



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÓXIDOS METÁLICOS IMPREGNADOS EM SÍLICA-ALUMINA NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS E SULFURADOS DE DIESEL HIDROTRATADO

E. B. Silveira¹; C. O. Veloso¹; A. L. H. Costa¹; C. A. Henriques¹; F. M. Z. Zotin; M. L. L¹. Paredes¹; R. A. Reis¹; S. S. X. Chiaro²

1-Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química
Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã – Rio de Janeiro – RJ – Brasil – CEP 20550-900

Telefone: (21) 2334-0563 – Email: erikabsilveira@yahoo.com.br

2- PETROBRAS, CENPES – Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello

Avenida Horácio de Macedo, 950, Cidade Universitária – Rio de Janeiro – Brasil – CEP 21941-915

Telefone: (21) 2162-6718 – Email: sandrachiaro@petrobras.com.br

RESUMO: A legislação ambiental mundial está cada vez mais restrita no que tange a emissão de poluentes gasosos, dentre eles os NO_x e SO_x. Alternativas eficientes para a eliminação dos contaminantes nitrogenados e sulfurados são necessárias para a obtenção de combustíveis cada vez mais limpos. O processo de adsorção se mostra bastante promissor economicamente, uma vez que exige menor consumo de energia por utilizar em condições brandas de temperatura e pressão. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da influência de óxidos metálicos de níquel, cério, molibdênio e cobalto impregnados em sílica-alumina na remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de diesel hidrotratado. A incorporação dos óxidos metálicos aumentou a densidade de sítios ácidos e promoveu a remoção dos compostos nitrogenados e sulfurados, com destaque para o adsorvente impregnado com óxido de molibdênio, indicando que as propriedades ácidas influenciaram o desempenho dos adsorventes.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Diesel, Sílica-alumina, Óxidos metálicos

ABSTRACT: In recent years, the global environmental legislation is more restricted in regard to gaseous pollutants emissions, including NO_x and SO_x. More efficient alternatives for the removal of nitrogen and sulfur contaminants are required to obtain increasingly cleaner fuels. The adsorption process is economically promising, once it requires less energy due to the mild conditions of temperature and pressure. The objective of this study was to evaluate the influence of nickel, cerium, molybdenum and cobalt metal oxides impregnated on silica-alumina in removing nitrogen and sulfur compounds from hydrotreated diesel. The incorporation of metal oxides increased acid sites density and promoted the removal of nitrogen and sulfur compounds, specially the one impregnated with molybdenum oxide, indicating that the acidic properties influence the adsorbents performance.

KEYWORDS: Adsorption, Diesel, Silica-alumina, Metal oxides

1. INTRODUÇÃO

A denitrogenação e a dessulfurização do diesel tem despertado muito interesse nos últimos

anos. Um dos motivos é o fato de que as organizações ambientais tem exigido níveis cada vez menores de nitrogênio no diesel comercial, de modo a diminuir o impacto dos óxidos de



nitrogênio (NO_x) lançados na atmosfera. Adicionalmente, os processos de dessulfurização são sensivelmente prejudicados pela presença de compostos nitrogenados, que envenenam os catalisadores utilizados no processo de HDS. (Arcibar-Orozco e Rangel-Mendez, 2013 e Laredo, 2013).

A remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados de correntes de petróleo é realizada por processos de hidrotreatamento (HDT). No entanto, devido à maior severidade para se atingir as novas especificações dos combustíveis, bem como pelo fato de se usar petróleos cada vez mais pesados, estão sendo necessários elevados níveis de investimentos e custos operacionais crescentes para atender a legislação.

Comparado ao processo de HDT, a remoção de contaminantes por adsorção, mostra-se muito promissora com relação ao consumo de energia, uma vez que a adsorção é realizada em condições brandas de temperatura e pressão (Muzic *et al.*, 2010).

Utilizar adsorventes para remover compostos de enxofre e/ou nitrogênio de hidrocarbonetos líquidos é uma abordagem interessante para a produção de combustíveis ultra limpos, que não apenas vão de encontro à legislação cada vez mais restrita, como também permitem a produção de hidrocarbonetos para o uso em células a combustível. (Kim *et al.*, 2006).

O uso de adsorventes seletivos, tais como, carvão ativado, zeólitas e sílica mesoporosa, na remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de correntes de diesel tem sido muito estudado nos últimos anos. Sarda *et al.* (2012) estudaram a adsorção seletiva de compostos sulfurados utilizando adsorventes com diferentes teores de Ni e Cu, suportados em alumina e ZSM-5, preparados por impregnação ao ponto úmido e troca iônica. O adsorvente Ni/Al₂O₃ (8-10% de Ni) mostrou-se mais efetivo na remoção de compostos sulfurados de diesel, se comparado ao adsorvente Cu/Al₂O₃. De acordo com os autores, a interação direta dos compostos sulfurados do diesel e o níquel tem um importante papel, indicando que o adsorvente contendo Ni é promissor para o processo de dessulfurização.

Mais especificamente em relação à remoção de compostos nitrogenados, o uso de adsorventes seletivos tem atraído crescente atenção (Yang *et al.*, 2013). Neste sentido, os adsorventes seletivos são promissores na obtenção de combustíveis com níveis reduzidos de enxofre e nitrogênio, enquanto

a seletividade e a capacidade de adsorção para os compostos nitrogenados necessitam melhorias.

Dentro deste contexto, processos alternativos de refino que visam à remoção destes contaminantes em condições mais favoráveis, tanto no aspecto de investimento como no de custo operacional, têm sido estudados em âmbito mundial na área de refino de petróleo, com propostas de sua utilização como pré-tratamento da carga do HDT ou como pós-tratamento.

O objetivo do presente trabalho é o estudo da influência de óxidos metálicos de níquel, cério, molibdênio e cobalto impregnados em sílica-alumina na adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados de correntes de diesel hidrotreatado, de modo a remover os compostos mais refratários que restaram após o HDT e, dessa forma, atender a demanda crescente por combustíveis mais limpos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparo dos adsorventes

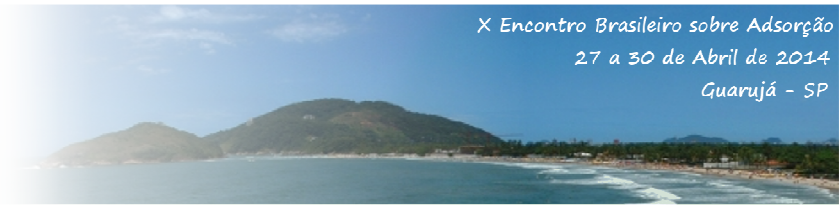
O procedimento de impregnação úmida foi utilizado com o objetivo de introduzir os elementos níquel, cério, cobalto e molibdênio a uma sílica-alumina contendo 40 % em massa se sílica (SIRAL 40) cedida pela SASOL, de tal forma a se alcançar 2,5% de metal na forma óxido no adsorvente.

Os precursores Co(NO₃)₂.6H₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, todos adquiridos da Sigma-Aldrich, foram usados na etapa de impregnação.

Antes da impregnação com os precursores acima relacionados, o adsorvente SIRAL 40 foi submetido a um tratamento térmico. Esta amostra foi aquecida até 550°C usando uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ sendo mantida a temperatura final por 4h.

A suspensão de impregnação apresentava uma fração de sólidos, definida como a razão entre a massa de adsorvente seco/(massa de adsorvente úmido + massa de precursor + massa de água), igual a 0,032.

A impregnação úmida foi realizada em um evaporador rotativo a temperatura de 80°C sob agitação constante. Após cinco horas de impregnação a temperatura foi elevada a 95°C para a secagem completa do adsorvente com o auxílio de vácuo. Em seguida, o adsorvente preparado foi seco na estufa a 120°C por 12 h e depois calcinado



a 550°C por 4 h utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹.

2.2. Caracterização dos adsorventes

As propriedades texturais dos adsorventes foram avaliadas por fisissorção de nitrogênio a -196°C utilizando um equipamento ASAP Micromeritics modelo 2020. Antes da análise as amostras foram secas a 300°C. A área específica, o volume de mesoporos e o volume de microporos foram determinados pelos métodos BET, BJH e t-plot, respectivamente.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com monocromador e radiação de Cu (CuK α λ = 1,5418 Å) com passo de 0,05 e tempo de contagem de 2s/passos.

A densidade e a distribuição de força dos sítios ácidos das amostras foram determinadas através da dessorção de amônia a temperatura programada (TPD NH₃). Para tal, foi utilizado um sistema dinâmico, passando-se uma mistura gasosa contendo 2,91% de amônia em He por um reator tubular contendo a amostra. A composição da mistura gasosa na saída do reator foi determinada através de um detector de condutividade térmica. Antes da adsorção da amônia, a amostra foi tratada a 150°C por 1 h e, em seguida a 500°C por 1 h, sob uma corrente de 30 mL min⁻¹ de He. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 10°C min⁻¹. A adsorção de amônia foi realizada a 150°C e as moléculas fisicamente adsorvidas foram removidas sob fluxo de He (30 mL min⁻¹) a esta mesma temperatura. Em seguida, a dessorção de amônia foi efetuada submetendo-se a amostra a um aquecimento até 500°C usando uma taxa de 10°C min⁻¹ sob fluxo de He (30 mL min⁻¹). A densidade de sítios ácidos foi calculada usando-se a quantidade de amônia adsorvida quimicamente a 150°C, que foi obtida pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente.

A natureza dos sítios ácidos foi estudada com o auxílio da espectroscopia com reflectância difusa na região do infravermelho com Transformada de Fourier após a adsorção de piridina. A amostra, previamente seca a 500°C, foi acondicionada no porta-amostra do equipamento, tratada a 150°C sob vácuo por 1h, e em seguida aquecida até 500°C usando uma taxa de 5°C min⁻¹. Após o aquecimento a amostra foi resfriada até 150°C, quando foi submetida a um fluxo de uma

mistura piridina / He (30 mL min⁻¹) por 1 min. Em seguida, realizou-se nova etapa de vácuo a 150°C por 1 h seguida da aquisição do espectro. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Perkin Elmer modelo Spectrum 100, usando-se uma resolução de 4 cm⁻¹ e varredura de 60 scans.

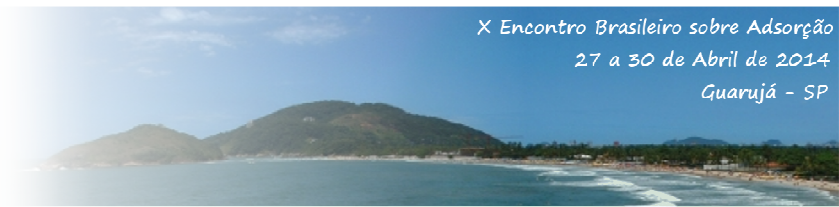
2.3. Experimentos de Remoção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados

Os testes de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados foram realizados com um óleo diesel hidrotratado cedido pela PETROBRAS, proveniente da Refinaria Gabriel Passos (REGAP), cuja concentração de enxofre total e nitrogênio total era de aproximadamente 240 e 190 mg kg⁻¹, respectivamente. 0,5 g de adsorvente seco foram adicionados em um erlenmeyer de 50 mL contendo 10 mL de óleo diesel. Visando remover os gases presentes nos poros dos sólidos e garantir o molhamento dos mesmos pelo óleo diesel, foi feito um condicionamento das amostras, que consistia em manter a suspensão adsorvente / óleo diesel agitada com uma frequência igual a 2,5 Hz a 40°C em um banho térmico por um período de 40 min, e, em seguida, elevar a temperatura a 70°C mantendo-a neste patamar por mais 40 min. Após o período de condicionamento, as suspensões foram resfriadas até a temperatura ambiente e mantidas nesta temperatura por 15 h. Em seguida, o processo de remoção foi iniciado mantendo-se o erlenmeyer contendo a suspensão adsorvente / óleo diesel no banho térmico a 40°C por 7 h sob frequência de agitação constante igual a 2,5 Hz. Em seguida, a concentração de enxofre e nitrogênio residual na fase líquida foi determinada utilizando um analisador elementar modelo Antek NS 900.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de estudar a influência de óxidos metálicos impregnados em sílica-alumina na adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em óleo diesel, foram testadas amostras de sílica-alumina comercial e sílica-alumina impregnada com diferentes óxidos metálicos.

As características texturais das amostras estudadas foram determinadas por fisissorção de nitrogênio a -196°C. Os valores de área específica



e volume de mesoporos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização textural dos adsorventes preparados a partir de SIRAL 40 impregnada com 2,5% de diferentes óxidos metálicos.

| Adsorvente | Área Específica (m ² g ⁻¹) | Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹) |
|------------|---|--|
| Siral 40 | 451 | 0,84 |
| Siral Mo | 329 | 0,79 |
| Siral Ce | 328 | 0,80 |
| Siral Ni | 352 | 0,80 |
| Siral Co | 341 | 0,80 |

De acordo com os resultados, observa-se que a incorporação dos óxidos metálicos provocou a diminuição da área específica dos adsorventes em aproximadamente 25%. No entanto, o acesso aos mesoporos foi preservado, visto que praticamente não houve alteração do volume de mesoporos após a impregnação dos óxidos metálicos. Santos *et al.* (2012) impregnaram os mesmos óxidos metálicos em sílica-alumina, com concentrações de 10 % em Co e Ni, de 16 % em Mo e de 24 % em Ce, o que contribuiu para uma diminuição mais significativa na área específica, bem como a diminuição do volume de mesoporos. Em outros trabalhos da literatura, observa-se também uma diminuição da área superficial de sílica-aluminas impregnadas com óxidos metálicos (Al-Yassir *et al.*, 2006 e Regali *et al.*, 2013).

A difração de raios X foi usada para a identificação das fases presentes nos adsorventes preparados, porém devido ao baixo teor impregnado não foi possível notar as fases relativas aos óxidos metálicos sendo apenas observado o perfil referente à sílica-alumina de partida, como pode ser observado na Figura 1.

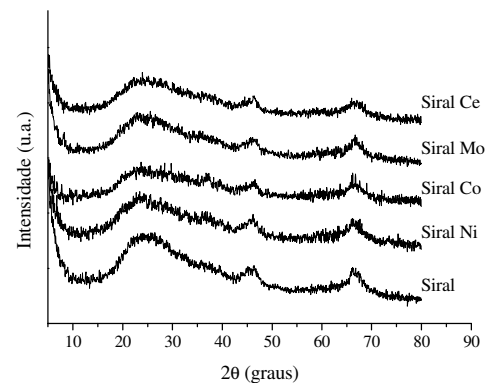


Figura 1. Difratomogramas de raios X da série de adsorventes preparados a partir da impregnação da Siral 40 com óxidos metálicos (teor = 2,5 %) de Ce, Mo, Co, Ni.

A densidade total de sítios ácidos bem como a distribuição de força destes sítios foi determinada por dessorção de amônia a temperatura programada. A Figura 2 mostra os perfis de dessorção de amônia obtidos para os adsorventes impregnados com os diferentes óxidos metálicos.

Todas as amostras apresentaram perfis de dessorção de NH₃ com apenas um pico largo de dessorção de NH₃ a 280 °C (Figura 2). A incorporação dos óxidos metálicos alterou ligeiramente a força dos sítios ácidos presentes na amostra impregnada com óxido de níquel, cujo pico de dessorção foi deslocado para aproximadamente 300 °C, indicando que os sítios ácidos desta amostra são ligeiramente mais fortes.

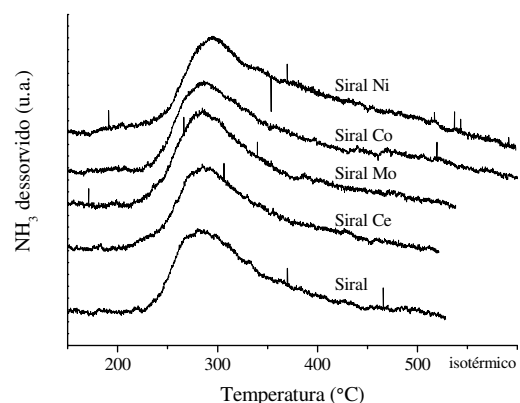
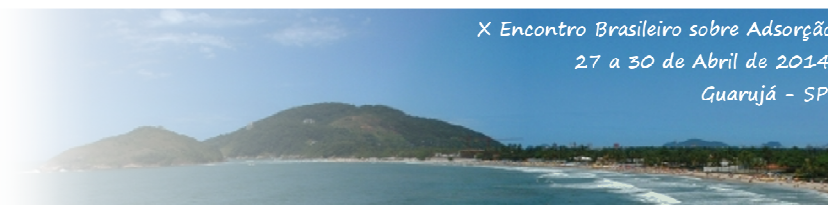


Figura 2. Perfis de dessorção de NH₃ a temperatura programada para as amostras Siral, Siral Ni, Siral Mo, Siral Ce, Siral Co com teor de 2,5 % de óxido metálico.



Os valores de densidade total de sítios ácidos foram ordenados na seguinte sequência: Siral Co > Siral Mo ~ Siral Ni > Siral Ce > Siral 40 (Tabela 2). Nota-se que a adição dos óxidos metálicos proporcionou um aumento da quantidade de sítios ácidos para todos os adsorventes.

Resultados semelhantes foram reportados na literatura, conforme relataram Al-Yassir *et al.* (2005). Neste estudo, o catalisador de molibdênio suportado em sílica-alumina apresentou maior densidade de sítios ácidos que o suporte de sílica-alumina, enquanto que para o catalisador de cério a impregnação do óxido metálico aumentou ligeiramente a densidade total de sítios ácidos.

Tabela 2. Densidade de sítios ácidos presente nos adsorventes preparados a partir de SIRAL 40 impregnada com 2,5% de diferentes óxidos metálicos.

| Adsorvente | Densidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$) |
|------------|--|
| Siral 40 | 443 |
| Siral Mo | 573 |
| Siral Co | 645 |
| Siral Ce | 499 |
| Siral Ni | 553 |

A natureza dos sítios ácidos presentes nas amostras foi determinada de acordo com a interação destes sítios com a molécula de piridina. De acordo com a literatura, as bandas em 1546 e 1445 cm^{-1} correspondem à piridina quimissorvida nos sítios de Brønsted e Lewis, respectivamente, e a banda em 1490 cm^{-1} corresponde à piridina associada a ambos os sítios de Brønsted e Lewis.

A Figura 3 mostra os espectros de adsorção de piridina a 150 °C na região do infravermelho, na faixa de 1400 a 1580 cm^{-1} . Todas as amostras apresentaram sítios de Brønsted e Lewis e nenhuma modificação significativa foi notada após a adição dos óxidos metálicos. A presença de sítios ácidos de Brønsted em amostras de sílica-alumina foi observada por outros autores (Silva *et al.*, 2012 e Santos *et al.*, 2012), utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho após a

adsorção da piridina como molécula sonda. Tais sítios ácidos são constituídos por grupos OH ácidos localizados próximos a átomos de alumínio em ambiente tetraédrico (Si(OH)Al) (Silva *et al.*, 2012).

Al-Yassir *et al.* (2005) observaram que a adição de MoO_3 acarretou o aumento da quantidade de sítios ácidos de Brønsted, já a impregnação de CeO_2 diminuiu tanto a quantidade de sítios de Brønsted quanto de Lewis. O comportamento do material composto por MoO_3 está relacionado com a interação entre as espécies molibdato e os diferentes tipos de hidroxilas presentes na superfície do suporte que gera sítios ácidos de Brønsted (Al-Yassir *et al.*, 2006). O caráter levemente básico dos óxidos de cério está relacionado com o decréscimo da densidade de sítios de Brønsted e Lewis. No presente trabalho, não se observou mudanças significativas na quantidade de sítios de Brønsted e Lewis em contraste com o relatado por Al-Yassir *et al.* (2005), possivelmente devido à menor quantidade de óxidos impregnada nos materiais sintetizados neste trabalho.

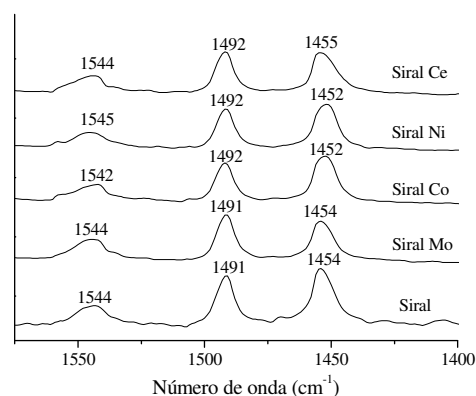
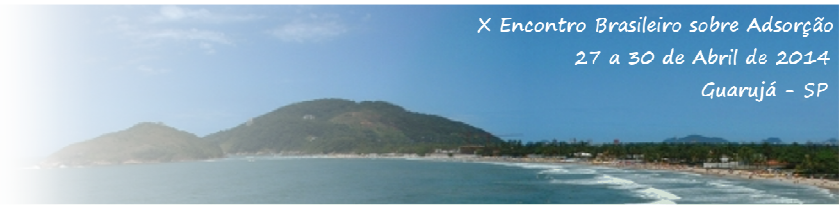


Figura 3. Espectros de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150°C para os adsorventes Siral, Siral Ni, Siral Mo, Siral Ce, Siral Co com teor de óxido metálico impregnado de 2,5%.

A influência da presença dos óxidos metálicos na remoção de compostos nitrogenados e sulfurados presentes no óleo diesel hidrotratado pode ser observada na Tabela 3.

Observando-se a remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados em termos de porcentagem, verifica-se que apenas a adição do



óxido de molibdênio influenciou positivamente. Para os adsorventes impregnados com óxidos de cério, níquel e cobalto, a remoção dos compostos nitrogenados e sulfurados foi menor que a observada para a amostra Siral 40.

Quando se leva em consideração a área específica dos adsorventes, que é menor que a da Siral 40 para todos adsorventes impregnados, verifica-se que a adição dos óxidos metálicos aumentou a remoção dos compostos nitrogenados e sulfurados do diesel hidrotratado, destacando-se o adsorvente Siral Mo, que apresentou o maior nível de remoção.

Silva *et al.* (2012) relacionaram a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de diesel hidrotratado com a quantidade de sítios ácidos de Brønsted presentes em amostras de sílica-aluminas com diferentes teores de sílica e alumina. De acordo com os autores, ocorre um aumento da remoção dos contaminantes com o aumento da quantidade de sítios ácidos de Brønsted.

De acordo com Al-Yassir *et al.* (2006), a geração de sítios ácidos de Brønsted que ocorre com a incorporação do óxido de molibdênio na sílica-alumina resulta da interação entre as espécies molibdato e os diferentes tipos de hidroxilas presentes na superfície do suporte.

Santos *et al.* (2012) também observaram a contribuição da presença do óxido de molibdênio na remoção de contaminantes de diesel. No entanto, neste trabalho, devido ao alto teor metálico e conseqüente diminuição da área específica, observou-se uma discreta melhoria na remoção dos compostos nitrogenados e sulfurados, em relação ao adsorvente Siral 40. Os autores também relacionam o aumento da remoção de contaminantes à geração de sítios ácidos de Brønsted no adsorvente contendo óxido de molibdênio, observado através da espectroscopia na região do infravermelho após a adsorção da piridina como molécula sonda.

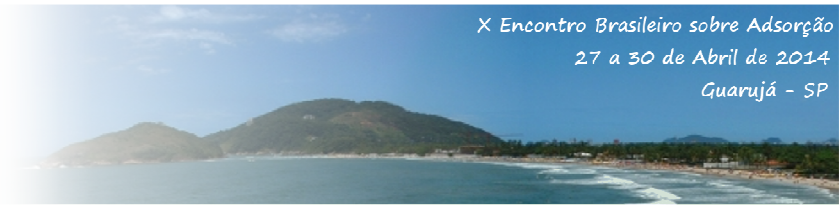
Tabela 3. Remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de óleo diesel hidrotratado.

| Adsorvente | Remoção S | | Remoção N | |
|------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| | % | $\mu\text{g m}^{-2}$ | % | $\mu\text{g m}^{-2}$ |
| Siral 40 | 41,8 | 4,4 | 62,1 | 5,3 |
| Siral Ce | 32,6 | 4,7 | 58,3 | 7,0 |
| Siral Mo | 45,4 | 6,6 | 67,1 | 8,0 |
| Siral Ni | 34,3 | 4,6 | 52,2 | 5,7 |
| Siral Co | 37,2 | 5,1 | 59,2 | 6,6 |

O melhor desempenho do adsorvente Siral Mo é provavelmente um resultado do aumento da densidade total de sítios ácidos, observado por dessorção de amônia a temperatura programada e da presença de sítios de Brønsted gerados pela interação das espécies molibdato com os diferentes tipos de grupos hidroxila do suporte. Apesar de também ter sido observado o aumento de densidade de sítios ácidos para os outros adsorventes, principalmente, o Siral Co, esta característica não favoreceu a remoção dos contaminantes tão significativamente. Desta forma, pode-se dizer que a natureza dos sítios ácidos de Brønsted gerados com a impregnação do óxido de molibdênio foi essencial para o aumento da remoção dos compostos nitrogenados e sulfurados.

4. CONCLUSÃO

A impregnação de diferentes óxidos metálicos em sílica-alumina afeta a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de diesel hidrotratado em níveis diferentes, dependendo do óxido metálico. A presença dos óxidos metálicos causou a diminuição da área específica de todos os adsorventes e devido ao baixo teor metálico, não ficou evidente a presença dos óxidos metálicos por DRX. Através do TPD de NH_3 , verificou-se um aumento da densidade de sítios ácidos para todos os adsorventes, embora não fosse possível observar diferença entre a distribuição dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis determinada por adsorção de piridina. O adsorvente que apresentou melhores resultados de remoção de compostos nitrogenados



e sulfurados foi o Siral Mo, principalmente quando se observa a remoção por área de adsorvente. O melhor desempenho deste adsorvente pode ser relacionado à geração de sítios ácidos de Brønsted na amostra, devido a incorporação do MoO₃ por impregnação.

5. REFERÊNCIAS

- AL-YASSIR, N., MAO, R. L. V., HENG, F. Cerium promoted and silica-alumina supported molybdenum oxide in the zeolite-containing hybrid catalyst for the selective deep catalytic cracking petroleum naphthas. *Catal. Lett.*, v. 100, p. 1-6, 2005.
- AL-YASSIR, N., MAO, R. L. V. Physico-chemical properties of mixed molybdenum and cerium oxides supported on silica-alumina and their use as catalysts in the thermal-catalytic cracking (TCC) of n-hexane. *Appl. Catal. A-Gen.*, v. 305, p. 130-139, 2006.
- ARCIBAR-OROZCO, J. A., RANGEL-MENDEZ, J.R. Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect. *Chem. Eng. J.*, v. 230, p. 439-446, 2013.
- KIM, J. H., MA, X., ZHOU, A, SONG, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catal. Today*, v. 111, p. 74-83, 2006.
- LAREDO, G., VEGA-MERINO, P. M., TREJO-ZÁRRAGA, F., CASTILLO, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. *Fuel Process. Technol.*, v. 106, p. 21-32, 2013.
- MUZIC, M., SERTIC-BIONDA, K., GOMZI, Z., PODOLSKI, S., TELEN, S. Study of diesel desulfurization by adsorption. *Chem Eng Res Des*, v. 88, p. 487-495, 2010.
- REGALI, F., BOUTONNET, M., JÄRÅS, S. Hydrocracking of n-hexadecane on noble metal/silica-alumina catalysts. *Catal Today*, v. 214, p. 12-18, 2013.
- SANTOS, A. L., REIS, R. A., ROSSA, V., REIS, M. M., COSTA, A. L. H., VELOSO, C. O., HENRIQUES, C. A., ZOTIN, F. M. Z., PAREDES, M. L. L., SILVEIRA, E. B., CHIARO, S. S. X. Silica-alumina impregnated with cerium, nickel, and molybdenum oxides for adsorption of sulfur and nitrogen compounds from diesel. *Mater. Lett.*, v. 83, p. 158-160, 2012.
- SARDA, K. K., BHANDARI, A., PANT, K. K., JAIN, S. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al₂O₃ and Ni/zsm-5 extrudates. *Fuel*, v. 93, p. 86-91, 2012.
- SILVA, J. M. P. F., SILVEIRA, E. B., COSTA, A. L. H., VELOSO, C. O., HENRIQUES, C. A., ZOTIN, F. M. Z., PAREDES, M. L., REIS, R. A., CHIARO, S. S. X. Efeito da composição química de sílica-aluminas sobre a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel hidrotratado. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios, 2012.
- YANG, L., WANG, S., WANG, R., YU, H. Sective removal of nitrogen-containing heterocyclic compounds from transportation diesel fuels with reactive adsorbent. *Chinese J. Chem. Eng.*, v. 21, p. 558-563, 2013.