A fração de vazios do leito catalítico pode ser estimada pela correlação reportada por FROMENT e BISCHOFF (1990) e MACÍAS e ANCHEYTA (2004), equação (51), em que d_t é o diâmetro do reator (cm).

$$\varepsilon_B = 0,38 + 0,073 \left[1 + \frac{\left(\frac{d_t}{d_{pe}} - 2 \right)^2}{\left(\frac{d_t}{d_{pe}} \right)^2} \right] \quad (51)$$

A partir da fração de vazios no leito, pôde-se determinar a massa específica da partícula do catalisador (ρ_s) pela correlação de TARHAN (1983), equação (52). A massa específica do leito (ρ_B) foi calculada usando as especificações de massa e comprimento do leito.

$$\rho_s = \frac{\rho_B}{1 - \varepsilon_B} \quad (52)$$

A área interfacial líquido-sólido (a^S) para um reator de leito fixo pode ser definida de acordo com a equação (53). Já a porosidade do catalisador pode ser estimada pela equação (54),

$$a^S = \frac{6}{d_{pe}} (1 - \varepsilon_B) \quad (53)$$

$$\varepsilon_S = \rho_S V_g \quad (54)$$

em que V_g é o volume total de poros do catalisador (cm^3/g). V_g foi determinado pelo método BJH com as informações de caracterização textural (adsorção de N_2 a 77K usando um equipamento Micrometrics® modelo ASAP 2000).

O fator de efetividade (η_j , $j = \text{HDS}$ ou HDN) é definido como a razão entre a velocidade de reação volumétrica média dentro da partícula (com resistência à difusão) e a taxa de reação na superfície externa da partícula. Esse importante parâmetro depende principalmente da porosidade do catalisador, do tamanho das moléculas dos reagentes, da difusividade e da taxa de reação. Os gradientes de concentração gerados no interior da partícula também são funções desses parâmetros.

A equação (55) foi definida por THIELE (1939) para o cálculo de η , cuja solução analítica só é possível para reações simples e para expressões de velocidade de primeira ordem e de ordem zero. Os termos $r_{j\text{cat}}$ e r_s representam as taxas de reações no interior do sólido e nas condições de superfície, respectivamente.

$$\eta_j = \frac{\int r_{j\text{cat}}(C_i^S, T) dV_p}{V_p r_s(C_i^S, T)} \quad (55)$$

Para modelos cinéticos mais complexos, como do tipo Langmuir-Hinshelwood, não existe solução analítica para a equação (55). Um método alternativo é utilizar correlações generalizadas. Neste trabalho, o fator de efetividade é calculado como função do módulo de Thiele (Φ_j), equação (56), proposta por FROMENT *et al.* (2010), podendo ser utilizada para reações irreversíveis de ordem n .

$$\Phi_j = \frac{1}{\phi_s} \left(\frac{V_p}{S_p} \right) \sqrt{\left(\frac{n+1}{2} \right) \frac{\rho_s k_j (C_i^S)^{n-1}}{D_{\text{ef},i}}} \quad (56)$$

em que o termo k_j é a taxa de reação (HDS ou HDN) e $D_{\text{ef},i}$ é a difusividade efetiva do componente i no interior dos poros do catalisador (cm^2/s).

A difusividade efetiva, equação (57), depende de duas contribuições: a difusividade molecular (D_i^L) e a difusividade de Knudsen (D_{iK}^G).

$$D_{\text{ef},i} = \frac{\varepsilon_s}{\tau} \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{D_i^L} \right) + \left(\frac{1}{D_{iK}^G} \right)} \right] \quad (57)$$

em que o termo τ é o fator de tortuosidade do catalisador (os poros do catalisador não tem orientação normal a partir da superfície). O seu valor varia geralmente entre 2 e 7, e no modelo proposto é usado $\tau = 4$ (MACÍAS e ANCHEYTA, 2004).

A difusividade de Knudsen (D_{iK}^G), equação (58), é função do raio da partícula (r_g) em cm, da massa molar do componente i (MM_i) em g/mol, da temperatura (T) em K e da constante dos gases ideais (R) em J/mol/K. O raio médio do poro foi obtido pelo método BJH com as informações de caracterização textural (adsorção de N_2 a 77K usando um equipamento Micrometrics® modelo ASAP 2000).

$$D_{iK}^G = \left(\frac{2r_g}{3}\right) \left(\frac{8RT}{\pi MM_i}\right)^{0,5} \quad (58)$$

A partir de Φ_j , o fator de efetividade do catalisador foi determinado, equação (59) (ANCHEYTA, 2015; FROMENT e BISCHOFF, 2010).

$$\eta_j = \frac{\tanh \Phi_j}{\Phi_j} \quad (59)$$

A equação é válida para modelos cinéticos que utilizam a Lei de Potência e/ou Langmuir-Hinshelwood, catalisadores em forma de *pellets*, entre outros; é necessário também que o módulo de Thiele seja inferior a três e ordens de reação iguais ou maiores que um.

Como observado nesta seção e nas anteriores, a modelagem do processo de HDT envolve diversos parâmetros. As limitações de alguns modelos encontrados na literatura estão relacionadas ao número de parâmetros envolvidos, confiabilidade dos resultados e exatidão dos cálculos.

3.5 Planejamento experimental para estimação dos parâmetros

Foi proposto um planejamento experimental para estimar os parâmetros cinéticos das reações de HDS e HDN. A técnica de planejamento de experimentos permite a investigação simultânea dos efeitos de vários fatores e, assim, facilita a otimização do projeto. Além disso, pode ser usada para relacionar as variáveis operacionais do processo com os próprios parâmetros do modelo. Para uma avaliação inicial dos erros de dados experimentais, um projeto fatorial completo 2^2 com três

repetições na condição central foi planejado com um total de sete experimentos, mostrado na Tabela 13. A temperatura e o *LHSV* foram os fatores escolhidos no planejamento devido aos efeitos que exercem nas variáveis de saída monitoradas - teores de enxofre e nitrogênio no produto hidrotratado. A temperatura tem uma forte influência nas taxas de reação, difusividade molecular, coeficientes de transferência de massa nas interfaces, solubilidade e constante de Henry. Já o *LHSV* também é uma variável operacional relevante que determina a eficiência do processo. Ressalta-se que as condições operacionais utilizadas foram compatíveis com valores empregados em unidades industriais e trabalhos anteriores do grupo.

Tabela 13 - Planejamento experimental

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	330	350	370
<i>LHSV</i> (h ⁻¹)	0,5	1,0	1,5

Para melhorar a acurácia da estimativa e a confiabilidade dos parâmetros obtidos foram realizados cinco testes adicionais. Uma vez que os parâmetros cinéticos são bem correlacionados com a temperatura de reação, optou-se por variar somente essa variável nesses testes, de 340 a 380 °C, mantendo *LHSV* constante em 0,65 h⁻¹.

A capacidade preditiva do modelo também foi avaliada após a estimação dos parâmetros. Com este propósito, três diferentes condições experimentais foram usadas, como mostrado na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições operacionais para análise preditiva

Temperatura (°C)	350		380
<i>LHSV</i> (h ⁻¹)	0,5	1,5	0,5

Todos os experimentos foram conduzidos mantendo constante a razão H₂/óleo, 800 m³/m³ e a pressão, 90 bar. Lembrando que na proposta de modelagem do processo de HDT, a desativação catalítica foi desprezada. A metodologia experimental para obtenção das concentrações de enxofre e nitrogênio no produto encontra-se disponível na Seção 3.1.2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e discussão dos resultados estão divididas em três partes, de acordo com os objetivos propostos para cada etapa. A primeira parte está relacionada à caracterização físico-química do catalisador e das cargas usadas nos testes catalíticos. A parte seguinte apresenta os resultados obtidos nos testes catalíticos e na etapa de desativação acelerada. Finalmente, a terceira parte apresenta a modelagem matemática do processo de HDT.

4.1 Carga e Catalisador

A Tabela 15 apresenta a caracterização e composição de catalisador industrial de NiMoP/ γ -Al₂O₃ usado em todos os testes catalíticos.

Tabela 15 - Composição e características físico-químicas do catalisador

Propriedades		
Superfície específica (m ² /g)		205
Densidade (g/cm ³)		0,75
Raio médio do poro (Å)		68,5
Volume (cm ³ /g)		0,39
Composição (%m)	Óxido de fósforo V	7,7
	Óxido de níquel II	3,1
	Óxido de molibdênio VI	14,79
	Óxido de alumínio III	72,66

As cargas selecionadas consistem de misturas de destilados médios, sendo a carga A composta por uma mistura de diesel leve e pesado, na proporção de 1:1, e a carga B, uma mistura de diesel pesado, gasóleos leve e médio e LCO. A Tabela 16 apresenta as propriedades das cargas utilizadas.

Pelos resultados, observa-se que a carga A apresenta elevada massa específica e curva de destilação com temperaturas elevadas, características de compostos de cadeias grandes. Por outro lado, a carga B, possui maior quantidade de compostos aromáticos, principalmente os poliaromáticos. Cargas com elevada concentração de compostos aromáticos podem formar coque com menor razão hidrogênio/carbono (H/C) (WEISSMAN e EDWARDS, 1996)

Tabela 16 - Propriedades das cargas utilizadas.

Cargas		A	B
Grau API		29,5	30,4
Densidade 20°C	(g/cm ³)	0,8899	0,8696
Teor de Enxofre (ASTM D5453)	mg/kg	4053	3814
Teor de Nitrogênio Total (ASTM D5762)	mg/kg	1214	1365
Aromáticos por SFC* (ASTM D 5186)			
Saturados	%m/m	64,2	53,2
Olefinas	%m/m		7,6
Monoaromáticos	%m/m	14,2	22,6
Diaromáticos	%m/m	16,4	13,5
Triaromáticos	%m/m	4,4	0
Poliaromáticos	%m/m	0,9	3,3
Aromáticos Totais	%m/m	35,9	39,4
Destilação Simulada (ASTM D-2887-04a)			
PIE / 5%	°C	160 / 235	169 / 201
10% / 20%	°C	260 / 288	211 / 229
30% / 40%	°C	310 / 333	244 / 258
50% / 60%	°C	356 / 378	270 / 283
70% / 80%	°C	402 / 426	298 / 315
85% / 90%	°C	438 / 452	326 / 339
95% / PFE	°C	474 / 534	357 / 374

*SFC - cromatografia em fluido supercrítico

4.1.1 Caracterização da natureza química

A técnica de espectrometria por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para identificar os grupamentos funcionais das frações do petróleo através das vibrações das ligações químicas (DUAN e SAVAGE, 2011; RILEY *et al.*, 2016; KOK *et al.*, 2017). A Figura 31 e a Tabela 17 apresentam os espectros de FTIR, das cargas A e B, com a identificação das bandas características dos grupos funcionais de interesse. (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). Os resultados permitem afirmar que as duas cargas tem composição qualitativamente similares.

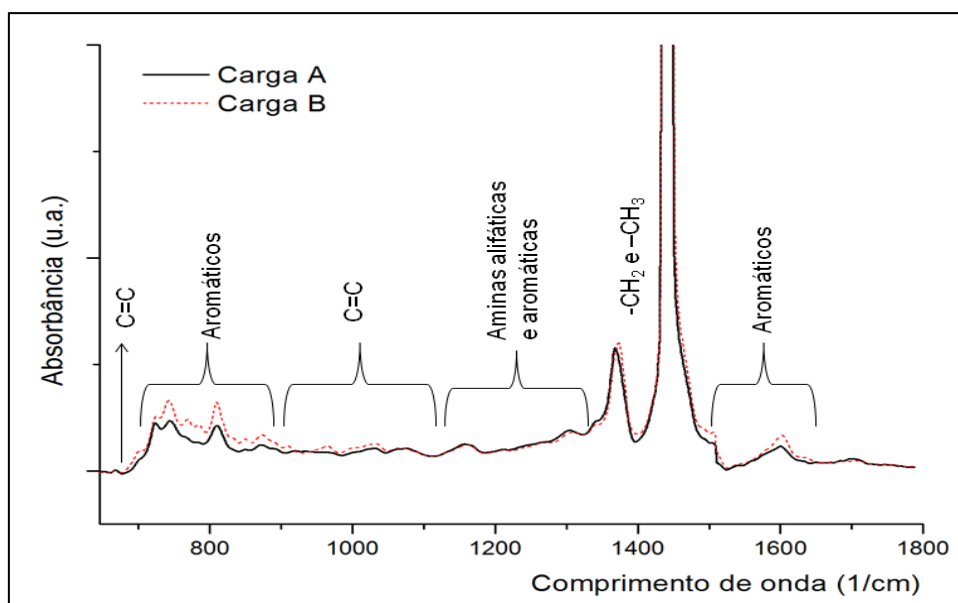


Figura 31 - Espectros de infravermelho (FTIR) das cargas A e B.

Analisando os espectros da Figura 31, as duas cargas apresentaram intensidades de absorvâncias semelhantes na região dos grupos amins (1360-1100 cm^{-1}), relacionadas aos compostos nitrogenados. Já nas regiões de compostos aromáticos (1650-1500 cm^{-1} e 900-700 cm^{-1}) observou-se uma maior intensidade das bandas no espectro da carga B que o da carga A. Compostos olefínicos, presentes na região entre 1100 - 900 cm^{-1} foram identificados nas duas cargas. Estes resultados estão de acordo com os de cromatografia líquida mostrados na Tabela 16.

Tabela 17 - Bandas características das cargas A e B (identificada com base em SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

Região (cm^{-1})	Grupo funcional	Observações
645-690	Alcenos	C-H - deformação fora do plano (posição cis)
700-900	Aromáticos	C-H em anéis benzênicos
900-1100	Alcenos	C-H - deformações fora do plano (posição trans) e angular
1100-1360	Aminas	C-N aromática - deformação axial: 1295 (+/- 45) cm^{-1} C-N alifática - deformação axial: em 1230 +/- 50 cm^{-1}
1360-1500	Carbonos alifáticos	CH ₂ : em 1370 cm^{-1} ; CH ₃ : em 1430-1470 cm^{-1}
1500-1650	Aromáticos	C=C: vibrações de núcleo aromático

Com o intuito de melhor identificar os grupos funcionais nas cargas foram realizadas análises da carga com a adição de compostos aromáticos padrões (benzeno, naftaleno, p-xileno, tolueno), sulfurados (tiofeno e dibenzotiofeno) e nitrogenados (N,N- dietilanilina). Os respectivos espectros de infravermelho (FTIR) são apresentados nas Figuras 32, 34 e 35.

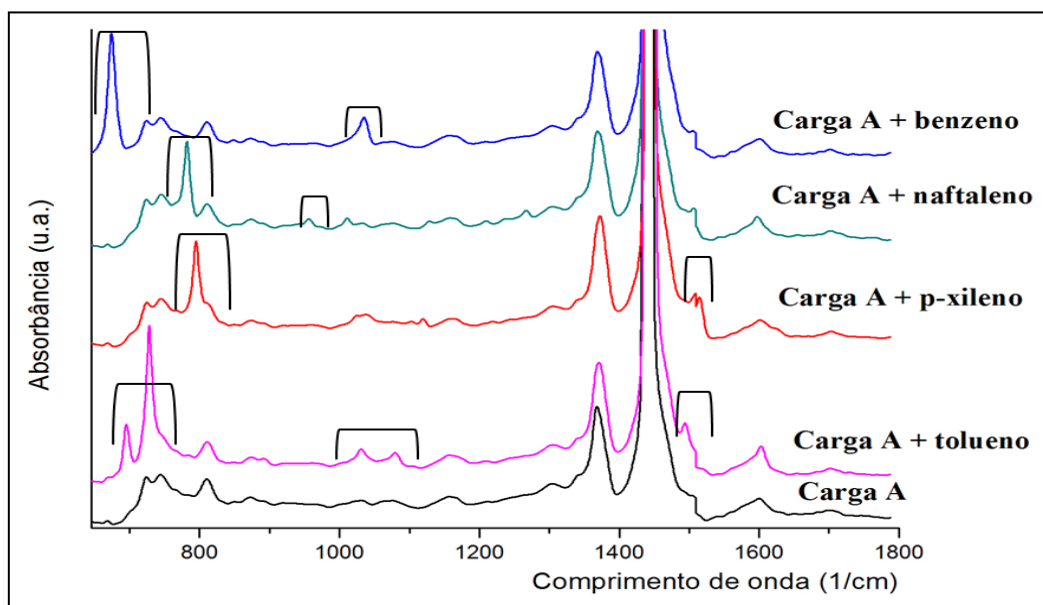


Figura 32 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A com os padrões internos - compostos aromáticos.

Como observado na Figura 32, a carga com tolueno apresentou mudanças nas bandas, em três regiões distintas: de vibrações dos núcleos aromáticos (1495 cm^{-1}), das ligações C=C ($1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) e na relacionada aos cinco átomos de hidrogênio adjacentes na molécula de tolueno ($695\text{ e }728\text{ cm}^{-1}$). Para o benzeno, foram observadas apenas duas bandas com forte intensidade em $674\text{ e }1030\text{ cm}^{-1}$ relativas a ligações C=C.

Com o padrão de p-xileno foram observadas bandas com intensidades fortes em 795 cm^{-1} e em 1498 cm^{-1} , relacionadas aos dois átomos de hidrogênios adjacentes e a grupos CH_3 assimétricos, respectivamente. Com a adição de naftaleno, observou-se uma banda com intensidade forte, em 782 cm^{-1} , característica de grupos carbono-hidrogênio em compostos aromáticos e uma em 957 cm^{-1} , das ligações C=C.

As principais modificações observadas a partir da subtração dos espectros da carga A e dos padrões internos com a carga A são apresentados na Figura 33.

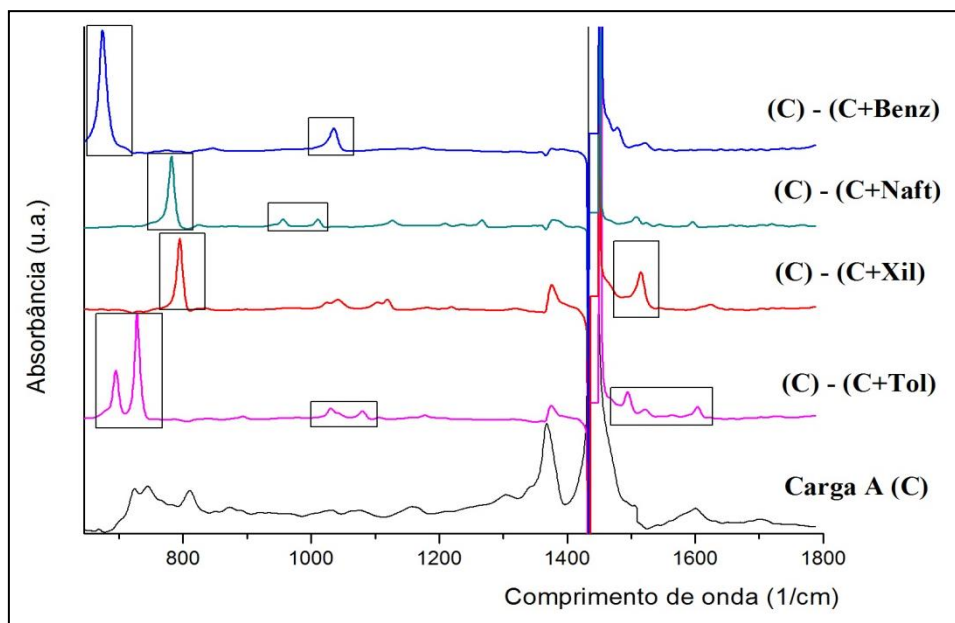


Figura 33 - Espectros obtidos a partir da carga A e dos padrões internos.

Os espectros de infravermelho das amostras com compostos sulfurados e nitrogenados são mostrados nas Figuras 34 (cargas A) e 35 (carga B).

A banda em 715 cm^{-1} , relacionada aos compostos monoaromáticos, permitiu a identificação do tiofeno. No caso do dibenzotiofeno, identificou-se a banda em 743 cm^{-1} , relacionada aos quatro átomos de hidrogênios adjacentes na molécula.

Para as cargas com N,N-dietilanilina, foi observado aumento de intensidade nas seguintes bandas de absorvância: 701 cm^{-1} , relacionada aos cinco átomos de hidrogênio adjacentes, $1180\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$, características de aminas, e $1490\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$, relativas a compostos aromáticos.

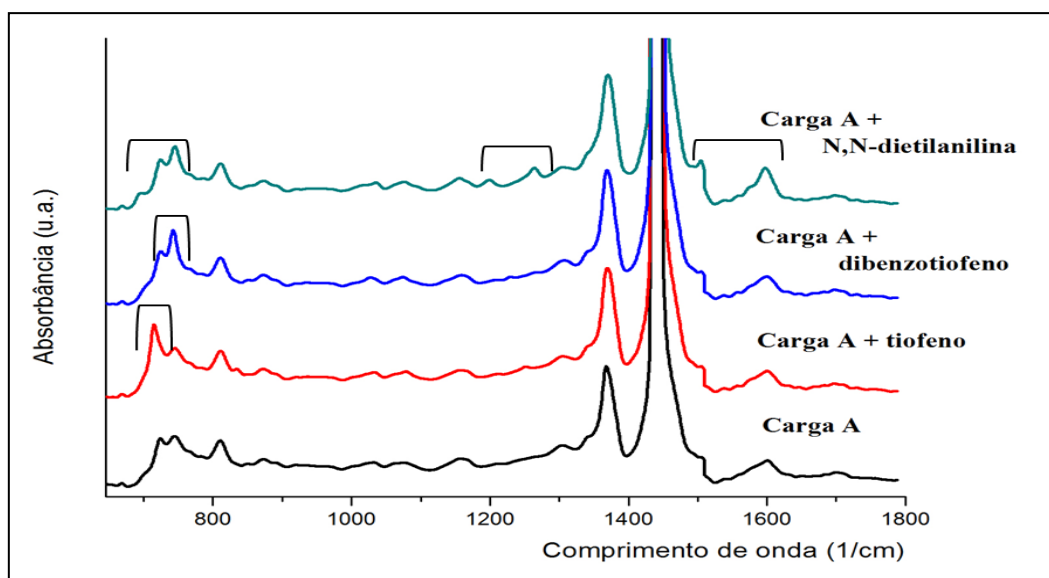


Figura 34 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A e com os padrões internos - compostos sulfurados e nitrogenados.

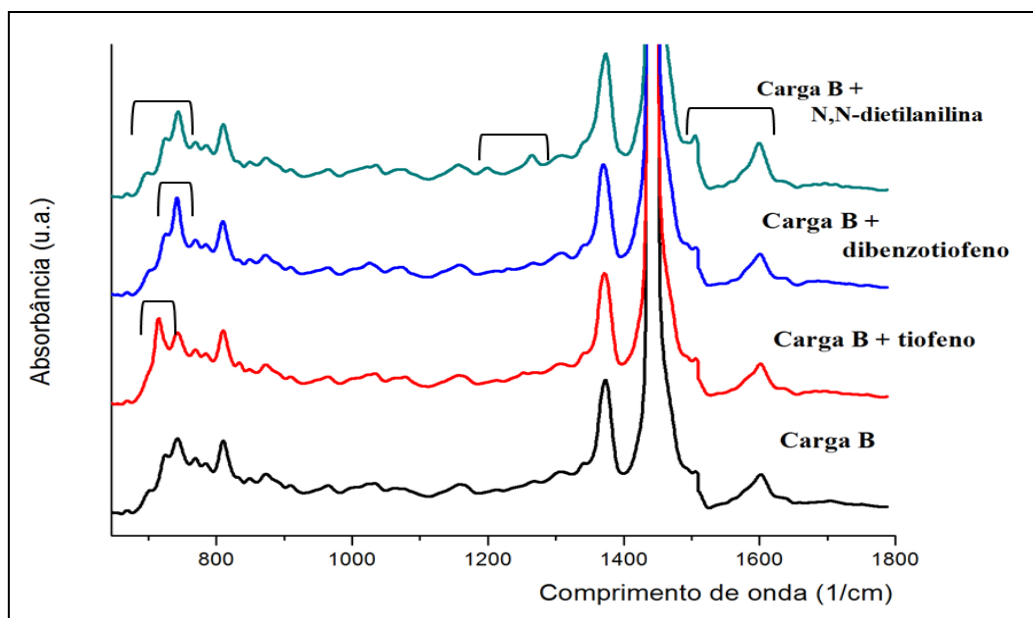


Figura 35 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga B e com os padrões internos - compostos sulfurados e nitrogenados.

A quantificação dos grupos alifáticos e aromáticos identificados nas cargas foi feita através da técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN). Nesta análise quantitativa leva-se em conta a proporção entre os átomos de hidrogênio ligados a carbonos aromáticos e a alifáticos. A Figura 36 apresenta os espectros de RMN de ^1H com as respectivas áreas de integração nas regiões de interesse.

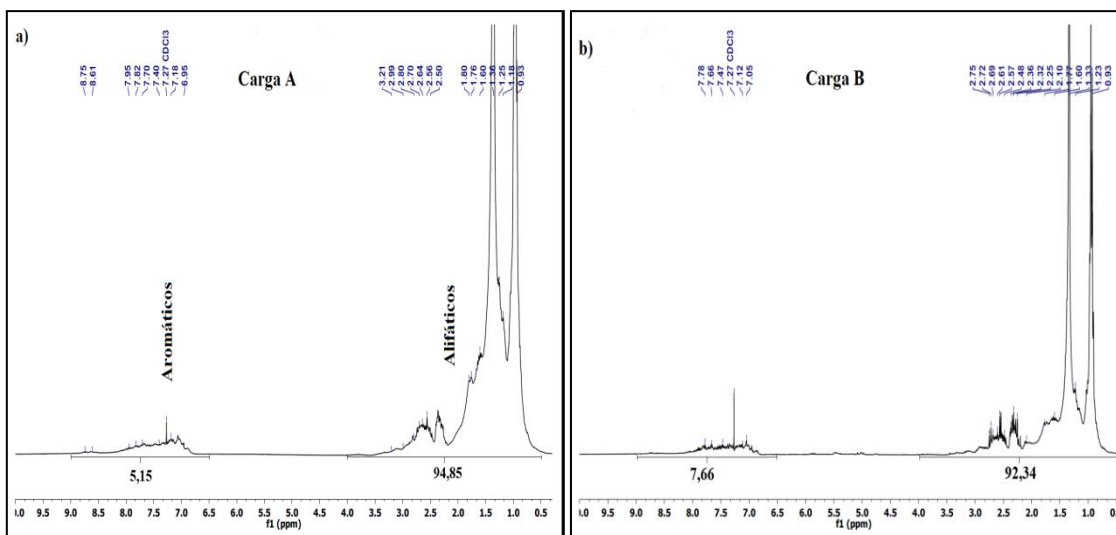


Figura 36 - Espectros RMN ^1H : a) carga A; b) carga B.

De acordo com os resultados na Figura 38.a, a carga A apresentou 94,85% de hidrogênios alifáticos e 5,15% de hidrogênios aromáticos. Para carga B, Figura 39.b, os valores de alifáticos foram menores (92,34%) e conseqüentemente, os de aromáticos maiores (7,66%). Esses resultados por RMN confirmam quantitativamente, as caracterizações por FTIR e por cromatografia líquida, de que a carga B apresenta uma maior aromaticidade que a carga A.

Considerando a qualidade e precisão dos resultados obtidos na análise das cargas, optou-se por utilizar as técnicas de espectroscopia por FTIR e RMN, para acompanhar as modificações que ocorrem durante o processo de HDT, além do tradicional monitoramento por análises de densidade e teor de enxofre no produto. Foi acompanhado o consumo e/ou formação de compostos tanto nas avaliações iniciais da atividade, quanto na etapa de desativação acelerada do leito catalítico.

4.2 Testes catalíticos e desativação acelerada

4.2.1 Etapa de estabilização

No início dos testes catalíticos, quando a atividade do catalisador é alta, a perda de superfície específica do catalisador por deposição de coque, pode chegar a 20 - 30%, dependendo da carga, do leito catalítico e das condições operacionais utilizadas (MAITY *et al.*, 2011.a). Torna-se então necessário, *a priori*, uma etapa de estabilização, em que ocorre um coqueamento controlado do catalisador, minimizando a perda de atividade por formação excessiva de coque.

Nesta etapa, empregou-se uma carga mais leve, distinta daquelas (A e B) empregadas nos testes, com menor fração de aromáticos e impurezas e temperaturas de reação mais baixas (300 - 340°C). A Tabela 18 apresenta a caracterização da carga e do respectivo produto, no início e no final da etapa de estabilização.

Tabela 18 - Caracterização da carga inicial e do produto final obtido na etapa de estabilização

	Carga de estabilização	Produto	
Densidade 20/4°C (g/cm ³)	0,8713	0,8365	
Teor de Nitrogênio (mg/kg)	679	n.d.	
Teor de enxofre (mg/kg)	3500	29	
Hidrocarbonetos (%m/m)	saturados	68,5	84,8
	monoaromáticos	12	11,7
	diaromáticos	15,9	3,4
	triaromáticos	3,2	n.d.
	poliaromáticos	0,4	n.d.

n.d. – não detectado

Nota-se, na composição do produto final, uma queda expressiva no teor dos compostos poliaromáticos, sulfurados e nitrogenados, e consequente aumento dos saturados. Por outro lado, a concentração dos compostos monoaromáticos manteve-se praticamente inalterada. Isso ocorre devido à saturação preferencial dos compostos poliaromáticos e, principalmente, porque a etapa de hidrogenação dos monoaromáticos é a mais lenta do mecanismo de reação (MEDEROS *et al.*, 2012)

O acompanhamento desta etapa, através das medidas de densidade e de teor de enxofre nas amostras de produto, é apresentado nas Figuras 37 e 38. Todas as análises

foram realizadas em duplicatas e a variação nos resultados de densidade foi na quinta casa decimal; assim, as barras de erro foram eliminadas do gráfico. Da mesma forma se justifica para o teor de enxofre, onde o erro máximo foi na ordem de 5%.

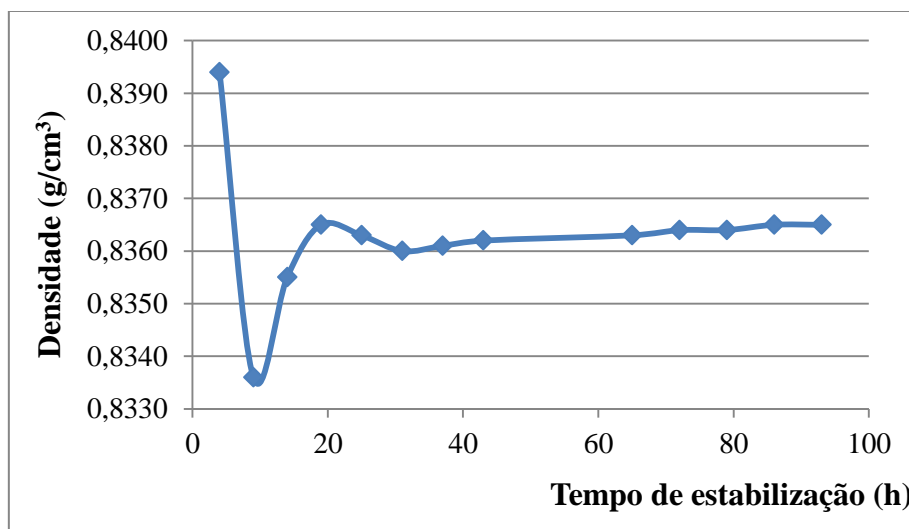


Figura 37 - Análise de densidade na etapa de estabilização.

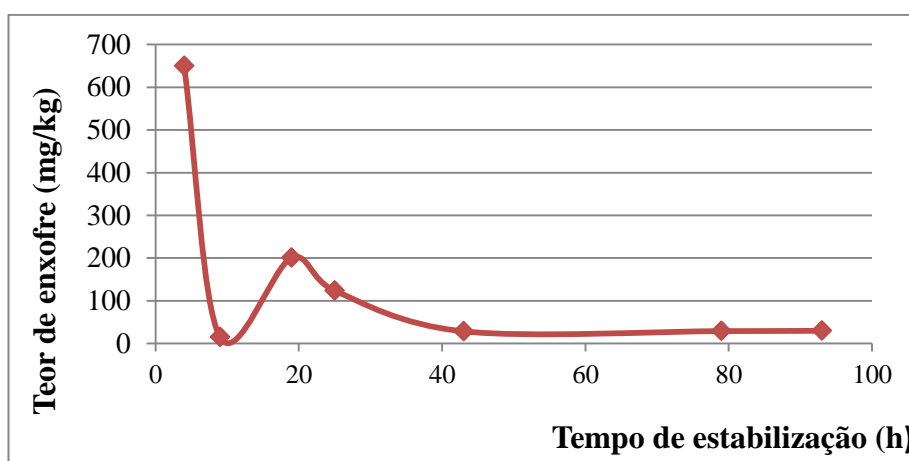


Figura 38 - Teor de enxofre na etapa de estabilização.

Observa-se que os perfis das curvas das Figuras 39 e 40 apresentam tendência semelhante, ocorrendo a estabilização dos teores de enxofre e dos valores de densidade em tempos similares. Nas 10h iniciais de reação, verifica-se uma diminuição expressiva nos valores de ambos, que reflete a elevada atividade catalítica inicial. Este resultado é atribuído à remoção dos heteroátomos de enxofre e nitrogênio do produto.

Em 20 horas de reação, observa-se um aumento significativo no valor da densidade e do teor de enxofre. Após essa curvatura, nota-se um declínio no teor de S no produto e um aumento no valor da densidade. Esse comportamento pode estar relacionado a formação de compostos mais pesados no leito catalítico.

A partir de 40 horas de reação, atinge-se um patamar com valor de densidade e teor de enxofre iguais a $0,8365 \text{ g/cm}^3$ e 29 mg/kg , respectivamente. Esses resultados mostram que a duração que foi estabelecida para esta etapa, de 100 horas, garante, com boa margem de segurança, que o leito catalítico está condicionado para o início dos testes. Tempo semelhante foi empregado por ALVAREZ *et al.* (2009).

Para complementar a avaliação dessa etapa, a carga e o produto final foram também analisados por FTIR. Pelos espectros apresentados na Figura 39, observa-se uma redução na intensidade das bandas em todas as regiões de interesse, que pode ser atribuída às reações de HDS, HDN e HDA.

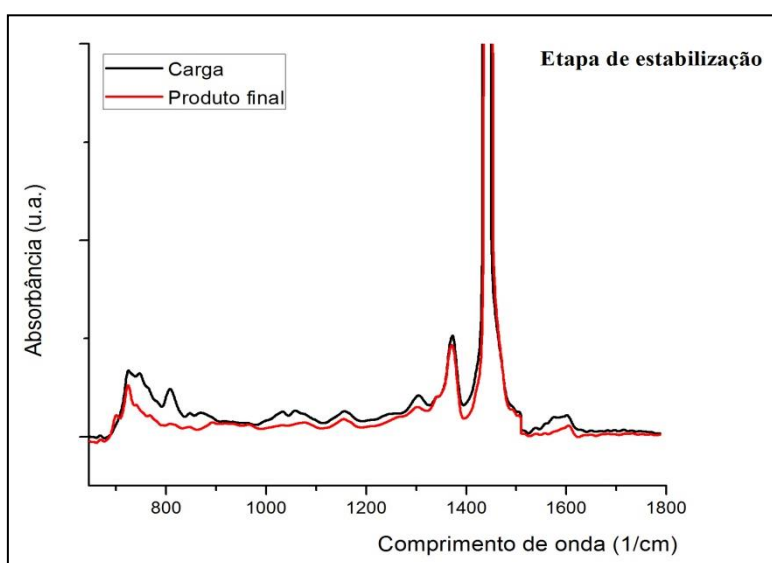


Figura 39 - Espectroscopia por infravermelho (FTIR) da etapa de estabilização.

Nas regiões de compostos aromáticos ($700 - 900$ e $1500 - 1650 \text{ cm}^{-1}$) a redução significativa na intensidade das bandas indica as elevadas taxas de saturação dos anéis aromáticos, confirmando os resultados obtidos por cromatografia (Tabela 18). Por outro lado, para a banda característica de compostos monoaromáticos (725 cm^{-1}) a redução foi menor. Como visto na caracterização do produto final (Tabela 18), a quantidade desses compostos se manteve em concentrações próximas a da carga inicial.

4.2.2 Atividades catalíticas iniciais

Condições típicas de processos industriais de HDT de destilados médios serviram como referência para a definição das condições operacionais dessa etapa. As variáveis manipuladas no processo foram temperatura e vazão de carga, que são correlacionadas à qualidade do produto final. Para a temperatura, a faixa de valores

escolhida foi de 330 a 370°C e para a *LHSV*, de 0,5 a 1,5 h⁻¹. Em todos os testes realizados, a razão H₂/óleo e a pressão do sistema foram mantidas constantes, em 800 m³/m³ e 90 bar, respectivamente.

As condições operacionais dos testes catalíticos, com os respectivos resultados de densidade e teor de enxofre, são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 - Condições operacionais e resultados da atividade inicial do catalisador

Carga	<i>LHSV</i> (h⁻¹)	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm³)	Teor de S (mg/kg)
A	0,5	330	0,8809	524
	0,5	370	0,8660	79
	0,65	355	0,8761	155
	0,65	370	0,8694	85
	1	350	0,8798	416
	1	350	0,8798	142
	1,5	330	0,8834	992
	1,5	350	0,8820	815
	1,5	370	0,8781	331
B	0,5	330	0,8539	201
	0,5	350	0,8483	82
	0,5	370	0,8397	69
	1	350	0,8495	91
	1,5	330	0,8585	653
	1,5	370	0,8534	113

Para ambas as cargas, observou-se o efeito da temperatura e da vazão na remoção do enxofre. No caso da carga A, considerando-se uma *LHSV* de 0,5 h⁻¹, a remoção de enxofre (*S* = 79 mg/kg) em 370 °C foi superior à obtida em 330 °C (*S* = 524 mg/kg). Por outro lado, para temperaturas constantes de reação, os resultados mostraram que remoção de enxofre foi inversamente proporcional à *LHSV*. A 330°C, obteve-se um teor de *S* de 653 mg/kg, para uma *LHSV* de 1,5 h⁻¹ e de 201 mg/kg, para 0,5 h⁻¹, confirmando o efeito do tempo de residência na conversão.

A condição operacional que permitiu uma maior conversão foi a mesma para as duas cargas, *LHSV*= 0,5 h⁻¹ e *T*= 370 °C. Essa condição representou uma remoção de enxofre do produto de 98%, para a carga A, e 98,2%, para a B, mostrando um

desempenho similar do leito catalítico independentemente da carga empregada. Também na condição menos severa, $LHSV= 1,5 \text{ h}^{-1}$ e $T= 330 \text{ }^\circ\text{C}$, a atividade do catalisador manteve uma remoção satisfatória de enxofre para ambas as cargas, com 75,5% para a A e 83%, para a B. Os produtos obtidos nas condições de maior (amostra 1) e menor severidade (amostra 2) foram também analisados por FTIR e RMN, e os resultados são apresentados nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

Observa-se, a partir dos espectros de FTIR da Figura 40, que as bandas em 743 cm^{-1} e 810 cm^{-1} , relativas aos compostos sulfurados, poliaromáticos e nitrogenados, da amostra 1, tiveram uma redução significativa em suas intensidades com relação à amostra 2 e à carga. Como já dito, essa redução está relacionada às reações de HDS, HDN e HDA. Por outro lado, não se observou alteração nas bandas relativas aos compostos monoaromáticos (725 cm^{-1}), para as duas amostras. Ou seja, as condições operacionais empregadas não foram severas o suficiente para proporcionar uma elevada saturação desses compostos.

Corroborando os resultados por FTIR, as análises por RMN confirmaram quantitativamente que a saturação dos compostos aromáticos foi maior na amostra 1, resultando em metade da quantidade inicial de hidrogênios aromáticos encontrados na carga. Pela Figura 41.b observa-se que a amostra 1 teve 97,80% de hidrogênios alifáticos e 2,20% de aromáticos, enquanto a amostra 2 (Figura 41.c), apresentou 96,35% e 3,65%, de alifáticos e aromáticos, respectivamente.

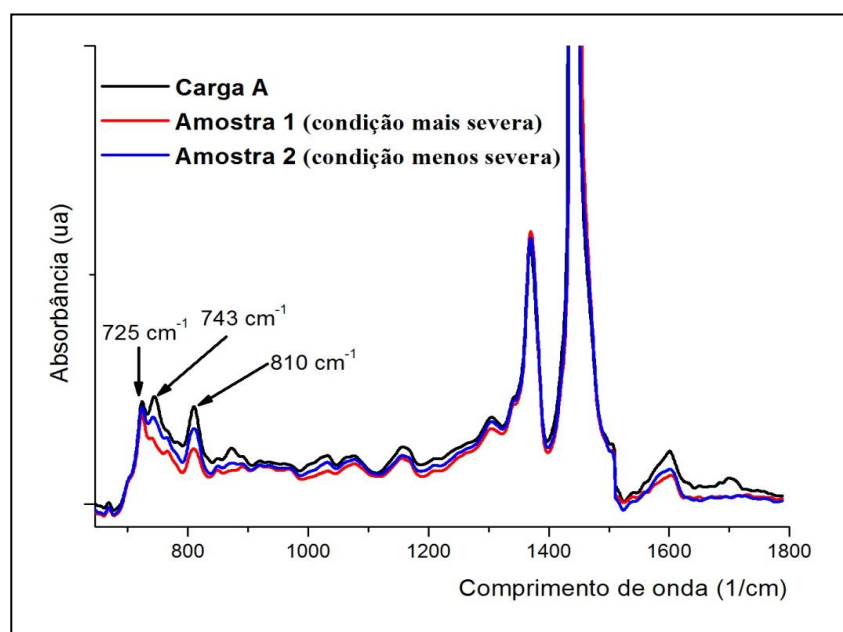


Figura 40 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A e dos produtos, variando-se a severidade das condições operacionais.

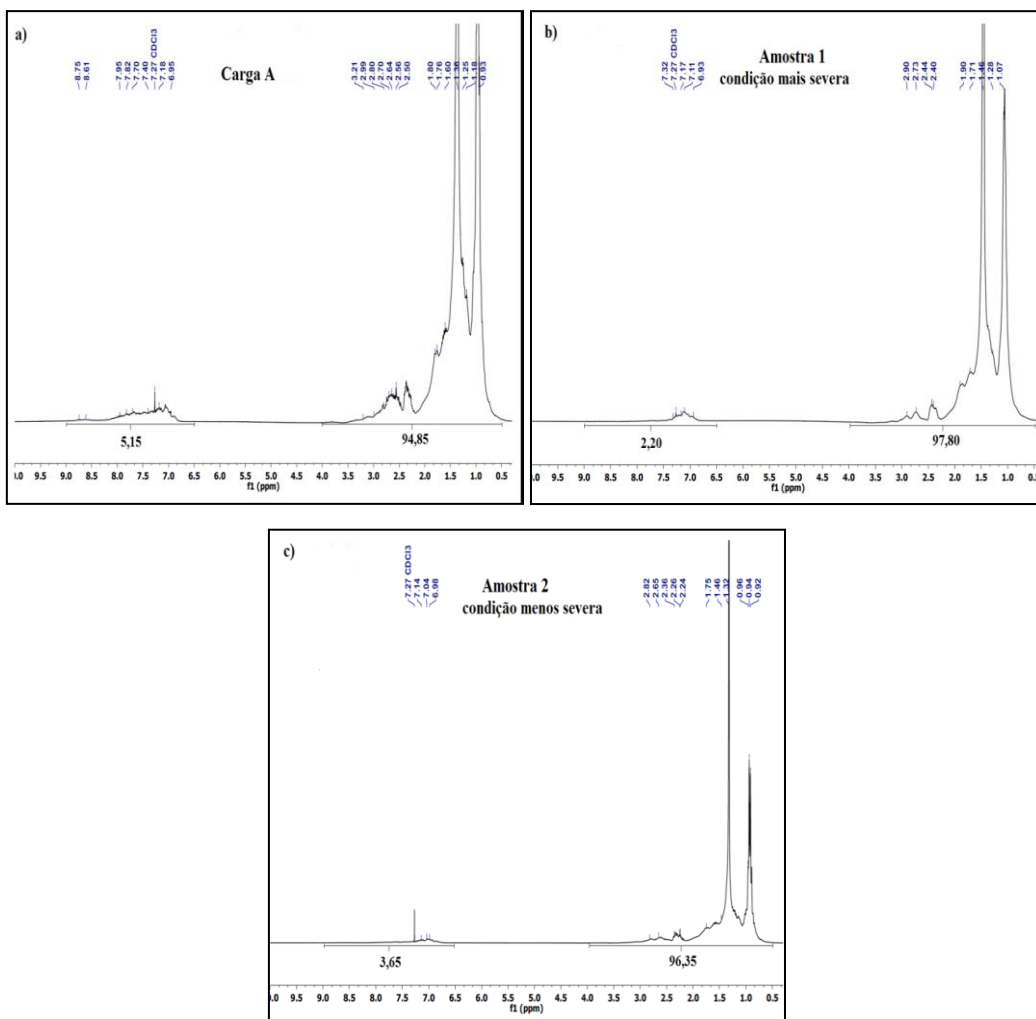


Figura 41 - Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) ¹H: a) carga A; b) amostra 1; c) amostra 2.

Esses resultados, apresentados até agora, apresentam a possibilidade de se avaliar o processo de HDT por resultados de FTIR. Além disso, as variáveis e as condições operacionais escolhidas foram adequadas para se avaliar efeitos de temperatura e *LHSV* na qualidade dos produtos obtidos.

A correlação já identificada entre a densidade e teor de enxofre nos produtos fica mais evidente considerando todos os testes realizados, como apresentado na Figura 42. Observa-se que os perfis das curvas obtidas para ambas as cargas pode ser descrita como uma função exponencial. Esta correlação já foi usada para desenvolver uma equação empírica, entre as duas variáveis, que permite o acompanhamento do processo de HDT (PACHECO *et al.*, 2009).

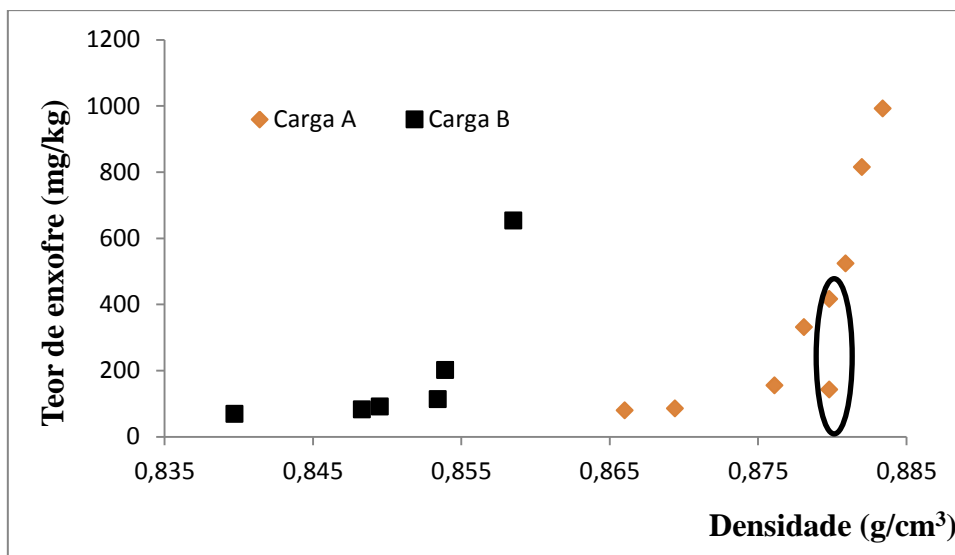


Figura 42 - Densidade *versus* teor de enxofre para as duas cargas.

A avaliação dos dados permitiu identificar, como mostrado na Figura 44, duas amostras com densidades iguais ($d = 0,8798 \text{ g/cm}^3$) e teores de enxofre distintos (142 e 416 mg/kg). Considerando que a única diferença nas condições das duas corridas ($LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$; $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ e razão $\text{H}_2/\text{óleo} = 800 \text{ m}^3/\text{m}^3$) ocorreu por uma falha no controle da pressão do sistema, optou-se por analisar mais rigorosamente as amostras. Utilizou-se então a técnica de FTIR, que resultou nos espectros apresentados na Figura 43. As amostras, P1 e P2, foram denominadas de acordo com a pressão dos testes, 90 e 30 bar, respectivamente.

Mais uma vez, a diferença nas regiões dos compostos aromáticos ($700\text{-}800$ e $1500\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$) ficou evidente. Na amostra P1, a redução da intensidade das bandas foi maior comparada que na P2, que apresentou intensidades semelhantes à carga inicial.

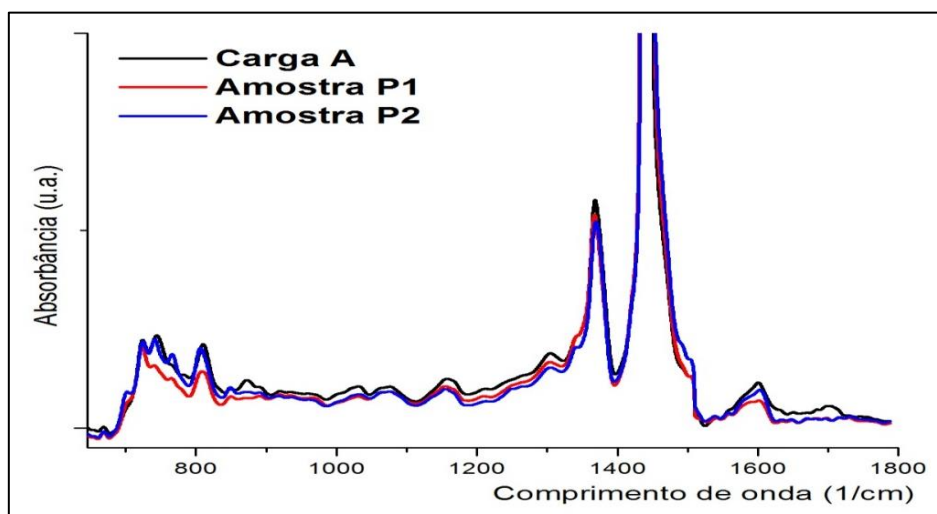


Figura 43 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A e das amostras obtidas em pressões diferentes.

A ampliação do espectro, na região onde foram observadas as maiores diferenças (700-800 cm^{-1}), é apresentada na Figura 44. Observa-se para o espectro da amostra P2, a formação de duas bandas, inexistentes na carga, em 701 e 767 cm^{-1} , características de compostos poliaromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

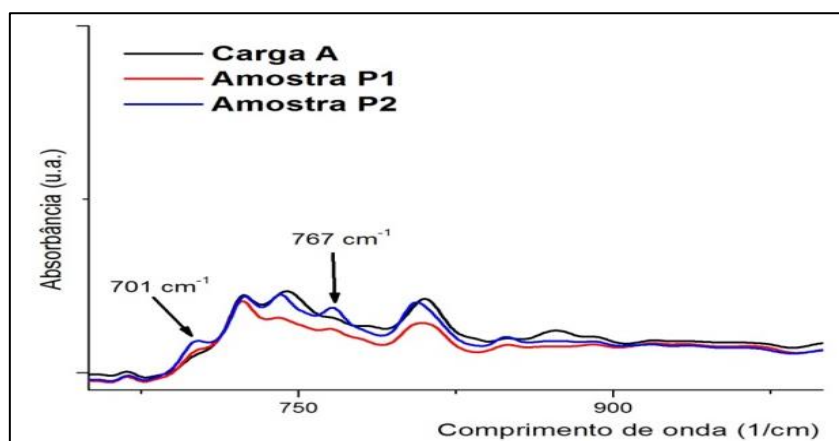


Figura 44 - Espectros de FTIR das amostras P1 e P2 e da carga na região dos compostos aromáticos.

A análise quantitativa por RMN, para as amostras P1 e P2, é apresentada na Figura 45. Para a amostra P1 (Figura 45.a), obteve-se o resultado de 97,23% de hidrogênios alifáticos e 2,77% de aromáticos; e para a amostra P2 (Figura 45.b), 95,11% e 4,89%, respectivamente. Estes resultados mostram a relação direta da pressão com a taxa de saturação dos compostos.

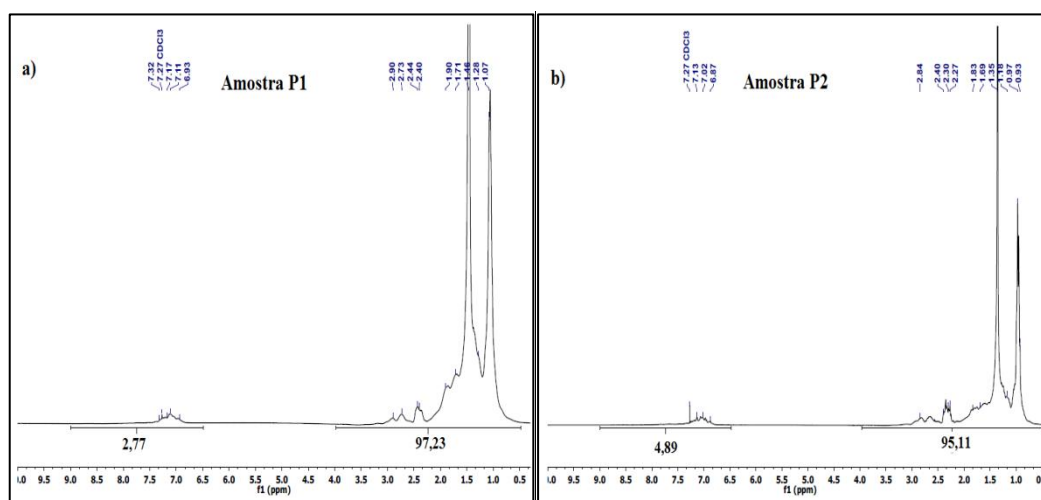


Figura 45 - Espectros de RMN ^1H : a) amostra P1; b) amostra P2.

De acordo com os resultados obtidos por FTIR e RMN, pode-se afirmar que a menor pressão para a amostra P2 (30 bar) afetou a taxa de reação de HDA, diminuindo

concentração de hidrogênio disponível na superfície catalítica, além de favorecer a formação de compostos poliaromáticos. De fato, as reações de hidrogenação são reversíveis, sendo o deslocamento do equilíbrio favorecido por altas pressões e baixas temperaturas (MEDEROS *et al.*, 2012).

Também a reação de HDS é impactada pela disponibilidade de hidrogênio na superfície catalítica, como constatado nos teores de enxofre obtidos para as amostras P1 (S = 416 mg/kg) e P2 (S = 142 mg/kg). Apesar do efeito da pressão ser proporcional a reação de HDS, de modo a saturar mais os compostos aromáticos e remover os nitrogenados (menor inibição na hidrodessulfurização), observou-se o efeito oposto. Na amostra P1, apesar da alta pressão (90 bar), a competição pelos sítios entre as reações (HDS, HDN, HDA) pode ter contribuído para a menor remoção de enxofre. Já para a amostra P2, 30 bar, acredita-se que a rota preferencial de reação foi a quebra direta da ligação C-S (hidrogenólise).

4.2.3 Desativação acelerada do catalisador

Os testes de desativação acelerada, nominados de acordo com a carga utilizada, foram divididos em duas etapas:

- **Etapa 1.** *Formação do coque*, através do aumento de temperatura;
- **Etapa 2.** *Envelhecimento do coque*, pela diminuição da razão H₂/óleo.

O acompanhamento destas etapas, para cada teste, foi feito por análises de densidade e teor de enxofre, e os resultados são apresentados nas Figuras 46 e 47.

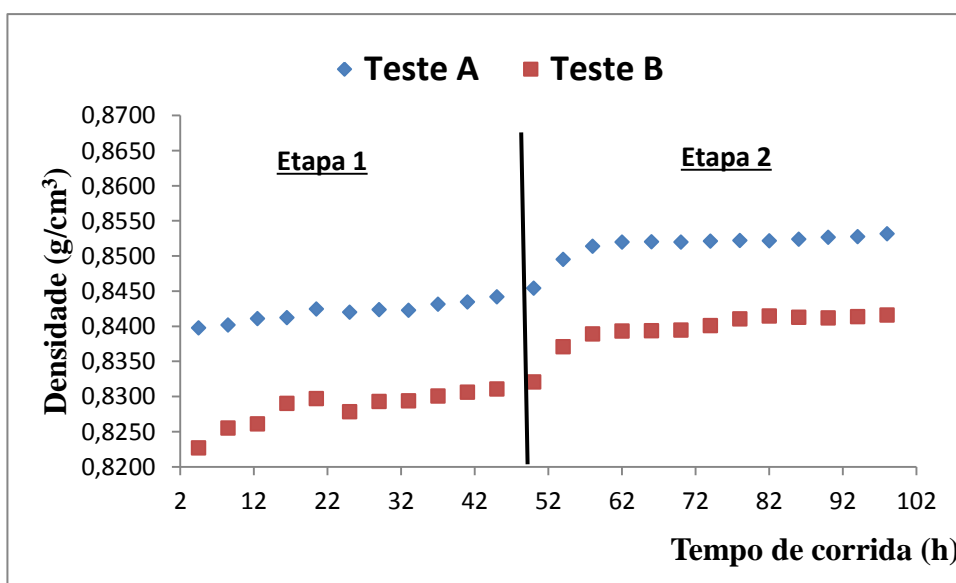


Figura 46 - Valores de densidade nos testes de desativação acelerada.

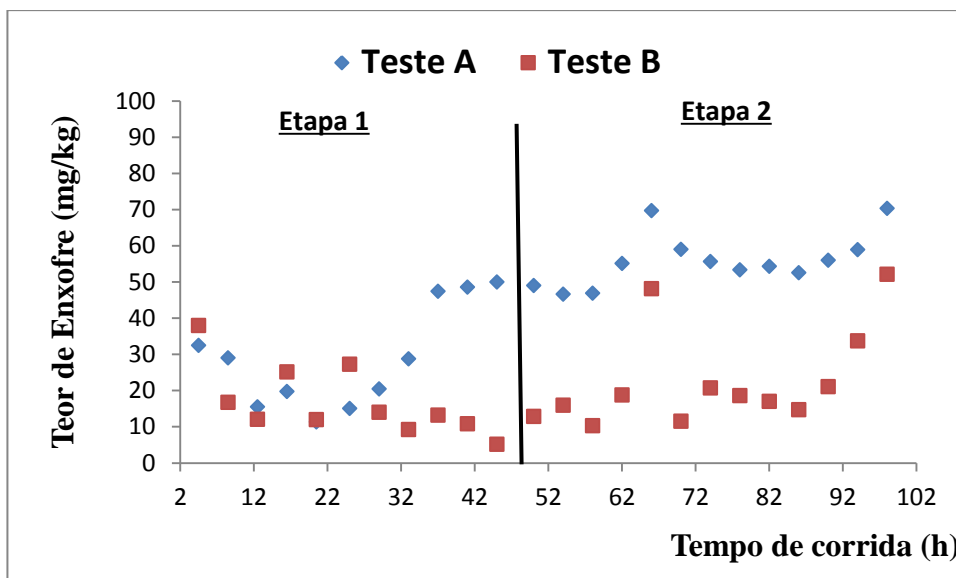


Figura 47 - Teor de enxofre no produto nos testes de desativação acelerada.

Os perfis das curvas de densidade foram similares para os dois testes, com um aumento progressivo nos valores obtidos, em função do tempo decorrido. Aumento esse, atribuído à perda de atividade catalítica para as reações de HDS e HDN e à polimerização, com formação de compostos de maior massa molecular (maior aromaticidade), decorrente da severidade das condições.

Por outro lado, os perfis de enxofre no produto apresentaram comportamentos distintos entre os testes, para cada etapa. Para o Teste A, o efeito da desativação na reação de HDS ocorreu já na Etapa 1, com teores finais de S, na faixa de 50 mg/kg. No Teste B, a perda de atividade ocorreu somente na Etapa 2, a partir de 86 horas de corrida. Essa avaliação inicial já mostra uma distinção de comportamento durante os testes de desativação acelerada. Os teores mínimos de enxofre foram obtidos em tempos de corrida distintos para os dois testes: em 20 horas para o Teste A ($S = 11,31 \text{ mg/kg}$), e em 45 horas para o Teste B ($S = 5,13 \text{ mg/kg}$). No caso do Teste A, a partir de 20 horas observa-se uma rápida desativação, relacionada à deposição de coque no leito catalítico e consequente perda de atividade de HDS.

Os efeitos da desativação nos produtos da Etapa 1 dos testes A e B foram analisados pelos resultados de FTIR, sendo os espectros apresentados nas Figuras 48 e 49.

Para os dois testes, constata-se a partir da amostra 2 ($t = 8,5\text{h}$) o aparecimento de três bandas ($701, 767 \text{ e } 1493 \text{ cm}^{-1}$), com discreto aumento de suas intensidades para as amostras subsequentes. Essas bandas são atribuídas a compostos poliaromáticos, formados a partir de radicais livres. Ressalta-se que, no caso da carga B, estes

compostos já estão presentes, embora em menor proporção. Como apresentado na revisão da literatura, a formação desses radicais é favorecida por elevadas temperaturas de reação. Assim, a deposição de coque pode ser atribuída à formação de compostos mais pesados, devida à polimerização desses radicais.

Os espectros de FTIR obtidos para os produtos, amostras 12 e 24, da etapa de desativação (Etapa 2) para os dois testes são apresentados na Figura 50. Para o Teste A, observa-se que a intensidade das bandas relacionadas aos compostos aromáticos ($700-900$ e $1500-1650\text{ cm}^{-1}$) foi próxima para as amostras 12 e 24. Já no Teste B, nota-se uma maior variação na intensidade das bandas desses compostos, indicando assim que as reações de HDA foram mais afetadas nessa etapa.

Também pela análise de densidade e de teor de enxofre, é possível constatar que a carga B foi mais afetada pela formação de compostos pesados e pela desativação do catalisador na Etapa 2. Para o Teste A, a variação de densidade foi igual a $7,8 \times 10^{-3}\text{ g/cm}^3$ e a de teor de enxofre, igual a 20 mg/kg . Para a carga B, foi de $9,5 \times 10^{-3}\text{ g/cm}^3$ e 40 mg/kg respectivamente.

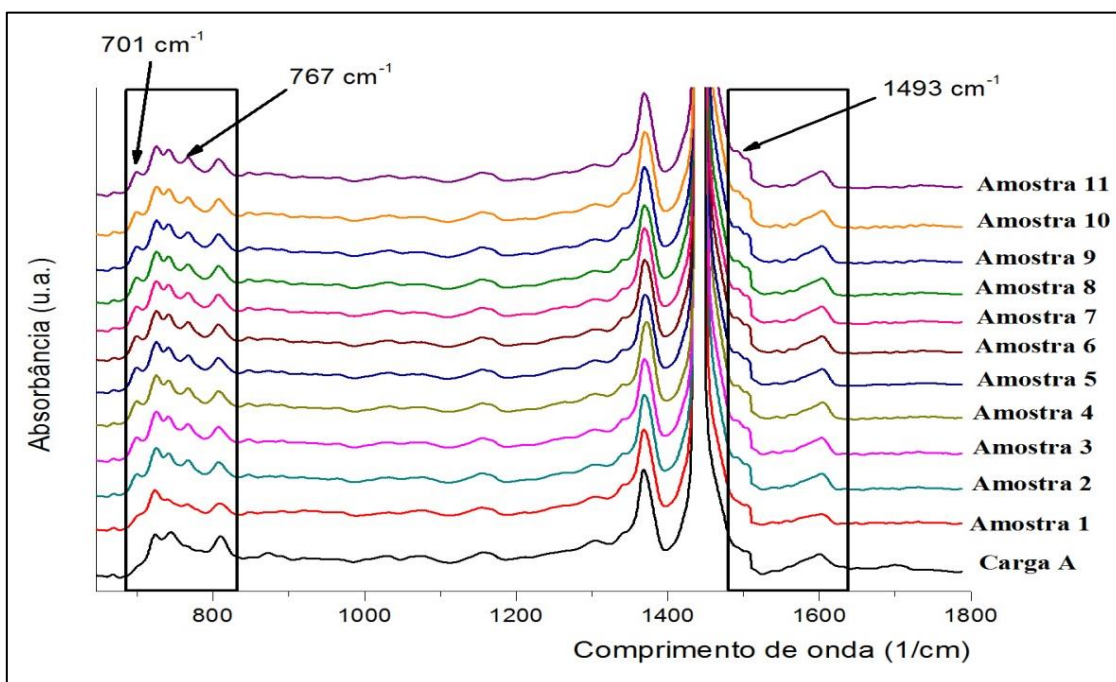


Figura 48 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga A e amostras na Etapa 1.

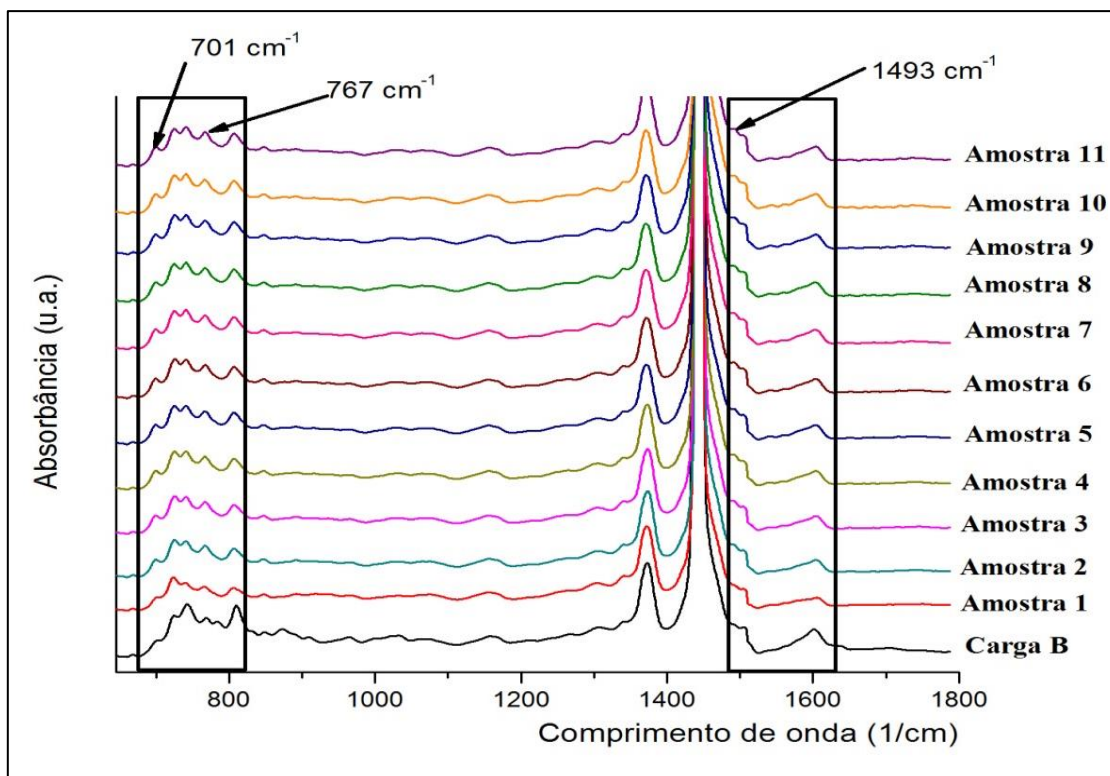


Figura 49 - Espectros de infravermelho (FTIR) da carga B e amostras.

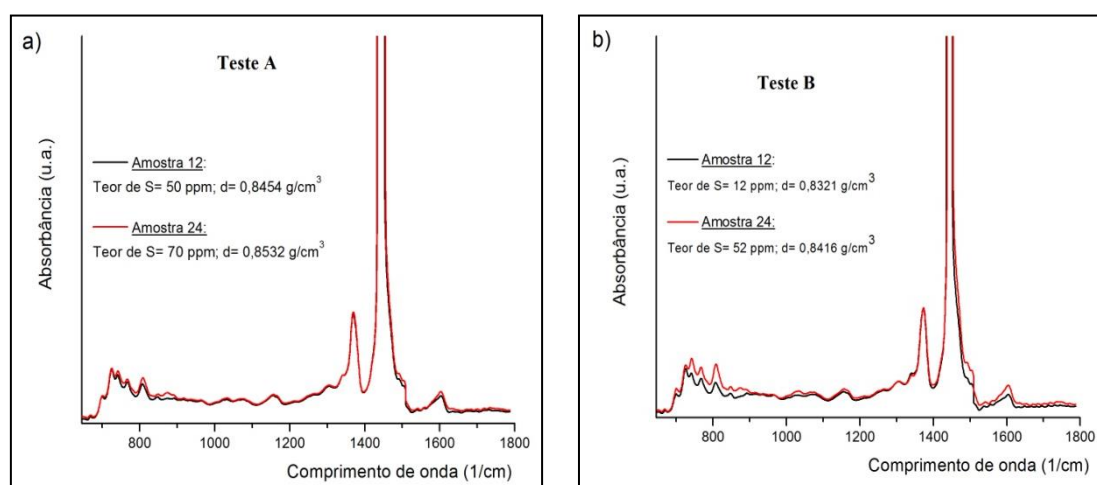


Figura 50 - Espectros de FTIR das cargas e das amostras 12 e 24 na Etapa 2: a) carga A b) carga B

Para melhor avaliar a desativação nas reações de hidrogenação nas duas etapas, utilizou-se a técnica de RMN, relacionando aromáticos e alifáticos. Os resultados são apresentados na Tabela 20.

Observa-se que no início da Etapa 1, (amostras 1, $t = 4,5h$), o percentual de hidrogênios aromáticos apresentou uma queda significativa, comparado ao das cargas,

relacionada à alta atividade para reações de hidrogenação, decorrente da elevada temperatura (420°C). Já no final dessa etapa, (amostras 11, t= 45h), o aumento de aromaticidade, evidencia a desativação para a HDA. Vale salientar que este efeito de desativação é mais expressivo para o Teste A.

Tabela 20 - Resultados obtidos por RMN, para os testes A e B

Etapas	Tempo (h)	Amostra	Testes			
			A	B	A	B
			H aromáticos (%)		H alifáticos (%)	
	0	carga	5,2	7,7	94,9	92,3
1	4,5	1	1,9	1,8	98,2	98,2
	45	11	4,2	3,3	95,8	96,7
2	50	12	4,2	3,5	95,8	96,5
	98	24	4,7	6,4	95,3	93,6

Os resultados obtidos para a Etapa 2 mostram um maior aumento na aromaticidade no produto do Teste B do que do Teste A. A acentuada variação de percentual de aromáticos do Teste B (3,5%, na amostra 12, para 6,4%, na amostra 24), sugere que esta etapa é a responsável pela maior desativação do catalisador no que diz respeito as reações de HDS e HDA. Nesse caso, a diminuição do hidrogênio disponível no leito, razão H₂/óleo, foi mais determinante na desativação que a temperatura.

4.2.4 Atividades catalíticas residuais

A Tabela 21 apresenta as condições operacionais e resultados das análises de densidade e teores de enxofre obtidos para a avaliação da atividade catalítica residual. As Figuras 51 e 52 apresentam a comparação entre as atividades iniciais e finais para a conversão de enxofre e também dos resultados de densidade em função dos produtos obtidos para cada condição operacional. Observa-se que em todos os experimentos os níveis de atividade final são inferiores aos de atividade inicial, indicando que a MDA foi efetiva para reduzir os níveis de atividade do catalisador de referência. Além disso, os valores densidade aumentaram devido à perda de atividade por deposição de coque.

Tabela 21 - Dados experimentais e resultados obtidos da atividade catalítica residual

Carga	LHSV (h ⁻¹)	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Teor de S (mg/kg)
A	0,5	330	0,88110	654
	0,5	370	0,87420	183
	1,5	330	0,88420	1295
	1,5	350	0,88130	904
	1,5	370	0,87880	488
B	0,5	330	0,8597	886
	0,5	350	0,852	80
	1	350	0,8535	179
	1,5	330	0,8597	708
	1,5	370	0,8553	301

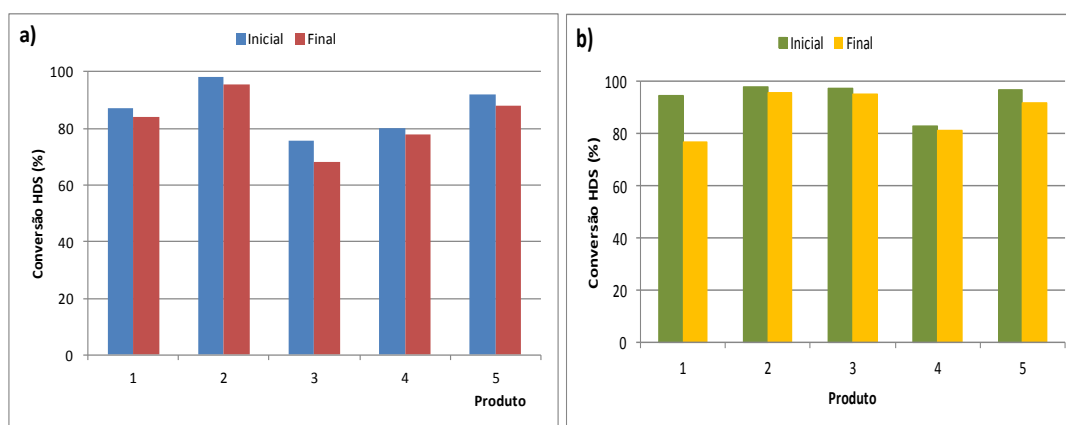


Figura 51 - Conversões iniciais e finais da reação de HDS dos produtos obtidos a partir da carga A (a) e B (b).

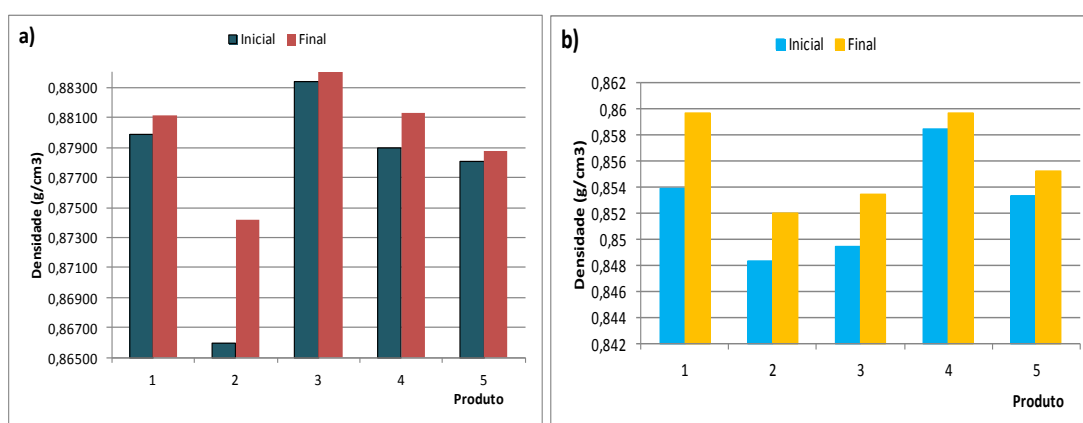


Figura 52 - Densidades iniciais e finais dos produtos obtidos a partir da carga A (a) e B (b).

Os catalisadores residuais, previamente pré-tratados e separados dos diluantes, foram obtidos após a etapa de desativação e caracterizados pelas suas respectivas propriedades texturais, como mostrado na Tabela 22. As amostras de catalisadores foram denominadas de acordo com o teste realizado, A e B. A Figura 53 apresenta a distribuição de tamanho dos poros dos leitos.

A caracterização textural, aqui utilizada para confirmar a desativação do catalisador, mostrou a perda de área específica do catalisador pela deposição de coque. A perda de superfície específica foi de 75 e 68% para os leitos A e B, respectivamente, indicando. Uma maior deposição de coque no leito A. Além disso, os raios médios dos poros, de ambos os leitos residuais, foram maiores que do catalisador virgem. Isso indica que o coque preencheu os poros de menor tamanho inicialmente.

Tabela 22 - Propriedades texturais dos catalisadores virgem e residuais.

Catalisador			
Propriedades	Virgem	A	B
Superfície específica (m ² /g)	205	53	66
Raio médio do poro (Å)	68,5	83,9	90
Volume (cm ³ /g)	0,39	0,200	0,223

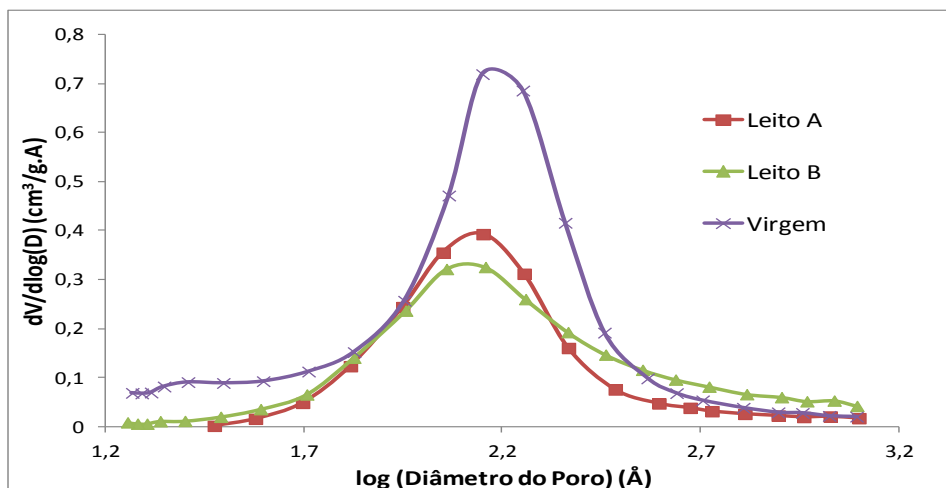


Figura 53 - Distribuição do tamanho dos poros dos leitos catalíticos.

4.2.5 *Conclusões parciais*

Os testes catalíticos propostos para avaliação da atividade catalítica foram executados e planejados com êxito. As variáveis escolhidas e as condições operacionais empregadas foram adequadas para o estudo do processo de HDT em condições usuais de processos industriais. Os efeitos das variáveis, como temperatura, pressão e *LHSV* foram observados nas conversões para as reações de HDS e HDA. Além disso, o acompanhamento pelas técnicas de FTIR e RMN permitiu uma análise mais completa da composição dos produtos.

A técnica de espectroscopia de infravermelho mostrou-se uma análise simples e eficaz, possibilitando observar as mudanças nos grupos funcionais presentes nas amostras. Aliando esta técnica aos resultados obtidos na espectroscopia por ressonância magnética nuclear, análises de densidade e teor de enxofre no produto foi possível acompanhar e avaliar o processo de HDT tanto em condições usuais como na etapa de desativação acelerada do catalisador.

Na etapa de desativação, os perfis das curvas de densidade foram semelhantes para os testes realizados, diferentemente dos perfis dos teores de enxofre. O aumento observado na massa específica foi relacionado à desativação do catalisador e à formação de compostos mais pesados.

Para a carga mais pesada, somente o aumento da temperatura de reação (420 °C) foi suficiente para observar perda de atividade nas reações de HDS e HDA; ao contrário da carga com maior concentração de aromáticos, que exigiu uma diminuição da razão H_2 /óleo para desativar o catalisador.

4.3 Modelagem matemática

4.3.1 Solução numérica e técnica de estimação de parâmetros

A estratégia adotada para a resolução do sistema de equações diferenciais parciais do leito catalítico foi a aplicação de aproximações polinomiais com o método de colocação ortogonal. No método de aproximações polinomiais, as variáveis dependentes são aproximadas por polinômios de grau $n + 1$. Ao se substituir a aproximação proposta nas equações diferenciais que se quer resolver obtêm-se as funções chamadas de resíduos, que devem ser nulas nos pontos de colocação, que são as raízes do polinômio ortogonal de Jacobi, $P_n^{(\alpha,\beta)}(x)$ (VILLADSEN e STEWART, 1967).

Para aplicação desse método utilizou-se o *plugin* OCFEM do programa computacional EMSO (SOARES e SECCHI, 2003), o qual calcula as raízes do polinômio escolhido, que são utilizados na solução do problema. O sistema resultante de equações algébrico-diferenciais foi resolvido utilizando o algoritmo de integração numérica DASSLC (SECCHI, 2012), também implementado ao EMSO.

A solução numérica foi obtida usando como pontos nodais os extremos do intervalo e as raízes do polinômio de Jacobi de grau n , onde α e β são os parâmetros da função peso ($w(x)$) e C_n é uma constante positiva, como mostrado nas equações (60), (61) e (62). As especificações utilizadas na resolução do modelo estão contidas na

Tabela 23, em que n_p é o número de pontos utilizados na interpolação. Adotou-se, para a solução dos sistemas não lineares no integrador numérico, as tolerâncias relativas e absolutas de 1×10^{-5} . Notar que somente nove pontos de interpolação ($n + 2$, com $x_0 = 0$ e $x_{n+1} = 1$) foram suficientes para atingir a convergência da malha.

$$\int_0^1 w(x) P_n^{(\alpha,\beta)}(x) P_m^{(\alpha,\beta)}(x) dx = 0 \quad n \neq m \quad (60)$$

$$\int_0^1 w(x) P_n^{(\alpha,\beta)}(x) P_m^{(\alpha,\beta)}(x) dx = C_n \quad n = m \quad (61)$$

$$w(x) = (1 - x)^\alpha x^\beta \quad (62)$$

Tabela 23 - Especificações para a solução numérica

Especificação	Leito catalítico
Polinômio	Jacobi
α	0
β	1
n_p	9

A técnica para estimação dos parâmetros do modelo foi o algoritmo *complex*, que é um método direto de busca chamado de poliedros flexíveis (NELDER e MEAD, 1965). Nesse método, um hiperpoliedro com $m+1$ vértices, em que m é o número de parâmetros é montado e seu pior vértice, ou seja, o que tem maior valor da função objetivo, em um problema de minimização, é substituído por outro colinear desse e do centróide (média da soma dos m melhores pontos). O algoritmo de otimização envolve quatro operações básicas: reflexão, expansão, contração e redução. Assumindo uma distribuição normal dos erros, experimento bem feito, variáveis independentes sem erro, modelo perfeito, os erros das variáveis dependentes são todos iguais e independentes, a função objetivo (SSE) foi definida de acordo com a equação (63), em que NE é o número de experimentos, Γ as variáveis de saída analisadas (teores de enxofre e nitrogênio no produto), cujos sobrescritos C e E representam os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais, respectivamente.

$$SSE = \sum_{i=1}^{NE} (\Gamma_i^C - \Gamma_i^E)^2 \quad (63)$$

4.3.2 Estimação dos parâmetros cinéticos

Uma das grandes dificuldades em modelos para processos de HDT é a estimativa dos parâmetros com boa acurácia e confiabilidade. A primeira etapa dos resultados é a estimação dos parâmetros cinéticos relacionados às reações de HDS e HDN: ordens de reação de enxofre e nitrogênio (m_j , $j = \text{HDS e HDN}$), as ordens de reação do hidrogênio (n_j), os fatores pré-exponenciais ($k_{0,j}$) e as energias de ativação ($E_{a,j}$). Para facilitar o processo de estimação, utilizaram-se como estimativas iniciais valores encontrados na literatura, como mostrado na Tabela 24. As propriedades da carga, do reator e do leito catalítico são apresentadas na Tabela 25.

Na Tabela 26 estão os valores estimados e as informações estatísticas dos parâmetros cinéticos para o hidrotreatamento do óleo diesel na planta piloto. Para a reação de HDS, as ordens de enxofre e hidrogênio obtidas são geralmente encontradas quando se utiliza modelo de agrupamentos para cinética de Langmuir-Hinshelwood. Os valores foram de 1,8 e 0,52, respectivamente. Para a reação de HDN, as ordens de reação foram 1,11 para nitrogênio e 0,17 para hidrogênio usando o modelo da lei de potência. Esses valores também são usualmente encontrados na literatura em reações de HDN, como mostrado na Tabela 24. Já os valores estimados para os fatores pré-exponenciais e energias de ativação são ajustados de acordo com a carga utilizada, as

propriedades do leito catalítico e a configuração do reator. Comparando-se com trabalhos que utilizavam cargas similares, os valores também foram próximos (MEDEROS *et al.*, 2012; DIETZ *et al.*, 2014).

Tabela 24 - Valores típicos dos parâmetros cinéticos para reações de HDS e HDN

Referência	Catalisador, carga, modelo cinético	Parâmetros cinéticos
Korsten e Hoffmann (1996)	NiMo/Al ₂ O ₃ , gasóleo de vácuo e modelo LH ^{a)}	<u>HDS</u> : ordens: S= 1 ^{b)} ; H ₂ = 0,45 ^{b)} ; k ₀ =0,5×10 ⁶ ; Ea= 72,5 ^{c)} .
Alvarez e Ancheyta (2008)	CoMo/Al ₂ O ₃ e NiMo/Al ₂ O ₃ , mistura de óleo leve e pesado e modelos PL ^{a)} para as reações de HDS e HDN	<u>HDS</u> : ordem S= 1,17; Ea= 103; k _{0,HDS} = 3,5×10 ⁹ ^{d)} . <u>HDN</u> : ordem N= 2 ^{b)} ; Ea= 94; k _{0,HDN} = 1,6×10 ³ ^{d)} .
Chacón <i>et al.</i> (2011)	NiMo/Al ₂ O ₃ , gasóleo leve e modelo LH para as reações de HDS e HDN	<u>HDS</u> : ordens: S= 0,993; H ₂ = 0,49; Ea= 90. <u>HDN</u> : ordens: N= 1; H ₂ = 1; Ea= 80.
Jarullah <i>et al.</i> (2010 e 2011)	CoMo/Al ₂ O ₃ , óleo cru e modelos LH para HDS e PL para HDN	<u>HDS</u> : ordens: S= 1,14; H ₂ = 0,47; Ea= 50. <u>HDN</u> : ordens: N= 1,67; H ₂ = 0,35; Ea= 71.
Mederos <i>et al.</i> (2012)	CoMo/Al ₂ O ₃ , gasóleo de DA ^{e)} e modelos LH para HDS e PL para HDN	<u>HDS</u> : ordens: S= 1,8; H ₂ =0,96; Ea= 150. <u>HDN</u> : ordem N= 1; Ea= 172.
Martinez e Ancheyta (2014)	NiMo/Al ₂ O ₃ , óleo extra-pesado e modelos LH para HDS e PL para HDN	<u>HDS</u> : ordens: S= 1,34; H ₂ =0,4; Ea= 112. <u>HDN</u> : ordem N= 2; Ea= 104.
Dietz (2014)	NiMo/Al ₂ O ₃ , diesel e modelo LH	<u>HDS</u> : ordens: S=1; H ₂ = 0,45; Ea= 131; k ₀ = 4,7×10 ¹¹ ^{b)} .

a) LH - Langmuir-Hinshelwood e PL - lei da potência; b) Ordens de reação relativas a concentração de enxofre (S), nitrogênio (N) e hidrogênio (H₂); c) k₀ =(cm³/(g.s)).(cm³/mol)^{0,45} e Ea=kJ/mol; d) k_{0,HDS}= (wt%^{0,17} (mol cm³)^{0,5} h¹), k_{0,HDN}= (wppm⁻¹ h⁻¹); e) DA: destilação atmosférica.

Tabela 25 - Propriedades físico-químicas da carga, leito e partícula

Propriedades da carga - mistura óleo diesel leve e pesado 1:1	
Densidade _{20/4 °C} (g/cm ³)	0,8901
Teor de enxofre (mg/kg)	4053
Teor de nitrogênio (mg/kg)	1241
Parâmetros do reator	
Diâmetro do reator (cm)	0,78
Comprimento do leito catalítico diluído (cm)	26,9
Área da seção transversal (cm ²)	0,48
Fração de vazios no leito	0,52
Propriedades do catalisador	
Porosidade	0,53
Massa específica (g/cm ³)	1,56
Raio médio do poro (cm)	4,38×10 ⁻⁷
Raio da partícula (cm)	0,05
Volume geométrico total (cm ³)	2,59×10 ⁻³
Área superficial externa total (cm ²)	0,119

Tabela 26 - Valores estimados dos parâmetros

	Parâmetro	Intervalo de confiança	Significância (1 - p)
HDS	m _{HDS}	1,8 ± 0,21	0,98
	n _{HDS}	0,52 ± 0,61	0,70
	k _{0,HDS}	7,89×10 ¹² ± 1,09×10 ¹²	0,95
	Ea _{HDS}	116,91 ± 8,47	0,97
HDN	m _{HDN}	1,11 ± 0,35	0,96
	n _{HDN}	0,17 ± 0,25	0,75
	k _{0,HDN}	1,43×10 ¹² ± 0,55×10 ¹²	0,95
	Ea _{HDN}	156,61 ± 15,02	0,97

$$*k_{0,HDS} = [(cm^{3(m+n)})/mol^{(m+n-1)} g.s]; k_{0,HDN} = [(cm^3)/g.s.(mol. cm^3)^{(1-m)}]; Ea=[kJ/mol].$$

Quanto às informações estatísticas, o intervalo de confiança mostra a faixa de erro em que cada parâmetro se encontra e a significância representa a qualidade estatística desses parâmetros. Exceto pelas ordens de reação de hidrogênio, os intervalos

de confiança foram considerados pequenos, o que indica uma boa estimaco do valor real da variável. Estatisticamente, quando o valor $(1 - p)$  maior que o nível de significância assumido (no nosso trabalho foi de 95%), a hiptese de o parâmetro ser nulo é rejeitado. A significância dos parâmetros, com exceo das ordens de hidrogênio (n_{HDS} e n_{HDN}), foram prximos de 1. Isso indica que nenhum deles inclui zero dentro do intervalo estimado, o que mostra a boa qualidade dos parâmetros obtidos. No entanto, as ordens de reao de hidrogênio têm a chance de serem nulas, o que implica que esse parâmetro pode ser removido do modelo desenvolvido. Isso sugere que a concentrao de hidrogênio no leito catalítico não afeta as variáveis de saída, ou seja, os teores de enxofre e nitrogênio no produto. Uma das razes para esse resultado foi os coeficientes estequiométricos assumidos das reaes de HDS e HDN. Considerou-se que os valores dos coeficientes estavam relacionados ao mecanismo generalizado das reaes, como definido nas equaes (27) e (30). Porém, como mencionado na reviso da literatura, existem diversos compostos no diesel, cada um com seu respectivo mecanismo de reao. Assim, os coeficientes não expressaram como esses compostos (reagentes e produtos) estavam relacionados entre si - consumo e gerao. Além disso, a presso total utilizada, 90 bar, assegurou que o sistema de reao apresentava um excesso de H_2 na fase líquida - a solubilidade do hidrogênio é proporcional  presso. Em outras palavras, a dependência das taxas de reao de HDS e HDN com variaes na concentrao de hidrogênio era bastante baixa, mostrada pelas ordens de reao e as respectivas significâncias obtidas.

A análise da sensibilidade dos parâmetros foi realizada para assegurar que o conjunto de parâmetros cinéticos estimados correspondesse ao melhor conjunto de parâmetros que se ajustassem ao modelo com pequenos desvios (VARMA *et al.*, 1999). Essa análise foi aplicada a cada parâmetro por meio da perturbao de seu valor - geralmente na faixa de $\pm 20\%$ - mantendo os outros parâmetros em seu valor estimado (ALCÁZAR e ANCHEYTA, 2007). Para cada perturbao nos valores dos parâmetros, a funo objetivo é reavaliada. O melhor conjunto é confirmado se todas as perturbaes, em todos os parâmetros, fornecerem um valor da funo objetivo maior do que o obtido para o valor estimado inicialmente.

Aqui, essa análise foi aplicada para os parâmetros m_{HDS} , m_{HDN} , $k_{0,HDS}$, $E_{a,HDS}$, $k_{0,HDN}$ e $E_{a,HDN}$ por meio de perturbaes de $\pm 20\%$ em seu valor. Para as ordens de reao de hidrogênio (n_{HDS} e n_{HDN}) essa análise não foi empregada porque ambos os parâmetros, como mencionado anteriormente, não foram significativos e têm a chance

de serem nulos e podem ser removidos do modelo matemático desenvolvido. A Figura 54 mostra a porcentagem de perturbação para cada parâmetro como função do valor da função objetivo correspondente.

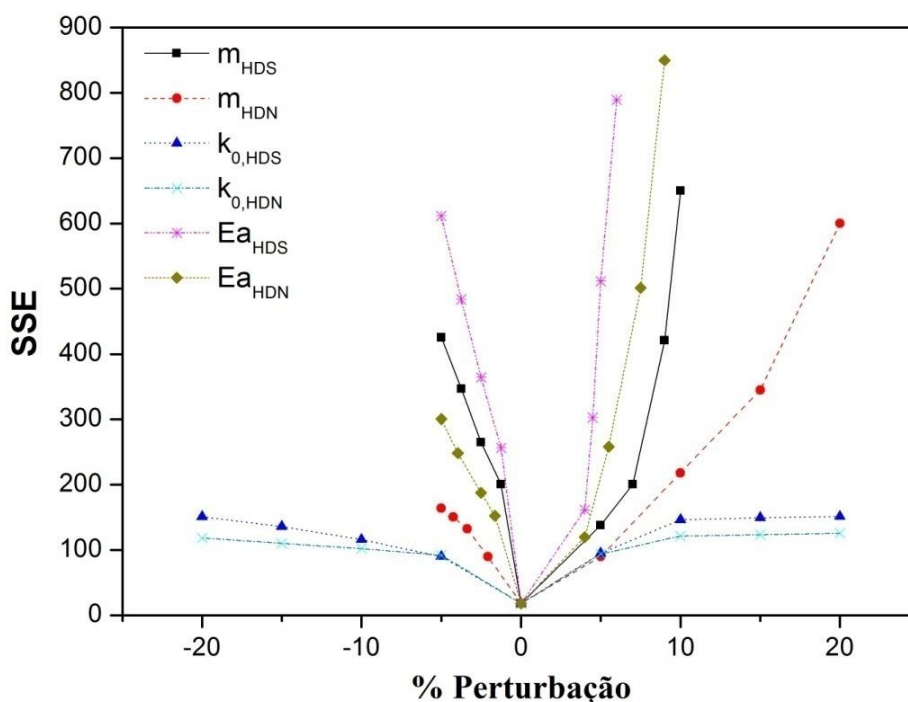


Figura 54 - Análise de sensibilidade dos parâmetros estimados: (■) m_{HDS} , (●) m_{HDN} , (▲) $k_{0,HDS}$, (x) $k_{0,HDN}$, (*) Ea_{HDS} , (◆) Ea_{HDN} .

Observa-se que os parâmetros estimados (origem da Figura 54) foram, de fato, o ponto ótimo do problema de otimização, uma vez que para cada perturbação nos parâmetros, os valores da função objetivo foram maiores. Assim, a condição para assegurar o conjunto dos valores corretos dos parâmetros estimados foi satisfeita. Além disso, observa-se também que as perturbações nos parâmetros com comportamento não linear, ordens de reação e energias de ativação, tiveram um impacto maior nos modelos cinéticos propostos do que aquelas nos fatores pré-exponenciais. Vale ressaltar que perturbações inferiores a -5%, para os parâmetros não lineares, não foram realizadas por gerarem resultados inviáveis, ou seja, conversões acima de 100% para as reações de HDS e HDN.

A Tabela 27 apresenta uma comparação entre as concentrações experimentais e calculadas (preditas) para enxofre e nitrogênio (mg/kg) em todas as condições operacionais estudadas. Observa-se que os valores preditos foram muito próximos dos experimentais, mostrando o bom ajuste do modelo ao processo de HDT. Os desvios

relativos médios também foram determinados para ambas as reações. Foram encontrados valores de 3,3% para a reação de HDS e 3% para a de HDN. Esses valores foram considerados baixos, visto a complexidade tanto do modelo proposto como dos experimentos realizados na unidade de bancada.

Tabela 27 - Concentrações de enxofre e nitrogênio: experimental x predito

Condições experimentais		Concentração (mg/kg)					
		Enxofre			Nitrogênio		
<i>LHSV</i> (h ⁻¹)	T (°C)	Experimental	Predito	Erro relativo (%)	Experimental	Predito	Erro relativo (%)
0,5	370	8,9	93	4,72	1,7	1,65	2,94
1,5	370	204	208	1,96	93	94	1,40
0,5	330	154	152	1,30	349	335	4,01
1,5	330	898	924	2,90	814	823	1,11
1,0	350	239	232	2,93	230	233	1,30
	340	193	204	5,70	216	220	1,85
	350	122	124	1,64	96	94	2,08
0,65	355	102	106	3,92	82	85	3,66
	370	26	25	1,92	8,2	7,9	3,66
	380	4,6	4,8	4,35	3	3,1	3,33

A Figura 55 mostra a comparação entre os dados experimentais e previstos para remoção de enxofre e nitrogênio. Os pontos de paridade entre o modelo e os dados obtidos experimentalmente são muito próximos da linha com inclinação 1. Isso indica um bom ajuste do modelo para os valores preditos e os dados experimentais. Além disso, observam-se que os pontos foram distribuídos perto de concentrações mais baixas para ambas as reações, o que demonstrou a alta eficiência na remoção de impurezas (produtos de melhor qualidade) para as condições operacionais escolhidas. Vale salientar que essas condições eram semelhantes às aplicadas em processos industriais, as quais priorizam altas conversões.

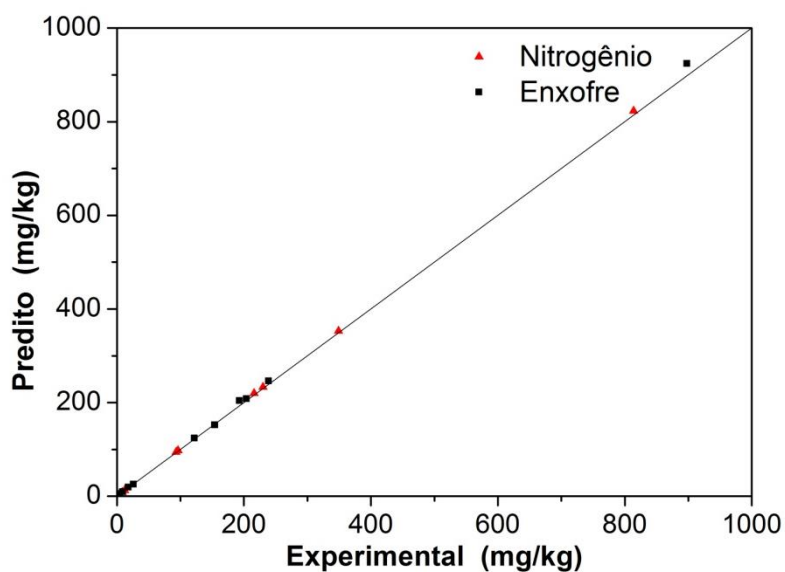


Figura 55 - Comparação entre as concentrações experimentais e previstas.

Uma análise preditiva foi realizada para avaliar se os parâmetros estimados poderiam simular diferentes condições operacionais mantendo um bom ajuste do modelo. Foram escolhidas três condições e a comparação entre as concentrações experimentais e previstas de enxofre e nitrogênio no produto hidrotratado são apresentadas na Tabela 28.

Tabela 28 - Análise preditiva

Condições experimentais		Concentração no produto hidrotratado (mg/kg)			
		Enxofre		Nitrogênio	
<i>LHSV</i> (h ⁻¹)	T (°C)	Experimental	Predito	Experimental	Predito
0,5	350	49	52	45	47
1,5	350	575	605	394	405
0,5	380	6,61	7	2,3	2,1

Observa-se que os valores preditos foram próximos dos dados experimentais e o desvio médio alcançado foi inferior a 8% para ambos os compostos. Os resultados, tanto da estimação quanto da análise preditiva, são satisfatórios visto a complexidade dos experimentos realizados e do modelo proposto.

4.3.3 Simulação do processo e consumo de hidrogênio

Com os parâmetros cinéticos estimados, o modelo proposto foi utilizado para investigar os perfis das variáveis dependentes, concentração de enxofre e nitrogênio na fase líquida ao longo do reator, conforme mostrado na Figura 56 (a) e (b). Os perfis de concentração do hidrogênio (H_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia (NH_3) produzidos a partir das reações de HDS e HDN na fase líquida são mostrados nas Figura 56 (c) e (d).

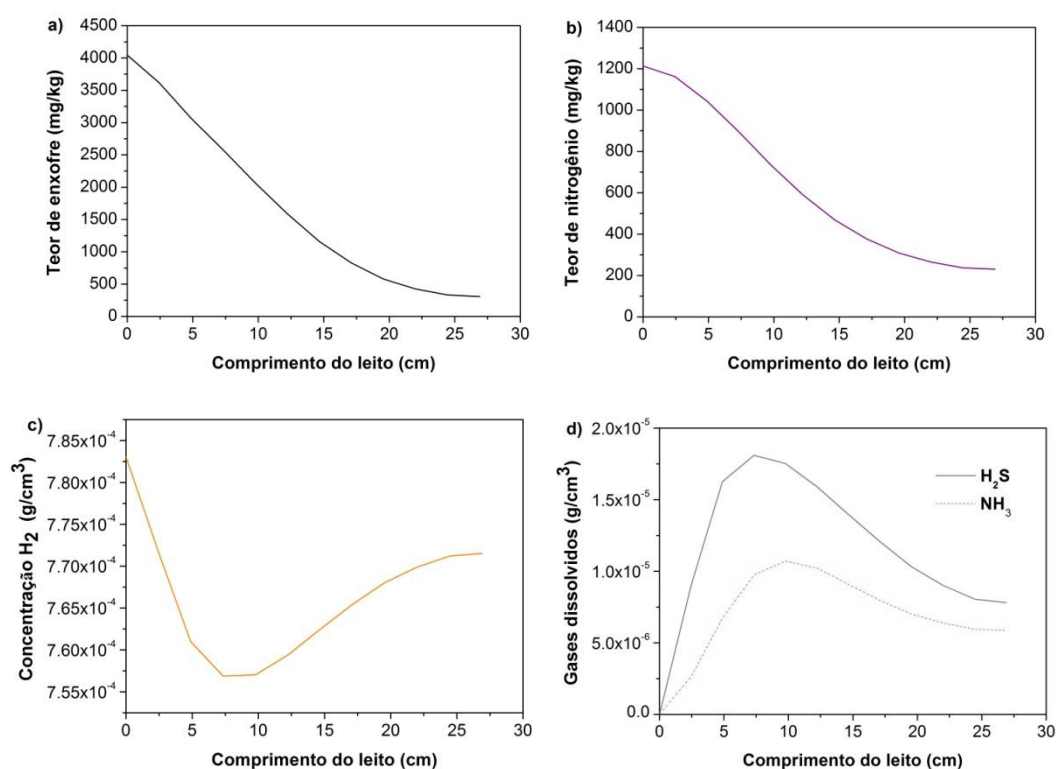


Figura 56 - Perfis dos teores/concentrações na fase líquida: a) enxofre, b) nitrogênio, c) H_2 d) H_2S e NH_3 .

Quanto aos perfis de enxofre e nitrogênio, houve uma queda pronunciada da concentração no início do reator. A alta concentração desses compostos aliado com o baixo efeito inibidor por adsorção de H_2S nos sítios ativos proporciona elevada taxa de reação nessa região. Esse comportamento não foi observado no final do leito do reator. A Figura 56 (c) mostra a concentração de hidrogênio na fase líquida. No início da leito, houve uma queda rápida devido ao alto consumo de hidrogênio. Nessa região, a taxa de transferência de massa através da interface gás-líquido foi menor do que a taxa de reações químicas. Contudo, a taxa de transferência de massa predominou ao longo do comprimento do leito catalítico, aumentando a concentração de hidrogênio na fase

líquida. Ressalta-se que esse comportamento foi resultado de um determinado conjunto de parâmetros e propriedades da carga com um grande excesso de hidrogênio no sistema de reação. Além disso, a diferença entre a concentração de hidrogênio foi inferior a 4%, cujo valor é menor do que as incertezas no cálculo das constantes de taxa de reação e coeficientes de transferência de massa. Em outras palavras, a preponderância da transferência de massa sobre as reações químicas pode não ser representativa no processo real. A Figura 56 (d) apresenta os perfis de concentração do sulfeto de hidrogênio e da amônia dissolvidos na fase líquida. Do mesmo modo que o perfil de H₂, até aproximadamente 10 cm do leito catalítico, a maior taxa de reação foi responsável pelo rápido aumento da concentração dos gases na fase líquida. Por outro lado, no final do leito, o gradiente de transferência de massa prevaleceu ao invés da reação química. Assim, a concentração desses gases dissolvidos diminuiu na fase líquida ao serem transportados para a fase gasosa.

Propôs-se, a partir do modelo fenomenológico, fazer uma estimativa do consumo de hidrogênio nos testes catalíticos realizados. Sabe-se que o hidrotratamento e o hidrocraqueamento são os principais processos nas refinarias que consomem hidrogênio, sendo uma matéria-prima de alto custo de produção. Por isso, o balanço de hidrogênio nesses processos é de grande interesse e significativa preocupação para as refinarias, uma vez que a operação de algumas plantas pode ser ditada pela sua disponibilidade (CASTAÑEDA *et al.*, 2011). Existem diferentes abordagens para calcular o consumo de hidrogênio durante o hidrotratamento de frações de petróleo como, por exemplo, pelo balanço de hidrogênio na fase líquida, pelo balanço global de hidrogênio, que envolve todas as correntes que entram e saem do reator e por cálculos de consumo através das reações químicas (LEE *et al.*, 2008; STRATIEV *et al.*, 2009). Aqui, o consumo de H₂ foi estimado usando a contribuição média de cada reação analisada, relatada por EDGAR (1993). Essa correlação apresenta bons resultados para o HDT de frações pesadas, sendo aplicável para a carga utilizada na unidade piloto. Para as reações de HDS e HDN, foram utilizadas as seguintes correlações, equações (64) e (65):

$$\text{HDS} = 23\sim 25 \text{ (NL/L) para } 1\% \text{ em massa de S removido da carga} \quad (64)$$

$$\text{HDN} = 73\sim 86 \text{ (NL/L) para } 1\% \text{ em massa de N removido da carga} \quad (65)$$

em que NL/L é litros de gás hidrogênio nas condições padrão por litro óleo.

Como cada experimento foi realizado em uma condição operacional específica, realizou-se a soma do consumo de H₂ para os 12 testes catalíticos. Para a reação de HDS o consumo foi igual a 113 NL/L; já para a reação de HDN, o consumo médio foi igual a 16,6 NL/L. O maior consumo para a reação de HDS está relacionado a elevada concentração dos compostos sulfurados na carga.

Para produção de diesel S10 (teor de enxofre menor que 10 ppm), o consumo de H₂ para um teste catalítico com 99,7% de conversão foi de 10 NL/L. Os resultados obtidos por LEE *et al.* (2008) mostraram que para a hidrodessulfurização de um gasóleo com teor de enxofre igual a 6400 mg/kg, o consumo de H₂ para produção de produto S10 foi de 22 NL/L. Essa diferença entre o resultado da unidade de bancada e o da literatura, pode estar relacionado à abordagem utilizada para seu cálculo e as próprias condições em que os testes foram realizados (leito catalítico, unidade piloto, configuração do reator, etc.).

4.3.4 Avaliação da resistência a difusão interna

O fator de efetividade (η) foi usado para avaliar a importância das limitações de difusão dentro dos poros do catalisador. Neste trabalho foi obtido através do módulo de Thiele (Φ_j), Equação (59), que é inversamente proporcional a η . De acordo com a definição do Φ_j , Equação (56), a concentração dos reagentes na superfície do catalisador (C_i^S) diminui em função do comprimento do leito, enquanto que a difusividade efetiva $D_{ef,i}^L$ é constante. Então, a razão ($C_i^S/D_{ef,i}^L$) é reduzida conforme o final do leito é atingido, o que resulta em valores menores de Φ_j . A Tabela 29 apresenta os valores de η como função da posição axial no leito catalítico obtido para as reações de HDS e HDN.

Tabela 29 - Fator de efetividade x posição do leito catalítico

Reação	Posição axial (cm)				
	2,69	5,38	10,76	18,83	26,9
η_{HDS}	0,20	0,23	0,32	0,53	0,64
η_{HDN}	0,69	0,71	0,72	0,77	0,75

*T= 340°C, P= 9 MPa, LHSV= 0.5 h⁻¹, razão H₂/óleo= 800 m³/m³.

Observa-se que os fatores de efetividade aumentaram em função da posição axial e que os valores ficaram entre 0,2 e 0,75 para ambas as reações. Isto sugere que a

taxa de reação no interior dos poros da partícula foi menor do que a taxa na superfície do catalisador, isto é, a resistência à difusão interna de massa foi relevante. Para tamanhos de partículas comerciais, os valores de η estão geralmente na faixa de 0,4 a 0,7 (MARROQUÍN *et al.*, 2005; ANCHEYTA, 2015). Os catalisadores comerciais utilizados nos testes possuem um tamanho maior de partícula, o que aumenta a distância que os reagentes têm que percorrer até atingir os sítios ativos, diminuindo assim a efetividade do catalisador. Como o objetivo foi simular unidades industriais de HDT, não foi necessário diminuir esse tamanho de partícula como, por exemplo, macerar os *pellets* do catalisador para aumentar η . Essa abordagem não é utilizada em operações industriais porque pode elevar as quedas de pressão ao longo do leito catalítico (MACÍAS e ANCHEYTA, 2004; ANCHEYTA *et al.*, 2005; MEDEROS *et al.*, 2009).

Foi avaliada a dependência do fator de efetividade com mudanças nas condições operacionais, temperatura e *LHSV*, como mostrado na Figura 57 para a reação de HDN. Os valores de η foram referentes à posição central do leito catalítico. Embora apenas alguns pontos tenham sido avaliados e somente para a reação de HDN, eles foram suficientes para entender os efeitos das variáveis na resistência à difusão interna.

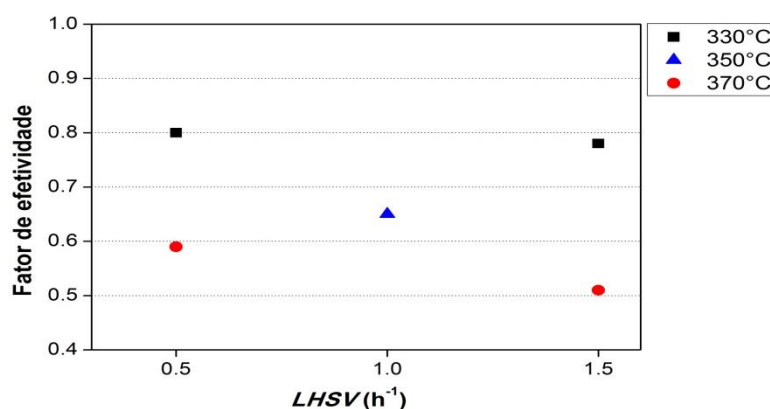


Figura 57 - Avaliação do fator de efetividade para a reação de HDN.

Observa-se que o aumento da temperatura diminuiu o fator de efetividade. Esse resultado é o oposto do esperado, visto que a temperatura é diretamente proporcional à difusividade do componente dentro da partícula, o que ocasionaria um aumento de η . No entanto, a taxa de reação também depende da temperatura, ou seja, uma maior taxa decorrente da elevação da temperatura pode causar um maior acúmulo dos compostos nos poros, aumentando assim a resistência à difusão. Portanto, a diminuição observada de η indicou que a taxa de reação foi mais relevante para as restrições de difusão

intrapartícula do que o efeito direto da temperatura na difusividade. Com relação à variável $LHSV$, um aumento nesse parâmetro provoca uma menor variação na efetividade do que a temperatura de reação. Isso sugere que a difusão interna não depende diretamente das taxas de fluxo. A dependência de $LHSV$ com η está associada à difusão externa dos compostos, que é de fato função das taxas de fluxo (MACÍAS e ANCHEYTA, 2004). Maiores fluxos levam a uma grande quantidade de reagentes na superfície do catalisador, o que aumenta a restrição à difusão.

4.3.5 Avaliação da perda de atividade

Utilizou-se o modelo desenvolvido para avaliar o grau de perda de atividade catalítica empregando a MDA. Assim, para determinar o efeito da desativação catalítica na reação de HDS, utilizou-se a razão entre as constantes de velocidade final e inicial, (k_f/k_i) , mantendo-se constante os outros parâmetros cinéticos, como ordens de reação e energia de ativação. Essa consideração implica na redução de números sítios ativos devido à deposição de coque e não mudanças estruturais na superfície. Os resultados de atividade inicial e residual para a carga A (mistura de diesel leve e pesado 1/1) são encontrados na seção 4.2.2 e 4.2.4.

A constante de velocidade inicial ($k_{i0,HDS}$) foi previamente calculado, cujo valor obtido foi de $7,89 \times 10^{12} \pm 1,09 \times 10^{12}$. O valor de $k_{f0,HDS}$, após a etapa de desativação, foi estimado através do método dos poliedros flexíveis, cujos valor e informações estatísticas são apresentados na Tabela 30. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,98.

Tabela 30 - Parâmetro cinético após etapa de desativação

Parâmetro	Intervalo de confiança	Significância (1 - p)
$k_{f0,HDS}$	$4,18 \times 10^{12} \pm 0,73 \times 10^{12}$	0,99

$$*k_{f0,HDS} = [(cm^{3(m+n)})/mol^{(m+n-1)}g.s].$$

A partir dos valores estimados das constantes antes e após a etapa de desativação, determinou-se a razão (k_f/k_i) igual a $0,53 \pm 1,7 \times 10^{-2}$. Esse valor foi similar aos encontrados por PACHECO *et al.* (2011) em avaliações de atividades residuais utilizando a MDA para catalisadores exauridos de unidades tanto de bancada como industriais. Este resultado permite afirmar que as condições operacionais utilizadas nos

testes de desativação acelerada (MDA) são representativas do fenômeno que ocorre em unidades industriais e também reproduzíveis em diferentes unidades piloto.

4.3.6 Proposta de modelo com difusão intrapartícula

No modelo previamente descrito, a equação do balanço de massa da fase sólida considera um valor médio das variações das concentrações no sólido. Além disso, para o cálculo de η utilizou-se o módulo de Thiele, que por ser uma correlação generalizada pode apresentar desvios do real valor de η . Assim, nesta seção apresenta-se uma análise da determinação de η através do cálculo da razão entre a velocidade de reação volumétrica média no interior dos poros da partícula e a taxa de reação na superfície externa da partícula.

Com este objetivo, o balanço de massa na fase sólida foi proposto para incluir a variação de concentração no interior dos poros, como mostrado na equação (66). Ressalta-se que os balanços (fase gasosa e líquida) e as cinéticas de reação foram mantidos iguais ao modelo já desenvolvido.

$$\varepsilon_S (1 - \varepsilon_B) \left(\frac{\partial C_i^S}{\partial t} \right) = D_{ef_i} \left(\frac{\partial^2 C_i^S}{\partial r^2} \right) + \frac{D_{ef_i}}{r} \left(\frac{\partial C_i^S}{\partial r} \right) \pm \rho_B \sum_{j=1}^{N_{reações}} r_{jcat} (C_i^S, T) \quad (66)$$

em que o termo C_i^S é a concentração dos compostos (i = gasosos e não voláteis) no interior da partícula (mol/cm^3), D_{ef_i} é a difusividade efetiva do composto i (cm^2/s), r é o raio da partícula (cm) e r_{jcat} é a velocidade da reação j no interior do sólido ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$).

As condições iniciais e de contorno para o sistema descrito acima podem ser vistas nas equações (67) até (69).

$$C_i^S(0, r) = 0 \quad (67)$$

$$\left. \frac{\partial C_i^S}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (68)$$

$$\frac{D_{ef_i}}{r} \left(\frac{\partial C_i^S}{\partial r} \right) = K_i^S a^S (C_i^L - C_i^S), \text{ para } r = 1 \quad (69)$$

Para o cálculo das difusividades efetivas, cuja estrutura (porosidade e tortuosidade) da rede de poros dentro da partícula é considerada, utilizou-se a fórmula de BOSANQUET (1944), equação (70), para os compostos gasosos e líquidos ($i = \text{H}_2$,

H₂S e NH₃, sulfurados e nitrogenados). Essa correlação pode ser aplicada para casos envolvendo poros com distribuição de tamanho unimodal e misturas muito diluídas.

$$D_{\text{efi}} = \frac{\varepsilon_S}{\tau} \frac{1}{\left(\frac{1}{D_{\text{Ki}}^G}\right) + \left(\frac{1}{D_i^L}\right)} \quad (70)$$

em que o termo ε_S é a porosidade do catalisador, τ é o fator de tortuosidade da rede de poros e D_i^L e D_{Ki}^G são os coeficientes de difusividade molecular e de Knudsen (cm²/s). O fator τ , para os processos de HDT, é comumente considerado igual a 4 (MACÍAS e ANCHEYTA, 2004; ANCHEYTA *et al.*, 2005). O coeficiente de difusividade molecular foi determinado utilizando a correlação de Tyn-Calus, equação (44); já o coeficiente de difusividade de Knudsen foi determinado a partir da equação (58).

A estratégia de solução no leito implicou na divisão do leito em elementos (n_e) e na aplicação do método de aproximações polinomiais em elementos finitos. O método de aproximações polinomiais foi também utilizado na solução do modelo microscópico, no interior das partículas do catalisador. As especificações utilizadas na resolução do modelo estão contidas na Tabela 31. O método de otimização para estimação dos parâmetros cinéticos foi o método dos poliedros flexíveis, cujos valores estimados e as informações estatísticas dos parâmetros são mostrados na Tabela 32.

Tabela 31 - Especificações para a solução numérica no leito e na partícula

Especificação	Leito catalítico	Partícula
Polinômio		Jacobi
α		0
β		1
n_p	3	5
n_e	4	-

Tabela 32 - Parâmetros cinéticos e seus valores estimados

	Parâmetro	Intervalo de confiança	Significância (1 - p)
HDS	m_{HDS}	$1,65 \pm 0,28$	0,99
	n_{HDS}	$0,57 \pm 0,75$	0,65
	$k_{0,\text{HDS}}$	$2,28 \times 10^{13} \pm 0,78 \times 10^{13}$	0,96
	Ea_{HDS}	$126,60 \pm 47,07$	0,99
HDN	m_{HDN}	$1,13 \pm 0,30$	0,99
	n_{HDN}	$0,17 \pm 0,35$	0,70
	$k_{0,\text{HDN}}$	$5,20 \times 10^{12} \pm 1,29 \times 10^{12}$	0,96
	Ea_{HDN}	$171,13 \pm 56,47$	0,99

* $k_{0,\text{HDS}} = [(cm^{3(m+n)})/mol^{(m+n-1)}]g.s$; $k_{0,\text{HDN}} = [(cm^3)/g.s.(mol.cm^3)^{(1-m)}]$; $Ea=[kJ/mol]$.

Do mesmo modo que no modelo anterior, os parâmetros relacionados às ordens de hidrogênio para enxofre e o nitrogênio não foram significativos. Como esperado, o excesso de hidrogênio na fase líquida e a não estimação dos coeficientes estequiométricos ocasionaram na possibilidade de ambos os parâmetros serem nulos no modelo proposto.

A partir dos parâmetros estimados, realizou-se a comparação entre as concentrações experimentais e calculadas (preditas) para enxofre e nitrogênio (mg/kg) em todas as condições operacionais estudadas e seus respectivos desvios relativos, conforme mostrado na Tabela 33. Foi encontrado um valor médio de desvio de 3% para a reação HDS e 4% para a reação HDN. Observa-se que para determinadas condições, os desvios foram acima de 6%, principalmente para concentrações muito baixas.

Tabela 33 - Modelo com difusão intrapartícula, concentração: experimental x predito

Condições experimentais		Concentração (mg/kg)					
		Enxofre			Nitrogênio		
<i>LHSV</i> (h ⁻¹)	T (°C)	Experimental	Predito	Erro relativo (%)	Experimental	Predito	Erro relativo (%)
0,5	370	8,9	8,6	3,37%	1,7	1,9	10,43%
1,5	370	204	216,4	6,08%	93	83,9	9,80%
0,5	330	154	156,4	1,53%	349	355,6	1,89%
1,5	330	898	908,0	1,12%	814	795,1	2,32%
1,0	350	239	237,0	0,85%	230	225,3	2,09%
	340	193	191,0	1,04%	216	217,0	0,46%
	350	122	120,0	1,64%	96	95,0	1,04%
0,65	355	102	101	1,11%	82	84	2,44%
	370	26	27	3,85%	8,2	8,0	2,44%
	380	4,6	4,4	4,35%	3	2,9	3,33%

Comparando-se com os erros do modelo anterior, que foram 3,3 e 3 % para as reações de HDS e HDN, respectivamente, nota-se que os desvios foram muito próximos.

Com os parâmetros estimados, foi realizada a determinação do fator de efetividade de acordo com a equação (71). Para seu cálculo, utilizou-se a integração numérica por quadratura de Lobato. Os valores obtidos para as reações de HDS e HDN são apresentados na Tabela 34.

$$\eta_j = \frac{\int r_{jcat}(C_i^S, T) dV_p}{V_p r_s(C_i^S, T)} \quad (71)$$

Tabela 34 - Fator de efetividade x posição do leito catalítico para modelo com difusão intrapartícula

Reação	Posição axial (cm)				
	2,69	5,38	10,76	18,83	26,9
η_{HDS}	0,33	0,39	0,44	0,46	0,47
η_{HDN}	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71

*T= 340°C, P= 9 MPa, LHSV= 0.5 h⁻¹, razão H₂/óleo= 800 m³/m³.

Os fatores de efetividade indicaram que a resistência à difusão dos reagentes para o interior do sólido ocorreu no leito catalítico, ou seja, as taxas das reações intrapartícula foram menores que as taxas na superfície catalítica.

Comparando-se com o modelo anterior em que o cálculo da efetividade foi obtido através do módulo de Thiele (Tabela 29), os valores de η_j aqui foram menores para a reação de HDS, em média 30%; já para a reação de HDN os valores foram próximos. Os valores obtidos de η_j ficaram na faixa de 0,2 a 0,7, que são os valores encontrados para catalisadores comerciais. Ou seja, a determinação da efetividade do catalisador tanto por meio do módulo de Thiele como pelo modelo com difusão intrapartícula apresentaram bons resultados.

4.3.7 Conclusões parciais

Os modelos fenomenológicos propostos foram desenvolvidos a partir de critérios para garantir que os dados experimentais obtidos fossem apenas relacionados às reações químicas e não a efeitos de transferência de massa e temperatura. A estratégia adotada para resolução das equações algébrico-diferenciais utilizando o *software* EMSO apresentou bons resultados e baixo custo computacional.

Os valores dos parâmetros cinéticos estimados foram próximos dos reportados na literatura. As significâncias ficaram próximas de 1, exceto para as ordens relacionadas ao hidrogênio. A análise de sensibilidade mostrou que os valores dos parâmetros estimados foram o mínimo global. Os desvios obtidos entre os resultados preditos e experimentais para os dois modelos propostos ficaram abaixo de 4%. A resistência a difusão intrapartícula estava presente no leito catalítico.

O alto consumo de hidrogênio na reação de HDS para atingir teores abaixo de 10mg/kg mostrou a importância da estimativa do consumo de H₂. Para a reação de HDN, o menor consumo estava relacionado à menor concentração desses compostos na carga.

O planejamento experimental com 12 testes catalíticos foi satisfatório para estimar com acurácia e confiabilidade os parâmetros cinéticos das reações de HDS e HDN. Relacionado à otimização multivariável, um conhecimento detalhado do processo de HDT foi essencial na escolha adequada dos fatores e seus níveis no planejamento proposto e executado.

5 CONCLUSÕES GERAIS

O acompanhamento da cinética de reação por meio da caracterização dos produtos, abordagem utilizada neste trabalho para estudar a desativação acelerada de catalisadores de HDT, pode ser considerada uma das contribuições relevantes deste estudo. Destaca-se que esta metodologia se apresenta como mostra uma alternativa à tradicionalmente usada, baseada na caracterização de catalisadores virgens e exauridos.

Os resultados experimentais obtidos mostraram que os testes catalíticos para avaliação da atividade e desativação acelerada, adotaram condições operacionais favoráveis aos objetivos propostos, permitindo a obtenção de dados representativos para entendimento do fenômeno e da modelagem fenomenológica.

A ampliação do número de técnicas adotadas para caracterização dos produtos, outra importante contribuição deste trabalho, permitiu um monitoramento contínuo do processo e, conseqüentemente, um melhor entendimento da desativação do leito catalítico durante o processo. As determinações da densidade e do teor de enxofre associadas às técnicas de espectrometria por FTIR e por RMN permitiram uma correlação simples e direta entre a composição de compostos aromáticos, sulfurados e nitrogenados e atividade do leito catalítico.

Em relação à natureza da carga, foi possível concluir que suas propriedades influenciam diretamente na cinética de desativação. Em temperaturas elevadas, uma carga de destilados médios, mais leve, com maior fração de aromáticos, promove a desativação de forma mais lenta, exigindo um aumento da severidade das condições através da diminuição da razão H_2 /óleo.

O modelo fenomenológico, desenvolvido a partir de considerações fundamentadas na hidrodinâmica de um reator de leito fixo, apresentou bons resultados para a simulação do processo de HDT. A diferença entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo com os parâmetros cinéticos estimados foram pequenos.

A aplicação conjunta do modelo fenomenológico e dos dados experimentais de atividade residual mostrou que as condições da Metodologia de Desativação Acelerada, a partir de unidades de bancada, foram representativas do fenômeno de desativação em unidades industriais. Conclui-se, desta forma, que este modelo é uma ferramenta adequada à avaliação de catalisadores de HDT.

De forma geral, foi aprofundado, neste trabalho, o entendimento do processo de hidrotratamento, seus efeitos na desativação acelerada, possibilitando sua aplicação direta na discriminação do desempenho de catalisadores comerciais.

Trabalhos e publicações:

Dois trabalhos (anexo) decorrentes deste estudo da desativação acelerada de catalisadores de HDT e da modelagem fenomenológica do processo foram publicados em periódicos científicos internacionais (NOVAES *et al.*, 2017a; 2017b).

Destaca-se ainda a participação em evento nacional, com a apresentação de trabalhos relativos a esses resultados, (NOVAES *et al.*, 2016a; 2016b) - trabalho premiado como melhor apresentação oral no COBEQ 2016.

Sugestões para trabalhos futuros:

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, as propostas para trabalhos futuros incluem:

✓ **Obtenção de informações adicionais durante a etapa de desativação acelerada.** O monitoramento das reações de hidrodessnitrogenação permite avaliar o efeito da deposição de coque nos sítios responsáveis pela hidrogenação, conseqüentemente na remoção de nitrogênio do produto.

✓ **Obtenção de amostras de catalisadores industriais desativados.** Comparação de desempenho com os catalisadores residuais obtidos na unidade de bancada podem consolidar informações sobre a representatividade dos testes de desativação.

✓ **Cinética de deposição do coque.** Estudo através da formação de precursores de coque.

✓ **Inclusão de um modelo rigoroso da desativação catalítica.** A partir dos mecanismos de formação dos compostos aromáticos pode-se inferir um modelo de desativação em função das taxas de formação dos precursores do coque.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABID, M. F.; ABDULLAH, M. K.; ALI, S. M. "Experimental study on catalyst deactivation by nitrogen compounds in a hydroprocessing reactor." *Arabian Journal of Science and Engineering*, v. 6, pp. 1-11, 2016.
- AFANASIEV, P.; CATTENOT, M.; GEANTET, C.; MATSUBAYASHI, N.; SATO, K.; SHIMADA, S. "(Ni)W/ZrO₂ hydrotreating catalysts prepared in molten salts." *Applied Catalysis A: General*, v. 237, pp. 227-237, 2002.
- AHMED, T. "Hydrocarbon Phase Behavior." *Gulf Publishing*, Houston, 1989.
- AHMED, H. S.; SHABAN, S. A.; MENOUFY, M. F.; EL KADY, F. Y. "Effect of catalyst deactivation on vacuum residue hydrocracking." *Egypt Journal of Petroleum*, v. 22, pp. 367-372, 2013.
- AKGERMAN, A.; COLLINS, G. M.; HOOK, B. D. "Effect of feed volatility on conversion in trickle bed reactors." *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 24, pp. 396-401, 1985.
- ALBOUDWAREJ, H.; FELIX, J.; TAYLOR, S. "Highlighting Heavy Oil". *Summer 2006*, pp. 34-53, 2006.
- ALCÁZAR, L. A.; ANCHEYTA, J. "Sensitivity analysis based methodology to estimate the best set of parameters for heterogeneous kinetic models." *Chemical Engineering Journal*, v. 128, pp. 85-93, 2007.
- ALI, S. A. "Thermodynamic Aspects of Aromatic Hydrogenation." *Petroleum Science and Technology*, v. 25, pp. 1293-1304, 2007.
- ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J. "Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system." *Applied Catalysis A: General*, v. 351, pp. 148-158, 2008.
- ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J.; MUÑOZ, J. A. D.; "Modeling, simulation and analysis of heavy oil hydroprocessing in fixed-bed." *Applied Catalysis A: General*, v. 361, pp. 1-12, 2009.
- AL-DAHMAN, M. H.; WU, Y.; DUDUKOVIC, M. P. "Reproducible technique for packing laboratory-scale trickle-bed reactors with a mixture of catalyst and fines." *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 34, pp. 741-747, 1995.
- AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; YUSUP, S.; RAMLI, A.; YASIR, M. "Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, pp. 1072-1088, 2017.
- ANAND, M.; FAROOQUI, S. A.; KUMAR, R.; JOSHI, R.; KUMAR, R.; SIBI, M. G.; SINGH, H.; SINHA, A. K. "Kinetics, thermodynamics and mechanisms for hydroprocessing of renewable oils." *Applied Catalysis A: General*, v. 516, pp. 144-152, 2016.
- ANCHEYTA, J. "Modelagem e simulação de reatores catalíticos para o refino do petróleo." 1° ed., LTC, Rio de Janeiro, 2015.
- ANCHEYTA, J.; BETANCOURT, G.; CENTENO, G.; MARROQUÍN, G. "Catalyst deactivation during hydroprocessing of maya heavy crude oil. 2. Effect of temperature during time-on-stream." *Energy & Fuels*, v. 17, 462-467.

- ANCHEYTA, J.; BETANCOURT, G.; CENTENO, G.; MARROQUÍN, G.; ALONSO, F.; GARCIAFIGUEROA, E. "Catalyst deactivation during hydroprocessing of maya heavy crude oil. 1. Evaluation at constant operating conditions." *Energy & Fuels*, v. 16, 1438-1443.
- ANCHEYTA, J.; MARROQUÍN, G.; ANGELES, M. J.; MACÍAS, M. J.; PITAULT, I.; FORISSIER, M.; MORALES, R. D. "Some experimental observations of mass transfer limitations in a trickle-bed hydrotreating pilot reactor." *Energy & Fuels*, v. 16, n° 3, pp. 1059-1067, 2002.
- ANCHEYTA, J.; MUÑOZ, J. A. D.; MACÍAS, M. J. "Experimental and theoretical determination of the particle size of hydrotreating catalysts of different shapes." *Catalysis Today*, v. 109, pp. 120-127, 2005.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Ministério de Minas e Energia. Resolução ANP N° 42, de 16.12.2009 - DOU 17.12.2009.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Ministério de Minas e Energia. Resolução ANP N° 50, de 23.12.2013 - DOU 24.12.2013.
- ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review." *Catalysts*, v.5, pp. 145-269, 2015.
- ASAOKA, S.; NAKATA, S.; SHIROTO, Y.; TAKEUCHI, C. "Characteristics of vanadium complexes in petroleum before and after hydrotreating." *American Chemical Society Symposium Series*, v. 344, cap. 18, pp. 275-289, 1987.
- AVRAAM, D. G.; VASALOS, I. "HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks." *Catalysis Today*, v. 79-80, pp. 275-283, 2003.
- BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review." *Fuel*, v. 82, pp. 607-631, 2003.
- BARON, K.; MILLER, R. E.; TANG, A.; PALMER, L. "Hydrotreating of light cycle oil." *National Petroleum Refiners Association Annual Meeting*, 1992.
- BARTHOLOMEW, C. H. "Mechanisms of Catalyst Deactivation". *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 17-60, 2001.
- BARTHOLOMEW, C. H. "Sintering and redispersion of supported metals: Perspectives from the literature of the past decade." Em *Catalyst Deactivation 1997 (Studies in Surface Science and Catalysis)*, Eds. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, v. 111, pp. 585-592, 1997.
- BARTHOLOMEW, C. H.; SPIVEY, J. J.; AGARWAL, S. K. "Model catalyst studies of supported metal sintering and redispersion kinetics." Em *Catalysis (Specialist Periodical Report)*, Eds. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, v. 10, pp. 41-82, 1993.
- BEN, Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia, 2014. Disponível em <https://ben.epe.gov.br/>.
- BERGER, R. J.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. "Catalyst performance testing: bed dilution revisited." *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 4921-4932, 2002.
- BOSANQUET, C. H. *British TA Report*, 1944.
- BOSCO, F. "A aposta no pré-sal." Revista PETRO & QUÍMICA, edição 356, 2014. Disponível em <http://www.petroquimica.com.br/>.

- BOTCHWEY, C.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. "Kinetics of bitumen-derived gas oil using a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst." *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 82, pp. 478-487, 2004.
- CALLEJAS, M. A.; MARTÍNEZ, M. T. "Hydroprocessing of Maya residue: intrinsic kinetics of sulfur-, nitrogen-, nickel-, and vanadium-removal reactions." *Energy Fuels*, v. 13, n° 3, pp. 629-636, 2000.
- CARBERRY, J. J.; WENDEL, M. M. "A computer model of the fixed bed catalytic reactor: the adiabatic and quasi-adiabatic cases." *AIChE Journal*, v. 9, pp. 129-133, 1963.
- CASTAÑEDA, L. C.; MUÑOZ, J. A. D.; ANCHEYTA, J. "Comparison of approaches to determine hydrogen consumption during catalytic hydrotreating of oil fractions." *Fuel*, v. 90, pp. 3593-3601, 2011.
- CENTENO, G.; ANCHEYTA, J.; ALVAREZ, A.; MARROQUÍN, G.; ALONSO, F.; CASTILLO, A. "Effect of different heavy feedstocks on the deactivation of a commercial hydrotreating catalyst." *Fuel*, v. 100, pp. 73-79, 2012.
- CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE - CNT. "Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro." Brasília, 2012.
- CINIBULK, J.; VIT, Z. "Selective Mo-Ir/Al₂O₃ sulfide catalysts for hydrodenitrogenation." *Applied Catalysis A: General*, v. 204, n° 1, pp. 107-116, 2000.
- CHACÓN R.; CANALE, A.; BOUZA, A.; SÁNCHEZ, Y. "Modeling of a three-phase reactor for bitumen-derived gas oil hydrotreating." *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, pp. 135-146, 2012.
- CHANDAK, N.; HAMADI, A. A.; YOUSEF, M.; MOHAMED, A.; INAMURA, K.; BERTHOD, M. "A pilot reactor study to determine operational factors of the commercial hydrodesulphurization (HDS) catalyst to produce ultra-low sulphur diesel (ULSD)." *Fuel*, v. 138, pp. 37-44, 2014.
- CHEN, J.; WANG, N.; MEDEROS, F.; ANCHEYTA, J. "Vapor-liquid equilibrium study in trickle-bed reactors." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, pp. 1096-1106, 2009.
- COOPER, B. H.; DONNIS, B. B. L.; MOYSE, B. "Hydroprocessing conditions affect catalyst shape selection." *Oil Gas Journal*, v. 84, n° 49, pp. 39-44, 1986.
- CROCKER, M. "Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemical." *RCS Publishing*, 2010.
- DALY, F. P. "Hydrodesulfurization of Benzothiophene over CoO-MoO₃-Al₂O₃ Catalyst." *Journal Catalysis*, v. 51, pp. 221-228, 1978.
- DENG, Z.; LEI, Y.; LU, X.; WANG, W.; ZHU, H.; NG, S.-P.; GUO, W.; WU, C.-M. L. "Hydrodenitrogenation of pyridine on MoP(010): Competition between hydrogenation and denitrification." *Inorganica Chimica Acta*, v. 435, pp. 30-37, 2015.
- DE JONG, K. P. "Effects of Vapor-Liquid Equilibria on Coke Deposition in Trickle-bed Reactors during Heavy Oil Processing: 1. Experimental Results." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 821-824, 1994.
- DE JONG, K. P. "Effects of Vapor-Liquid Equilibria on Coke Deposition in Trickle-bed Reactors during Heavy Oil Processing: 2. Modeling." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 3141-3145, 1994.

- DIETZ, A. C. "Modelagem e simulação de reatores de hidrotreatamento (HDT) de correntes de diesel." Dissertação de M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2014.
- DONG, D.; JEONG, S.; MASSOTH, F. E. "Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke." *Catalysis Today*, v. 37, pp. 267-275, 1997.
- DOUKEH, R.; BOMBOS, M.; TRIFOI, A.; MIHAI, O.; POPOVICI, D.; BOLOCAN, I.; BOMBOS, D. "Kinetics of thiophene hydrodesulfurization over a supported Mo-Co-Ni catalyst." *Comptes Rendus Chimie*, v. x, pp. 1-11, 2017.
- DUAN, P.; SAVAGE, P. E. "Catalytic hydrotreatment of crude algal bio-oil in supercritical water." *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, pp. 136-143, 2011.
- DUDUKOVIC, M. P.; LARACHI, F.; MILLS, P. L. "Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends." *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 44, n° 1, pp. 123-246, 2002.
- DWIATMOKO, A. A.; KIM, I.; ZHOU, L.; CHOI, J.-W.; SUH, D. J.; JAE, J.; HA J.-M. "Hydrodeoxygenation of guaiacol on tungstated zirconia supported Ru catalysts." *Applied Catalysis A: General*, v. 543, pp. 10-16, 2017.
- EDGAR, M. D. "Hydrotreating Q&A." Trabalho apresentado no encontro anual de NPRA, Santo Antônio, Texas, 1993.
- EGOROVA, M. "Study of aspects of deep hydrodesulfurization by means of model reactions." Dissertação de M. Sc, Swiss Federal Institute Of Technology Zurich, Zurich, 2003.
- ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. "Application of a three-stage approach for modeling the complete period of catalyst deactivation during hydrotreating of heavy oil." *Fuel*, v. 138, pp. 45-51, 2014.
- ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. "Modeling the deactivation by metal deposition of heavy oil hydrotreating catalyst." *Catalysis Today*, v. 220-222, pp. 221-227, 2013.
- ELLIOT, D. "Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils." *Energy and Fuels*, v.21, n° 3, pp. 1792-1815, 2007.
- ENI. "World Oil and Gas Review, 2015." Acessado em 15/03/2017. Disponível em https://www.eni.com/en_IT/media/2015/11/eni-presents-the-14th-edition-of-the-world-oil-and-gas-review.
- FARAG, H.; KISHIDA, M.; AL-MEGREN, H. "Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS₂ catalyst." *Applied Catalysis A: General*, v. 469, pp. 173-182, 2014.
- FERNANDES, J. L.; DOMINGUES, L. H.; PINHEIRO, C. I. C.; OLIVEIRA, N. M. C.; RIBEIRO, F. R. "Influence of different catalyst deactivation models in a validated simulator of an industrial UOP FCC unit with high-efficiency regenerator." *Fuel*, v. 97, pp. 97-108, 2012.
- FERREIRA, A. S. "Busca heurística e inferência de parâmetros cinéticos de reações de hidrotreatamento de óleo diesel a partir de dados experimentais escassos." Tese de D. Sc., Universidade Federal de São Carlos, São Carlos -SP, 2011.
- FORZATTI, P.; LIETTI, L. "Catalyst Deactivation." *Catalysis Today*, v. 52, pp. 165-181, 1999.
- FROMENT, G. F. "Modeling of catalyst deactivation." *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 117-128, 2001.

- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2 ed. John Wiley & Sons Inc., 1990.
- FURIMSKY, E., "Catalyst deactivation". Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 169, chapter 7, Elsevier Science Publishers B.V, 2007.
- FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. "Deactivation of Hydroprocessing Catalysts." *Catalysis Today*, v.52, pp.381-495, 1999.
- GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. *Petroleum Refining - Technology and Economics*. 4° ed, Marcel Dekker , Inc; New York, 2001.
- GIALELLA, R. M.; ANDREWS, J.; COSYNS W. J.; HEINRICH, G. "Hydrotreating around the FCCU." *National Petroleum Refiners Association Annual Meeting*, 1992.
- GIERMAN, H. "Design of laboratory hydrotreating reactors scaling down of trickle-flow reactors." *Applied Catalysis*, v. 43, pp. 277-286, 1988.
- GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing." *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 2021-2058, 1991.
- GOMES, J. R. "Projeto e montagem de reator piloto pseudo-adiabático com aplicação em processo de hidrorrefino." Dissertação de M. Sc, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- GOTO, S.; SMITH, J. M. "Trickle-bed reactor performance: I. Holdup and mass transfers effects." *AIChE Journal*, v. 21, n° 4, pp. 706-713, 1975.
- GUINET, M.; CERQUEIRA, H. S.; FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. "Desactivação e Regeneração de Catalisadores." 1 Ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2008.
- HANLON, R. T. "Effects of P_{H_2S} , P_{H_2} , and P_{H_2S}/P_{H_2} on the hydrodenitrogenation of pyridine." *Energy & Fuels*, v. 1, n° 5, pp. 424-430, 1987.
- HAWKINS, G. B. "The impact on catalyst performance of poisons & fouling mechanisms." Disponível em www.GBHenterprises.com, acessado em 03/04/2015.
- HENSEN, E. J. M.; VISSENBERG, M. J.; DE BEER, V. H. J.; VAN VEEN J. A. R.; VAN SANTEN, R. A. "Kinetics and Mechanism of Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported Transition Metal Sulfides." *Journal of Catalysis*, v. 163, pp. 429-435, 1996.
- HUBER, G.; IBORRA, S.; CORMA, A. "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering." *Chemical Reviews*, v. 106, n° 9, pp. 4044-4098, 2006.
- HUMBERT, S.; IZZET, G.; RAYBAUD, P. "Competitive adsorption of nitrogen and sulphur compounds on a multisite model of NiMoS catalyst: A theoretical study." *Journal of Catalysis*, v. 333, pp. 78-93, 2016.
- JACOBSEN, A. C.; COOPER, B. H.; HANNERUP, P. N. "Catalysts for hydrotreating of heavy oil fractions." 12th World Petroleum Congress, Houston-Texas, v. 4, pp. 97-109, 1987.
- JANSSEN, J. P.; ELST, G.; SCHRIKKEMA, E. G.; VAN LANGEVELD, A. D.; SIE, S. T.; MOULIJN, J. A. "Development of a mechanistic picture of the hydrodemetallization reaction of metallo-tetraphenylporphyrin on a molecular level." *Recueil des Trauaux Chimiques des Pays-Bas*, v. 115, pp. 465-473, 1996.

- JARULLAH, A. T.; MUJTABA, I. M.; WOOD, A. S. "Kinetic model development and simulation of simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodemetallization of crude oil in trickle bed reactor." *Fuel*, v. 90, pp. 2165-2181, 2011.
- JARULLAH, A. T.; MUJTABA, I. M.; WOOD, A. S. "Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil." *Chemical Engineering Science*, v. 66, pp. 859-871, 2010.
- KABE, T.; ISHIHARA, A.; QIAN, W. "Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering." *Wiley-VCH*; 1° ed., 2000.
- KAGAMI, N.; VOGELAAR, B. M.; VAN LANGEVELD, A. D.; MOULIJN, J. A. "Relationship between catalyst structure and HDS reaction mechanism." *Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, v. 48, n° 2, pp. 601-602, 2003.
- KOHLI, K.; PRAJAPATI, R.; MAITY, S. K.; SAU, M.; GARG, M. O. "Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues." *Fuel*, v. 175, pp. 264-273, 2016.
- KOK, M. V.; VARFOLOMEEV, M. A.; NURGALIEV, D. K. "Crude oil characterization using TGA-DTA, TGA-FTIR and TGA-MS techniques." *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 154, pp. 537-542, 2017.
- KORSTEN, H.; HOFFMANN, U. "Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors." *AIChE Journal*, v. 42, n° 5, pp. 1350-1360, 1996.
- KRAUSE, B. B. "Simulação da desativação de catalisadores NiMo/Al₂O₃ em uma unidade industrial de hidrotratamento." Dissertação de M. Sc., COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- LAREDO, G. C. S.; REYES, J. A. H.; CANO, J. L. D.; CASTILLO, J. J. M. "Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene." *Applied Catalysis A:General*, v. 207, pp. 103-112, 2001.
- LAVOPA, V.; SATTERFIELD, N. "Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds." *Journal of Catalysis*, v. 110, pp. 375-387, 1988.
- LEDOUX, M. J.; BOUASSIDA, A.; BENAOUZ, R. "The use of pyridine and piperidine HDN as probe for activity of molybdenum-based hydrotreatment catalysts. The role of the nickel (Part II)." *Applied Catalysis*, v. 9, n° 1, pp. 41-52, 1984.
- LEE, C. K.; MAGALHAES, L. E. C. S.; OSOWSKI, C. A. "Study compares methods that measure hydrogen use in diesel hydrotreaters." *Oil Gas Journal*, v. 13, pp. 58-63, 2008.
- LELIVELD, R. G.; EIJSBOUTS, S. E. "How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation." *Catalysis Today*, v. 130, pp. 183- 189, 2008.
- LOU, Y.; HE, P.; ZHAO, L.; SONG, H. "Highly selective olefin hydrogenation: Refinery oil upgrading over bifunctional PdO_x/H-ZSM-5 catalyst." *Catalysis Communications*, v. 87, pp. 66-69, 2016.
- MACÍAS, M. J.; ANCHEYTA J. "Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shapes." *Catalysis Today*, v. 98, pp. 243-252, 2004.

- MAITY, S. K.; ANCHEYTA, J.; ALONSO, F.; VÁZQUEZ J. A. "Study of accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by vanadium impregnation method." *Catalysis Today*, v. 130, pp. 405-410, 2008.
- MAITY, S. K.; BLANCO, E.; ANCHEYTA, J.; ALONSO, F.; FUKUYAMA, H. "Early stage deactivation of heavy crude oil hydroprocessing catalysts." *Fuel*, v. 100, pp. 17-23, 2011a.
- MAITY, S. K.; PÉREZ, V. H.; ANCHEYTA, J.; RANA, M. S.; CENTENO, G. "Effect of asphaltene contained in feed on deactivation of maya crude hydrotreating catalyst." *Petroleum Science and Technology*, v. 25, pp. 241-249, 2011b.
- MAGNOUX, P.; RABEHARITSARA, A.; CERQUEIRA, H. S. "Influence of Reaction Temperature and Crystallite Size on HBEA Zeolite Deactivation by Coke". *Applied Catalysis A: General*, v. 304, pp. 142-151, 2006.
- MARAFI, A.; FUKASE, S.; AL-MARRI, M.; STANISLAUS, A. "A comparative study of the effect of catalyst type on hydrotreating kinetics of kuwaiti atmospheric residue." *Energy Fuels*, v. 17, pp. 661-668, 2003.
- MARROQUÍN, G.; ANCHEYTA, J.; ESTEBAN, C. "A batch reactor study to determine effectiveness factors of commercial HDS catalyst." *Catalysis Today*, v. 104, pp. 70-75, 2005.
- MARTINEZ, J.; ANCHEYTA, J. "Modeling the kinetics of parallel thermal and catalytic hydrotreating of heavy oil." *Fuel*, v. 138, pp. 27-36, 2014.
- MEARS, D. E. "The role of liquid holdup and effective wetting in the performance of trickle-bed reactors", in: Proceedings of the 3rd International Symposium. *Chemical Reaction Engineering II*, ACS pp. 133:218, 1974.
- MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J. "Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: cocurrent versus countercurrent operations." *Applied Catalysis A: General*, v.332, pp. 8-21, 2007.
- MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; CHEN, J. "Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors." *Applied Catalysis A: General*, v. 355, pp. 1-19, 2009.
- MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; ELIZALDE, I. "Dynamic modeling and simulation of hydrotreating of gas oil obtained from heavy crude oil." *Applied Catalysis A: General*, v. 425-426, pp. 13-27, 2012.
- MEDEROS, F. S.; RODRÍGUEZ, M. A.; ANCHEYTA, J.; ARCE, E. "Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors." *Energy Fuels*, v. 20, n° 3, pp. 936-945, 2006.
- MENON, P. G. "Coke on Catalysts - Harmful, Harmless, Invisible and Beneficial Types". *Journal of Molecular Catalysis*, v. 59, pp. 207-220, 1990.
- MORGADO, E. Jr.; ZOTIN, J. L.; DE ABREU, M. A. S.; ROSAS, D. O.; JARDIM, P. M.; MARINKOVIC, B. A. "Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate." *Applied Catalysis A: General*, v. 357, pp. 142-149, 2009.
- MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J.-D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels." *Applied Catalysis A: General*, v. 407, pp. 1-19, 2011.
- MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M.; VAN DIEPEN, A. "Chemical process technology." Wiley, 2° ed, 2008.

- MOULIJN, J. A.; VAN DIEPEN, A. E.; KAPTEIJN, F. "Catalyst Deactivation: is it Predictable? What to do?" *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 3-16, 2001.
- MUÑOZ, J. A. D.; ALVAREZ, A.; ANCHEYTA, J.; RODRÍGUEZ, M. A.; MARROQUIN, G. "Process heat integration of a heavy crude hydrotreatment plant." *Catalysis Today*, v. 109, n° 1-4, pp. 214-218, 2005.
- NAGAI, M. "High activity and selectivity of a poisoned NiMo/Al₂O₃ catalyst for a desulfurization reaction." *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 24, pp. 489-491, 1985.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. "A Simplex Method for Function Minimization." *The Computer Journal*, v. 7(4), pp. 308-313, 1965.
- NOVAES, L. R.; SALIM, V.; RESENDE, N. S.; PACHECO, M. E. "Estudos de desativação acelerada de catalisadores de hidrotratamento em planta piloto" em Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, v.1, 2016a.
- NOVAES, L. R.; SECCHI, A. R.; RESENDE, N. S.; SALIM, V. "Modelagem, simulação e estimação dos parâmetros cinéticos de um processo de hidrotratamento em uma planta piloto" em Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, v.1, 2016b.
- NOVAES, L. R.; PACHECO, M. E.; SALIM, V. M. M.; RESENDE, N. S. "Accelerated deactivation studies of hydrotreating catalysts in pilot unit." *Applied catalysis a-general*, 2017a.
- NOVAES, L. R.; SALIM, V. M. M.; RESENDE, N. S.; SECCHI, A. R. "Modeling, simulation and kinetic parameter estimation for diesel hydrotreating." *Fuel*, v. 209, pp. 184-193, 2017b.
- OLIVAS, A.; ZEPEDA, T. A.; VILLALPANDO, I.; FUENTES, S. "Performance of unsupported Ni (Co, Fe)/MoS₂ catalysts in hydrotreating reactions." *Catalysis Communication*, v. 9, pp. 1317-1328, 2008.
- OUDAR, J.; WISE, H. "Deactivation and poisoning of catalysts". Marcel Dekker, Inc. Nova York, 1985.
- PACHECO, M. E. "Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto." Tese de D. Sc., COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- PACHECO, M. E., SALIM, V. M. M., PINTO, J. C. "Accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by coke deposition". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, pp. 5975-5981, 2011.
- PACHECO, M. E., SALIM, V. M. M., PINTO, J. C. "In-line estimation of sulfur and nitrogen contents during hydrotreating of middle distillates." *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 26, pp. 733-744, 2009.
- PEREGO, C.; PERATELLO, S. "Experimental methods in catalytic kinetics." *Catalysis Today*, v. 52, pp. 133-145, 1999.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 8 ed. McGraw Hill, EUA, 2007.
- PÉREZ-ROMO, P.; AGUILAR-BARRERA, C.; NAVARRETE-BOLAÑOS, J.; RODRÍGUEZ-OTAL, L. M.; BELTRÁN, F. H.; FRIPIAT, J. "Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphtha." *Applied Catalysis A: General*, v. 449, pp. 183-187, 2012.

- PILLE, R.; FROMENT, G. "Kinetic study of the hydrodenitrogenation of pyridine and piperidine on a NiMo Catalyst." *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, Elsevier, v. 106, pp. 403-413, 1997.
- QIAN, E. W.; ABE, S.; KAGAWA, Y.; IKEDA, H. "Hydrodenitrogenation of porphyrin on Ni-Mo based catalysts." *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, pp. 152-158, 2013.
- RANA, M. S.; ANCHEYTA, J.; SAHOO, S. K.; RAYO, P. "Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil." *Catalysis Today*, v. 220-222, pp. 97-105, 2013.
- REYNIERS, G. C.; FROMENT, G. F. "Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons. 4. modeling of coke formation in naphtha cracking." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 2584-2590, 1994.
- RILEY, B. J.; LENNARD, C.; FULLER, S.; SPIKMANS, V. "An FTIR method for the analysis of crude and heavy fuel oil asphaltenes to assist in oil fingerprinting." *Forensic Science International*, v. 266, pp. 555-564, 2016.
- RODRÍGUEZ, M. A.; ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. "Comparison of kinetic and reactor models to simulate a trickle-bed bench-scale reactor for hydrodesulfurization of VGO." *Fuel*, v. 100, pp. 91-99, 2012.
- RUCKENSTEIN, E.; DADYBURJOR, D. B. "Sintering and redispersion in supported metal catalysts." *Chemical Engineering*, v. 1, n° 1, pp. 251-356, 1983.
- RYYMIN, E.; HONKELA, M.; VILJAVA, T.; KRAUSE, A. O. I. "Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃." *Applied Catalysis A:General*, v. 389, pp. 114-121, 2010.
- SATTERFIELD, C. N.; MODELL, M.; WILKENS, J. A. "Simultaneous Catalytic Hydrodenitrogenation of Pyridine and Hydrodesulfurization of Thiophene." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 19, n° 1, pp. 154-160, 1980.
- SCOTT, A. H. "Liquid distribution in packed towers." *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 13, pp. 211-217, 1935.
- SECCHI, A. R. DASSLC version 3.8: Differential-Algebraic System Solver in C, 2012. <Disponível em: www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric>.
- SENOL, O.; RYYMIN, E.; VILJAVA, T., KRAUSE, A. O. I. "Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 277, n° 1, pp. 107-112, 2007.
- SIE, S. T. "Scale effects in laboratory and pilot-plant reactors for trickle-flow processes." *Revue de l'Institut Francais du Pétrole*, v. 45, 501-515, 1991.
- SILVA, R. M. C. F. "Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo." 2007. Tese de D.Sc., Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. "Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7° ed., LTC, Rio de Janeiro, 2006.

- SKYUM, L.; ZEUTHEN, P.; TOPSØE, H. "Clean Catalysts." *Revista Hydrocarbon Engineering* (2006), Disponível no site http://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_clean_cat_he.ashx_.pdf, acessado em 10/03/2015.
- SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. "EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimisation", *Computer Aided Chemical Engineering*, v.14, pp. 947-952, 2003.
- SPARE, A. V.; GATES, B. C. "Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃. Reactivities and reaction networks." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, pp. 68-73, 1981.
- STANISLAUS, A.; COOPER, B. H. "Aromatic hydrogenation catalysis: a review". *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 36, n° 1, pp. 75-123, 1994.
- STRATIEV, D.; TZINGOV, T.; SHISHKOVA, I.; DERMATOVA, P. "Hydrotreating units chemical hydrogen consumption analysis a tool for improving refinery hydrogen management." Em: *44th International petroleum conference*, Setembro 21–22, Bratislava, Eslováquia, 2009.
- SØRENSEN, M. D. P. "Deactivation models by fitting the progression of temperature profiles – Coking model for the MTG process in adiabatic reactors." *Chemical Engineering Science*, v. 106, pp. 126-135, 2014.
- TAILLEUR, R. G. "Deactivation of WNiPd/TiO₂Al₂O₃ catalyst during the upgrading of LCO." *Fuel*, v. 87, pp. 2551-2562, 2008.
- TAMM, P. W.; HARNSBERGER, H. P.; BRIDGE, A. G. "Effects of feed metals on catalyst aging on hydroprocessing residuum". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, pp. 262-273, 1981.
- TANAKA, Y.; SHIMADA, H.; MATSUBAYASHI, N.; NISHIJIMA, A.; NOMURA, M. "Accelerated deactivation of hydrotreating catalysts: comparison to long-term deactivation in a commercial plant." *Catalysis Today*, v.45, pp. 319-325, 1998.
- TARHAN, M. O. *Catalytic Reactor Design*. McGraw-Hill, New York, 1983.
- THIELE, E. W. "Relation between catalytic activity and size of particle." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, n° 7, pp. 916-920, 1939.
- TOOSI, A. F.; SAMIE, M. S.; DASHTI, A.; SHANDIZ, M. A. "Simulation of a non-isothermal industrial hydrotreating reactor using simulink." *Energy Fuels*, v. 28, pp. 4828-4834, 2014.
- TOPSØE, H.; CLAUSEN, S. B.; MASSOTH, F. E. "Hydrotreating catalysts." *Catalysis - Science and Technology*, ed. Springer, v. 11, 1996.
- TOPSØE, H.; HINNEMANN, B.; NORSKOV, J. K.; LAURITSEN, J. V.; BESENBACHER, F.; HANSEN, P. L.; HYTOFT, G.; EGEBERG, R. G.; KNUDSEN, K. G. "The Role of Reaction Pathways and Support Interactions in the Development of High Activity Hydrotreating Catalysts." *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 12-22, 2005.
- TORRES-MANCERA, P.; RAYO, P.; ANCHEYTA, J.; MARROQUÍN, G.; CENTENO, G.; ALONSO, F. "Catalyst deactivation pattern along a residue hydrotreating bench-scale reactor." *Catalysis Today*, v. 220-222, pp. 153-158, 2013.

- TOWFIGHI, J.; SANDRAMELI, S. M.; NIAEI, A. "Coke formation mechanisms and coke inhibiting methods in pyrolysis furnaces." *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 35, n° 10, pp. 923-937, 2002.
- TURAGA, U. T.; MA, X.; SONG, C. "Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts." *Catalysis Today*, v. 86, pp. 265-275, 2003.
- U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, "International Energy Outlook 2017". <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>, acessado em 1/11/2017.
- VALENCIA, D.; KLIMOVA, T.; GARCÍA-CRUZ, I. "Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils - an electronic description for hydrotreatment process." *Fuel*, v. 100, pp. 177-185, 2012.
- VAN PARIJS, I. A.; HOSTEN, L. H.; FROMENT, G. F. "Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/y-Al₂O₃ Catalyst. 2. Kinetics of the Hydrogenolysis of Benzothiophene." *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 25, pp. 437-443, 1986.
- VARMA, A.; MORBIDELLI, M.; WU, H. "Parametric sensitivity in chemical systems." Cambridge Series in Chemical Engineering, 1st ed., UK, 1999.
- VENKATESH, R. P.; BHASKAR, M.; SAKTHIVEL, S.; SELVARAJU, N.; VELAN, M. "Pilot Plant Studies on Accelerated Deactivation of Commercial Hydrotreating Catalyst." *Petroleum Science and Technology*, v. 28, pp. 93-102, 2010.
- VILLADSEN, J. V.; STEWART, W. E. "Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation". *Chemical Engineering Science*, v. 22, pp. 1483-1501, 1967.
- VRADMAN, L.; LANDAU, M. V.; HERSKOWITZ, M. "Hydrodearomatization of petroleum fuel fractions on silica supported Ni-W sulphide with increased stacking number of the WS₂ phase." *Fuel*, v. 82, pp. 633-639, 2003.
- WANG, W.; CAI, X.-H.; HOU, H.; DONG, M.; LI, Z.; LIU, F.; LIU, Z.; TIAN, S.; LONG, J. "Different mechanisms of coke precursor formation in thermal conversion and deep hydroprocessing of vacuum residue." *Energy & Fuels*, v. 30, pp. 8171-8176, 2016.
- WANG, J.; YUAN, Y.; SHUAIB, A.; XU, J.; SHEN, J. "Effect of ZrO₂ in Ni₂P/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts on hydrotreating reaction." *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 5, pp. 74312-74319, 2015.
- WANKE, S. E.; FLYNN, P. C. "The sintering of supported metal catalysts". *Catalysis Review*, v. 12, n° 1, pp. 93-135, 1975.
- WEISSMAN, J.G.; EDWARDS, J.C. "Characterization and Ageing of (Commercial Alumina-Supported NiMo and CoMo) Hydrotreating Catalysts Exposed to Industrial Processing Conditions." *Applied Catalysis A: General*, v. 142, n° 2, pp. 289-314, 1996.
- WILSON, R. L.; KEMBALL, C. "Catalytic reactions of methyl mercaptan on disulfides of molybdenum and tungsten." *Journal Catalysis*, v. 3, n° 5, pp. 426-437, 1964.
- WIVEL, C.; ZEUTHEN, P.; JACOBSEN, A.C. "Initial Coking and Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Real Feeds". In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 68, *Catalyst Deactivation: Proceedings of the 5th International Symposium*, Bartholomew, C.H., Butt, J. (eds.), Evanston IL, Elsevier Science Publishers B.V., pp. 257-264, 1991.

- YAMAMOTO, Y.; KUMATA, F.; MASSOTH, F. E. "Hydrotreating Catalyst Deactivation by Coke from SCR-II Oil." *Fuel Processing Technology*, v. 19, pp. 253-263, 1988.
- YOES, J. R.; ASIM, M. Y. "Diesel aromatics difficult to reduce." *Oil Gas Journal*, v. 85, n° 19, pp. 54-58, 1987.
- YUN, G.; LEE, Y. "Dispersion effects of Ni₂P catalysts on hydrotreating of light cycle oil." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150-151, pp. 647-655, 2014.
- ZEPEDA, T. A.; PAWELEC, B.; OBESO-ESTRELLA, R.; DÍAZ DE LEÓN, J. N.; FUENTES, S.; ALONSO-NÚÑEZ, G.; FIERRO, J. L. G. "Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P." *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, pp. 569-579, 2016.
- ZHAO, H. "Catalytic Hydrogenation and Hydrodesulfurization of Model Compounds." D. Sc. Thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia, 2009.
- ZHENG, P.; DUAN, A.; CHI, K.; ZHAO, L.; ZHANG, C.; XU, C.; ZHAO, Z.; SONG, W.; WANG, X.; FAN, J. "Influence of sulfur vacancy on thiophene hydrodesulfurization mechanism at different MoS₂ edges: A DFT study." *Chemical Engineering Science*, v. 164, pp. 292-306, 2017.
- ZEUTHEN, P.; BARTHOLDY, J.; WIVEL, C.; COOPER, B. H. "Formation of coke on hydrotreating catalysts and its effect on activity." *Studies in Surface and Catalysts*, v. 88, pp. 199-206, 1994.
- ZEUTHEN, P., KNUDSEN, K. G., WHITEHURST, D. D. "Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment." *Catalysis Today*, v. 65, pp. 307-314, 2001.
- ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. "Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties." *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, pp. 4699-4707, 2006.
- ZHUKOVA, T. B.; PISARENKO, V. N.; KAFAROV, V. V. "Modeling and design of industrial reactors with a stationary bed of catalyst and two phase gas-liquid flow: a review." *International Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n° 1, pp. 57-102, 1990.



Full Length Article

Modeling, simulation and kinetic parameter estimation for diesel hydrotreating



Leandro da Rocha Novaes, Neuman Solange de Resende, Vera Maria Martins Salim, Argimiro Resende Secchi*

Programa de Engenharia Química/COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro 21941-972, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Hydrotreating
Modeling
Parameter estimation
Experimental planning
Internal diffusion

ABSTRACT

The modeling and simulation of hydrotreating (HDT) reactors can provide relevant information about optimal operating conditions, reactor design and formulation of catalysts to achieve cleaner fuels. This study developed a phenomenological model to estimate the kinetic parameters for the HDT process using the design of experiments technique. The catalytic tests were carried out in a bench-scale unit with diesel as feedstock under similar conditions to those of the industrial units and commercial nickel-molybdenum on alumina (NiMo/ γ -Al₂O₃) as catalyst. The reactor temperature was varied from 330 to 380 °C and liquid hourly space velocity (LHSV) from 0.5 to 1.5 h⁻¹, keeping constant hydrogen to oil ratio (H₂/oil) and pressure at 800 std m³/m³ and 90 bar, respectively. The unknown parameters are estimated from experimental data by minimization of the unweighted least-squares function, using a non-linear optimization method (complex algorithm). The proposed model was able to reproduce different operating conditions with good adjustment and accuracy. Relative deviations below 4% for the experimental data and model prediction were achieved. Statistical parameters, p values, and confidence intervals confirmed the good quality of the estimated kinetic parameters. Internal diffusion resistances were present during hydrodesulfurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN) reactions. The hydrogen consumption for HDS was higher than for HDN reaction. Finally, the proposed experimental design with 12 catalytic tests was satisfactory to obtain the desired results in a reliable way.

1. Introduction

Global crude oil production has increased around 12–13 million barrels from 2008 to 2017 [1]. Mostly applied in the transportation sector, it is expected that fossil fuels still account for more than three-quarters of world energy consumption through 2040. U.S. Energy Information Administration (EIA) projects that world energy consumption will keep growing by 48% between 2012 and 2040 [2]. In Brazil, the economic growth has substantially increased the production, processing and sale of diesel oil. From 2000 to 2015, the total demand of this type of fuel almost doubled, going from 220 to 377 million barrels [3]. On the other hand, there is a growing level of environmental awareness related to air quality and health impacts due to greenhouse gas effects. As consequence, stricter environmental legislation imposes severe restrictions on emissions of SO_x, NO_x, CO, CO₂, volatile organic compounds, and particulates from burning of fossil fuels. Therefore, the improving of fuels quality is essential for the oil sector in order to obtain both rentable and high quality distillates.

Catalytic hydroprocessing or hydrotreating (HDT) is fundamental in oil refineries to minimize the atmospheric emission through the removal or reduction of impurities (sulfur and nitrogen compounds), metals and undesirable compounds, such as aromatics in a wide variety of petroleum fractions [4]. Typically, the catalyst bed is composed of NiMo/CoMo alumina supported catalysts designed for HDT reactions: hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrogenation of aromatics (HDA) and hydrodemetallization (HDM). A preliminary study of the optimum operating conditions, e.g. pressure, temperature, space velocity and H₂/oil ratio, of industrial plants is required to achieve higher impurities removal. In addition, the choice of bed composition, type and configuration of the reactors are also of highest importance.

Mathematical models can be employed in optimizing and design purposes in engineering. They are usually cheaper and faster tools to evaluate the impacts of changes in variables, such as operating conditions on system performances. Besides, for the HDT process, the model development is a hard task in view of the chemical reactions, the

* Corresponding author.

E-mail addresses: lnovaes@peq.coppe.ufrj.br (L.d.R. Novaes), neuman@peq.coppe.ufrj.br (N.S. de Resende), vera@peq.coppe.ufrj.br (V.M.M. Salim), arse@peq.coppe.ufrj.br (A.R. Secchi).<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.092>Received 30 April 2017; Received in revised form 21 July 2017; Accepted 24 July 2017
0016-2361/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Nomenclature			
a^L	gas-liquid interfacial area, cm^{-1}	S_p	total external surface area of the catalyst particle (cm^2)
a^S	liquid-solid interfacial area, cm^{-1}	r_j	reaction rate, $\text{mol}/\text{cm}^3/\text{s}$
C_i	molar concentration of compound i , mol/cm^3	R	universal gas constant, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
C_{H_2}	molar concentration of H_2 at the inlet to the reactor, mol/cm^3	T	reaction temperature, K
C_S	molar concentration of sulfur compounds at the inlet to the reactor, mol/cm^3	u^L	superficial velocity of liquid, cm/s
C_N	molar concentration of nitrogen compounds at the inlet to the reactor, mol/cm^3	u^G	superficial velocity of gas, cm/s
$D_{\text{eff},i}^L$	effective diffusivity of component i within the porous catalyst (cm^2/s)	V_p	total volume of the catalyst particle (cm^3)
d_{pe}	particle size, cm	z	reactor bed length, cm
D_r	reactor diameter, cm	<i>Greek letters</i>	
E_{a_j}	activation energy for reaction j , kJ/mol	η_j	effectiveness factor for reaction j
H_i	Henry's coefficient for compound i , $\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$	ξ	ratio of the catalyst bed diluted by inert particles
g	acceleration of gravity, cm/s^2	ρ_b	bulk density of the catalyst, g/cm^3
$k_{0,j}$	pre-exponential factor of reaction j	ρ_S	catalyst density, g/cm^3
k_j	reaction rate coefficient of reaction j	ρ^L	liquid-phase density, g/cm^3
$K_{\text{H}_2\text{S}}$	adsorption equilibrium constant of H_2S , cm^3/mol	μ^L	liquid-phase viscosity (cP)
k_i^L	gas-liquid mass transfer coefficient for compound i , cm/s	Φ_j	Thiele module for reaction j
k_i^S	liquid-solid mass transfer coefficient for compound i , cm/s	τ_s	form factor
L_B	catalyst bed length, cm	Γ	concentration of sulfur and nitrogen in the product at the outlet of the bed
m_p, n_j	reaction orders ($j = \text{HDS, HDN}$)	<i>Superscripts</i>	
p_i	partial pressure of compound i , MPa	G	gas phase
p_{H_2}	partial pressure of H_2 at the inlet to the reactor, MPa	L	liquid phase
S	value of optimized objective function	S	solid phase

physicochemical changes in the feed (density, viscosity, solubility, vaporization) together with the transport phenomena that occur simultaneously in the fixed bed reactor. Korsten and Hoffman [5], in a great contribution in this field, proposed a model that included mass balances based on the two-film theory to consider transport effects between the phases and correlations to estimate the coefficients of mass transfer, gas solubility and oil properties. Also, the kinetic rate expression was based on Langmuir-Hinshelwood model to consider the inhibitor effect of hydrogen sulfide on HDS reactions. HDT models have several applications in engineering design and optimization, e.g. the simulation of an industrial unit with multi-bed adiabatic reactors and hydrogen quenching [6] or the evaluation of the effects of liquid and gas quench streams in heavy oils hydroprocessing [7]. Moreover, dynamic models that takes into consideration the main HDT reactions and different operation modes (cocurrent and countercurrent) have been applied to predict the behavior and performance of industrial hydro-treating reactors within a wide range of operating conditions [8–11].

Besides the model development, it is crucial that the proposed kinetic expressions allow the prediction of the product composition under different process conditions. This, however, is not a simple assignment because there are several chemical structures (mercaptans, thiophenes, pyridines, carbazoles, olefins, aromatics rings) that react simultaneously on the catalyst surface. In this scenario, the accurate and reliable estimation of kinetic parameters appears as a relevant purpose for HDT modeling studies [12–15]. There are several optimization techniques related to parameter estimation problems. Among them, non-linear methods are the most popular and commonly applied to calculate optimal kinetic parameters, e.g. stochastic methods, particle swarm optimization and Levenberg-Marquardt methods [16–19]. Jarullah et al. [20] proposed a total of 27 experiments with three operating variables: pressure, temperature and liquid hourly space velocity (LHSV). They used a linear and non-linear approach to estimate HDS kinetic parameters. Although the results of the model simulations were according to experimental data, this number of tests can be hard to perform on hydrotreating pilot units due to long time duration and high

costs.

Despite a large number of studies on HDT reactor modeling in literature, the experimental procedures described for kinetic parameter estimation might not be well designed and performed to optimize the reaction variables so as to obtain significant and precise results. Moreover, the reliability of the estimated kinetic parameters is not always clearly demonstrated by using statistical parameters (confidence intervals and p -value), sensitivity analysis or predictive capacity of the developed model. In view of this, the main focus of this study is the estimation of kinetic parameters for HDS and HDN reactions based on experimental data. The operational variables, temperature and LHSV were related to the parameters by using the design of experiments technique, aiming a good fit of the proposed model to the experimental data. A full factorial design 2^2 with three replicates in the central condition plus five additional experiments were proposed for the optimization step. A bench-scale unit with a medium distillate as feedstock was used under similar operating conditions to those of industrial hydrotreating units. The reactor model included mass-transfer resistances between the gas-liquid and liquid-solid interfaces and internal diffusion resistance. The kinetic parameters (reaction orders, reaction rate coefficients and activation energies) were obtained by minimizing the sum of the squared error between the experimental data and model prediction. Also, statistical, sensitivity and predictive analyses of the estimated parameters were performed. Evaluation of the catalyst effectiveness factor for both reactions was carried out under different operating conditions. Finally, the hydrogen consumption for both reactions, HDS and HDN, were obtained. The validated model was applied for HDT process simulation by using EMSO software.

2. Experimental

2.1. Catalyst

The catalytic tests were performed using a commercial HDT catalyst, nickel-molybdenum on alumina ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), having the

following composition: 19.0 wt% MoO₃, 5.5 wt% NiO, 4.1 wt% P₂O₅. The catalyst was extrudates with cylindrical shapes and equivalent diameter of 1.7 mm. The surface area, pore volume of the catalyst, bulk density and average pore diameter were 206 m²/g, 0.37 cm³/g, 0.75 g/cm³ and 6.8 nm, respectively. Noting that the catalyst was tested under commercial size and shape.

2.2. Feed oil

Diesel feedstock, composed of a mixture of 50% of light and 50% of heavy diesel was used as the load for the bench-scale unit hydrotreating studies. Both, light and heavy diesel, were obtained from atmospheric distillation. The main properties are shown in Table 1. Deposition of metals was neglected because the metal content, mainly vanadium and nickel, was below the threshold detected by the methodology analysis (ASTM D 4927–05).

2.3. Bench-scale unit

A schematic diagram of the hydrotreating bench-scale unit is shown in Fig. 1. Generally, it can be divided into three sections: feed section, reactor section and product separation section. The diesel feed was pressurized in a storage tank and introduced to the reactor section by means of a high-pressure piston pump. The gas supply module consisted of an electronic mass-flow controller to guarantee a constant flow of hydrogen. Both, feed and gas, were injected into the reactor upwards.

The stainless steel tube reactor of 0.78 cm inside diameter (D_i) was loaded with commercial catalyst (7.5 g) and a diluent (silicon carbide, 120 mesh) in volumetric ratio of 1:1. The catalyst bed length (L_a) was of 26.9 cm. The temperature reactor was maintained at the desired level by three independent heating zones using an electric furnace, which provided isothermal temperature along the active reactor section.

In the reactor outlet, a high-pressure separator was installed to ensure that a liquid phase could be separated from the system. Gas was continuously recovered at the top of the vessel under controlled pressure. The hydrotreated product recovered in the bottom of the vessel was sent to a low pressure separator (stripper) where N₂ was bubbled to remove the possible dissolved impurities – residual waste (H₂S and NH₃). Hydrotreated products were characterized in terms of density (ASTM D-4052-96), sulfur content (ASTM D-5334) and nitrogen content (ASTM D-4629).

2.4. Catalytic tests

Prior to the experimental runs, the catalyst was dried and pre-sulphided with a feedstock spiked with carbon disulfide (CS₂). To minimize the initial deactivation by coke deposition, the stabilization of the catalyst was performed. This step consisted of processing an industrial feed with low content of reactive compounds (unsaturated) and low concentration of aromatic compounds (potential coke precursors). The conditions were: temperature of 340 °C, hydrogen flow of 12 NL/h, LHSV of 0.65 h⁻¹ during 60 h. Note that the feed used for the stabilization was different from the one used in the catalytic tests.

After the activation and stabilization of the catalyst, the experiments were carried out. The product samples were collected under steady-state operation after 56 h for each operating condition. The density was chosen as monitoring parameter as it provides a reliable indicator of overall activity, besides it is a simple and quick analysis. The catalyst was considered stable when the absolute difference between three consecutive results is less than the error of the digital densimeter used for the analysis, whose value is 0.0005 g/cm³. Moreover, a mass balance for the liquid phase is performed whereas the tests are only considered valid if this balance shows a minimum yield of 95%, i.e. the difference between the total mass fed and the obtained in the product must be less than 5%.

2.5. Design of experiments (DOE)

DOE allows the simultaneous investigation of the effects of various factors and thereby facilitating design optimization [21]. It can also be used to relate operating variables with the kinetic parameters for the HDT process. For an initial evaluation of the experimental data errors, a full factorial design 2² with three replicates in the central condition was planned with a total of seven experiments. Temperature and LHSV were the chosen factors used in the DOE planning. Temperature has a strong influence in reaction rates, molecular diffusivity, mass-transfer coefficients at interfaces, solubility and Henry's constant. Besides the temperature, LHSV is also a relevant operating variable that determines the process efficiency. As shown in Table 2, the chosen values are compatible on industrial scale.

Five additional tests were performed to improve the accuracy of the estimation and the reliability of the obtained parameters. Since the kinetic parameters were well correlated with the reactor temperature, only this operating condition was varied from 340 to 380 °C in the experimental tests at constant LHSV, 0.65 h⁻¹.

In order to evaluate the predictive capacity of the model after the parameter estimation, three different experimental conditions were used, as shown in Table 3.

All the experiments were conducted under H₂/oil ratio of 800 std m³/m³ and pressure of 90 bar to avoid undesired loss of catalytic activity due to possible coke deposition on the catalytic surface [22]. At this condition the system operates with excess of H₂ in the liquid phase.

3. Hydrodynamics and mathematical model

The phenomenological modeling of the HDT process is a complex task and many authors have chosen to simplify the model considering different assumptions, such as plug flow pattern, absences of deactivation, resistance between the phases and no axial dispersion [23–25]. However, to ensure that a bench-scale unit is operated as a trickle-bed reactor with plug flow operation, the hydrodynamics regime must be studied. Indeed, factors, such as intrareactor mass and temperature gradients, wetting and wall effects should be minimized and/or virtually eliminated to guarantee that kinetic data obtained in an experimental reactor reflect only chemical events [26].

Here, the dilution of the catalyst bed with inert particles was carried out to increase catalyst wetting and liquid hold-up, minimize

Table 1
Properties of diesel feedstock.

Density _{20/4 °C} (g/cm ³) (ASTM D-4052-96)	0.8901
API gravity (ASTM D-4052-16)	26.6
Sulfur content (mg/kg) (ASTM D-5453-04)	4053
Nitrogen content (mg/kg) (ASTM D-4629-02)	1214
<i>Aromatic composition (%m/m) (ASTM D-5186-03)</i>	
Monoaromatics	14.2
Diaromatics	16.4
Triaromatics	4.4
Polyaromatics	0.8
<i>Distillation curve (ASTM D-2887-04a)</i>	
Mass recovered, %	Temperature, °C
Initial boiling point (IBP)	160
5	235
10	260
20	288
30	310
40	333
50	356
60	378
70	402
80	426
90	452
95	474
Final boiling point (FBP)	534

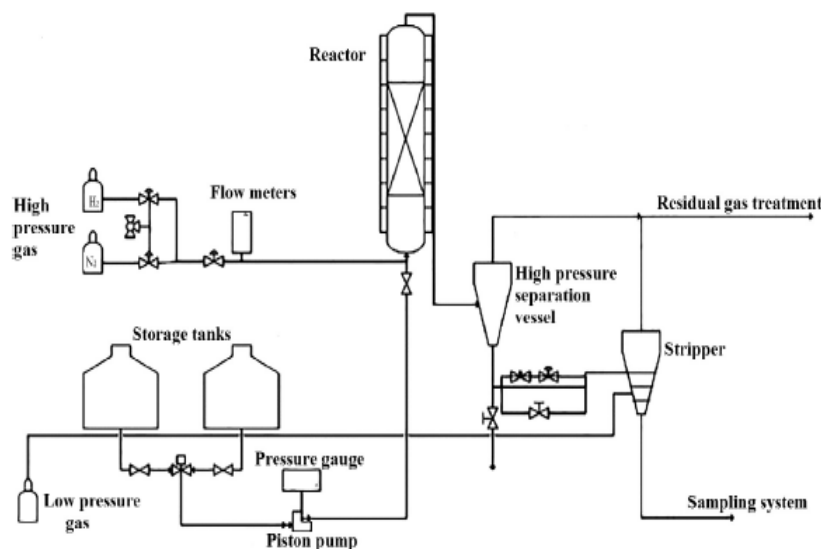


Fig. 1. General scheme of the bench-scale unit.

Table 2
Variables conditions and experimental domain for factorial design.

Independent variables	Levels		
	-1	1	0
Temperature (°C)	330	370	350
LHSV (h ⁻¹)	0.5	1.5	1.0

Table 3
Operating conditions for predictive analysis.

LHSV (h ⁻¹)	Temperature (°C)
0.5	350
1.5	350
0.5	380

temperature gradients and suppress axial dispersion and wall-effects [27]. In this technique, fines are dispersed among the catalyst particles providing more solid-solid contact points and areas over which liquid flows, and hence fines help reduce the voidage in the bed particularly near the reactor wall. Thus, the hydrodynamics is largely dictated by the packing of the fines, whereas the catalytic phenomena are governed by the catalyst particle of the same shape, size, and form as used in industrial practice [28]. For each factor that may cause deviation from ideal flow pattern, we evaluated whether it can be neglected or not, as follows:

- (i) *Axial mass dispersion*: this factor is always present, but it can be minimized to prevent significant deviations from ideal flow by selecting the appropriate ratio of bed length to particle size (L_B/d_{pe}) [26]. There are several values of this ratio proposed by different researchers to neglect axial dispersion effect [29–34]. Here, it was employed Mears criteria ($L_B/d_{pe} > 350$) which is applicable for bench scale HDT units processing straight-run gas oil feed. For this study, the ratio of (L_B/d_{pe}) obtained was higher than 350 which is sufficient to neglect intrareactor mass gradients and to ensure that plug flow was closely approached. Note that it was only considered dispersion effects of liquid phase due to the hydrogen excess in the catalytic system [35].

- (ii) *Intrareactor temperature gradients*: inert dilution improves temperature distribution along the catalytic bed by increasing the ratio of (L_B/d_{pe}) [27]. Axial heat conduction can also be neglected for beds with $L_B/d_{pe} > 30$ [29].

- (iii) *Wetting and wall effects*: the ratio of reactor diameter to particle diameter (D_r/d_{pe}) indicates whether channeling, incomplete and/or ineffective external catalyst wetting (poor contacting effectiveness) can occur. According to Mederos et al. [26] and Perego et al. [35], ($D_r/d_{pe} > 25$) is enough to state that the catalyst bed is well irrigated and the passing (wall effects) is not significant. Here, the ratio value obtained was 35.5. Another criterion for wetting efficiency was proposed by Gierman et al. [36], as shown in Eq. (1):

$$\frac{\mu^2 u^4}{\rho^2 d_{pe}^2 g} > 5.10^{-6} \quad (1)$$

By using the parameters values employed at the mathematical model, this criterion also was satisfied. At least, it was employed a upflow liquid arrangement which is advisable to prevent incomplete wetting. Thus, the assumption that each catalyst particle was surrounded by flowing film of liquid was fulfilled.

Considering the hydrodynamics analysis, the fundamental hypotheses assumed in the mathematical formulation were, as follows:

- ideal flow pattern, steady-state operation;
- intrareactor mass gradients were neglected;
- reactor operates isothermally and isobarically;
- both vaporization of the feed and condensation of vapors in the catalytic bed were neglected;
- chemical reactions occurred only on the surface of the catalyst;
- catalyst particles were completely covered by the liquid phase.

Regarding the feedstock vaporization and condensation, the modeling of both is a hard task for trickle-bed reactor (TBR) operation. Besides, reports on vapor-liquid equilibrium (VLE) for hydrotreating reactors in the literature are still scarce. According to Akgerman et al. [37], for high HDS conversions, the difference between a model that takes into account or not the volatiles diminishes due to depletion of the limit reactant. In our study, HDS and HDN conversions, in most of the cases, were superior to 95%, then it is expected that the effect of

vaporization is minimal. Chen et al. [38] also observed that high aromatic content decrease the compounds volatility. In view of this, the feed used in our experiments is a mixture of light and heavy gas oil with high aromatics content and molecular weight which make our feed-stock of less volatility. In fact, this statement was also used by Mederos et al. [8].

3.1. Mass balance in the gas phase

Mass balance of gas components (H_2 , H_2S and NH_3) is described by Eq. (2), in which the axial coordinate originates from the base of the catalyst bed. The first term refers to the advective flow and the second to the mass transfer from gas to liquid phase.

$$u^g \left(\frac{dP_i^g}{dz} \right) = -K_i^g a^g RT \left(\frac{P_i^g}{H_i} - C_i^g \right) \quad (2)$$

3.2. Mass balance in the liquid phase

Mass balance in the liquid phase includes dissolved gas, sulfur compounds and nitrogen compounds. The mass balance for the gas compounds (H_2 , H_2S and NH_3) and non-volatile compounds (S and N) are shown in Eqs. (3) and (4), respectively.

$$u^l \left(\frac{dC_i^l}{dz} \right) = K_i^l a^l \left(\frac{P_i^g}{H_i} - C_i^g \right) - k_i^s a^s (C_i^l - C_i^s) \quad (3)$$

$$u^l \left(\frac{dC_i^l}{dz} \right) = -k_i^s a^s (C_i^l - C_i^s) \quad (4)$$

For both equations, the last term describes the transport to the catalyst surface, mass transfer term between liquid and solid phase.

3.3. Mass balance in solid phase

At steady state, the compounds were transported between the liquid phase and catalyst surface, being consumed or produced through chemical reactions. Eq. (5) describes the consumption and the production of each component and reaction (gas and non-volatile), where $i = H_2$, H_2S , NH_3 , S, N and $j = HDS$ and HDN .

$$k_i^s a^s (C_i^l - C_i^s) = \pm \xi \rho_B \eta_j \sum_{j=1}^{N_{\text{reactions}}} r_j(C_i^s, T) \quad (5)$$

3.4. Boundary conditions

In order to solve differential equations, it is necessary to define the boundary conditions for gas, liquid and solid phases at $z = 0$, as shown in Eqs. 6 to 11:

$$P_{H_2}(z=0) = P_{H_2} \quad (6)$$

$$P_i(z=0) = 0; i = H_2S \text{ and } NH_3 \quad (7)$$

$$C_i(z=0) = 0; i = H_2S \text{ and } NH_3 \quad (8)$$

$$C_{H_2}(z=0) = C_{H_2} \quad (9)$$

$$C_S(z=0) = C_S \quad (10)$$

$$C_N(z=0) = C_N \quad (11)$$

3.5. Chemical reaction rate

As a result of the complexity of diesel oil composition, the impurities based on sulfur and nitrogen compounds are found in many forms, such as mercaptans, sulfides, thiophenes, benzothiophenes,

pyridines, quinolines, carbazoles, etc. Each form is described by their own reactivity and complex reaction ways. Due to this complex composition, the rate of chemical reaction is usually lumped into a single reaction model [39,40]. Therefore, in this study, the compounds were grouped according to their species, sulfur for HDS and nitrogen for HDN reactions.

HDS reactions are irreversible under general process conditions. Sulfur and hydrogen have a positive impact on the reaction rate, while hydrogen sulfide adsorbed on the catalyst inhibits the reaction. So the kinetic model was based on a Langmuir-Hinshelwood model [41], as shown in Eq. (12).

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(C_S^g)^{m_{HDS}} (C_{H_2}^g)^{n_{HDS}}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^g)^2} \quad (12)$$

For HDN reactions, the rate was expressed by the power law model with respect to the concentrations of nitrogen and with hydrogen [42], as shown in Eq. (13).

$$r_{HDN} = k_{HDN} C_N^{m_{HDN}} (C_{H_2}^g)^{n_{HDN}} \quad (13)$$

The reaction rate coefficient (k_j) for each reaction was defined according to the Arrhenius law, described by Eq. (14).

$$k_j = k_{a,j} \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{RT}\right) \quad (14)$$

3.6. Effectiveness factor, physical properties and mass-transfer coefficients

The effectiveness factor (η_j , $j = HDS$ or HDN) is defined as the ratio of the average volumetric reaction velocity inside the particle (with diffusion resistance) to the reaction rate at the external particle surface. This relevant parameter depends mainly on the catalyst porosity and the size of the molecules of the reactants. Here, η was calculated as function of the Thiele module (Φ_j), as proposed by Froment et al. [43], and could be used for irreversible reactions according to Eqs. (15) and (16).

$$\eta_j = \frac{\tanh \Phi_j}{\Phi_j} \quad (15)$$

$$\Phi_j = \frac{1}{\tau_s} \left(\frac{V_p}{S_p} \right) \sqrt{\left(\frac{m_j + 1}{2} \right) \frac{\rho_s k_j (C_i^g)^{m_j - 1}}{D_{e,i}}} \quad (16)$$

Eq. (15) is valid for kinetic models that use Power Law or Langmuir-Hinshelwood, catalysts in pellets form, for values of Thiele module less than three and reaction orders equal or greater than one. Other parameters, such as solubility, viscosity and mass-transfer coefficients were obtained by equations available in the literature [5,12,20].

4. Numerical solution and parameter estimation technique

The strategy adopted to solve the differential-algebraic equations system was the application of the polynomial approximations with the collocation method. In this method, the dependent variables are approximated by polynomials of degree $n + 1$. When replacing the proposed approximation in the differential equations to be solved, the functions called residues are obtained, which must be null at the collocation points, which are the roots of the Jacobi orthogonal polynomial, $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ [44]. For this application, the OCFEM (Orthogonal Collocation on Finite Elements Method) plugin included in EMSO software program [45] was used, which calculates the roots of the chosen polynomial. The numerical solution was obtained by using the Jacobi polynomial of degree n , where α and β are the parameters of weight function ($w(x)$) and C_α is a constant, as shown in Eqs. 17, 18 and 19. In this study, n was 7, α and β equal to 1.

$$\int_0^1 w(x) p_n^{(\alpha,\beta)}(x) p_m^{(\alpha,\beta)}(x) dx = 0 \quad n \neq m \quad (17)$$

$$\int_0^1 w(x) p_n^{(\alpha,\beta)}(x) p_m^{(\alpha,\beta)}(x) dx = C_n > 0 \quad n = m \quad (18)$$

$$w(x) = (1-x)^\alpha x^\beta \quad (19)$$

For the solution of nonlinear algebraic equation systems, the relative and absolute tolerances adopted were 1×10^{-5} . It should be noted that nine points of interpolation ($n + 2$, with $x_0 = 0$ and $x_{n+1} = 1$) were sufficient to reach the convergence.

The technique used for the estimation of the model parameters was the complex algorithm, which is the direct search method of the flexible polyhedrons [46]. In this method, a hyper-polyhedron with $m + 1$ vertices, where m is the number of parameters, is assembled and its worst vertex is replaced by another collinear with this one and the centroid point (average sum of m best points). The optimization algorithm involved four basic operations: reflection, expansion, contraction, and reduction. Assuming a normal distribution of errors, well done experiment, perfect model, independent variables without error, errors of the dependent variables are all equal and independent, the objective function (SSE) was defined according to Eq. (20).

$$SSE = \sum_{i=1}^{NE} (\Gamma_i^C - \Gamma_i^E)^2 \quad (20)$$

where NE is the number of experiments, Γ the output variables (sulfur and nitrogen contents), C the values calculated by the model and E the experimental data.

5. Results and discussions

5.1. Kinetic parameters estimation

In this study, all parameters, sulfur and nitrogen reaction orders (m_{HDS} and m_{HDN} , respectively), hydrogen reaction orders (n_{HDS} and n_{HDN} , respectively), pre-exponential factors and activation energies for both reactions were estimated simultaneously. Due to the high number of parameters to be determined and the difficulty presented in the formulated mathematical model, we used initial estimates of the parameters to facilitate the search for the global minimum [5–8]. The kinetic parameters estimated, together with the confidence intervals and the p-value for a significance level of 95%, are presented in Table 4.

For HDS reaction, the orders for sulfur and hydrogen are usually found using lumps for Langmuir-Hinshelwood kinetic models. The values were 1.8 and 0.52, respectively. In the literature, such values are in range from 0.5 to 2 for sulfur and from 0 to 2 for hydrogen [5–8,12]. For the HDN reaction, the reaction orders were 1.11 for nitrogen and 0.17 for hydrogen by using the power law model. According to the literature, these values are similar to the reported ones [42]. Except for the hydrogen reactions orders, the confidence intervals for the parameters were considered small, which indicates small standard error. Despite the fact that the estimated values for pre-exponential factors and activation energies parameters are related to the feed, catalyst bed and operating conditions, the obtained values were similar to those found in studies that used similar feeds [8,23].

Regarding the statistical information, confidence intervals show that the error range in which each parameter is found and p value represents the statistical quality of these parameters. Statistically, when the value $(1 - p)$ is greater than the assumed significance level, the null hypothesis is rejected. The significance of parameters, except for the hydrogen orders (n_{HDS} and n_{HDN}), was close to 1. This indicates that none of them include zero within their interval, which means good quality of the estimated parameters. Nevertheless, the hydrogen reaction orders have a chance to be null, which implicates that this

parameter can be removed from the developed model. This suggests that the hydrogen concentration in the catalyst bed does not affect the output variables, as sulfur and nitrogen contents in the product. The stoichiometric coefficients assumed in this study are related to general HDT reactions mechanisms. Therefore, the values employed here did not express how the compounds (reactants and products) were related to each other. According to the literature [5–7,12–14], a specific group of these parameters is often estimated for each type of feed, operating condition and catalyst bed. Besides, the overall pressure (90 bar) assured that the reaction system had an excess of H_2 in the liquid phase. On the other words, the dependence of HDS and HDN reaction rates on hydrogen concentration was indeed quite low showed by the reaction orders and the respective p-values obtained. Thus, the addition of H_2 flow rate and pressure as factors in the DOE planning, besides a larger number of experiments, would be required to obtain these coefficients with higher accuracy and a relationship of both HDS and HDN reactions with the overall pressure. Noting that the estimated model parameters are valid for the operating conditions used in this work, and should be used with care at other pressures.

Analysis of parameter sensitivity was performed to be sure about the set of kinetic parameters estimated correspond to the global minimum and not to local minima [47]. Sensitivity analysis is applied to each parameter by means of perturbation of its value – usually in the range of $\pm 20\%$ – keeping the other parameters in their estimated value [48]. For each perturbation in the parameter values the objective function is reevaluated. The global minimum is guaranteed if all perturbations in all parameters give a higher objective function value compared to the one obtained for the estimated parameters. Here, this analysis was practiced for m_{HDS} , m_{HDN} , $k_{0,HDS}$, $E_{a,HDS}$, $k_{0,HDN}$, $E_{a,HDN}$ by means of $\pm 20\%$ perturbations. Nevertheless, for hydrogen reactions orders for both reactions (HDS and HDN), this analysis was not employed because both parameters, as mentioned previously, were not significant and have a chance to be null in the developed mathematical model. Fig. 2 shows the perturbation percentage for each parameter as function of the corresponding objective function value.

It can be seen that the estimated parameters (origin of Fig. 2) are indeed the optimum point of the optimization problem since its neighborhood present higher values of SSE, which are the condition to assure the correct values of parameters. The perturbation of parameters with nonlinear behavior, reaction orders and activation energies, has a greater impact on HDT kinetic models than the pre-exponential factors. In addition, it was also observed in Fig. 2 that perturbations below -5% for the nonlinear parameters were not performed due to unfeasible results.

Table 5 presents a comparison between the experimental and calculated (predicted) sulfur and nitrogen concentrations (mg/kg) according to the model for all operating conditions studied.

The predicted values were very close to the experimental ones, showing the good fit of the model to the real HDT process. Average relative deviations were also determined for both reactions. It was found a value of 3.3% for HDS reaction and 3% for HDN reaction. These

Table 4
Kinetic parameters estimated.

	Parameter ^a	Confidence interval	1 – p-value
HDS	m_{HDS}	1.8 ± 0.21	0.98
	n_{HDS}	0.52 ± 0.61	0.70
	$k_{0,HDS}$	$7.89 \times 10^{12} \pm 1.09 \times 10^{12}$	0.95
	$E_{a,HDS}$	116.91 ± 8.47	0.97
HDN	m_{HDN}	1.11 ± 0.35	0.96
	n_{HDN}	0.17 ± 0.25	0.75
	$k_{0,HDN}$	$1.43 \times 10^{12} \pm 0.55 \times 10^{12}$	0.95
	$E_{a,HDN}$	156.61 ± 15.02	0.97

^a $k_{0,HDS} = [(\text{cm}^{-3})^{m+n}]/\text{mol}^{(m+n-1)}\text{g.s}$; $k_{0,HDN} = [(\text{cm}^{-3})/\text{g.s}(\text{mol.cm}^{-3})^{(1-n)}]$; $E_a = [\text{kJ/mol}]$.

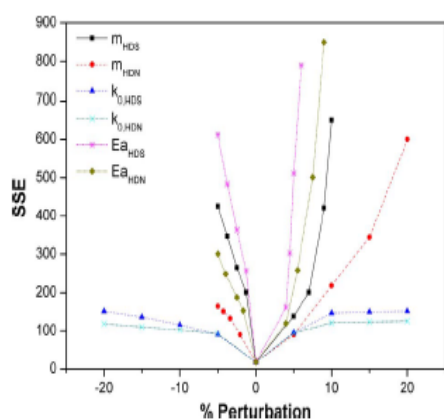


Fig. 2. Sensitivity analysis of estimated parameters: (■) m_{HDS} , (●) m_{HDN} , (▲) $k_{0,HDS}$, (×) $k_{0,HDN}$, (∗) $E_{a,HDS}$, (◆) $E_{a,HDN}$.

values were considered low, inasmuch as the proposed model was complex and the experiments were carried out in a bench-scale unit. Fig. 3 shows the comparison between the experimental and predicted data for sulfur and nitrogen removal.

The parity points between the model and data obtained from the bench-scale unit are very close to the line with slope 1. This clearly indicates a good agreement with the measured and the predicted values. In addition, it is observed that the points are distributed near lower concentrations for both reactions, which demonstrates the high efficiency removal of impurities (best quality products) for the chosen operating conditions. Note that these conditions were similar to those applied in industrial processes, which prioritize high conversions and avoid premature deactivation of the catalyst.

A predictive analysis was performed to evaluate whether the estimated parameters could simulate different operating conditions with good adjustment. Three conditions were chosen and the comparison between experimental and predicted concentrations of sulfur and nitrogen in the hydrotreated product are presented in Table 6.

The predicted values were close to the experimental data and the average deviation achieved was below 8% for both compounds. This result can be considered satisfactory, once the concentration is expressed as number of milligrams of solute per kilogram of solution. Thus, the developed model can be used to simulate the performance of the bench-scale unit under different operating conditions. In order to scale up this model to industrial units, it is important to evaluate others effects, such as energy balance and additional HDT reactions, i.e. HDA and HDM.

Table 5
HDT results: experimental x predicted.

Experimental conditions		Concentration (mg/kg)					
LHSV (h^{-1})	T (°C)	Sulfur			Nitrogen		
		Experimental	Predicted	Absolute error (%)	Experimental	Predicted	Absolute error (%)
0.5	370	8.9	9.32	4.72	1.7	1.65	2.94
1.5	370	204	208	1.96	93	94	1.40
0.5	330	154	152	1.30	349	335	4.01
1.5	330	898	924	2.90	814	823	1.11
1.0	350	239	232	2.93	230	233	1.30
0.65	340	193	204	5.70	216	220	1.85
	350	122	124	1.64	96	94	2.08
	355	18	19	5.56	12	13	4.17
	370	26	25	1.92	8.2	7.9	3.66
	380	4.6	4.8	4.35	3	3.1	3.33

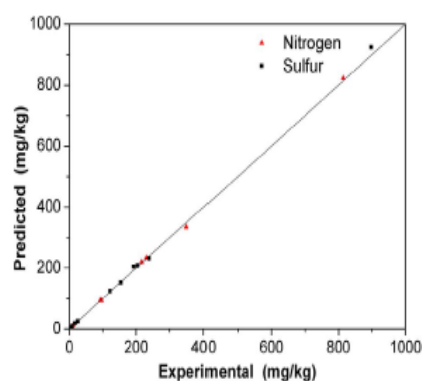


Fig. 3. Comparison between experimental and predicted sulfur and nitrogen concentrations.

Table 6
Predictive analysis of the estimated parameters.

Experimental conditions	LHSV (h^{-1})	T (°C)	Concentration in the hydrotreated product (mg/kg)			
			Sulfur		Nitrogen	
			Experimental	Predicted	Experimental	Predicted
	0.5	350	49	52	45	47
	1.5	350	575	605	394	405
	0.5	380	6.61	7	2.3	2.1

5.2. Simulation of trickle-bed reactor

The proposed model was used to investigate profiles of the dependent variables, concentration of sulfur and nitrogen in the liquid phase (diesel feed), along the reactor, as showed in Fig. 4 (a) and (b). Concentration profiles of hydrogen gas (H_2), hydrogen sulfide (H_2S) and ammonia (NH_3) produced from the HDS and HDN reactions in the liquid phase are shown in Fig. 4 (c) and (d).

Regarding sulfur and nitrogen profiles, there was a pronounced concentration drop at the beginning of the reactor. The high concentration of these compounds allied with low inhibiting effect by H_2S provides elevated reaction rates in this region. This behavior was not observed at the end of the reactor bed. Fig. 4 (c) shows hydrogen concentration in the liquid phase. At the beginning of the bed there was a fast decrease due to high hydrogen consumption. In this region, the rate of mass transfer through the gas-liquid interface was smaller than the chemical reactions rate. However, mass transfer rate predominated

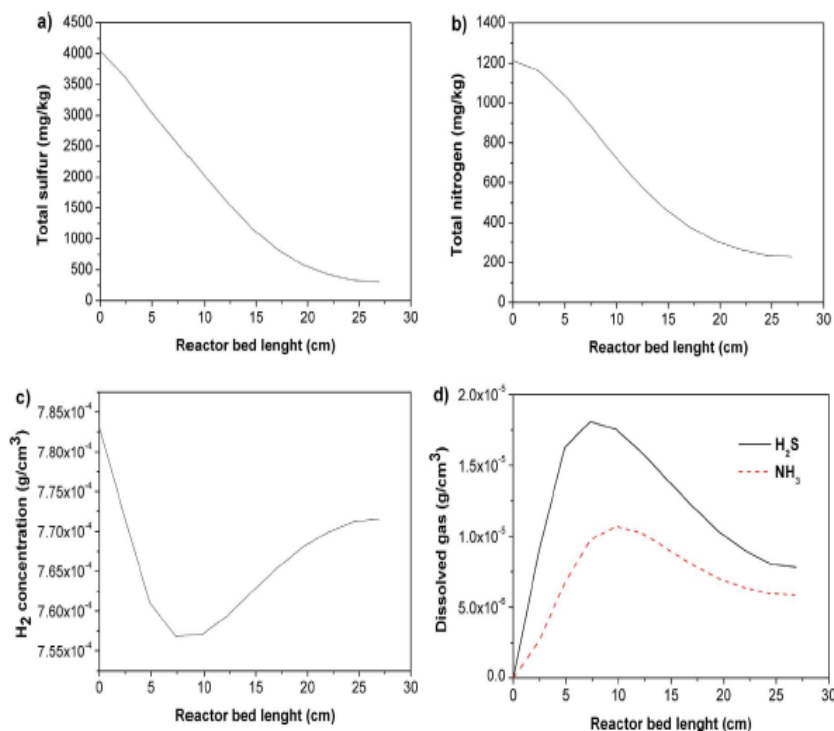


Fig. 4. Concentration profiles in the liquid phase: a) Sulfur, b) Nitrogen, c) H_2 , d) H_2S and NH_3 .

along the length of the bed, increasing the hydrogen concentration in the liquid phase. Noting that this behavior was resulted from a particular set of parameters and fluid properties with a large excess of hydrogen in the reaction system. Moreover, the difference between the hydrogen concentration was less than 4% which is smaller than the uncertainties in calculating rate constants and mass transfer coefficients. Fig. 4 (d) presents the profiles of hydrogen sulfide and ammonia dissolved in the liquid phase. In the same way, also at least 10 cm of the catalyst bed length, the higher reaction rate was the responsible for the fast increase of NH_3 and H_2S concentration. On the other hand, at the end of the bed, mass transfer gradient prevailed rather than chemical reaction. So, the dissolved gases decreased into the liquid phase.

5.3. Evaluation of internal diffusion resistance

The catalyst effectiveness factor (η) is used to evaluate the importance of diffusion limitations within the catalyst pores. It is often obtained through Thiele module (Φ) (Eq. (15)), which is inversely proportional to η . As seen in Eq. (16), the reactants concentration on the catalyst surface (C_s^i) decreases as function of the bed length, while the effective diffusion (D_{eff}^i) is constant. Then, the ratio (C_s^i/D_{eff}^i) is reduced as the end of the bed is reached, which results in lower Φ values. Table 7 presents η values as function of the axial position at the catalyst bed obtained for both HDS and HDN reactions.

The effectiveness factors increased with the axial position and the values were between 0.2 and 0.75 for both reactions. This suggests that the reaction rate inside the particle was smaller than the rate on the catalyst surface, i.e. the internal diffusion mass resistance was relevant. According to the literature [49,50], for commercial particle sizes, η are usually in range of 0.4–0.7. In fact, commercial catalysts have larger particle size which increases the internal pore path that must be crossed by the reactants, thereby decreasing the effectiveness. One alternative to overcome this problem is decreasing the d_p , but high pressure drops

may turn into an issue for industrial operations [26,51,52].

In order to evaluate the operating conditions dependence on effectiveness factor, temperature and LHSV were varied for HDN reaction, as shown in Fig. 5. These η values were referred to a preset axial position. Although only a few points had been plotted, they were sufficient to understand the effects of these variables on internal diffusion resistance.

As the temperature is directly proportional to the component diffusivity within the particle, we expected that η would rise along with increasing temperature. However, we observed the opposite result, once the reaction rate depends on the temperature as well. Thus, the observed η decrease indicates that the reaction rate was more relevant to the intraparticle diffusion restrictions than the temperature. With respect to LHSV variable, an increase in this parameter provokes a minor reduction in the effectiveness which suggests that internal diffusion does not depend of flow rates. Its dependence is associated with the external diffusion of the compounds which indeed is function of flow rates [51]. High flows lead to large amount of reactants on the catalyst surface, which increases the diffusion restraint. Effectiveness factors depend on the relative rates of internal mass transfer and reaction rate which increase faster with the temperature than mass transfer rates.

Table 7
Effectiveness factors for HDS and HDN reactions.

Reaction	Axial position (cm)				
	2.69	5.38	10.76	18.83	26.9
η_{HDS}	0.20	0.23	0.32	0.53	0.64
η_{HDN}	0.69	0.71	0.72	0.77	0.75

* $T = 340^\circ C$, $P = 9 MPa$, $LHSV = 0.5 h^{-1}$, ratio $H_2/Feed = 800 std m^3/m^3$.

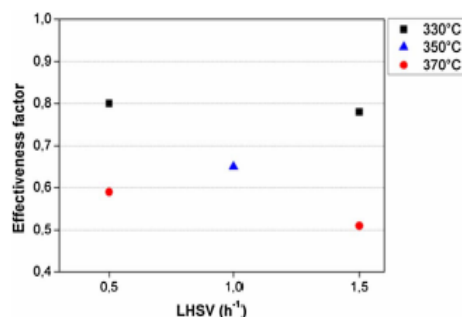


Fig. 5. Catalyst effectiveness factor evaluation for HDN reaction.

5.4. Hydrogen consumption

Hydrotreating (HDT) and hydrocracking (HDC) are the principal processes that consume hydrogen. Hence hydrogen balance is of significant interest and concern for refiners since the operation policy of some plants can be dictated by its availability [53]. There are different approaches to calculate the hydrogen consumption during hydrotreating of petroleum fractions, such as hydrogen balance in the liquid phase, by global hydrogen balance which involves all the streams entering and leaving the reactor, and by chemical reaction calculations [54,55]. Here, we estimated this consumption by using reaction average contribution, reported by Edgar [56]. For HDS and HDN reactions, the following correlations, Eqs. (21) and (22), were used:

$$\text{HDS} = 95\text{--}100 \text{ per each } 1 \text{ wt\% removed} \quad (21)$$

$$\text{HDN} = 300\text{--}350 \text{ per each } 1 \text{ wt\% removed} \quad (22)$$

Considering the 12 catalytic tests performed in the bench-scale unit, the average hydrogen consumption for sulfur removal (standard cubic feet of gas per barrel of crude oil at stock tank conditions – ft³std/bbl) was equal of 463 ft³std/bbl. Regarding the nitrogen removal, the H₂ consumptions was equal of 80 ft³std/bbl. Regarding HDS reaction to produce ultra low sulfur diesel (S < 15mg/kg) from our diesel (S = 4053 mg/kg), the H₂ consumption for only one catalytic test with 99.7% of conversion was 40 ft³std/bbl. According to Lee et al. [54], for a gasoil feed with 6400 mg/kg of sulfur content, the H₂ consumption was 90 ft³std/bbl.

6. Conclusions

This work provided an insight about modeling, simulation and estimation of kinetics parameters for hydroprocessing of diesel oil using a pilot trickle-bed reactor. A mathematical model was presented, taking into account axial dispersion and effectiveness factors for both HDS and HDN reactions. The adopted strategy to solve the differential-algebraic equations system using EMSO software presented good results related to stability and low computational costs. It can be highlighted that only nine interpolation points were sufficient to reach the convergence. The estimated parameters were close to values reported in the literature. Their statistical significances were near 1 in all cases, except for hydrogen orders. Sensitivity analysis was performed to guarantee that the parameters values were the optimum point of the optimization. Moreover, the adjustment of kinetic parameters using experimental data obtained in the bench-scale unit tests had relative deviations below 4%. Predictive analysis of the model also presented good results, with relative deviations below 8%.

The validated model was used to simulate diesel hydrotreating and study variable profiles, e.g. concentration of sulfur and nitrogen compounds in the hydrotreated feed. An evaluation of the operating conditions dependence on the effectiveness factor showed that changes in the reactor temperature had higher impact than the LHSV variable.

Intraparticle mass transfer limitations were present during HDS and HDN reactions with the commercial catalyst used. The hydrogen consumption for sulfur and nitrogen removal was equal of 463 and 80 ft³std/bbl, respectively.

The design of experiments carried out was efficient to estimate the kinetic parameters for both reactions using only few (12 experiments) catalytic tests. Regarding the multivariate optimization, a deep understanding of the process was essential to the accurate choice of factors and their levels for DOE planning.

References

- [1] Leliveld RG, Eijbouts SE. How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation. *Catal Today* 2008;130:183–9.
- [2] U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2016 <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/2016> [accessed 15.01.17].
- [3] USDA Foreign Agricultural Service. Brazil Biofuels Annual Report 2016, <http://gain.fas.usda.gov/2016> [accessed 27.01.17].
- [4] Rodríguez MA, Ancheyta J. Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in vacuum gas oil hydrotreater. *Energy Fuels* 2004;18:789–94.
- [5] Konsten H, Hoffmann U. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *AIChE J* 1996;42:1350–60.
- [6] Alvarez A, Ancheyta J. Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system. *Appl Catal A-Gen* 2008;351:148–58.
- [7] Alvarez A, Ancheyta J, Muñoz JAD. Modeling, simulation and analysis of heavy oil hydroprocessing in fixed-bed reactors employing liquid quench streams. *Appl Catal A-Gen* 2009;361:1–12.
- [8] Mederos FS, Ancheyta J, Elizalde I. Dynamic modeling and simulation of hydro-treating of gas oil obtained from heavy crude oil. *Appl Catal A-Gen* 2012;425–426:13–27.
- [9] Mederos FS, Rodríguez MA, Ancheyta J, Arce E. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. *Energy Fuels* 2016;20:936–45.
- [10] Mederos FS, Ancheyta J. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: cocurrent versus countercurrent operations. *Appl Catal A-Gen* 2007;332:8–21.
- [11] Mederos FS, Elizalde I, Ancheyta J. Steady-state and dynamic reactor models for hydrotreatment of oil fractions: a review. *Cat Rev* 2009;51:485–607.
- [12] Chacón R, Carale A, Bouza A, Sánchez Y. Modeling of a three-phase reactor for bitumen-derived gas oil hydrotreating. *Braz J Chem Eng* 2012;29:135–46.
- [13] Elizalde I, Ancheyta J. Modeling the deactivation by metal deposition of heavy oil hydrotreating catalyst. *Catal Today* 2014;220–222:221–7.
- [14] Martínez J, Ancheyta J. Modeling the kinetics of parallel thermal and catalytic hydrotreating of heavy oil. *Fuel* 2014;138:27–36.
- [15] Rodríguez MA, Elizalde I, Ancheyta J. Comparison of kinetic and reactor models to simulate a trickle-bed bench-scale reactor for hydrodesulfurization of vgo. *Fuel* 2012;100:91–9.
- [16] Moles CG, Mendes P, Banga JR. Parameter estimation in biochemical pathways: a comparison of global optimization methods. *Genome Res* 2003;13:2467–74.
- [17] Vaziri MS, McAuley KB, McLellan JP. Approximate maximum likelihood parameter estimation for nonlinear dynamic. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:274–83.
- [18] Camargo CIM, Resende NS, Oliveira AG, Tavares FW, Salim VMM. Investigation of adsorption-enhanced reaction process of mercury removal from simulated natural gas by mathematical modeling. *Fuel* 2014;129:129–37.
- [19] Maia JGSS, Demuner RB, Secchi AR, Biscia Jr EC. Modeling and simulation of the process of dehydration of bioethanol to ethylene. *Braz J Chem Eng* 2016;33:479–90.
- [20] Jarullah AT, Mujtaba IM, Wood AS. Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil. *Chem Eng Sci* 2010;66:859–71.
- [21] Reliability Engineering Resources. Introduction to design of experiments (DOE), <http://www.weibull.com/hotwire/issue84/hottopics84.htm>, 2008 [accessed 11.01.17].
- [22] Furimsky E, Masoth FE. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal Today* 1999;52:381–495.
- [23] Toosi AF, Samie MS, Dashti A, Shandiz MA. Simulation of a non-isothermal industrial hydrotreating reactor using simlink. *Energy Fuels* 2014;28:4828–34.
- [24] Marafi A, Fukase S, Al-Marri M, Stanislaus A. A comparative study of the effect of catalyst type on hydrotreating kinetics of kuwaiti atmospheric residue. *Energy Fuels* 2003;17:661–8.
- [25] Botchwey C, Dalai AK, Adjaye J. Simulation of a two-stage micro trickle-bed hydro-treating reactor using athabasca bitumen-derived heavy gas oil over commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst: effect of H₂S on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *Int J Chem Reactor Eng* 2006;4:1–15.
- [26] Mederos FS, Ancheyta J, Chen J. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. *Appl Catal A-Gen* 2009;355:1–19.
- [27] Berger RJ, Pérez-Ramírez J, Kapteijn F, Moulijn JA. Catalyst performance testing: bed dilution revisited. *Chem Eng Sci* 2002;57:4921–32.
- [28] Al-Dahhan MH, Wu Y, Dudukovic MP. Reproducible technique for packing laboratory-scale trickle-bed reactors with a mixture of catalyst and fines. *Ind Eng Chem Res* 1995;34:741–7.
- [29] Mears DE. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors. *Chem*

- Eng Sci 1971;26:541–7.
- [30] Mears DE. The role of liquid holdup and effective wetting in the performance of trickle-bed reactors, in: Proceedings of the 3rd International Symposium. Chem React Eng II, ACS Monograph Ser., 1974;133:218.
- [31] Froment GF, Bischoff KB. Chemical reactor analysis and design. New York: John Wiley & Sons; 1979.
- [32] Hochman JM, Effron E. Two-phase cocurrent downflow in packed beds. Ind Eng Chem Fund 1969;8:63–71.
- [33] Kumar VR, Balaraman KS, Rao VSR, Ananth MS. Performance study of certain commercial catalysts in hydrodesulfurization of diesel oils. Pet Sci Technol 2001;19:1029–38.
- [34] Ancheyta J, Marroquín G, Angeles MJ, Macías MJ, Pitault I, Forisier M, et al. Some experimental observations of mass transfer limitations in a trickle-bed hydro-treating pilot reactor. Energy Fuels 2002;16:1059–67.
- [35] Perego C, Peratello S. Experimental methods in catalytic kinetics. Catal Today 1999;52:133–45.
- [36] Gierman H. Design of laboratory hydrotreating reactors scaling down of trickle-flow reactors. Appl Catal 1988;43:277–86.
- [37] Akgerman A, Collins GM, Hook BD. Effect of feed volatility on conversion in trickle bed reactors. Ind Eng Chem Fundam 1985;24:396–401.
- [38] Chen J, Wang N, Medems F, Ancheyta J. Vapor-liquid equilibrium study in trickle-bed reactors. Ind Eng Chem Res 2009;48:1096–106.
- [39] Labalidi HMS, Shaban HI, Al-Radwan S, Alper E. Simulation of an atmospheric residue desulfurization unit by quasi-steady state modeling. Chem Eng Technol 1998;21:193–200.
- [40] Wei J, Kuo JCW. Lumping analysis in monomolecular reaction systems: analysis of the exactly lumpable system. Ind Eng Chem Fund 1969;8:114–23.
- [41] Girgis MJ, Gates BC. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. Ind Eng Chem Res 1991;30:2021–58.
- [42] Janullah AT, Mujtaba IM, Wood AS. Kinetic model development and simulation of simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodemetalization of crude oil in trickle bed reactor. Fuel 2011;90:2165–81.
- [43] Froment GF, Bischoff KB, De Wilde J. Chemical reactor analysis and design. 3rd ed. New York: Wiley; 2010.
- [44] Villadsen JV, Stewart WE. Solution of boundary value problems by orthogonal collocation. Chem Eng Sci 1967;22:1483–501.
- [45] Soares RP, Secchi AR. EMSO: a new environment for modeling, simulation and optimization. Comput Aided Chem Eng 2003;14:947–52.
- [46] Nelder JA, Mead RA. Simplex method for function minimization. Comput J 1965;7:308–13.
- [47] Varma A, Morbidelli M, Wu H. Parametric sensitivity in chemical systems. Cambridge Series in Chemical Engineering, 1st ed., UK, 1999.
- [48] Alcázar LA, Ancheyta J. Sensitivity analysis based methodology to estimate the best set of parameters for heterogeneous kinetic models. Chem Eng J 2007;128:85–93.
- [49] Marroquín G, Ancheyta J, Esteban C. A batch reactor study to determine effectiveness factors of commercial HDS catalyst. Catal Today 2005;104:70–5.
- [50] Ancheyta J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. John Wiley & Sons Inc; 2011.
- [51] Macías MJ, Ancheyta J. Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shapes. Catal Today 2004;98:243–52.
- [52] Ancheyta J, Muñoz JAD, Macías MJ. Experimental and theoretical determination of the particle size of hydrotreating catalysts of different shapes. Catal Today 2005;109:120–7.
- [53] Castañeda LC, Muñoz JAD, Ancheyta J. Comparison of approaches to determine hydrogen consumption during catalytic hydrotreating of oil fractions. Fuel 2011;90:3593–601.
- [54] Lee CK, Magalhaes LECS, Osowski CA. Study compares methods that measure hydrogen use in diesel hydrotreaters. Oil Gas J 2008;13:58–63.
- [55] Stratiev D, Tzingov T, Shishkova I, Dermatova P. Hydrotreating units chemical hydrogen consumption analysis a tool for improving refinery hydrogen management. In: 44th International petroleum conference, September 21–22, Bratislava, Slovak Republic; 2009.
- [56] Edgar MD. Hydrotreating Q & A. Paper presented at the NPRA Annual Meeting 1993, San Antonio, Texas; 1993.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A, General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata

Accelerated deactivation studies of hydrotreating catalysts in pilot unit

Leandro da Rocha Novaes^a, Marcelo Edral Pacheco^b, Vera Maria Martins Salim^a,
Neuman Solange de Resende^{a,*}^a Programa de Engenharia Química/COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro 21941-972, RJ, Brazil^b Plantas Piloto, CENPES/PDRGN, PETROBRAS, Rio de Janeiro 21941-915, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrotreating

Accelerated deactivation

Normalized reaction temperature

ABSTRACT

In the present paper, a methodology of accelerated deactivation was employed to study the activity loss by coke deposition in short time duration experiments. The loss of activity as function of time is an inherent problem in hydrotreating (HDT) processes. Deactivation at normal operation conditions occurs slowly because of coke formation, commercial catalysts take on average 2–3 years to be replaced. Thus, the accelerated deactivation appears as an instrument capable of providing relevant information on the deactivation phenomenon in reduced time tests. A pilot plant with diesel as feedstock was used under similar conditions to those of industrial units with commercial HDT catalysts. Reaction kinetics was applied to evaluate the deactivation by coke deposition instead of the traditional characterization of residual catalysts. Normalized reaction temperature was related to the initial and residual activities for hydrosulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN) and hydrodearomatization (HDA) reactions. The reaction temperature of 420 °C in the accelerated deactivation step provided a satisfactory level of deactivation. The catalyst bed configuration proved to be a key factor in order to preserve the residual activity. HDN and HDA activities were more affected than HDS activity by coke deposition in the experimental runs. HDA reaction could reach the thermodynamic equilibrium state when using less severe operating conditions. Finally, the employed methodology led to a proper representation of the industrial HDT deactivation phenomenon.

1. Introduction

One of the major challenges that the oil industry faces is the adequacy of refining facilities to more strict environmental legislation. As a result, the restructuring of old industrial units and the design of new ones will be essential to improve fuel specification [1]. Approximately 50% of the estimated oil world reserves are oil sands, heavy crude oil and bitumen reserves and oil production is estimated to increase from 13 to 18 MMbbl (millions of barrels per day) between 2015 and 2035 [2]. Besides, heavy crude oil tends to have higher concentrations of impurities, such as sulfur compounds as well as low yields in light and middle distillates. Then, to achieve high quality and rentable products, catalytic beds with better performance and more severe operating conditions will be indispensable to the refining process.

In this scenario, catalytic hydroprocessing or hydrotreating (HDT) became a fundamental process of the petroleum refining industry from technical, economic and environmental point of view. It has been used for over 60 years to obtain fuels with improved quality from any petroleum fraction. However, as any catalytic process, there is an activity

loss due to the deactivation process. Commercial HDT catalysts are continuously deactivated under operation conditions at industrial reactors. Typically, for a middle distillate HDT unit, cycle lengths range from 1 to 6 years. Conversely, the catalyst deactivation for heavy oils hydroprocessing is faster due coke and metal deposition. Besides, studies related to effects of asphaltene content (coke precursors), feedstock properties, operating conditions, catalysts composition and kinetic modeling are also available in the literature with respect to deactivation process [3–8]. It is noted that these studies have in common the catalytic characterization approach to support the results.

Catalytic activity for industrial operations is maintained through constant increase of the reaction temperature, keeping the desired product specifications as a continuous monitoring of deactivation. Nevertheless, the increase of the reaction temperature has limits due to metallurgical constraints, and also to the process's thermodynamic equilibrium [9]. The deactivation phenomenon may occur by various mechanisms, which are often classified into three large groups: poisoning, thermal degradation (sintering) or deposition (fouling) by coke and/or metals [10]. Among them, deposition is the primary responsible

* Corresponding author.

E-mail addresses: lnovaes@peq.coppe.ufrj.br (L.d.R. Novaes), marceloedral@petrobras.com.br (M.E. Pacheco), vera@peq.coppe.ufrj.br (V.M.M. Salim), neuman@peq.coppe.ufrj.br (N.S. de Resende).<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.040>Received 30 April 2017; Received in revised form 23 June 2017; Accepted 30 June 2017
0926-860X/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

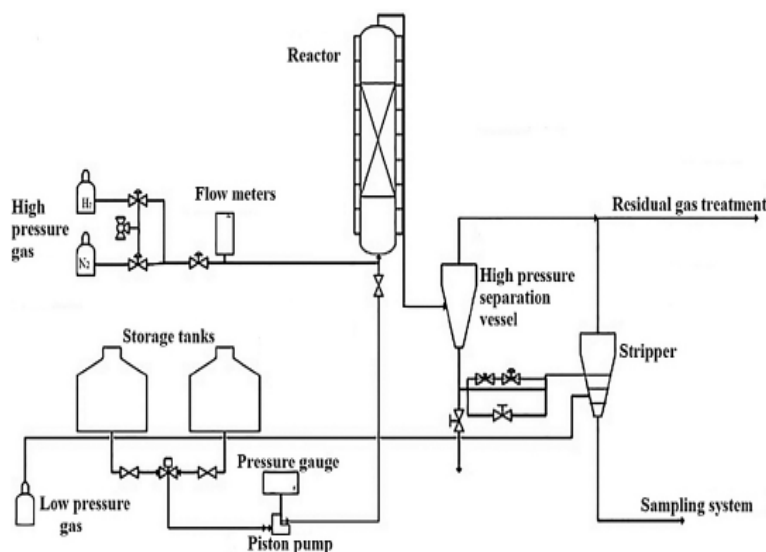


Fig. 1. General scheme of the pilot plant unit.

for the activity loss in the HDT process and can occur directly on the active sites, blocking the catalyst pores or even hindering reactant adsorption/product desorption [10,11]. Coke deposition is part of any HDT process, but the impact of metals, mostly vanadium and nickel, depends on the amount of these compounds in the feed [12].

Because of its industrial importance, the design and development of HDT catalysts with superior cycle length, high performance and more resistant to deactivation have demanded special attention. Indeed, many authors have evaluated the effects of coke or metal deposition by using the characterization of coked catalysts [13–15]. However, this approach has not proved fast enough [16,17]. Thus, the accelerated deactivation appears as an alternative to provide relevant information about the activity loss of the catalyst in short duration experiments. Tanaka et al. [18] carried out tests at high severity conditions to evaluate the effects of coke deposition in the HDT process. They showed that heavier feeds generated greater amount of carbonaceous compounds on the catalytic surface and that this material would be the main reason for the activity loss. The authors emphasized, however, that the high amounts of deposited coke might have been overestimated, thus not representing a real industrial HDT process.

Maity et al. [19] investigated the percentage of deposited metals required to obtain a significant decrease in catalytic activity. In their study, the accelerated deactivations tests were used to evaluate the residual activities in hydrodesulfurization (HDS) and hydrodemetallization (HDM) reactions. Activity studies identified that the deactivation of HDS activity was faster than that of HDM. Probably, the coverage of active sites by vanadium atom hindered the interaction of sulfur compounds with the active phase. Besides, a comparison between regular and vanadium impregnation deactivation was performed. The authors concluded that coke formation at the initial stage caused catalyst deactivation whereas, at later stages, metal sulfide deposition impact was higher.

Ahmed et al. [20] studied the effects of activity loss on vacuum residues through accelerated deactivation conditions. High reaction temperature was employed in the accelerated catalyst aging, which resulted in large amounts of deposited carbonaceous with high aromaticity. This was attributed to the decrease of hydrogenation activity of the catalyst due to coke and metal deposition.

More recently, Pacheco et al. [21] applied an accelerated deactivation methodology to study catalyst deactivation by coke deposition on commercial HDT catalysts. In their study, it is noteworthy: i) the use

of reaction kinetics in the activity loss evaluations, ii) the search for experimental conditions to achieve representative catalyst samples to compare with industrial ones. The proposed methodology was effective to deactivate the catalyst and lead to a proper representation of industrial hydrotreating unit at the end of a catalyst life cycle. Venkatesh et al. [22] also evaluated the performance of commercial HDT catalysts to predict a unit cycle length by using accelerated deactivation tests. They observed that, depending on the catalyst deactivation stage, the product quality suffers changes because of high coking and polyaromatic compounds.

Reports on accelerated deactivation of HDT catalysts in the literature are still scarce. Besides, most studies do not evaluate the influence of the operating conditions employed in the experiments. Hence, the results related to the deposited coke often are very different from those observed in industrial units. To overcome this problem, it is essential to know the key-variables that accelerate deactivation and produce a representative coked industrial catalyst sample. Thus, in this study, an accelerated deactivation methodology was employed in the HDT pilot unit under operating conditions similar to those in the industry to obtain relevant information of the loss of activity by coke deposition. In addition to normal hydrotreating operation, using commercial catalysts, another less severe condition was employed to better investigate catalyst deactivation. A kinetic approach of HDT reactions was used to evaluate the deactivation by coke deposition. To increase coke formation, the operational variables modified were temperature and H₂/oil ratio. The normalized reaction temperature was used as analysis tool to evaluate the residual activity after the accelerated deactivation step. Besides, the effect of different compositions of catalytic beds and different temperatures in the deactivation step was evaluated on the residual activities. Kinetic parameters were estimated for hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN) and hydrodearomatization (HDA) reactions.

2. Experimental

2.1. Pilot plant

The experiments described in this paper were carried out in a fixed bed pilot plant illustrated in Fig. 1. The unit consists of three sections: feed section, reactor section and product separation section.

The feed supply module consists of a pressurized liquid feed storage

Table 1
Feedstock properties.

$d_{20,4}^c$ (g/cm ³)	'API	Total sulfur (mg/kg)	Total nitrogen (mg/kg)	Aromatic composition (%m/m)
0.8901	26.6	4053	1214	monoaromatics = 14.2 diaromatics = 16.4 triaromatics = 4.4 polyaromatics = 0.8

tank and a feed pump. Medium distillate (diesel) and hydrogen were injected into the reactor upwards. The reactor had length of 26.9 cm containing a pack of catalyst, 7.5 g, 1:1 diluted with inert silicon carbide. It was isothermally operated with independent temperature control in three heating zones using an electric furnace. At the reactor outlet, the effluent was sent to a gas/liquid high pressure separation vessel. Gas phase was continuously recovered at the top of the vessel under controlled pressure. Liquid product was recovered at the bottom of the vessel under level control and sent to a low pressure separator where N₂ was bubbled to remove residual contaminants such as H₂S and NH₃. Hydrotreated liquid products were characterized in terms of density (ASTM D-4052-96), sulfur content (ASTM D-5334), nitrogen content (ASTM D-4629) and aromatics (ASTM D-5186).

2.2. Feed oil

The feed was composed by a mixture of 50% of light and 50% of heavy diesel obtained from an atmospheric distillation whose properties are shown in Table 1. The metal content in the load was below the threshold detected according to the methodology (ASTM D 4927-05). Considering the short time duration of the experimental runs, metal deposition was neglected.

2.3. Catalyst bed

Typical commercial HDT catalysts, nickel-molybdenum on alumina (NiMo/ γ -Al₂O₃), nickel-molybdenum phosphate on alumina (NiMoP/ γ -Al₂O₃) and cobalt-molybdenum on alumina (CoMo/ γ -Al₂O₃), were used in the experimental tests. All catalyst shapes were cylindrical extrudates. Table 2 shows the bed configuration and physical properties (specific surface area (SSA), pore volume (PV) and average pore diameter (APD)) for each run.

The catalytic bed was the same for runs 4 and 5, except for the number of layers – 2 and 3, respectively. The mixed bed is widely used in industrial units to provide different operation possibilities depending on the desired product specifications [23]. The bed configuration for run 4 was designed as follows: i) 1st layer: CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst – to improve the sulfur compounds reactions by direct desulfurization route (DDS) [24]; ii) 2nd layer: NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst – high activity to

Table 2
Catalytic bed configuration and physical properties.

Run	Catalytic bed configuration	Physical properties ^a		
		SSA (m ² /g)	PV (mL/g)	APD (Å)
1	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	206	0.38	96
2				
3	NiMoP/ γ -Al ₂ O ₃	192	0.50	101
4	Mixed bed (2 layers): NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ and CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	225	0.42	85
5	Mixed bed (3 layers): NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ and CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	203	0.38	82

^a For the mixed bed, the values measured are related to both catalysts analyzed together.

convert most of refractory sulfur compounds via prehydrogenation route (HYD) and nitrogenous compounds. For run 5, another layer of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst was loaded. This last layer was employed to obtain the desired products specifications without increasing the H₂ consumption via DDS.

2.4. Experimental procedures

The objective of our experimental procedures was determining the initial and residual activities of hydrotreating reactions (HDS, HDN and HDA). Five experimental runs with different compositions of fixed beds (Table 2) were carried out following the steps: (i) drying, activation and stabilization of catalyst bed; (ii) evaluation of initial catalytic activity at three temperatures varying from 340 to 380 °C; (iii) accelerated deactivation step; (iv) evaluation of residual catalytic activity under the same conditions used in the evaluation of initial activity.

The catalyst bed was dried at 120 °C and 90 bar for 18 h with a continuous flow of H₂. Then, catalyst activation was performed *in situ* during 27 h by sulfidation using a hydrotreated feedstock ($d_{20,4}^c = 0.88$, S = 5000 mg/kg, N = 140 mg/kg) spiked with 2% wt CS₂. After that, the stabilization of the catalyst was carried out for 115 h aiming at minimizing the loss of catalytic activity by fast coke deposition in active sites. In fact, a less reactive distillate characterized by a low content of aromatic and polyaromatic compounds – potential coke precursors – was used under the following conditions: temperature of 340 °C, pressure of 90 bar and H₂/oil ratio of 800 std m³/m³. It must be noted that the feed used here was different from the one used in the catalytic activity evaluation.

Table 3 shows the variables and operating conditions of the following steps. Two groups of conditions were chosen to evaluate catalyst deactivation: group A, for experimental runs from 1 to 4, and, group B, for run 5.

The accelerated deactivation step (iii) consisted of two stages: initially, the gradient temperature reaction was increased (400/420 °C) to form coke compounds [25], and then the H₂/oil ratio was decreased (800–150 std m³/m³) to raise the aromaticity of the coke previously formed [26]. Remarking that for run 1, two temperatures (400 and 420 °C) were evaluated, whereas for runs from 2 to 4 was used only 420 °C.

The chosen operational conditions were suitable to compare the results between the pilot plant and industrial units and simultaneously prevent other deactivation mechanisms, expected for coke deposition [21]. According to the literature [27], 56 h for each step is enough to stabilize the catalytic system (steady-state operation), which was confirmed by density analysis. The density was selected as monitoring parameter because it is a fundamental property that provides a reliable indicator of overall activity, besides it is a simple and quick analysis.

Table 3
Variables and operating conditions.

Variables	Step	Operating conditions	
		A	B
Temperature (°C)	Initial and residual activity	340/360/380	340/355/370
		400/420	400
H ₂ /oil ratio (std m ³ /m ³)	Initial and residual activity	800	640
	Accelerated deactivation	stage 1 stage 2	850/150 370/79
Pressure (bar)	Initial and residual activity,	90	60
	accelerated deactivation	0.65	0.83
LHSV (h ⁻¹)			

3. Kinetics approach

Assuming a plug flow reactor, the determination of rate constants was performed through the kinetic model proposed by Pacheco et al. [21]: power law model and irreversible reactions for HDS, HDN and HDA. Reaction orders of 1.6 for HDS, 1.0 for HDN and HDA were obtained from the best fit for the concentrations of sulfur, nitrogen and aromatics in the hydrotreated product after the initial activity evaluation stage.

For each HDT reaction, the evaluation of catalyst activity loss consisted of five steps: a) determination of apparent kinetic rate constants; (b) estimation of the activation energy through the linearization of the Arrhenius equation, using the three temperatures of the initial activity evaluation step; (c) calculation of the normalized reaction temperature (T_{norm}), (d) calculation of delta temperature (ΔT), which was defined as the increase of reaction temperature needed to maintain the same initial activity of the catalyst, as shown in Eq. (1).

$$\Delta T (^{\circ}\text{C}) = T_{norm} (^{\circ}\text{C}) - T_{initial} (^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

Here, $T_{initial}$ is the reaction temperature at the initial activity evaluation stage and T_{norm} is the normalized temperature reaction.

The loss of catalytic activity is expressed here by T_{norm} for each test and catalytic reaction. T_{norm} is a tool often applied for predicting and monitoring the catalytic activity in industrial plants [28,29]. It is defined as the temperature required for the deactivated catalyst to achieve the same conversion achieved in the initial catalytic evaluation test, as shown in Eq. (2).

$$T_{norm} (^{\circ}\text{C}) = \left(\frac{R}{E_a} \ln \left(\frac{k_{i,rest}}{k_{i,initial}} \right) + \frac{1}{T_{rest}} \right)^{-1} - 273.15 \quad (2)$$

where R is the universal gas constant, k is the apparent rate constant, E_a is the activation energy, i is the respective studied reaction (HDS, HDN, HDA) and T_{rest} is the reaction temperature in the evaluation of final catalytic activity.

4. Results and discussion

4.1. Evaluation of the temperature in the accelerated deactivation step

Two temperatures in the accelerated deactivation step were evaluated, 400 °C (run 1) and 420 °C (run 2). Table 4 shows the conversion for initial and residual activities obtained for runs 1 and 2.

Regarding each temperature and reaction, the difference observed before deactivation for both runs was probably due to inherent errors, such as analytical analysis and bed configuration. The initial activity was higher than the residual for both, indicating that the deactivation methodology was applied successfully. Possibly the access of reactants to the active sites was restrained due to coke deposition. Concerning the residual activity, the decrease for run 1 was lower than for run 2. This behavior was evident for HDN reaction at 340 °C. Observing run 1, the decrease was from 74.2% to 68.6% and for run 2, from 81.9 to 55.5%.

Table 4
Conversion for NiMo/Al₂O₃ fixed bed (runs 1 and 2).

Temperature °C	Run	Conversion (%)					
		Initial activity			Residual activity		
		HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA
340	1	93.2	74.2	9.5	90.5	68.6	9.1
	2	95.4	81.9	7.8	91.9	55.5	6.6
360	1	98.9	95.6	16.7	97.2	93.6	15.9
	2	99.5	99.0	23.1	97.5	81.2	22.2
380	1	99.8	99.9	38.7	98.7	98.2	38.1
	2	99.8	99.8	40.2	97.2	94.2	38.4

Table 5
Estimated kinetics parameters for NiMo/Al₂O₃ fixed bed (runs 1 and 2).

Parameters	HDS	HDN	HDA
E_a/R (K)	22581 ± 3110	14159 ± 1560	19421 ± 1473
$\ln k_0$	43.3 ± 5.0	24.6 ± 2.4	30.1 ± 2.2

The high temperature (420 °C) in the accelerated deactivation step was responsible for these results.

The reactor temperature has strong influence on the rate of HDT reactions before and after deactivation. The high removal of impurities (sulfur and nitrogen) and the hydrogenation of aromatic compounds at elevated temperatures are because the increase in the interaction between reactants and active sites on catalyst surface. Also, the temperature is proportional to the reaction rates and the diffusivity within the catalyst pores.

The conversion of HDT reactions is not enough to quantify and evaluate the activity loss. Thus, for better understanding, an alternative is to use the normalized reaction temperature (T_{norm}). In this approach, the kinetic parameters for each reaction were calculated using three temperatures for initial activity evaluation (340/360/380 °C). Table 5 shows the estimated values and the confidence intervals and Table 6 presents the determined T_{norm} values, for both runs.

Assuming normal distribution of data and a confidence level of 95%, the experimental error was 3 °C for run 1 and 2 °C for run 2, considering all reactions. Regarding T_{norm} , for run 1, the values were almost equal to the temperatures at the initial catalytic evaluation for each HDT reaction, with approximately 1.5 °C higher. This indicates that the activity decrease was not significant. However, for run 2, T_{norm} was higher, with an average value of 12 °C. Among the reactions, HDN showed the highest values, suggesting it was more affected than the others were. The difference observed between run 1 and 2 is associated to the temperature in the accelerated deactivation step. As we expected, the mechanism of coke formation by free radicals was favored by high temperature conditions [9,25,30]. Thus, 420 °C was the best condition to study the deactivation by coke deposition and it was employed for the other experimental runs.

The determination of the accelerated deactivation temperature is extremely important. Besides its correlation with coke formation mechanisms, it also depends on bed composition, feed and accelerated deactivation methodology. Although there is not a right value, e.g., Tanaka et al. [18], Ahmed et al. [20] and Venkatesh et al. [22] employed 500/425/400 °C, respectively. Furthermore, Pacheco [21] adopted the same methodology and operating conditions as this study, but 400 °C was enough to obtain an effective deactivation.

ΔT parameter simplifies the understanding of activity loss by each reaction as shown in Fig. 2 for run 2. HDS and HDA reactions were affected uniformly by the catalyst deactivation, with an average ΔT of 7 °C. For HDN, the loss of activity did not present the same behavior, ΔT of 21 °C. In fact, HDN had the lowest residual activity.

Reaction mechanisms and the catalyst bed formulation could explain this difference of ΔT values for the HDT reactions. Concerning the

Table 6
 T_{norm} values for NiMo/Al₂O₃ fixed bed (runs 1 and 2).

Temperature (°C)	Run	T_{norm} (°C)		
		HDS	HDN	HDA
		340	1	341
	2	347	360	347
360	1	360	363	361
	2	371	382	366
380	1	381	384	380
	2	388	402	388

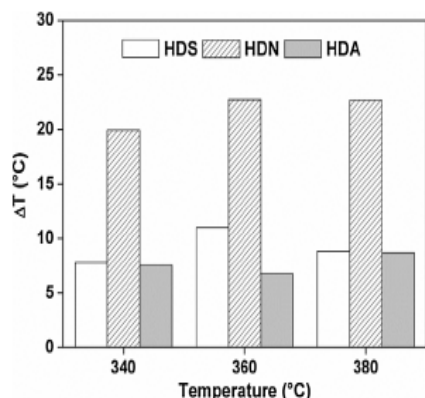


Fig. 2. ΔT parameter values - activity loss for HDT reactions (run 2).

mechanisms, the first step for HDN and HDA is the hydrogenation of aromatic rings. But for HDS, it can occur by two paths: hydrogenation and/or direct hydrogenolysis of the sulfur-carbon bond. As seen in Fig. 2, HDN and HDA ΔT were not similar, suggesting that hydrogenation sites were not deactivated homogeneously. Therefore, the observed distinction is attributed to the catalyst formulation, whose properties preserved more HDS and HDA than HDN activities.

4.2. NiMoP/Al₂O₃ catalyst bed

NiMoP/Al₂O₃ bed was employed to evaluate the coke deposition using a different composition of fixed bed. For the analysis by using the reaction kinetics, Tables 7 and 8 present the estimated parameters with confidence intervals and the T_{norm} values, respectively. The experimental error was 2 °C for all reactions assuming normal distribution of data and a confidence level of 95%.

Similar to NiMo/Al₂O₃, this bed (NiMoP/Al₂O₃) was also affected by the deactivation since T_{norm} was higher than the evaluated temperatures. On the other hand, the average value was higher than 11 °C for each reaction, which suggests a uniform coke deposition on the catalyst surface. The catalyst bed composition is possibly responsible for this uniformity because this result was not observed when NiMo/Al₂O₃ was employed.

Using the same catalyst bed (NiMoP/Al₂O₃) as Pacheco [21,27], we evaluated whether the methodology would lead to a correct representation of an industrial deactivation. The comparison of ΔT parameter obtained is shown in Fig. 3 for both studies. As expected, residual activities for both presented a comparable performance. According to the reference, these activities are similar to those obtained at the end of real industrial campaigns. Average ΔT values were 11 °C in this study and 12 °C for the reference.

The HDS reaction showed more different results between the studies. This can be explained because the rectification stage of the hydrotreated product (bubbling of N₂), which did not take place in our pilot unit for operational reasons. Absence of this step could have led to an increase in sulfur content in the product because a probable amount of dissolved H₂S may have been accounted in the analytical analysis.

In addition, the feedstocks employed, here and by the reference [21,27], were investigated regarding the tendency to form coke. Two approaches were used: i) the accelerated deactivation methodology; ii)

Table 7
Estimated kinetics parameters for NiMoP/Al₂O₃ bed (run 3).

Parameters	HDS	HDN	HDA
E _a /R (K)	16367 ± 2110	15748 ± 1860	14045 ± 1173
lnK ₀	33.8 ± 4.8	26.6 ± 2.1	21.1 ± 1.2

Table 8
T_{norm} values for NiMoP/Al₂O₃ bed (run 3).

Temperature (°C)	T _{norm} (°C)		
	HDS	HDN	HDA
340	347	352	351
360	368	370	371
380	388	390	391

the physicochemical properties of the feeds, as shown in Table 9.

The first was related to the level of deactivation achieved in both studies, which was almost the same, as seen in Fig. 3. On the other hand, the deactivation temperatures were different: 420 °C in this study and 400 °C in the reference. So a 20 °C increase was necessary to obtain a comparable residual activity. Thus, our feedstock (diesel) had a lower potential to form coke.

In the second approach, two types of chemical structures, called coke precursors, have more potential to form coke: aromatic (di, tri and polyaromatics) and higher boiling point compounds [31,32]. In this study, the feed had lower concentration of aromatics but the presence of heavy compounds was greater, as shown by the simulated distillation range and density. In contrast, the reference feedstock had more aromatics and less heavy structures. Unfortunately, it was not feasible to suggest which feedstock has more potential for coke formation only from the physicochemical properties (Table 9).

4.3. Mixed bed catalyst configuration

The crude quality and final product specification are key drivers for refinery configuration, operation and refining energy efficiency [33]. Concerning fuel specifications, mixed bed catalysts offer several possibilities of operation depending on the market demand. Here, this type of configuration was used to apply the accelerated deactivation methodology. For the activity loss analysis, Tables 10 and 11 present the kinetic parameters and the T_{norm} values, respectively. Errors were estimated at 3 °C for all reactions. Noting that the temperatures for the initial and final catalytic evaluation were 340/355/370 °C.

As expected to mixed bed configuration [34], the loss of activity was not the same for the followed HDT reactions as shown by T_{norm} results. HDS activity was more preserved than HDN and HDA. This behavior was evidenced by using ΔT parameter, as shown in Fig. 4. The ΔT values for HDN and HDA were closest and highest (~17 °C), suggesting a uniform coke deposition on the hydrogenation active sites for these both reactions.

4.3.1. Mixed bed catalysts configuration under less severe operating conditions

A broad range of distillates can be obtained from crude oil processing. Therefore, different operating conditions are necessary according to the crude to be treated. Thus, to reproduce a lighter distillate hydrotreating unit, less severe conditions (group B, Table 3) were employed by using the mixed bed configuration.

Table 12 shows the conversion for initial and residual activity evaluation. It can be seen that when the reaction temperature increases from 355 to 380 °C, HDA conversion, either initial or residual, remains practically the same. Thus, the system for HDA was in thermodynamic equilibrium under the employed operating conditions (low pressure and high temperatures) [12,35]. The lower activities obtained for HDN and HDA resulted from the less severe conditions employed. Pressure and H₂/oil ratio affect both, hydrogen solubility in the liquid phase and its availability on the catalytic surface. HDS activity was weakly affected because it can occur directly by hydrogenolysis of sulfur compounds. Furthermore, the activity loss was subtle for HDS and HDN reactions.

The evaluation of activity loss was performed using T_{norm} results as

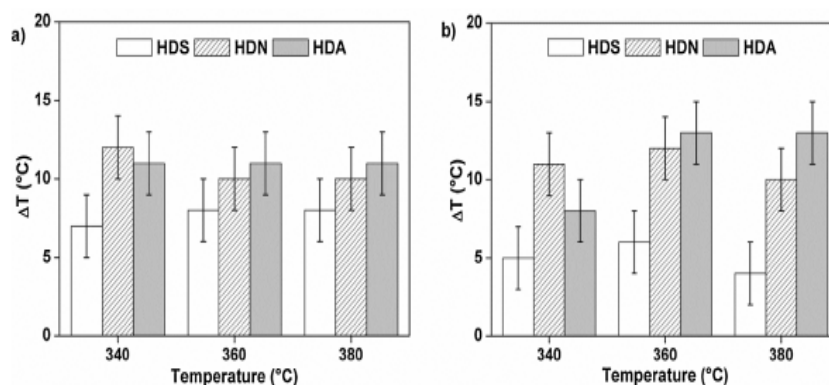
Fig. 3. ΔT values for NiMoP/Al₂O₃: a) this study; b) Pacheco (2011).

Table 9
Physicochemical properties of feedstocks.

Feedstock	$d_{20/4}$ (g/cm ³)	Simulated Distillation (°C)	Total sulfur (mg/kg)	Total nitrogen (mg/kg)	Aromatic composition (%m/m)
This study	0.8901	160 – 534	4053	1214	monoaromatics = 14.2 diaromatics = 16.4 triaromatics = 4.4 polyaromatics = 0.8
Pacheco (2011)	0.8871	169 – 374	5466	1874	monoaromatics = 13.3 diaromatics = 19.5 triaromatics = 4.9 polyaromatics = 0.9

* ASTM D86.

Table 10
Estimated kinetic parameters for mixed bed configuration (run 4).

Parameters	HDS	HDN	HDA
E_a/R (K)	17993 ± 3240	14777 ± 2254	10994 ± 1347
$\ln K_0$	35.9 ± 4.9	25.4 ± 2.3	17.1 ± 1.8

Table 11
 T_{norm} values for mixed bed configuration (run 4).

Temperature (°C)	T_{norm} (°C)		
	HDS	HDN	HDA
340	349	358	355
355	363	371	372
370	381	390	388

the previous experimental runs. Tables 13 and 14 present the estimated kinetic parameters and the calculated values of T_{norm} . The estimation for HDA was not possible because the initial and residual activities, as mentioned previously, were practically unchanged.

The catalyst bed was practically not affected by coke deposition in both reactions. Either of the factors, operating conditions or mixed bed configuration, was responsible for this result. The first factor was associated with the lower concentration of carbonaceous compounds on the catalytic surface. The second, with the catalyst bed itself which preserved HDT activities. Finally, T_{norm} for HDN reaction at 340 °C (10 °C) was different from the other evaluated temperatures, 355 and

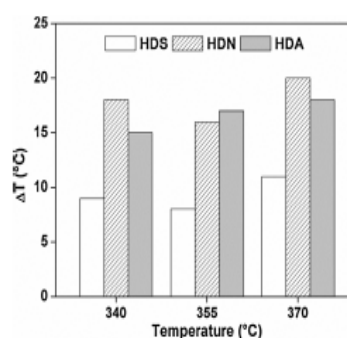
Fig. 4. ΔT parameter values – activity loss for HDT reactions (run 4).

Table 12
Conversion results for mixed bed configuration (run 5).

Temperature °C	Conversion (%)					
	Initial activity			Residual activity		
	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA
340	85.6	35.9	6.4	84.3	29.0	5.5
355	92.5	44.0	7.2	91.6	39.9	7.0
370	96.0	53.3	7.2	95.8	50.9	7.0

Table 13
Estimated kinetic parameters for mixed bed configuration (run 5).

Parameters	HDS	HDN	HDA
E_a/R (K)	12865.8 ± 2340	7525 ± 1784	–
$\ln K_0$	24.9 ± 2.7	10.6 ± 1.3	–

Table 14
 T_{norm} values for mixed bed configuration (run 5).

Temperature (°C)	T_{norm} (°C)		
	HDS	HDN	HDA
340	342	350	–
355	358	360	–
370	371	373	–

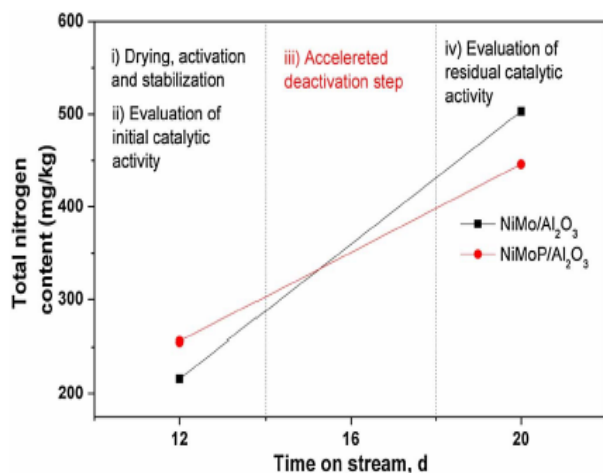


Fig. 5. Deactivation profile of HDT catalyst beds: (■) NiMo/Al₂O₃, (●) NiMoP/Al₂O₃.

370 °C (~4 °C). This difference occurred because of the lower reaction rate observed using 340 °C as the reaction temperature. Hence, high values of T_{norm} (350 °C) were required to compensate the catalyst deactivation.

4.4. Performance of fixed beds before and after the deactivation by coke deposition

The employed methodology allowed to obtain relevant information on various effects related to the phenomenon of deactivation by coke deposition in short time catalytic tests. Fig. 5 shows the deactivation profile for the beds used on runs 2 and 3 relating to total nitrogen content in the hydrotreated product as a function of time on stream. The operating conditions can be found in Table 3, group A.

NiMo/Al₂O₃ catalyst bed showed a better performance in the first part of the run with lower fraction of nitrogenous compounds in the hydrotreated product. After the deactivation step, the result was the opposite, NiMoP/Al₂O₃ was better for nitrogen removal. This behavior shows that catalytic beds may have different responses in front of deactivation. This information can be very useful for commercial operation purposes to predict the performance and cycle length for hydro-treating catalysts.

5. Conclusions

Accelerated deactivation methodology was employed in short duration tests (17 days) to simulate the deactivation by coke deposition of commercial HDT catalysts. The methodology allowed a fast and insightful evaluation of deactivated catalytic beds and a proper representation of the industrial deactivation phenomenon. The choice of the temperature in the deactivation step, 420 °C, was extremely important to obtain a satisfactory level of deactivation for the used catalyst beds composition (NiMo/Al₂O₃, NiMoP/Al₂O₃, mixed bed).

The residual activities indicated that the activity loss caused by the accelerated deactivation was not uniform for HDS, HDN and HDA for the NiMo/Al₂O₃ and mixed beds. However, for NiMoP/Al₂O₃, uniformity in the activity loss was observed. In general, both, HDN and HDA reactions were more affected than HDS by coke deposition. In addition, the less severe operating conditions (low pressures and high temperatures) employed for run 5 showed that HDA reaction was under the thermodynamic equilibrium state. Mixed bed configuration preserved more the HDS activity than HDA and HDN. This indicated a preference of coke deposition on sites responsible for the aromatic rings hydrogenation.

Acknowledgments

The authors thank CAPES, CNPq and Petrobras S.A. for their financial support.

References

- [1] H. Alhondwarej, J. Felix, S. Taylor, R. Badry, C. Bremner, B. Brough, C. Skeates, A. Baker, D. Palmer, K. Pattison, M. Besly, P. Krawchuk, G. Brown, R. Galvo, J.A.C. Triana, R. Hathcock, K. Koerner, T. Hughes, D. Kundu, J.L. Cárdenas, C. West, *Oilfield Rev.* 18 (2006) 34–53.
- [2] BP Global. BP Statistical Review of World Energy, 2015. <http://biomaspower.gov.in/document/Reports/BP%20statistical%20review-2015.pdf> (Accessed 10 February 2017).
- [3] S.K. Maity, V.H. Pérez, J. Ancheyta, M.S. Rana, *Energy Fuels* 21 (2007) 636–639.
- [4] J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Centeno, G. Marroquín, F. Alonso, E. Garciaiguero, *Energy Fuels* 16 (2002) 1438–1443.
- [5] S.K. Maity, V.H. Pérez, J. Ancheyta, M.S. Rana, G. Centeno, *Pet. Sci. Technol.* 25 (2007) 241–249.
- [6] G. Centeno, J. Ancheyta, A. Alvarez, G. Marroquín, F. Alonso, A. Castillo, *Fuel* 100 (2012) 73–79.
- [7] S.K. Maity, E. Blanco, J. Ancheyta, F. Alonso, H. Fukuyama, *Fuel* 100 (2012) 17–23.
- [8] J. Martínez, J. Ancheyta, *Fuel* 100 (2012) 193–199.
- [9] B.H. Cooper, B.B.L. Dornis, B. Moysé, *Oil Gas J.* 84 (1986) 39–44.
- [10] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A—Gen.* 212 (2001) 17–60.
- [11] P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today* 52 (1999) 165–181.
- [12] F.S. Mederos, J. Ancheyta, I. Elizalde, *Appl. Catal. A—Gen.* 425–426 (2012) 13–27.
- [13] M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Sahoo, *Catal. Today* 220–222 (2013) 97–105.
- [14] P. Torres-Mancera, P. Rayo, J. Ancheyta, G. Marroquín, G. Centeno, F. Alonso, *Catal. Today* 220–222 (2013) 153–158.
- [15] C. Wivel, P. Zeuthen, A.C. Jacobsen, Initial coking and deactivation of hydro-treating catalysts by real feeds, in: C.H. Bartholomew, J. Butt (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 68, Catalyst Deactivation: Proceedings of the 5th International Symposium, Evanston IL, Elsevier Science Publishers B.V., 1991, pp. 257–264.
- [16] J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Centeno, G. Marroquín, *Energy Fuels* 17 (2003) 462–467.
- [17] J.G. Weisman, J.C. Edwards, *Appl. Catal. A—Gen.* 142 (1996) 289–314.
- [18] Y. Tanaka, H. Shimada, N. Matsubayashi, A. Nishijima, M. Nomura, *Catal. Today* 45 (1998) 319–325.
- [19] S.K. Maity, J. Ancheyta, F. Alonso, J.A. Vázquez, *Catal. Today* 130 (2008) 405–410.
- [20] H.S. Ahmed, S.A. Shaban, M.F. Menoufy, F.Y. El Kady, *Egypt J. Petro.* 22 (2013) 367–372.
- [21] M.E. Pacheco, V.M.M. Salim, J.C. Pinto, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5975–5981.
- [22] R.P. Verikatesh, M. Bhaskar, S. Sakthivel, N. Selvaraju, M. Velan, *Pet. Sci. Technol.* 28 (2012) 93–102.
- [23] A. Alvarez, J. Ancheyta, J.A.D. Muñoz, *Appl. Catal. A—Gen.* 361 (2009) 1–12.
- [24] B.M. Vogelaar, N. Kagami, A.D. van Langeveld, S. Eijssbouts, J.A. Moulijn, *Prepr. Pap.—Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 48 (2003) 548–549.
- [25] E. Furimsky, F.E. Masoeth, *Catal. Today* 52 (1999) 381–495.
- [26] P. Zeuthen, J. Bartholdy, P. Wivel, B.H. Cooper, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88 (1994) 199–206.
- [27] M.E. Pacheco, D. Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- [28] S. Krishnaswamy, J.R. Kittrell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 (1979) 399–403.
- [29] W.K. Shillet, A user's guide to the chemistry, kinetics and basic reactor engineering of hydroprocessing. Presented at the 5th International Conference on Refinery

- Processing, AIChE Spring National Meeting, New Orleans, March 11-14, 2002.
- [30] R. Mann, *Catal. Today* 37 (1997) 331-349.
- [31] S. Kadarwati, X. Hu, R. Gunawan, R. Westerhof, M. Gholizadeh, M.D. Mahmudul Hasan, C.-Z. Li, *Fuel Process. Technol.* 155 (2016) 261-268.
- [32] M. Gholizadeh, R. Gunawan, X. Hu, F.M. Mercader, R. Westerhof, W. Chaitwat, M. Hasana, D. Maurant, C.-Z. Li, *Fuel Process. Technol.* 148 (2016) 175-183.
- [33] J. Han, G.S. Forman, A. Elgowainy, H. Cai, M. Wang, V.B. DiVita, *Fuel* 157 (2015) 292-298.
- [34] J. Ancheyta, *Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling*, John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- [35] C.G. Frye, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 592-595.

Modelo matemático

Na resolução do sistema de equações diferenciais parciais do leito catalítico, as variáveis dependentes são aproximadas por polinômios de grau $n + 1$, como mostrado na equação (72). A discretização das derivadas espaciais é apresentada nas equações (73) e (74).

$$y(x, t) \cong y^{n+1}(x, t) = \sum_{j=0}^{n+1} l_j(x) y_j(t) \quad (72)$$

$$\left. \frac{\partial y(t)}{\partial x} \right|_{x_i} \cong \left. \frac{\partial y(t)^n}{\partial x} \right|_{x_i} = \sum_{j=0}^n \left. \frac{dl_j(x)}{dx} \right|_x y_j(t) = \sum_{j=0}^n A_{ij} y_j(t) \quad (73)$$

$$\left. \frac{\partial^2 y(t)}{\partial x^2} \right|_{x_i} \cong \left. \frac{\partial^2 y(t)^n}{\partial x^2} \right|_{x_i} = \sum_{j=0}^n \left. \frac{d^2 l_j(x)}{dx^2} \right|_{x_i} y_j(t) = \sum_{j=0}^n B_{ij} y_j(t) \quad (74)$$

em que $l_j(x)$ são os polinômios interpoladores e A_{ij} e B_{ij} são as matrizes geradas para resolução das derivadas de 1^o e 2^o ordem respectivamente. Ressaltando que as variáveis dependentes nos modelos propostos são as pressões parciais (H_2 , NH_3 e H_2S) e as concentrações na fase fluida e no interior dos poros (H_2 , NH_3 , H_2S , compostos sulfurados e nitrogenados).

As propriedades do polinômio de Jacobi implicam que o resíduo gerado a partir dos polinômios interpoladores sejam nulos nos pontos de colocação ortogonal, as raízes do polinômio de Jacobi. A escolha dos valores dos parâmetros, α e β , relacionados a função peso ($w(x)$) foram zero e um respectivamente. Esses valores estão relacionados ao tratamento das equações, como as mudanças de variáveis. Esta escolha implica que na resolução do problema para o leito catalítico, a função peso foi de $w(z)=z$.

No caso do modelo com difusão intrapartícula, onde foi utilizado o método de aproximação polinomial para a resolução das equações no interior dos poros, a escolha de α e β são de extrema importância. Isto porque no cálculo da quadratura para determinação do fator de efetividade, a escolha indiscriminada desses parâmetros leva a valores errados na solução numérica da integral. No nosso trabalho foi incluído os dois extremos na resolução do problema, assim a função peso modificada (Lobatto) foi $w(r)=(1-r)^\alpha + 1 \cdot r^{\beta+1}$. Portanto, os valores obtidos de α e β modificados são um e dois, respectivamente.

A análise de convergência foi realizada através dos resultados dos teores de enxofre e nitrogênio. As Figuras 58 a) e b) mostram as análises para os teores de enxofre ao variar-se a quantidade de pontos internos do método para resolução do modelo na fase fluida. As duas figuras adotaram a mesma legenda; sendo que na Figura 58 b), a região de saída do reator ficou em evidência.

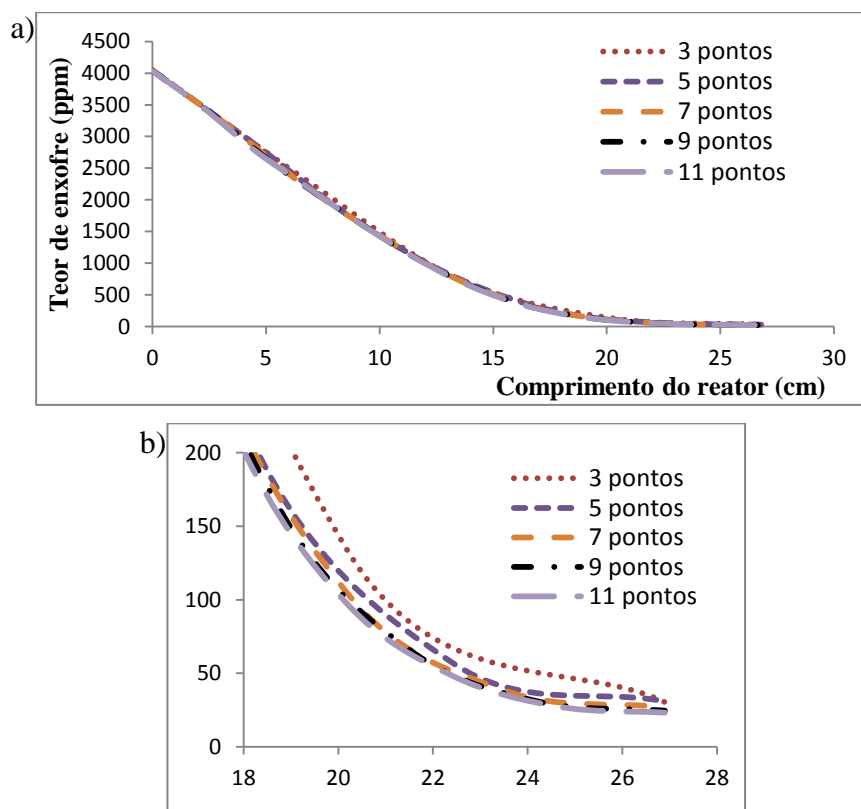


Figura 58 - Análise de convergência da malha, a) perfis dos teores de enxofre, b) perfis obtidos na saída do reator.

Nota-se que as curvas de 9 e 11 pontos são praticamente iguais. Como era esperado, quanto maior o número de pontos internos, mais precisa foi a resposta obtida na resolução das equações diferenciais. Assim, para assumir-se que a malha estava convergida, adotou-se uma tolerância de $\pm 1\%$ nos resultados dos teores, tanto de enxofre como de nitrogênio. Deste modo, foram necessários nove pontos internos para atingir a convergência da malha.

Para o modelo com gradientes de concentração intrapartícula, essa mesma análise foi realizada tanto para a fase fluida quanto para o interior dos poros da partícula do catalisador. Para o leito foram necessários 3 pontos internos em cada elemento e para a partícula 5 pontos.