

## DIESEL COM BAIXOS TEORES DE ENXOFRE E ALTO NÚMERO DE CETANO A PARTIR DE HIDROTRATAMENTO EM DOIS ESTÁGIOS

J.L. Zotin<sup>1</sup>, M.E. Pacheco<sup>2</sup>, V.P. Souza<sup>3</sup>, D. Belato<sup>4</sup>, R.M.S. Silva<sup>5</sup>



### Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004*, realizada no período de 4 a 7 de outubro de 2004, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do Evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004*.

### Resumo

A evolução das especificações brasileiras para o óleo diesel sinaliza teores cada vez menores de enxofre e maior número de cetano, implicando no aumento da capacidade instalada de processos de hidrotreatamento (HDT). A PETROBRAS possui tecnologia comprovada para processo de HDT, com 8 unidades de estágio único em operação. Entretanto, a produção de diesel de baixíssimos teores de enxofre e elevados números de cetano pode requerer processos em dois estágios, onde se faz o HDT convencional numa primeira etapa e a saturação profunda de aromáticos (HDA), com o consequente aumento de número de cetano, num segundo estágio. Nesta abordagem, catalisadores de metal nobre podem ser utilizados no segundo estágio, mais ativos para HDA, porém facilmente envenenados por compostos sulfurados e nitrogenados. Neste trabalho, avaliou-se o processo em dois estágios no HDT de gasóleos nacionais, para maximização do número de cetano, analisando-se o efeito das variáveis operacionais e da inibição por compostos nitrogenados e sulfurados. Verificou-se que é possível obter diesel com teores de enxofre abaixo de 10 ppm e atingir altas conversões de aromáticos em condições relativamente brandas de HDT, com ganhos de cetano de até 6 pontos somente no segundo estágio. Constatou-se uma maior inibição dos compostos sulfurados que dos nitrogenados na inibição das reações de hidrogenação, porém ocorre um efeito sinérgico quando ambos os contaminantes estão presentes em teores elevados.

### Abstract

According to the Brazilian specifications for diesel, lower sulfur content and higher cetane number can be expected in the near future, leading to an increased capacity of hydrotreating processes. PETROBRAS has proved technology for hydrotreating processes with 8 high pressure single stage units in operation. However, the production of ultra low sulfur diesel with high cetane number may require two stages processes, with conventional hydrotreating in the first step and deep aromatic saturation (HDA), with increase in the cetane number, in the second one. In this approach, noble metal catalysts, which are more active for hydrogenation but more sensitive to sulfur and nitrogen poisoning, can be used in the second stage. In the present work, the 2 stages approach was studied for maximizing cetane number of Brazilian gasoils. The influence of operating variables and the inhibition effect by sulfur and nitrogen were analyzed. Diesel with sulfur content below 10 ppm and high aromatic conversions at relatively mild conditions were obtained with noble metal catalysts, with a cetane number increase up to 6 points in the second stage. Sulfur compounds have a stronger inhibition effect than basic nitrogen compounds on hydrogenation reaction rates, but a synergetic effect was observed when both contaminants were present in high concentrations.

<sup>1</sup> Ph.D., Engenheiro Químico – Petrobras S.A. – CENPES

<sup>2</sup> Engenheiro Químico – Petrobras S.A. – CENPES

<sup>3</sup> Engenheira Químico – Petrobras S.A. – CENPES

<sup>4</sup> Engenheiro Químico – Petrobras S.A. – CENPES

<sup>5</sup> Mestre em Engenharia Química – Petrobras S.A. - CENPES

## 1. Introdução

As especificações do óleo diesel no mercado brasileiro têm evoluído no sentido de diminuição do teor de enxofre, do ponto final de destilação e da densidade e aumento do número (ou índice) de cetano, como se constata nos dados da tabela 1 que mostra as metas negociadas com o CONAMA. Para 2009, apesar de somente a especificação de teor de enxofre ter sido acertada, espera-se que as demais propriedades deverão acompanhar a tendência das legislações ambientais de outras regiões, como Europa e Estados Unidos.

Tabela 1 – Especificações do óleo diesel no Brasil e comparação com outros países (ANP, 2003)

Propriedades	Europa	Estados Unidos	Brasil <sup>c</sup>	
	(2005)	(2007)	Metropolitano	Interior
Faixa de densidade	0,820 – 0,845	-	0,82 – 0,86 (2006) (2009) p/ auto-oil <sup>d</sup>	0,82 – 0,865 (2006) (2009) p/ auto-oil
Enxofre, ppm	10 <sup>a</sup> - 50	15 <sup>b</sup>	500 (2006) 50 (2009)	2000 (2006) 500 (2009)
ASTM D-86, °C	95% < 360	95% < 366	90% < 360 (2006) (2009) p/ auto-oil	85% < 360(2006) (2009) p/ auto-oil
Ponto de Fulgor min. (°C)			38 (2006)	38 (2006)
Nº de cetano mínimo	51	40	45 (2006) (2009) p/ auto-oil	42 (2006) (2009) p/ auto-oil

a - Com taxas de incentivo; b - Em discussão; c - Agência Nacional de Petróleo – Especificações para o óleo Diesel - Portaria ANP nº 310/01; d – propriedades a serem negociadas

As especificações de faixa de densidade e temperatura de 90 % de vaporização (T90) vão requerer provavelmente acertos do elenco de correntes que compõem o “pool” de diesel e do ponto final das mesmas. O teor de enxofre na faixa de 50 ppm terá como consequência a necessidade de aumentar a capacidade de hidrotreatamento (HDT), apesar dos teores relativamente baixos de enxofre das cargas oriundas de óleos brasileiros. Associado a isto, a PETROBRAS tem de fazer face ao processamento de óleos mais pesados da Bacia de Campos e o grande volume de gasóleos oriundos de processos de conversão (coqueamento retardado e craqueamento catalítico fluído), o que implica também em uma maior severidade destas unidades de HDT.

O número de cetano do diesel é dependente do teor de aromáticos bem como da origem do gasóleo. Correntes oriundas de processos de craqueamento, em particular o óleo leve de reciclo (LCO), possuem baixos números de cetano devido aos altos teores de compostos aromáticos presentes. No processo convencional de HDT, o gasóleo é submetido à reação com hidrogênio sobre um catalisador à base de sulfetos metálicos, de forma a remover os compostos sulfurados e nitrogenados e saturar os compostos aromáticos. Considerando-se as unidades de HDT de diesel de alta severidade existentes hoje na PETROBRAS e as atuais especificações para o diesel, constata-se que a severidade das mesmas é determinada, em grande parte, pela necessidade de maximização de cetano, uma vez que as conversões de compostos aromáticos são relativamente baixas nestas condições.

A PETROBRAS possui tecnologia comprovada de processo hidrotreatamento de um estágio, com 8 unidades projetadas e em operação. No entanto, para que teores muito baixos de enxofre e altos números de cetano sejam atingidos, normalmente se faz necessário o emprego de processos em dois estágios (Cooper et al., 1993), onde no primeiro se faz o HDT convencional visando reduzir sensivelmente os teores de S e de N, mas com modesta redução do teor de aromáticos, e, num segundo estágio, realiza-se então a saturação profunda de aromáticos com o consequente aumento de número de cetano. Esta rota tem sido proposta por diversos fornecedores de tecnologia de HDT quando se deseja teores muito baixos de aromáticos totais e, principalmente, mono-aromáticos. Estes compostos geralmente são majoritários entre os compostos insaturados presentes no produto do HDT convencional. Além disso, visa-se igualmente o aumento do número de cetano via a saturação das estruturas aromáticas e, eventualmente, abertura dos anéis naftênicos.

Esta abordagem se faz necessária de forma a permitir o uso de catalisadores à base de metal nobre no segundo estágio, mais ativos para as reações de hidrogenação de aromáticos, uma vez que estes são envenenados por compostos sulfurados e nitrogenados, que devem ser removidos no primeiro estágio. Além disso, é conhecido que as reações de hidrogenação de aromáticos são exotérmicas e reversíveis, de forma que o equilíbrio químico é favorecido a baixas temperaturas, razão pela qual é imperativo o uso de catalisadores mais ativos.

O uso de processos em dois estágios para HDT de diesel, com catalisador de metal nobre, é largamente discutido na literatura. No entanto, a maioria dos trabalhos indica a necessidade de se utilizar baixos teores de

compostos sulfurados e nitrogenados de forma a minimizar o envenenamento dos metais responsáveis pelas reações de hidrogenação.

No presente trabalho buscou-se avaliar a viabilidade desta rota para a produção de diesel com baixíssimos teores de enxofre e altos números de cetano no processamento de gasóleos nacionais. Buscou-se igualmente avaliar a influência da presença de contaminantes sulfurados e nitrogenados no desempenho deste processo.

## 2. Parte Experimental

Utilizou-se um catalisador comercial à base de Pt-Pd suportado em uma zeolita ácida para os estudos de hidrogenação de aromáticos. O catalisador foi previamente reduzido “in situ” a 300 °C com hidrogênio.

Como carga de reação foi empregada uma corrente de gasóleo hidrogenado da RPBC, obtida pelo HDT de uma corrente composta de diesel pesado (60 % vol.), LCO (14%) e gasóleo leve de coqueamento retardado (26%), considerada representativa das condições de operação para obtenção do diesel futuro (2006). Este gasóleo hidrogenado representaria, portanto, o efluente da primeira etapa num processo em dois estágios, como descrito anteriormente.

As propriedades do gasóleo hidrogenado são mostradas na tabela 1 abaixo, onde se constata os baixos teores de enxofre (8 ppm) e nitrogênio (31 ppm), adequados para estudos com catalisadores de metais nobres. Ressalta-se o teor mais elevado de nitrogênio em relação ao enxofre, considerado típico de gasóleos nacionais hidrogenados mas incomum em correntes obtidas de outros petróleos.

Os testes foram conduzidos em unidade de bancada com 45 g de catalisador, a 60 bar de pressão total e velocidade espacial de 1,4 m<sup>3</sup>/h.m<sup>3</sup>. Inicialmente, avaliou-se o efeito da temperatura de hidrogenação na especificação do produto na faixa de 260 a 320 °C. Em seguida, avaliou-se o efeito de envenenamento por compostos sulfurados e nitrogenados, dopando-se a carga com dibenzotiofeno e quinolina, respectivamente, de forma a se obter teores de até 200 ppm de S ou N. Foram realizadas 3 séries de testes, nos quais se avaliou o efeito individual de cada contaminante e, posteriormente, o efeito da presença de ambos em concentrações elevadas.

Carga e produtos de reação foram caracterizados quanto à densidade, teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos totais, índice de refração e índice de cetano.

Estes resultados foram racionalizados através de um modelo de inibição para a taxa de hidrogenação de aromáticos.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Hidrogenação de aromáticos em gasóleo hidrotratado – efeito da temperatura na especificação do produto

A hidrogenação do gasóleo hidrotratado provoca uma sensível modificação nas propriedades físico-químicas, notadamente da densidade, índice de refração e índice de cetano. Assim, há uma queda significativa da densidade e do índice de refração e aumento do índice de cetano. Estas variações podem ser diretamente associadas à profunda hidrogenação dos compostos aromáticos presentes nesta corrente, tendo-se obtido conversões da ordem de 74% para as temperaturas mais elevadas. É importante registrar que, nestas condições, praticamente não houve variação da faixa de destilação da corrente original (valores não mostrados), forte indicação que o processo e catalisador não estão levando a um craqueamento da carga, com eventual perda de rendimento. De acordo com outros ensaios realizados, nesta temperatura atinge-se praticamente o limite termodinâmico de hidrogenação de aromáticos para as condições de reação empregadas. As conversões de enxofre e nitrogênio foram também elevadas nestas condições.

Tabela 2 – Efeito da temperatura na hidrogenação de aromáticos de gasóleo hidrotratado.

Teste	Temp. (°C)	Densidade 20/4°C	Índice Refração	S (ppm)	N (ppm)	CA <sup>a</sup> %	HDA <sup>b</sup> %	ICC <sup>c</sup> D4737	Δ ICC
carga A	-	0,8796	1,4902	8	31	20,0	-	43,0	-
1	260	0,8737	1,4834	-	6	14,7	26	44,9	1,9
2	280	0,8673	1,4782	10	3	10,6	47	45,5	2,5
3	300	0,8632	1,4748	6	4	7,2	64	48,0	5,0
4	320	0,8567	1,4710	3	2	5,2	74	49,5	6,5

a – teor de carbono aromático, calculado por correlação n.d.M; b – conversão de carbonos aromáticos; c – índice de cetano ASTM D4737.

A variação de índice de cetano obtida nesta condição é significativa, atingindo-se cerca de 6,5 pontos para a condição de maior severidade. Somado ao ganho de cetano obtido na primeira etapa do processo (HDT convencional), projeta-se um ganho de cerca de 12 pontos de cetano no processo em dois estágios para esta carga. Considerando-se uma diferença entre índice e número de cetano de no máximo 3 pontos, o produto obtido a 320 °C apresenta um valor igual ou superior a 46,5, atingindo com folga a especificação requerida para 2006.

O índice de cetano está diretamente relacionado com o teor de aromáticos presentes na corrente, como mostrado na figura 1 e, dessa forma, correlaciona-se diretamente com a conversão de aromáticos no processo. Nestes gráficos foram considerados todos os pontos experimentais deste trabalho, mostrando a consistência dos resultados obtidos.

A tendência observada na figura 1, ou seja, uma correlação linear do número de cetano com o teor de aromáticos, junto com a invariabilidade da faixa de destilação são indicações de que a variação do índice de cetano está associada unicamente à saturação dos compostos aromáticos, não ocorrendo a abertura do anel dos ciclos naftênicos formados. É conhecido da literatura que a abertura destes ciclos pode proporcionar um ganho adicional de cetano uma vez que as alquilparafinas possuem melhores índices de cetano que os compostos naftênicos.

Como pode se constatar, esta abordagem de processo permite a obtenção de um produto de excelente qualidade, com baixíssimos teores de enxofre e nitrogênio e elevado índice de cetano, em condições relativamente brandas de operação.

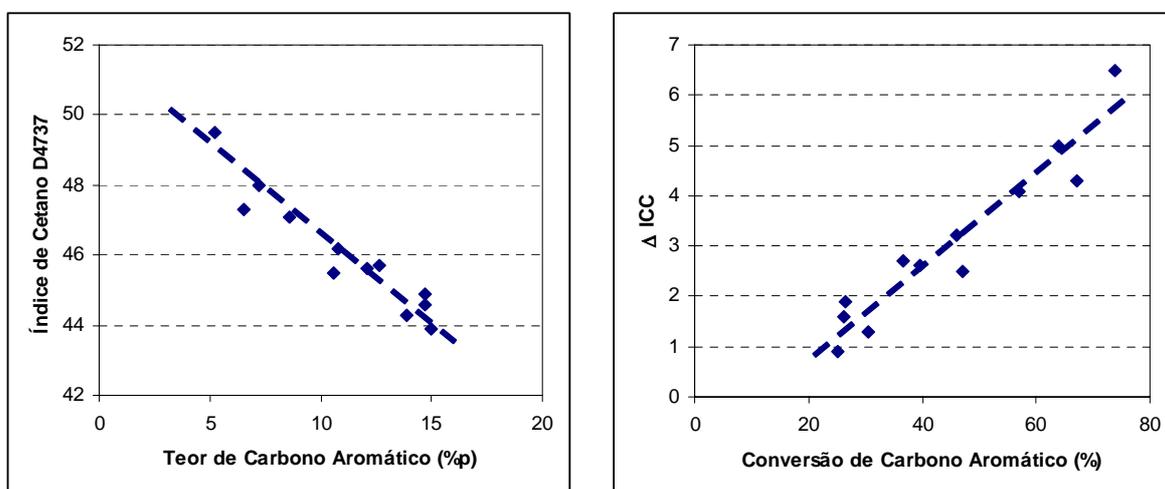


Figura 1 – Efeito da hidrogenação no índice de cetano do produto.

### 3.2. Hidrogenação de aromáticos em gasóleo hidrotratado – efeito de contaminantes na conversão de aromáticos

O objetivo deste conjunto de testes foi o de avaliar o efeito de contaminantes sulfurados e nitrogenados no desempenho de hidrogenação de aromáticos do catalisador à base de metal nobre. Para isto, a carga foi dopada com dibenzotiofeno e quinolina, os quais são considerados representativos dos compostos sulfurados e nitrogenados presentes nos gasóleos. Em seguida estas cargas dopadas foram submetidas à hidrogenação na temperatura de 320°C. Os resultados de conversão de aromáticos são mostrados na figura 2. Em todas as condições, as conversões dos agentes dopantes foram elevadas, obtendo-se teores de enxofre e nitrogênio no produto comparáveis aos obtidos nos testes sem adição de compostos sulfurados e nitrogenados. Ao se variar somente a concentração de enxofre na carga, observa-se um decréscimo sensível da atividade de hidrogenação, principalmente para o primeiro ponto contendo 100 ppm de S. O efeito de inibição por enxofre é largamente conhecido na literatura e está relacionado ao envenenamento reversível das partículas metálicas por compostos sulfurados ou H<sub>2</sub>S, bloqueando o acesso dos compostos aromáticos aos sítios metálicos. Uma alta dispersão do catalisador e o uso de suportes ácidos, como zeolitas e sílicas-aluminas, proporcionam uma maior tolerância aos compostos sulfurados (Gallezot e Bergeret, 1985; Vedrine et al., 1978). Este envenenamento é dinâmico, uma vez que o enxofre presente na superfície do metal pode ser removido sob a forma de H<sub>2</sub>S, restaurando o sítio ativo. Dessa forma, a tolerância ao enxofre será também fortemente dependente das condições operacionais, principalmente da pressão de hidrogênio e temperatura.

Já o efeito do aumento do teor de compostos nitrogenados no HDA, mantido constante e baixo o teor de enxofre na carga, foi muito menor que o observado com os compostos sulfurados. Mesmo na presença de 200 ppm de

nitrogênio, como quinolina, a queda de conversão de HDA foi comparativamente menor, mas representando mesmo assim cerca de 40% de decréscimo na taxa de reação. Este resultado não é tão acentuado quanto o observado anteriormente com outro catalisador zeolítico (Chaves et al., 2000) ao se dobrar a concentração de N no gasóleo hidrotratado, obtido através da diminuição da severidade no primeiro estágio. Também é conhecido o efeito negativo dos compostos nitrogenados no HDA sobre catalisadores convencionais (sulfetos) de HDT. No presente trabalho, entretanto, é necessário se ter em conta que o composto nitrogenado utilizado para contaminar o gasóleo hidrotratado, quinolina, é de conversão relativamente fácil. A maior parte do nitrogênio, tanto aquele originalmente presente na carga como o adicionado como quinolina, é convertido sobre o metal nobre. Ao contrário do enxofre, onde o  $H_2S$  formado é um veneno tão ou mais forte que o composto sulfurado orgânico, a amônia formada possui um efeito de inibição mais fraco que os compostos nitrogenados orgânicos, por se tratar de uma base mais fraca. Este comportamento já foi claramente demonstrado no HDA sobre catalisadores convencionais de HDT (Gnofan et al., 1989) e um comportamento similar pode ser esperado no HDA sobre catalisadores à base de metais nobres.

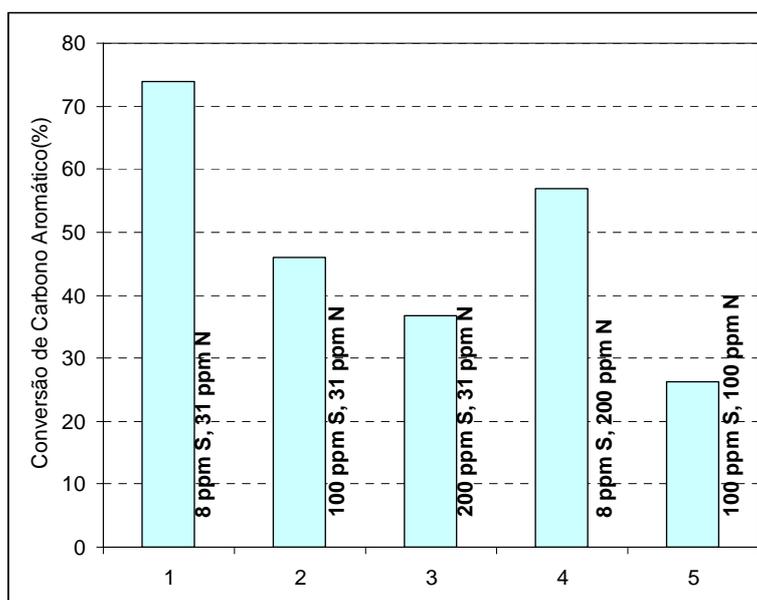


Figura 2 – Efeito de inibição por compostos sulfurados e nitrogenados no HDA de gasóleo hidrotratado.

Quando se tem ambos os compostos nitrogenados e sulfurados em concentrações relativamente elevadas (100 ppm), a queda de conversão de HDA é maior que a esperada pelo efeito individual de cada contaminante, sugerindo que a presença de nitrogenados potencializa o efeito do enxofre na inibição da reação de HDA.

Com a carga dopada com 100 ppm de enxofre e nitrogênio, foram realizados testes adicionais aumentando-se a temperatura para verificar se o efeito de inibição podia ser compensado pelo aumento de temperatura de reação. Os resultados são mostrados na figura 3. Verifica-se que um aumento de até 20 °C, apesar de recuperar alguma atividade, não é suficiente para atingir os níveis de conversão de aromáticos da carga não dopada. Temperaturas acima de 340 °C não são recomendadas pois podem acarretar a formação de produtos leves através de reações de craqueamento devido à acidez do suporte do catalisador. É importante salientar que este processo é reversível com a temperatura.

A consequência imediata da queda da conversão de aromáticos devido a presença de contaminantes é a diminuição do índice de cetano, uma vez que estas duas propriedades estão intimamente ligadas conforme mostrado na figura 1.

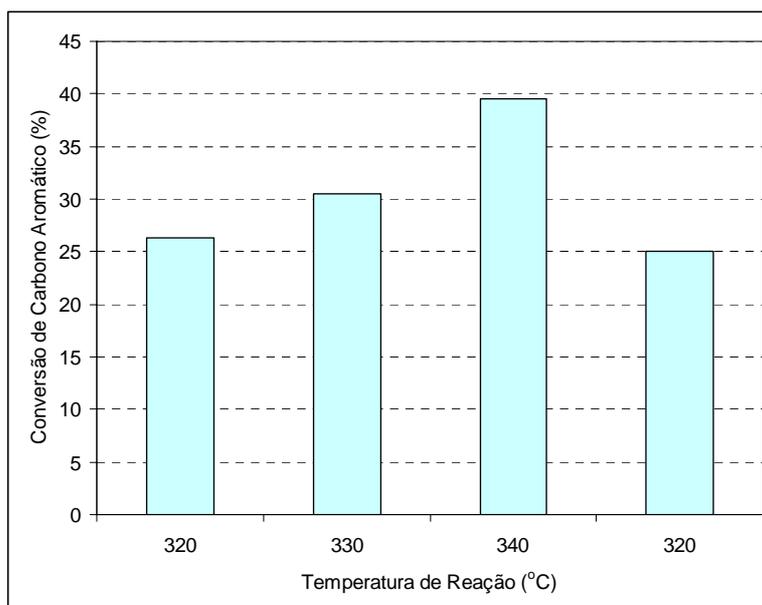


Figura 3 – Efeito da temperatura na conversão de aromáticos para carga com altos teores de S e N.

### 3.3. Hidrogenação de aromáticos em gasóleo hidrotratado – modelagem do efeito de inibição

Estudos anteriores mostraram que um modelo de primeira ordem na concentração de aromáticos representa adequadamente a cinética de HDA sobre estes catalisadores (Girgis e Gates, 1991; Zotin, 2000). Isto permitiu calcular a constante cinética de primeira ordem ( $k$ ) para os testes mostrados anteriormente. Para quantificar o envenenamento por enxofre e nitrogênio foram testados diferentes modelos de inibição. Dada a intensidade da queda de atividade com pequenas concentrações de contaminantes, é razoável supor que estes se adsorvem mais fortemente que os demais reagentes na superfície do catalisador. Adotando-se expressões tipo Langmuir para as equações das constantes de reação, foram considerados os modelos mostrados na tabela 3. O modelo da equação (1) considera a adsorção de S e N em sítios distintos e adjacentes (Froment, 1990) e  $k'$  representa a constante cinética em ausência de contaminantes e  $K_S$  e  $K_N$  representa, respectivamente, as constantes de adsorção de S e N no catalisador. Nos modelos (2) e (3) foi introduzido um termo que leva em conta o produto das concentrações de enxofre e nitrogênio pois se constatou que isto levava a uma melhoria do ajuste dos dados, embora este produto não tenha um significado físico de acordo com o modelo de Langmuir. O ajuste dos parâmetros foi feito através de regressão não linear, utilizando-se o “software” Statistica, tendo como função objetivo a minimização dos erros quadrados para os valores das constantes cinéticas.

Tabela 3 – Ajuste de modelos de inibição para a constante de taxa de hidrogenação de aromáticos.

Modelo	$k'$	$K_S$ (ppm <sup>-1</sup> )	$K_N$ (ppm <sup>-1</sup> )	$K_X$ (ppm <sup>-2</sup> )	MSDQ <sup>b</sup>
$k = \frac{k'}{(1 + K_S[S])(1 + K_N[N])}$ (1)	3,8±0,6 <sup>a</sup>	0,020±0,006	0,005±0,004		0,225
$k = \frac{k'}{(1 + K_S[S])(1 + K'_X[N][S])}$ (2)	3,04±0,08	(-7±4).10 <sup>-4</sup>		(4,7±0,5).10 <sup>-4</sup>	0,010
$k = \frac{k'}{1 + K_X[N][S]}$ (3)	3,00±0,08			(4,2±0,7).10 <sup>-4</sup>	0,017

a – valores médios e desvios padrões de cada parâmetro; b – mínimo da soma dos desvios quadrados

Para os modelos (1) e (2), pelo menos um parâmetro foi considerado não significativo devido ao elevado desvio padrão encontrado. O modelo (3), apesar de simplificado e de ter proporcionado um ajuste ligeiramente inferior

que o modelo (2) proporciona um conjunto de parâmetros significativos. Este modelo permitiu uma estimativa das constantes de reação, conforme mostrado na figura 4.

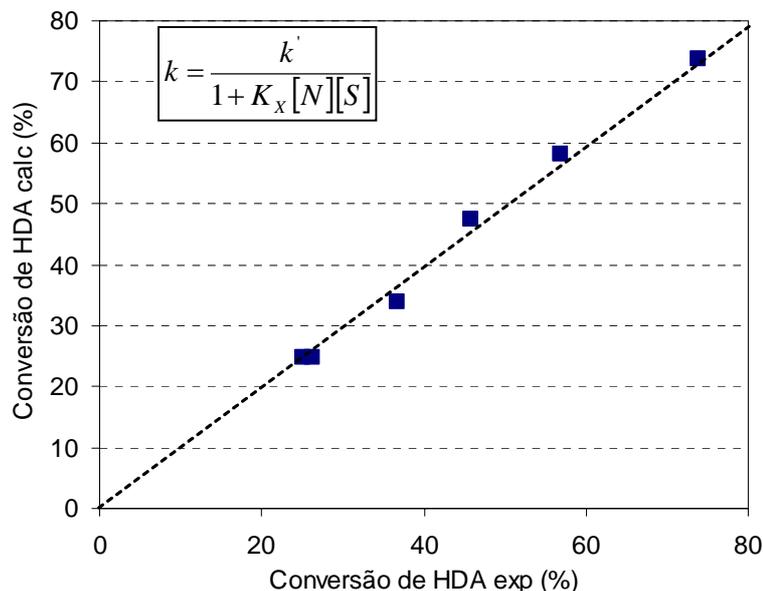


Figura 4 – Ajuste do modelo de inibição por enxofre e nitrogênio

#### 4. Conclusões

Os resultados apresentados mostram o potencial da rota em dois estágios para a produção de diesel de alta qualidade, isto é, baixíssimos teores de enxofre e altos números de cetano, a partir de gasóleos nacionais. Este conjunto de propriedades atende as especificações do diesel para 2006 e, dependendo dos valores a serem fixados para o número de cetano, provavelmente atenderá também as de 2009. Foi possível atingir uma alta conversão de compostos aromáticos com um aumento do índice de cetano de até 6,5 pontos.

O ganho de cetano correlaciona-se linearmente, na faixa estudada, com a conversão de aromáticos. Isto é uma indicação de que, nestas condições, o ganho de cetano é devido unicamente a saturação de aromáticos, não ocorrendo a abertura dos anéis naftênicos formados.

Os estudos de envenenamento por enxofre e nitrogênio indicaram uma menor tolerância aos compostos sulfurados que aos nitrogenados. Por outro lado, há evidências de que o nitrogênio potencializa a ação do enxofre, aumentando o efeito de inibição das reações de hidrogenação. Foi possível descrever este efeito de inibição através de uma equação cinética simplificada considerando as concentrações de enxofre e nitrogênio presentes na carga.

#### 8. Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP – 2003  
 CHAVES, C., ZOTIN, J.L., ODDONE, M.R., CAMPOS, R.S. *Hydrocarbon Engineering*, p. 39, August 2000  
 COOPER, B.H., STANISLAUS, A. e HANNERUP, P.S. *Hydrocarbon Processing*, p. 83, June 1993  
 FROMENT, G.F. e BISCHOFF, K.B. – *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2ª Edição, John Wiley, Nova York, 1990  
 GALLEZOT, P. e BERGERET, G. in *Catalyst Deactivation*. Organizado por E.E. Petersen, e Bell, A.T. Marcel Dekker Inc. New York – EUA. 1985.  
 GIRGIS, M.J. e GATES, B.C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2021, 1991  
 GNOFAM, N., VIVIER, L., BRUNET, S., LEMBERTON, J.L e PÉROT, G. *Catalysis Letters*, 2, 81, 1989  
 VEDRINE, J.C., DUFAUX, M., NACCACHE, C. e IMELIK, B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 4, 440, 1978.  
 ZOTIN, J.L.; DUARTE, M.A.I., SILVA, D.L.T., FONSECA, D.L., COSTA, D., MATTOS, E.B.C. *Rio Oil Gás Expo & Conference 2000*, Rio de Janeiro, Brasil, IBP, set. 2000