

HDS e HDN em Leitos em Série: Uma Abordagem Cinética para a Produção de Diesel S10

Idia Gigante Nascimento^{1*}, Gentil de Souza Guedes Junior¹, Matheus da Silva Campos Machado¹, José Luiz Zotin², Mônica Antunes Pereira da Silva¹

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

²PETROBRAS S.A. – CENPES, Rio de Janeiro, Brasil

*Autor correspondente: idia@eq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Regulamentações ambientais recentes têm reforçado a necessidade de limitar o teor de enxofre nos combustíveis visando à redução de emissões nocivas e à proteção da saúde pública. A produção de diesel com teor ultrabaixo de enxofre requer a conversão simultânea de compostos contendo de enxofre e nitrogênio. Este trabalho propõe um modelo cinético para as reações simultâneas de hidrodesulfurização do dibenzotiofeno e hidrodesnitrogenação da quinolina, utilizando leitos em série de catalisadores NiMoP e CoMoP em reator de leito fixo operando em modo contínuo. O modelo do Langmuir-Hinshelwood forneceu energias de ativação para a rota direta de HDS compatíveis com a literatura (91 ± 7 para CoMoP e 72 ± 4 kJ mol⁻¹ para NiMoP). Para a rota de hidrogenação prévia, foram estimados valores superiores aos reportados na literatura na ausência do composto nitrogenado (253 ± 22 e 204 ± 17 kJ mol⁻¹). Para HDN, as energias de ativação estimadas foram de 143 ± 12 e 154 ± 16 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: Cinética, hidrodesulfurização, hidrodesnitrogenação, leitos em série e inibição.

ABSTRACT - Recent environmental regulations have reinforced the need to limit sulfur content in fuels to reduce harmful emissions and protect public health. The production of ultra-low sulfur diesel requires the simultaneous conversion of sulfur- and nitrogen-containing compounds. This work proposes a kinetic model for the simultaneous reactions of dibenzothiophene hydrodesulfurization and quinoline hydrodenitrogenation, using stacked beds of NiMoP and CoMoP catalysts in a fixed-bed reactor operating in continuous mode. The Langmuir-Hinshelwood model provided activation energies for the direct HDS route consistent with the literature values (91 ± 7 for CoMoP and 72 ± 4 kJ mol⁻¹ for NiMoP). For the prior hydrogenation route, higher values than those reported in the literature were estimated in the absence of the nitrogen compound (253 ± 22 and 204 ± 17 kJ mol⁻¹). For HDN, the activation energies were estimated at 143 ± 12 and 154 ± 16 kJ mol⁻¹, respectively.

Keywords: Kinetic, hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, stacked beds, inhibition.

Introdução

O diesel é um derivado do petróleo constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos (variando de C8 a C16), além de conter traços de compostos orgânicos contendo enxofre e nitrogênio.

As regulamentações ambientais têm estabelecido limites cada vez mais rigorosos para os teores de enxofre no diesel, com o objetivo de minimizar a emissão de poluentes nocivos e viabilizar o uso de sistemas catalíticos (1). Para avaliar a cinética de reações de hidrodesulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN) são utilizadas moléculas-modelo representativas, como dibenzotiofeno (DBT) e quinolina (Q).

O dibenzotiofeno foi utilizado como molécula-modelo por ser um composto de enxofre refratário comumente encontrado no diesel. Simultaneamente, a quinolina foi

adotada como molécula-modelo por seu mecanismo envolver todas as etapas elementares da reação de hidrodesnitrogenação. Os esquemas reacionais correspondentes à HDS do DBT e à HDN da quinolina são apresentados nas Figuras 1 e 2.

O produto majoritário para a HDS de DBT empregando catalisadores NiMo ou CoMo é o bifenil (BF) obtido via dessulfurização direta. Já na rota de hidrogenação prévia, após a formação dos intermediários hidrogenados, há a formação do cicloexilbenzeno (CHB) (2).

Para a HDN de Q, a hidrogenação de um dos anéis aromáticos da quinolina ocorre rapidamente, formando 1,2,3,4-tetraidroquinolina (1-THQ) e 5,6,7,8-tetraidroquinolina (5-THQ). Essas moléculas são hidrogenadas e ocorre a formação de decaidroquinolina (DHQ). Abertura do primeiro anel aromático ocorre

formando a ortopropilanilina (OPA) e a propilcicloexilamina (PCHA). Os produtos sem nitrogênio são então formados: propilbenzeno (PB), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano (PCH). Sendo o PCH reportado como o produto majoritário desta reação (3).

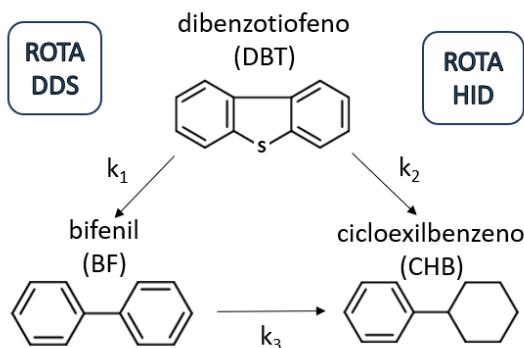


Figura 1. Esquema reacional da HDS de DBT (2).

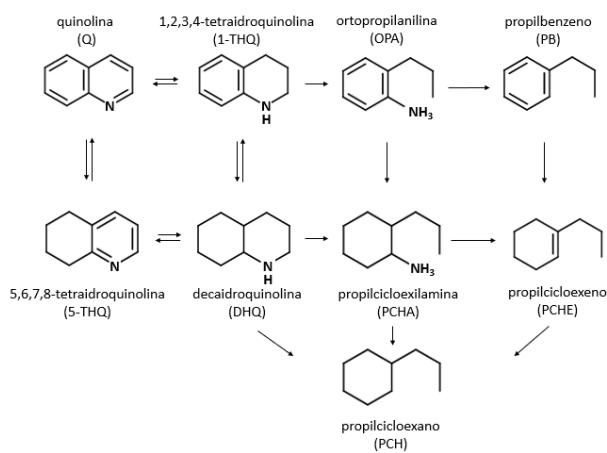


Figura 2. Esquema reacional da HDN de Q (3).

As reações de hidrogenação envolvidas nos processos de HDS e HDN são sensíveis tanto à composição do catalisador quanto à configuração do reator. Embora os sítios de hidrogenação sejam mais ativos para espécies de enxofre refratário, eles também são mais suscetíveis à inibição por compostos nitrogenados do que os de hidrogenólise. Em contraste, os sítios de hidrogenólise são mais resistentes à essa inibição, mas são menos ativos para dessulfurização de compostos sulfurados mais refratários. O catalisador CoMo possui elevada atividade dos sítios de hidrogenólise, enquanto os catalisadores NiMo exibem uma alta atividade para a remoção do enxofre pela rota de hidrogenação. Assim, a disposição dos catalisadores NiMo e CoMo em leitos em série pode melhorar a eficiência de conversão, ao mesmo tempo em que contribui para a redução do consumo de hidrogênio (1).

A modelagem cinética desses sistemas é fundamental para o projeto e a otimização de reatores. Assim, este estudo apresenta uma investigação cinética da hidrodesulfurização simultânea do DBT e da hidrodenitrogenação da quinolina, utilizando catalisadores NiMoP/Al₂O₃ e CoMoP/Al₂O₃ dispostos em configurações de leitos em série em reator de leito fixo operando em modo contínuo.

Experimental

Preparo e Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores NiMoP/Al₂O₃ e CoMoP/Al₂O₃, contendo 20 % em massa de MoO₃ e uma razão atômica Ni(Co)/(Ni(Co) + Mo) de 0,3, foram preparados pelo método de impregnação por umidade incipiente, utilizando uma concentração de fósforo igual a 1 % em massa. Como precursores, foram utilizados heptamolibdato de amônio – (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (99 % - VETEC), nitrato de cobalto – Co(NO₃)₂·6H₂O (97 % - VETEC), nitrato de níquel – Ni(NO₃)₂·6H₂O (97 % - VETEC) e ácido fosfórico – H₃PO₄ (85 % - VETEC).

Em uma solução contendo 9 % de peróxido de hidrogênio – H₂O₂ (30 vol – VETEC), o heptamolibdato de amônio foi adicionado lentamente sob agitação, seguido da adição gradual do ácido fosfórico e das soluções precursoras. O pH da solução foi ajustado para 3 com hidróxido de amônio. A solução resultante foi, então, lentamente incorporada à alumina sob agitação constante, utilizando um misturador mecânico tangencial operando a 70 rpm. O sistema foi homogeneizado por 100 minutos. Em seguida, realizou-se a secagem com soprador de ar quente por 45 minutos. Os catalisadores foram calcinados em duas etapas: inicialmente a 300 °C por uma hora, seguida de uma segunda etapa a 450 °C por mais uma hora. Os catalisadores foram preparados na forma de pastilhas e, posteriormente, moídos para a obtenção de partículas com tamanho na faixa de 0,150 e 0,250 mm.

A caracterização dos catalisadores CoMoP/Al₂O₃ e NiMoP/Al₂O₃ em suas formas oxidadas está descrita em Nascimento *et al.* (4). As técnicas empregadas incluem espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES), fisissorção de nitrogênio, difração de raios X, termogravimetria, redução à temperatura programada e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier usando piridina. A caracterização da forma sulfetada desses catalisadores foi relatada por Guedes Júnior *et al.* (5), com análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

Avaliação catalítica

As reações de HDS do DBT (Sigma-Aldrich, 98 %) e HDN da quinolina (Acros Organic, 96 %) foram conduzidas em um reator de leito inundado (Micro Activity - Reator PID Eng & Tech), operando em modo ascendente sob diferentes condições experimentais. Para a avaliação catalítica das reações de HDS e HDN em leitos em série foram realizadas duas configurações de carregamento utilizando os catalisadores NiMoP e CoMoP. Na primeira configuração, denominada NiMoP+CoMoP, a carga de reação atravessa o primeiro composto pelo catalisador NiMoP, seguido pelo leito com CoMoP. Na segunda configuração, denominada CoMoP+NiMoP, a ordem foi invertida. Em ambos os casos, utilizou-se uma massa total de 1,14 g de catalisadores, mantendo uma proporção 1:1 entre eles. A carga inicial da reação continha 3500 mg kg⁻¹ de enxofre, concentrações variáveis de quinolina. Como solvente, empregou-se n-hexadecano (C16 – 99 %, Sigma-Aldrich), com densidade específica de 0,773 g cm⁻³.

Antes da realização das reações, os catalisadores foram sulfetados *in situ* em duas etapas, utilizando uma solução contendo 4 % em massa de CS₂ em n-hexano (0,10 mL min⁻¹). A primeira etapa de sulfetação foi realizada a 250 °C por 120 minutos, e a segunda, a 350 °C por 180 minutos, ambas com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Amostras reacionais foram coletadas periodicamente e analisadas por cromatografia gasosa (modelo Agilent 7820A) equipada com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar DB-1 (60 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de espessura de filme).

Estimação de Parâmetros Cinéticos

A estimativa dos parâmetros cinéticos foi realizada por meio de uma abordagem numérica híbrida, combinando o método heurístico de otimização por enxame de partículas (*particle swarm optimization* – PSO) com métodos determinísticos, como o de Gauss-Newton, aplicados a modelos de lei de potências. O PSO foi implementado com 1000 iterações e 100 partículas, utilizando valores de 1,5 para os fatores de contribuição individual e de grupo, e 0,75 para o fator de inércia. Trata-se de um algoritmo eficaz para a minimização global de funções objetivo de mínimos quadrados ponderados. As tolerâncias para o passo e para a função objetivo foram fixadas em 10⁻¹⁰ e 10⁻⁸, respectivamente. A adequação dos modelos foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R²) e do teste qui-quadrado, sendo os intervalos de confiança dos parâmetros obtidos com base na distribuição *t* de Student, ao nível de confiança de 95 %. As correlações paramétricas foram analisadas para avaliar a força de associação entre

dois parâmetros. A equação de Arrhenius foi reparametrizada para contornar problemas de elevada correlação entre os parâmetros pré-exponenciais e a energia de ativação, com a introdução de uma temperatura de referência, conforme proposto na literatura. A temperatura de referência foi otimizada para minimizar o desvio padrão associado (6).

$$k_i = \exp \left(-a_i + b_i \left(1 - \frac{T_{ref,i}}{T} \right) \right) \quad (1)$$

$$E_i = RT_{ref,i}b_i \quad (2)$$

$$\ln k_{0,i} = \exp(b_i - a_i) \quad (3)$$

sendo a_i e b_i parâmetros a serem estimados; k_i e k_{0,i} as constantes de velocidade específica e o fator pré-exponencial da reação *i*, respectivamente; T_i e T_{ref,i} a temperatura e a temperatura de referência da reação *i*, respectivamente, R é a constante universal dos gases e E_i a energia de ativação aparente da reação.

Modelagem Cinética dos Dados Experimentais

A modelagem do reator, baseada em um processo isotérmico, isobárico e em regime permanente, sem mistura e sem variação radial de concentração, resulta na seguinte Equação 4, a partir de um balanço diferencial:

$$\frac{dC_j}{d\tau} = \rho_f r_j \quad (4)$$

tal que C_j é a concentração molar do composto *j* na saída do leito k (mol L⁻¹), τ é o tempo espacial (h), ρ_f é massa específica da carga de reação (kg L⁻¹), e r_j é a taxa de reação para o componente *j* (mol kg_{cat}⁻¹ h⁻¹).

Foi proposta uma série de reações para a modelagem cinética, considerando duas rotas para a conversão de dibenzotifeno: dessulfuração direta (DDS) e hidrogenação prévia (HID), formando bifenil (BF) e cicloexilbenzeno (CHB), respectivamente. A reação de hidrodesnitrogenação foi simplificada, assumindo a conversão dos compostos contendo nitrogênio em compostos desnitrogenados. A concentração de nitrogênio em regime permanente é obtida subtraindo-se a concentração dos intermediários formados contendo nitrogênio da concentração inicial de nitrogênio derivada exclusivamente da quinolina. As seguintes hipóteses simplificadoras foram adotadas na modelagem cinética: a reação superficial foi considerada como a etapa limitante, a constante de equilíbrio de adsorção dos compostos nitrogenados foi assumida como muito maior do que a dos demais compostos (7), e todos os compostos nitrogenados foram considerados com constantes de equilíbrio de

adsorção iguais (8). Para a estimação dos parâmetros, o produto das constantes do numerador foi agrupado no parâmetro κ_i ($\kappa_1 = k_1 K_{DBT}$, $\kappa_2 = k_2 K_{H2} K_{DBT}$, $\kappa_3 = k_3 K_{H2} K_{BF}$ e $\kappa_4 = k_4 K_{H2} K_N$). A constante de equilíbrio de adsorção dos nitrogenados foi adotada como a expressão relatada por Nguyen *et al.* (9). As equações representativas do modelo estão disponíveis a seguir:

$$\frac{dC_{DBT}}{d\tau} = -\frac{\rho\kappa_1 C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2} - \frac{\rho\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_N C_N)^2} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{BF}}{d\tau} = \frac{\rho\kappa_1 C_{DBT}}{(1 + K_N C_N)^2} - \frac{\rho\kappa_3 C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_N C_N)^2} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{d\tau} = \frac{\rho\kappa_2 C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_N C_N)^2} + \frac{\rho\kappa_3 C_{BF} C_{H_2}}{(1 + K_N C_N)^2} \quad (7)$$

$$\frac{dC_N}{d\tau} = -\frac{\rho\kappa_4 C_N C_{H_2}}{(1 + K_N C_N)^2} \quad (8)$$

$$\frac{dC_{NN}}{d\tau} = \frac{\rho\kappa_4 C_N C_{H_2}}{(1 + K_N C_N)^2} \quad (9)$$

$$K_N = 5,45 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{48200}{RT}\right) \quad (10)$$

Resultados e Discussão

Preparo e Caracterização dos Catalisadores

Por meio das técnicas de caracterização, verificou-se que a preparação dos catalisadores foi realizada de forma satisfatória. Os resultados detalhados da caracterização estão disponíveis em trabalhos anteriores (4,5). A caracterização dos catalisadores em sua forma oxidada, conforme relatado por Nascimento *et al.* (4), mostrou que as concentrações metálicas estão próximas dos valores nominais propostos e que a adição dos elementos Co, Ni, Mo e P não modificou as propriedades texturais e cristalinas do suporte.

Guedes Júnior *et al.* (5), ao realizarem análises de XPS dos catalisadores sulfurados, relataram uma predominância de espécies de Mo na forma sulfetada em ambos os catalisadores. No entanto, uma quantidade significativa de Ni e Co na forma oxidada sugere certa oxidação das amostras, possivelmente ocorrida entre a etapa de sulfetação e a análise. Apesar da possível oxidação durante o transporte, o grau de promoção foi calculado considerando a razão entre as espécies NiMoS (ou CoMoS) e as espécies Mo⁴⁺. Os dados obtidos indicam um aumento das camadas de MoS₂ decoradas com Ni no catalisador NiMoP em comparação ao CoMoP, sugerindo, conforme a literatura (10), a formação de um maior número de sítios ativos com caráter hidrogenante. Adicionalmente, os resultados de HRTEM, mostraram que os comprimentos médios das camadas e o número de empilhamentos foram semelhantes

para ambos os catalisadores. As dispersões calculadas para NiMoP e CoMoP foram de 0,30 e 0,33, respectivamente.

Modelagem Cinética

Os resultados da estimação de parâmetros estão apresentados nas Tabelas 1 e 2. Todos os parâmetros estimados foram estatisticamente significativos, com nível de confiança de 95 %. As energias de ativação aparente associadas às etapas de hidrogenação (E_2 e E_3) foram superiores às da dessulfurização direta para ambos os catalisadores. Como a HID é mais inibida pela presença de compostos nitrogenados, a energia de ativação aparente calculada no modelo é influenciada pela maior entalpia de adsorção desses compostos nos sítios de hidrogenação. Com o aumento de temperatura, ocorre, por efeito de dessorção e/ou conversão dos compostos nitrogenados, um incremento mais acentuado na taxa de reação de HID em comparação com a DDS, que é menos afetada. As funções objetivo foram superiores ao valor máximo aceitável do teste qui-quadrado, dessa forma, o modelo não foi capaz de explicar os dados experimentais a contento ou os erros experimentais foram subestimados (11). A qualidade do ajuste do modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) aos dados experimentais é apresentada na Figura 3.

Tabela 1. Resultados da estimação para a HDS de DBT e HDN de nitrogenados.

		Estimados	Cinéticos	
		CoMoP		
a ₁	$-3,7 \pm 0,1$	$\ln(\kappa_1^0)$	$22,6 \pm 1,4$	
b ₁	$18,9 \pm 1,4$	$E_1 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$91,2 \pm 7,0$	
a ₂	$-2,2 \pm 0,1$	$\ln(\kappa_2^0)$	$52,0 \pm 4,2$	
b ₂	$49,9 \pm 4,2$	$E_2 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$253,2 \pm 21,8$	
a ₃	$-1,7 \pm 0,1$	$\ln(\kappa_3^0)$	$21,6 \pm 1,4$	
b ₃	$19,8 \pm 1,5$	$E_3 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$100,1 \pm 7,6$	
a ₄	$-3,3 \pm 0,1$	$\ln(\kappa_4^0)$	$32,4 \pm 4,7$	
b ₄	$29,2 \pm 2,4$	$E_4 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$142,6 \pm 12,0$	
$T_{ref1} = 580,1 \text{ K, } T_{ref2} = 610,2 \text{ K, } T_{ref3} = 605,1 \text{ K e}$				
$T_{ref4} = 587,4 \text{ K.}$				
		NiMoP		
a ₁	$-3,9 \pm 0,1$	$\ln(\kappa_1^0)$	$19,4 \pm 0,8$	
b ₁	$15,4 \pm 0,8$	$E_1 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$72,0 \pm 3,8$	
a ₂	$-2,4 \pm 0,1$	$\ln(\kappa_2^0)$	$43,0 \pm 3,2$	
b ₂	$40,6 \pm 3,7$	$E_2 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$203,6 \pm 16,6$	
a ₃	$-2,9 \pm 0,1$	$\ln(\kappa_3^0)$	$55,8 \pm 6,4$	
b ₃	$52,9 \pm 7,5$	$E_3 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$269,6 \pm 32,7$	
a ₄	$-3,7 \pm 0,1$	$\ln(\kappa_4^0)$	$35,4 \pm 3,3$	
b ₄	$31,7 \pm 3,4$	$E_4 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$153,9 \pm 16,4$	
$T_{ref1} = 560,4 \text{ K, } T_{ref2} = 602,8 \text{ K, } T_{ref3} = 613,5 \text{ K e}$				
$T_{ref4} = 583,5 \text{ K.}$				

Tabela 2. Análise da função objetivo.

Catalisador	χ^2_{min}	F_{obj}	χ^2_{max}	R^2
CoMoP	192	5735	276	0,97
NiMoP	192	1092	276	0,99

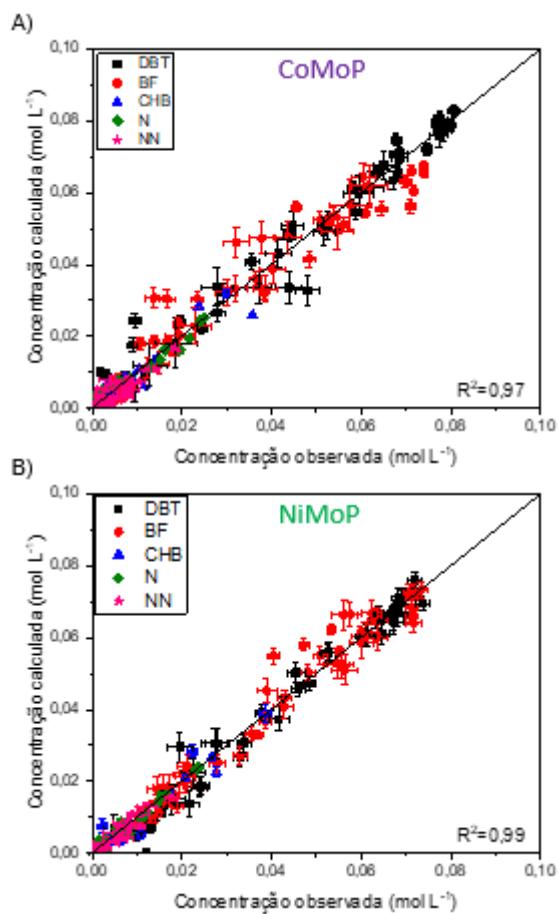


Figura 3. Ajuste do modelo aos dados experimentais utilizando catalisador: A) CoMoP e B) NiMoP.

Para validar o modelo na previsão das concentrações de saída das reações em leitos dispostos em série, foram construídos perfis de concentração ao longo do tempo espacial para a condição 300 °C, 60 bar, 3500 mg kg⁻¹ de enxofre e 150 mg kg⁻¹ de nitrogênio na alimentação, conforme apresentados nas Figuras 4 e 5. Vale ressaltar que esses dados não foram utilizados nas estimativas dos parâmetros.

Observa-se que, nas condições de validação, o modelo apresentou boa capacidade preditiva para as concentrações intermediárias entre os dois leitos e para a saída do reator na configuração CoMoP+NiMoP. Por outro lado, na configuração NiMoP+CoMoP, o modelo demonstrou melhor desempenho apenas na predição das concentrações na saída do reator.

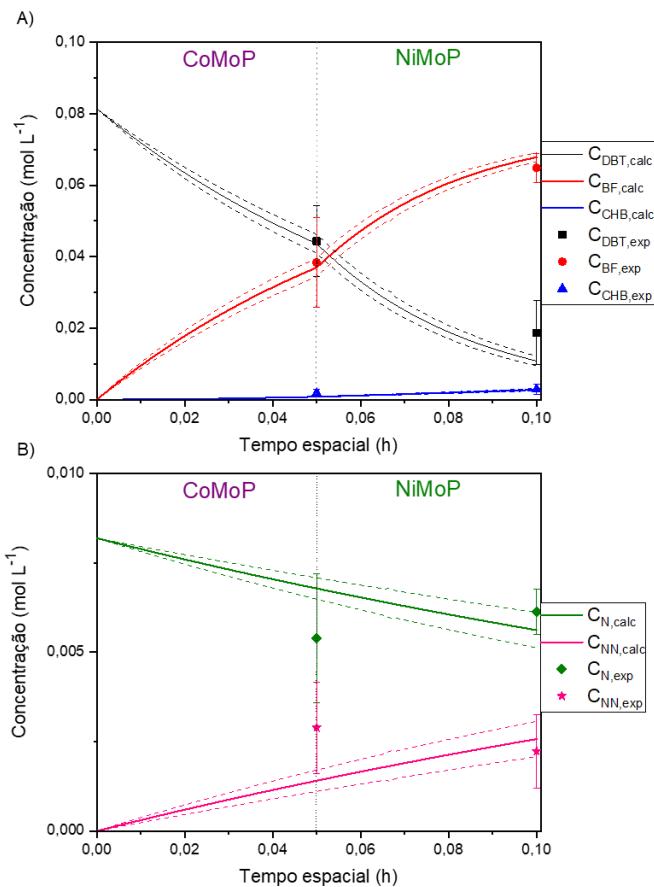


Figura 4. Simulação dos perfis de concentração para a configuração CoMoP+NiMoP para as reações de A) HDS e B) HDN.

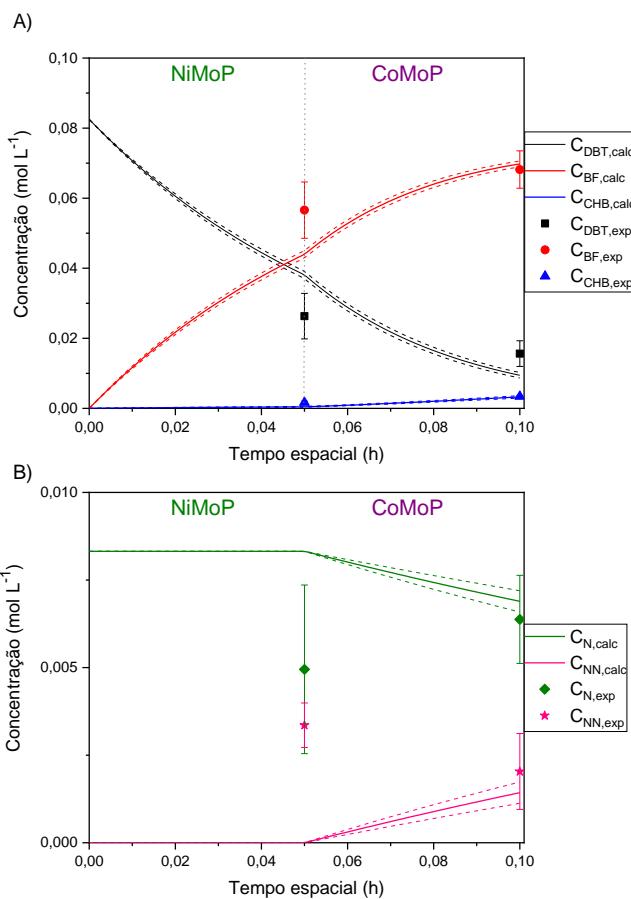


Figura 5. Simulação dos perfis de concentração para a configuração NiMoP+ CoMoP para as reações de A) HDS e B) HDN.

Conclusões

Este estudo evidenciou a aplicabilidade da modelagem cinética para descrever reações simultâneas de hidrotratamento de compostos contendo enxofre (HDS) e nitrogênio (HDN) em sistemas com leitos catalíticos dispostos em série. O modelo proposto, fundamentado na abordagem de Langmuir-Hinshelwood e associado a uma estratégia robusta de estimativa de parâmetros, possibilitou uma compreensão do comportamento catalítico e dos mecanismos de inibição envolvidos. Dessa forma, o modelo desenvolvido se apresenta como uma ferramenta promissora para subsidiar o projeto e a otimização de reatores voltados à produção de diesel com teor ultrabaixo de enxofre.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro: CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil) – Código de Financiamento 001. Matheus S. C. Machado agradece pela bolsa concedida pelo PRH-3.1/ANP (Projeto FINEP 01.19.0239.00). Mônica A. P. da

Silva agradece à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro-FAPERJ (E-26/211.578/2021) pelo financiamento da pesquisa e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (307190/2022-6).

Referências

1. A. Stanislaus; A. Marafi; M. S. Rana, *Catal. Today* **2010**, *153*, 1–68.
2. V. Vanrysselberghe; G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3311–3318.
3. M. Jian; R. Prins, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *113*, 111–123.
4. I. G. Nascimento; W. R. Locatel; B. C. Magalhães; L. Travalloni; J. L. Zotin; M. A. P. Silva, *Catal. Today* **2020**, *381*, 200-208.
5. G. S. Guedes Júnior; I. G. Nascimento; M. Ahmad; C. Killeen; J. A. Boscoboinik; J. Trelewicz; J. C. Pinto; M. D. Mello; M. A. P. Silva, *Chem. Eng. Sci.* **2023**, *275*, 118725.
6. M. Schwaab, L.P. Lemos, J.C. Pinto, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 2895–2906.
7. T. C. Ho, *AIChE J.* **2018**, *64*, 595–605.
8. J. T. Miller; M. F. Hineman, *J. Catal.* **1984**, *85*, 117–126.
9. M. T. Nguyen; M. Tayakout-Fayolle; G.D. Pirngruber; F. Chainet; C. Geantet, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 9278–9288.
10. M. D. Mello; F. A. Braggio; B. C. Magalhães; J. L. Zotin; M. A. P. Da Silva, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 10287–10299.
11. M. Schwaab, J.C. Pinto, *Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística de Parâmetros*, E-PAPERS, Série Esc. Pilot. Em Eng. Química COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, **2007**, 1-462.