

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM CINÉTICA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DE DIBENZOTIOFENO

AUTORES:

Luciana B. Bastos¹, Leonardo Travalloni¹, José Luiz Zotin² e Mônica A. P. da Silva^{1,*}

INSTITUIÇÃO:

¹Escola de Química, UFRJ, Centro de Tecnologia, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21941-909, Brasil. *email: monica@eq.ufrj.br

²PETROBRAS S.A. – CENPES, Av. Horácio Macedo, 950, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21949-190, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

MODELAGEM CINÉTICA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DE DIBENZOTIOFENO

Abstract

The deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT), one of the representative molecules of a real diesel feed and one of the most refractory to the process, was investigated over a commercial NiMoP/Al₂O₃ catalyst in a trickle-bed reactor system using the following conditions: 200-260 °C, 31-71 bar, weight hourly space velocity of 4-8 h⁻¹, sulfur concentrations of 500 and 1000 mg.kg⁻¹, and H₂/feed ratio of 400 NL.L⁻¹. The effects of these variables on the HDS of DBT were evaluated. The product distribution indicated that the HDS of DBT occurs mainly through the direct desulfurization route, which produces biphenyl. The experimental data were well fitted by a Langmuir-Hinshelwood kinetic model.

Introdução

Compostos sulfurados naturalmente presentes no petróleo são uma das causas-chave da emissão de material particulado, óxidos de enxofre e fuligem proveniente da queima do diesel nos motores veiculares. Traços de enxofre no diesel também envenenam os catalisadores do sistema de controle de emissões, reduzindo sua capacidade de oxidação de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e material orgânico particulado (STANISLAUS *et al.*, 2010). Assim, em muitos países as legislações ambientais estão se tornando cada vez mais restritivas com relação ao teor de enxofre no diesel, o qual tem sido reduzido a níveis ultrabaixos (< 10 mg.kg⁻¹) com o objetivo de diminuir as emissões e melhorar a qualidade do ar. Ao mesmo tempo em que os limites dos níveis de enxofre impostos pelas legislações estão se tornando cada vez menores, o petróleo processado nas refinarias tem apresentado maiores teores de enxofre. Nesse contexto, a produção de diesel com níveis de enxofre ultrabaixos tem atraído o interesse da comunidade científica em todo o mundo no sentido de identificar a influência de vários fatores sobre a hidrodesulfurização profunda do diesel, como o mecanismo e a cinética das reações do processo.

A hidrodesulfurização (HDS) é um processo catalítico bem conhecido na indústria do refino, no qual átomos de enxofre são removidos das moléculas sulfuradas presentes no petróleo por reações de hidrogenação e hidrogenólise. Tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e seus derivados têm se mostrado os compostos sulfurados mais refratários à HDS e são frequentemente utilizados como moléculas-modelo nos estudos desse processo (FARAG, 2010). De acordo com a literatura (GIRGIS e GATES, 1991; GATES e TOPSØE, 1997; SHAFI e HUTCHINGS, 2000), já é consolidado que há duas possíveis rotas de reação para remoção de enxofre de compostos organo-sulfurados, conforme está ilustrado para o dibenzotiofeno (DBT) na Figura 1. A primeira rota envolve a dessulfurização direta (DDS), ou hidrogenólise, levando à formação de bifenil (BF), o qual posteriormente reage com o H₂, produzindo ciclohexilbenzeno (CHB). A taxa de hidrogenação do BF é tipicamente duas ordens de magnitude menor que a taxa da DDS. A segunda rota envolve a hidrogenação (HID) de um dos anéis benzênicos do DBT, produzindo uma mistura em equilíbrio de 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno e 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno. A HDS desses dois intermediários ocorre rapidamente, formando CHB. Experimentos com moléculas-modelo têm mostrado que a HDS do DBT ocorre preferencialmente via rota DDS (GATES e TOPSØE, 1997; KNUDSEN *et al.*, 1999). Catalisadores industriais de hidrotratamento tipicamente consistem em Mo/γ-Al₂O₃ promovido por Co ou Ni. É também conhecido na literatura que catalisadores sulfetados de CoMo favorecem a DDS, ao passo que a rota HID é favorecida por catalisadores sulfetados NiMo, os quais apresentam maior função hidrogenante que os anteriores (KIM *et al.*, 2005).

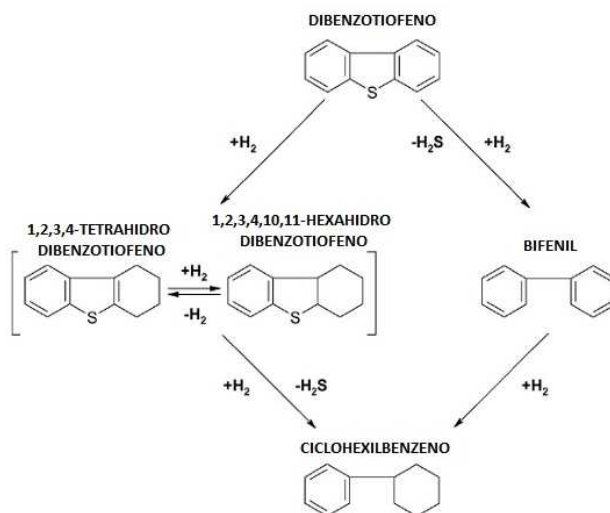


Figura 1. Rotas de reação para o DBT (adaptado de CÁRDENAS-GUERRA *et al.*, 2010).

O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de HDS de DBT em reator de leito gotejante, empregando-se um catalisador comercial de NiMoP/ γ -Al₂O₃. Foram avaliados os efeitos da temperatura, pressão de hidrogênio, velocidade espacial mássica e concentração de reagente na conversão de DBT e sua distribuição de produtos.

Metodologia

O catalisador comercial de NiMoP/ γ -Al₂O₃, previamente moído na granulometria de 0,180 a 0,215 mm, foi submetido a uma calcinação a 300 °C (taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹) durante 1 h. Cerca de 1,0 g de catalisador foi diluído em carbetto de silício de igual granulometria, completando uma massa total de 2,5 g de leito catalítico. A diluição do leito se faz necessária para se adequar às condições de escoamento bifásico no reator e minimizar os efeitos de escoamento preferencial, os quais são particularmente críticos quando se trabalha com conversões elevadas. Na etapa de secagem, a temperatura do reator foi elevada até 150 °C e mantida por 30 min, com uma vazão de H₂ de 30 mL.min⁻¹ e uma pressão de 6 bar. Em seguida, realizou-se a sulfetação, na qual a pressão foi elevada para 30 bar e a carga de sulfetação, constituída de 4% em massa de CS₂ P.A. (Vetec) em n-hexano 97% (Vetec), foi admitida no sistema a uma vazão de 0,1 mL.min⁻¹. Após a sulfetação, aumentou-se a temperatura do reator para 350 °C, permanecendo o sistema nestas condições por 2 h.

Nas reações de HDS, foram utilizadas cargas contendo 500 e 1000 mg.kg⁻¹ de enxofre, as quais foram preparadas a partir do reagente DBT 98% (Aldrich) e de uma mistura de hidrocarbonetos C13-C18, oriunda de petróleo baiano e previamente hidrotratada para remoção dos compostos sulfurados (teor de enxofre menor que 10 mg.kg⁻¹). Para cada concentração de enxofre, foi utilizada uma amostra diferente do catalisador. As reações foram realizadas a 200-260 °C, 31-71 bar, velocidades espaciais (WHSV) de 4-8 h⁻¹ e relação H₂/carga de 400 NL.L⁻¹. Nessas condições, a maior parte da carga permanece em fase líquida, de forma a haver um escoamento gás-líquido sobre o catalisador sólido. Estudos preliminares mostraram que efeitos difusionais intra e interpartículas não são significativos nas condições experimentais empregadas (POLCK *et al.*, 2009). Amostras foram coletadas a cada 30 min até o regime permanente ser atingido, isto é, até a variação da conversão de DBT ser inferior a 0,2%. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (Agilent 6890N) empregando detector de ionização por chama e coluna capilar DB1 (60 m). O maior erro do balanço de carbono foi de 10%.

Resultados e Discussão

As condições experimentais de temperatura (T), pressão (P), concentração de hidrogênio na fase líquida (C_{H_2}) e WHSV são apresentadas na Tabela 1 para cada concentração inicial de reagente utilizada (C_{DBT_0}), bem como as concentrações finais de DBT, BF e CHB (C_{DBT} , C_{BF} e C_{CHB} , respectivamente), a conversão de DBT (X_{DBT}) e os rendimentos dos produtos (R_{BF} e R_{CHB}), calculados com base na concentração inicial de DBT.

Tabela 1. Conversão e rendimentos para a HDS do DBT.

T (°C)	P (bar)	WHSV (h ⁻¹)	C_{H_2} (mmol.L ⁻¹)	C_{DBT_0} (mmol.L ⁻¹)	C_{DBT} (mmol.L ⁻¹)	C_{BF} (mmol.L ⁻¹)	C_{CHB} (mmol.L ⁻¹)	X_{DBT} (%)	R_{BF} (%)	R_{CHB} (%)
200	31	8	159	24,7	21,8	1,1	0,5	11,7	4,6	2,2
		8	176	11,9	9,1	1,8	0,6	23,5	15,1	5,0
	61	4	389	11,9	7,4	2,3	1,7	37,8	19,3	14,3
	71	4	358	24,7	19,3	1,8	2,1	21,8	7,3	8,3
205	31	8	175	11,9	8,8	1,9	0,7	26,1	16,0	5,9
210	31	4	173	11,9	5,4	4,3	1,8	54,6	36,1	15,1
215	31	8	167	24,7	15,7	5,5	1,9	36,5	22,3	7,6
		4	172	11,9	4,3	5,0	2,1	63,9	42,0	17,6
		8		12,7	6,7	3,5	1,2	47,2	27,6	9,4
220	61	8	380	12,7	5,3	3,9	2,4	58,3	30,7	18,9
	71	4	449	12,7	2,4	4,8	4,4	81,1	37,8	34,6
225	56	8	343	11,9	3,8	4,9	2,7	68,1	41,2	22,7
230	31	8	169	12,7	3,0	6,3	2,1	76,4	49,6	16,5
		4	176	24,7	4,7	12,8	5,6	81,1	51,7	22,5
		8		24,7	9,5	10,2	3,4	61,6	41,1	13,9
	51	6	306	12,7	1,7	6,2	3,8	86,6	48,8	29,9
				11,9	1,8	6,0	3,6	84,9	50,4	30,3
				11,9	2,0	5,9	3,6	83,2	49,6	30,3
				11,9	2,7	5,6	3,4	77,3	47,1	28,6
				11,9	2,7	5,6	3,5	77,3	47,1	29,4
				24,7	3,4	9,7	9,5	86,3	39,4	38,6
	71	4	400	24,7	10,2	7,1	5,3	58,5	28,7	21,6
		8		24,7	3,4	9,7	9,5	86,3	39,4	38,6
245	51	6	305	24,7	1,3	12,2	9,3	94,6	49,6	37,5
				24,7	1,5	12,7	8,8	93,7	51,3	35,6
				24,7	1,9	12,4	8,4	92,5	50,1	34,1
				24,7	2,5	12,0	8,2	89,9	48,4	33,1
260	31	4	194	24,7	0,1	12,5	10,2	99,7	50,8	41,4
		8		24,7	0,7	15,5	6,6	97,2	62,9	26,5
		10		24,5	0,8	15,3	6,0	96,7	62,4	24,6
		12		24,5	1,9	15,2	4,8	92,2	62,1	19,7
	51	8	305	24,5	0,6	12,2	9,7	97,7	49,7	39,7
	71	4	427	12,7	0,0	0,9	10,5	100,0	7,1	82,7
		8	447	24,7	0,2	9,4	12,8	99,2	38,2	52,0
		4	447	24,7	0,1	3,9	17,8	99,7	15,9	72,2

Para a estimação da concentração de hidrogênio na fase líquida, foi calculado o equilíbrio líquido-vapor para cada condição experimental, tomando-se por base a composição da alimentação e utilizando-se o simulador PETROX[®]. A concentração de hidrogênio na fase líquida foi considerada constante no meio reacional por ser muito maior que a concentração inicial de DBT.

Nota-se que uma ampla faixa de conversões foi obtida. Além disso, na maioria das condições reacionais empregadas, o BF foi formado como produto majoritário, indicando que, para a HDS do DBT, a rota que prevalece é a DDS. Isso está de acordo com a literatura (KIM *et al.*, 2005). Entretanto, em alguns testes de conversão elevada, como a de 100% que foi obtida a 260 °C e 71 bar para a concentração inicial de DBT de 12,7 mmol.L⁻¹, observaram-se grandes rendimentos de CHB, indicando que parte do BF formado foi convertido a CHB por reação em série, apesar de esta segunda reação ocorrer tipicamente a uma taxa menor (BRODERICK e GATES, 1981). Isso se deve à elevada concentração de H₂ no meio reacional e à maior capacidade de hidrogenação dos catalisadores NiMo em relação aos catalisadores CoMo (KIM *et al.*, 2005), explicando o fato de o produto da rota DDS sofrer posterior hidrogenação para elevadas conversões de DBT. Nos testes de menor conversão, a soma dos rendimentos dos produtos dessulfurizados é inferior à conversão total do DBT, o que provavelmente está associado à formação de produtos parcialmente hidrogenados, cuja identificação por cromatografia gasosa foi dificultada por coeluirem com picos do solvente.

A cinética de HDS de muitos compostos sulfurados como tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e alquil dibenzotiofenos tem sido estudada por vários autores (GIRGIS e GATES, 1991; MEILLE *et al.*, 1997; SHAFI e HUTCHINGS, 2000). Neste trabalho, empregou-se um modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood para a HDS do DBT, baseado nos trabalhos de FROMENT *et al.* (1994) e VANRYSELBERGHE e FROMENT (1996). De acordo com esse modelo, as rotas de hidrogenólise e hidrogenação ocorrem em sítios ativos diferentes (σ e θ , respectivamente), a adsorção do H₂ é dissociativa e as reações superficiais das espécies adsorvidas são irreversíveis e as etapas limitantes do esquema reacional série-paralelo mostrado na Figura 2. Além disso, o efeito do H₂S formado foi desprezado, o escoamento foi considerado empistonado em condições isotérmicas e a pressão total foi considerada equivalente à pressão de hidrogênio e constante ao longo do reator.

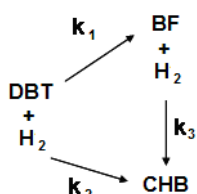


Figura 2. Esquema reacional série-paralelo para a HDS do DBT (POLCK *et al.*, 2010).

As equações de taxa resultantes dessas hipóteses para as reações mostradas na Figura 2 são:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{DBT},\sigma} K_{\text{H}_2,\sigma} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\sigma} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2,\sigma} C_{\text{H}_2}})^3} = \frac{\kappa_1 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\sigma} C_{\text{DBT}} + \sqrt{K_{\text{H}_2,\sigma} C_{\text{H}_2}})^3},$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3} = \frac{\kappa_2 C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3}, \quad r_3 = \frac{k_3 K_{\text{BF},\theta} C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3} = \frac{\kappa_3 C_{\text{BF}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT},\theta} C_{\text{DBT}})^3},$$

onde k_1 , k_2 e k_3 são as constantes cinéticas das reações, $K_{\text{DBT},\sigma}$ e $K_{\text{DBT},\theta}$ são as constantes de equilíbrio de adsorção do DBT, $K_{\text{H}_2,\sigma}$ é a constante de adsorção do H₂ e $K_{\text{BF},\theta}$ é a constante de adsorção do BF. Para a estimação dos parâmetros do modelo cinético, as constantes multiplicadas nos numeradores das equações de taxa foram agrupadas, resultando nos parâmetros κ_1 , κ_2 e κ_3 . As seguintes equações de balanço molar em reator de fluxo empistonado foram resolvidas:

$$-\frac{dC_{\text{DBT}}}{d\tau} = r_1 + r_2, \quad \frac{dC_{\text{BF}}}{d\tau} = r_1 - r_3, \quad \frac{dC_{\text{CHB}}}{d\tau} = r_2 + r_3,$$

onde τ é o tempo espacial. O efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo foi representado pela equação de Arrhenius parametrizada na forma:

$$\kappa_i, K_i = \exp\left(-a_i + b_i \left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right), \quad E_i, Q_i = RT_R b_i, \quad \kappa_{0i}, K_{0i} = \exp(b_i - a_i)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, T_R é uma temperatura de referência (tomada como o valor central da faixa de temperaturas explorada, isto é, 503,15 K) e a_i e b_i são parâmetros ajustáveis, relacionados aos fatores pré-exponenciais (κ_{0i}, K_{0i}), às energias de ativação (E_i) e aos calores de adsorção (Q_i). Os parâmetros do modelo cinético foram estimados a partir dos dados experimentais da Tabela 1 através de um procedimento numérico híbrido (NORONHA *et al.*, 1993; SCHWAAB *et al.*, 2008) empregando a função objetivo de mínimos quadrados ponderados. Com base nos dois conjuntos de réplicas mostrados na Tabela 1, foram calculados os erros relativos das medidas de concentração de cada composto no efluente do reator, os quais foram extrapolados para as demais condições experimentais. Os intervalos de confiança dos parâmetros estimados foram calculados para um nível de confiança de 95%.

A Figura 3 apresenta a qualidade do ajuste do modelo cinético aos dados experimentais. Observa-se um bom ajuste, indicando que o modelo é adequado ao sistema reacional para as condições experimentais investigadas e que as rotas da HDS do DBT sobre catalisador NiMo também ocorrem sobre dois tipos de sítio ativo (VOGELAAR *et al.*, 2009), assim como sobre catalisador CoMo (FROMENT *et al.*, 1994; VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996). A Tabela 2 apresenta os parâmetros estimados para o modelo cinético. O parâmetro b relacionado à constante $K_{\text{H}_2, \sigma}$ não apresentou significância estatística, de modo que o calor de adsorção do hidrogênio não pode ser obtido a partir dos dados experimentais disponíveis, assim como foi reportado por FROMENT *et al.* (1994). O valor estimado para $K_{\text{H}_2, \sigma}$ é significativamente maior que o reportado na literatura para a HDS conduzida sobre catalisador CoMo (GIRGIS e GATES, 1991; FROMENT *et al.*, 1994; VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996). Isso possivelmente se deve à maior capacidade hidrogenante do catalisador NiMo (KIM *et al.*, 2005).

Tabela 2. Parâmetros estimados para o modelo cinético.

	a	b		$\ln(\kappa_0, \kappa_0, K_0)^*$	E, Q [kJ.mol ⁻¹]
κ_1	-10,46 ± 1,62	15,57 ± 1,07	k_1	36,22	152,20
κ_2	-2,45 ± 0,09	28,12 ± 1,40	k_2	9,05	37,83
κ_3	-1,52 ± 0,26	22,59 ± 4,42	κ_3	24,11	94,49
$K_{\text{DBT}, \sigma}$	-4,74 ± 0,63	-20,81 ± 2,30	$K_{\text{DBT}, \sigma}$	-16,08	-87,06
$K_{\text{DBT}, \theta}$	-2,44 ± 0,23	19,08 ± 3,72	$K_{\text{DBT}, \theta}$	21,52	79,80
$K_{\text{H}_2, \sigma}$	-5,88 ± 1,18	-	$K_{\text{H}_2, \sigma}$	359,30	

* $k_1 = [\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}]$, $k_2 = [\text{L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}]$, $\kappa_3 = [\text{L}^2.\text{mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{g}^{-1}]$, $K_{\text{DBT}, \sigma} = K_{\text{DBT}, \theta} = K_{\text{H}_2, \sigma} = [\text{L.mol}^{-1}]$.

Os fatores pré-exponenciais das reações 1 e 2 são próximos dos valores reportados para catalisador CoMo, assim como a energia de ativação da reação 1 (FROMENT *et al.*, 1994). Além disso, a constante $K_{\text{DBT}, \sigma}$ calculada a 553 K é de 17,46 L.mol⁻¹, próxima do valor encontrado por BRODERICK e GATES (1981), também para catalisador CoMo. Por outro lado, a energia de ativação da reação 2 e a constante $K_{\text{DBT}, \theta}$ calculada a 553 K (64,20 L.mol⁻¹) são bem diferentes dos valores obtidos para catalisadores CoMo. Esses resultados sugerem que o sítio ativo do tipo θ , promotor de reações de hidrogenação, tem natureza distinta para catalisadores NiMo e CoMo, enquanto o sítio do

tipo σ , promotor da reação de hidrogenólise, é semelhante para ambos os tipos de catalisador. A adsorção do DBT é exotérmica para sítios do tipo σ , o que também foi observado por BRODERICK e GATES (1981), e endotérmica para sítios do tipo θ . Para catalisadores CoMo, a adsorção do DBT em sítios do tipo θ já foi apontada como endotérmica (FROMENT *et al.*, 1994) ou exotérmica (BRODERICK e GATES, 1981; VANRYSELBERGHE e FROMENT, 1996).

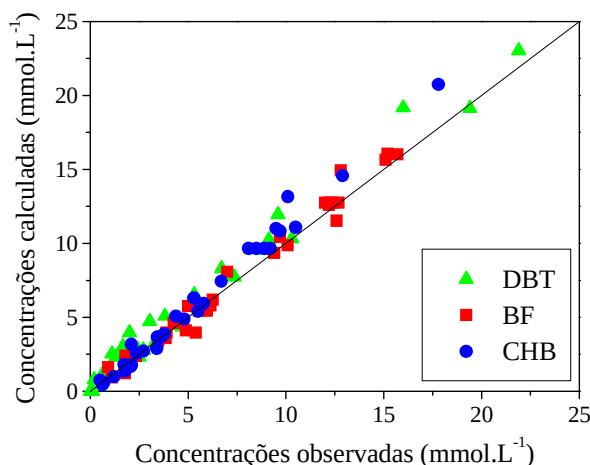


Figura 3. Ajuste do modelo cinético aos dados experimentais.

Conclusões

A distribuição de produtos da HDS do DBT indica que tanto o BF como o CHB são produtos primários de reação. O rendimento de BF foi superior ao de CHB, indicando que a DDS prevaleceu. Para conversões acima de 90%, o rendimento de BF diminuiu gradativamente e aumentou proporcionalmente o rendimento de CHB. Esse comportamento foi explicado pela hidrogenação de BF a CHB via reação em série. O esquema reacional série-paralelo descrito por um modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, indicando que as rotas da HDS do DBT sobre catalisador NiMo ocorrem sobre dois tipos de sítio ativo.

Agradecimentos

À ANP, à FINEP, ao CNPq e ao PRH-13 pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida à aluna Luciana Barros Bastos. Ao CENPES pelo fornecimento da carga reacional (mistura de C13+).

Referências Bibliográficas

- BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co–Mo/Al₂O₃: the reaction kinetics. *AIChE Journal*, v. 27, p. 663–673, 1981.
- CÁRDENAS-GUERRA, J. C.; LÓPEZ-ARENAS, T.; LOBO-OEHMICHEN, R.; PÉREZ-CISNEROS, E. S. A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: multiplicity and operation aspects. *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, p. 196–209, 2010.
- FARAG, H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: kinetic modeling approach for estimating selectivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, p. 219–226, 2010.

FROMENT, G. F.; DEPAUW, G. A.; VANRYSELBERGHE, V. Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions. *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 33, p. 2975-2988, 1994.

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

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

KIM, J. H.; MA, X.; SONG, C. Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and nickel phosphide catalysts. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 353-364, 2005.

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

MEILLE, V.; SCHULTZ, E.; LEMAIRE, M.; VRINAT, M. Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ catalyst: kinetics and mechanism. *Journal of Catalysis*, v. 170, p. 29-36, 1997.

NORONHA, F. B.; PINTO, J. C.; MONTEIRO, J. L.; LOBÃO, M. W.; SANTOS, T. J. *ESTIMA: um pacote computacional para estimação de parâmetros e projeto de experimentos*. PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1993.

POLCK, D. G.; COSTA, R. S.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M. A. P. Hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno com catalisador NiMoP/alumina. In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise / 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Búzios, v. 1, p. 1-6, 2009.

POLCK, D. G.; TANNURI-BRANDÃO, I.; ZOTIN, J. L.; SILVA, M. A. P. Estudo cinético da reação de hidrodessulfurização de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno com catalisador NiMoP/γ-Al₂O₃. In: XXII Congresso Ibero-Americano de Catálise, Chile, v. 1, p. 1-6, 2010.

SCHWAAB, M.; BISCAIA JR., E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 1542-1552, 2008.

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

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

VANRYSELBERGHE, V.; FROMENT, G. F. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ catalyst: reaction network and kinetics. *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 35, p. 3311-3318, 1996.

VOGELAAR, B. M.; KAGAMI, N.; ZIJDEN, T. F.; LANGEVELD, A. D.; EIJSBOUTS, S.; MOULIJN, J.A. Relation between sulfur coordination of active sites and HDS activity for Mo and NiMo catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 309, p. 79-88, 2009.