

Processo químico preliminar para hidrotreamento de trioleína em escala piloto utilizando catalisador aerogel baseado em carbetos de NiMo

João Pedro Leal Maran

Universidade Estadual de Maringá – Paraná

João Lourenço Castagnari Williman Pimenta

Universidade Estadual de Maringá – Paraná

Luiz Mario de Matos Jorge

Universidade Estadual de Maringá – Paraná

RESUMO

Um dos desafios da sociedade moderna está em produzir combustíveis renováveis e economicamente competitivos, reduzindo as emissões de carbono e a dependência de fontes fósseis como o petróleo. Neste cenário, o hidrotreamento de óleos vegetais tem sido estudado em uma grande variedade de catalisadores e processos químicos, sendo capaz também de produzir outros combustíveis verdes como nafta, propano e querosene de aviação. O presente trabalho propõe um processo químico preliminar para o hidrotreamento de triacilglicerídeos usando o catalisador aerogel baseado em carbetos de níquel e molibdênio suportados em alumina, utilizando dados relatados em literatura prévia (PIMENTA, 2020). A simulação do processo químico foi conduzida no *software* Aspen Plus, versão 14, em escala de produção piloto com trioleína como único reagente em fase líquida alimentado no sistema, considerando uma proporção hidrogênio/trioleína de 0,037975 e uma alimentação de trioleína de 1000 kg/dia. As etapas de separação foram propostas com objetivo principal de produzir e separar os hidrocarbonetos em faixas específicas e manter baixas quantidades de componentes indesejados (acilglicerídeos e ácidos graxos não reagidos). Observou-se uma capacidade de produção de 743,05 kg/dia de hidrocarbonetos na faixa do diesel, seguidos por 44,72 kg/dia de nafta e 11,72 kg/dia de hidrocarbonetos leves (propano), além de outras correntes de saída. A otimização do processo, integração energética e viabilidade econômica não foram avaliados neste trabalho.

Palavras-Chave: Hidrotreamento, Óleos vegetais, Combustíveis renováveis, Processo químico.

1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna ainda é muito dependente de combustíveis fósseis. De acordo com Martins et al. (2018), 24 entre 29 países europeus estudados apresentam indicadores de consumo de energia de combustíveis fósseis acima de 60%, enquanto alguns destes países apresentaram valores superiores a 80%, como a Alemanha e o Reino Unido. Essa dependência de matérias-primas não renováveis (principalmente o petróleo) implica em potenciais problemas políticos, ambientais e econômicos a nível global, ainda mais quando não se sabe até quando a exploração deste recurso será possível.

Muitas alternativas de produtos e processos químicos têm sido propostos, como a utilização de bioetanol e biodiesel, hidrogênio verde, combustíveis produzidos por Fischer-Tropsch, metanol, DME, hidrocarbonetos produzidos por pirólise e hidrotreamento de óleos vegetais, entre outros. Dentre estas

alternativas, os processos que produzem hidrocarbonetos similares ao petróleo têm demonstrado um grande potencial, já que o combustível produzido apresenta muitas similaridades aos obtidos no processamento do petróleo, sendo possível sua substituição direta com pouca ou nenhuma adaptação.

O processo de hidrotratamento de óleos vegetais permite a obtenção de hidrocarbonetos renováveis quimicamente idênticos aos do petróleo a partir de reações químicas de desoxigenação. Estas reações podem transformar ácidos graxos presentes no meio reacional em hidrocarbonetos a partir de três rotas reacionais: a descarbonilação (DCO), descarboxilação (DCO_2) e a hidrodessoxigenação (HDO) (YANG et al., 2013). O tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos produzidos varia de acordo com a composição do óleo vegetal alimentado e da intensidade de reações de craqueamento (dependentes do catalisador e das condições operacionais), sendo possível, em um único processo, produzir combustíveis em até três ou quatro faixas de interesse (hidrocarbonetos leves, gasolina, querosene de aviação e diesel).

O hidrotratamento pode ainda ser realizado a partir de uma grande variedade de catalisadores, sendo normalmente utilizados metais nobres (como platina, paládio, rutênio), metais de transição (níquel, molibdênio, cobalto, tungstênio) e zeólitas, além de que o suporte do catalisador e a fase ativa do catalisador podem influenciar no seu comportamento, resultando em ainda mais possibilidades de catalisadores utilizáveis e também variações significativas nas seletividades das reações envolvidas no hidrotratamento e/ou nas reações indesejadas no meio reacional de cada catalisador (AMEEN et al., 2017; CHEN et al., 2013; DE OLIVEIRA CAMARGO et al., 2020; KUBIČKA; KALUŽA, 2010; MUGHAL, 2011; MURATA et al., 2010; SOTELO-BOYÁS; LIU; MINOWA, 2008; WANG, 2012; ZANDONAI et al., 2016).

Pimenta (2020) sintetizou um catalisador aerogel baseado em carbetos de níquel e molibdênio suportados em gama-alumina, tendo encontrado altos rendimentos para reações de desoxigenação e uma alta seletividade de reações de HDO em vários experimentos utilizando ácidos graxos e óleos vegetais distintos. Os experimentos demonstraram ainda um comportamento cinético aparente próximo a ordem zero para boa parte das bateladas testadas, tendo sido proposto assim o modelo cinético Pimenta-Jorge, baseado numa cinética de Langmuir-Hinshelwood para a desoxigenação dos ácidos graxos, que é simplificada a um modelo com comportamento de ordem zero na desoxigenação de ácidos graxos puros. Quanto a desoxigenação de óleos vegetais, é necessário o levantamento de alguns parâmetros cinéticos, no entanto as reações apresentam um comportamento próximo à ordem zero em boa parte da extensão dessas reações. Componentes indesejados, como o coque, foram observados em quantidades ínfimas, de forma que não foi observada uma desativação significativa de catalisador em ensaios sequenciais (PIMENTA, 2020).

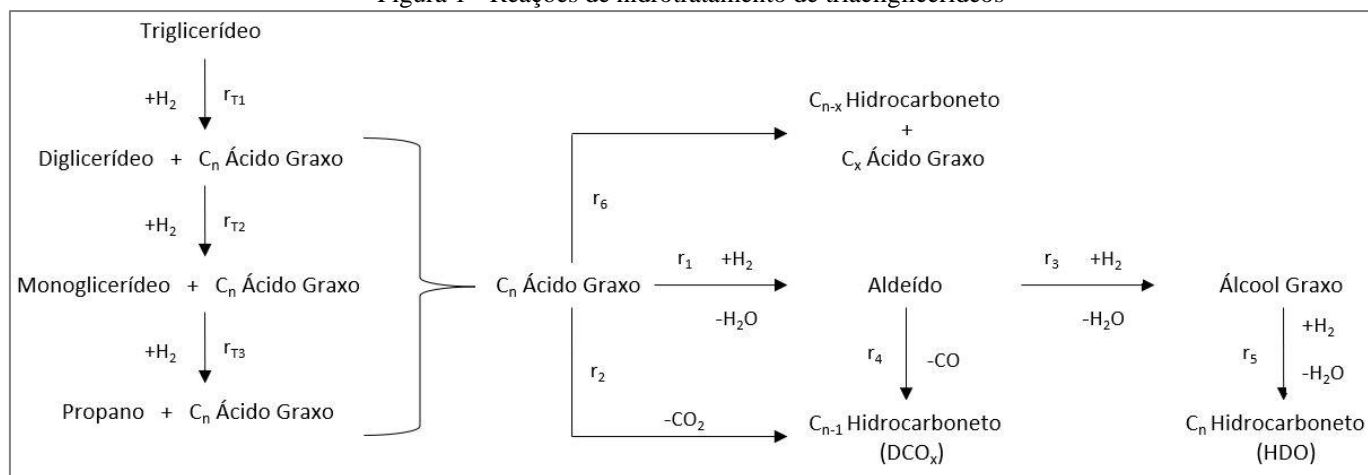
Os ensaios de hidrotratamento realizados por Pimenta (2020) apresentaram resultados promissores, sendo seu catalisador tomado como referência para a realização deste estudo propondo a síntese e simulação um processo químico preliminar de hidrotratamento de triacilglicerídeos em escala piloto, tomando como base de cálculo um consumo de 1000 kg/dia de trioleína. Buscou-se definir quais serão as transformações

necessárias, operações unitárias, condições de operação e rendimentos em uma simulação preliminar, com intuito de obter diesel renovável a partir do hidrotreamento deste triacilglicerídeo neste catalisador.

2 REATOR QUÍMICO PARA HIDROTRATAMENTO DE TRIOLEÍNA

O hidrotreamento de trioleína segue o modelo cinético Pimenta-Jorge (PIMENTA, 2020) para o catalisador aerogel baseado em carbetos de níquel e molibdênio suportados em alumina. As reações químicas envolvidas na transformação de triacilglicerídeos à hidrocarbonetos lineares podem ser separadas em três grupos: hidrogenólise (r_{t1}, r_{t2}, r_{t3}); desoxigenação (r_1 a r_5); craqueamento térmico (r_6). A sequência reacional segue descrita na Figura 1.

Figura 1 - Reações de hidrotreamento de triacilglicerídeos



Pimenta et al. (2021) observou uma quantidade muito pequena de dióxido de carbono sendo formada nos experimentos de hidrotreamento realizados em laboratório, e, portanto, não contemplou a presença da reação de descarboxilação (DCO_2 , r_2), sendo seu valor considerado nulo, fato esse reforçado por outras literaturas de desoxigenação baseados em catalisadores de Ni e NiMo (ARORA et al., 2019; REDDY YENUMALA; MAITY; SHEE, 2016). Uma outra consideração realizada é de que a taxa de reação r_5 é muito superior a taxa de reação r_3 , uma vez que não foram observadas concentrações significantes de álcoois graxos ao longo dos experimentos cinéticos, de forma que todo álcool graxo produzido é rapidamente convertido em hidrocarboneto (PIMENTA et al., 2021). Assim, dado o modelo cinético, pode-se escrever as equações de balanço de massa para um reator PBR em função das taxas de reação (

Tabela 1), sendo as taxas de consumo identificadas pelo sinal negativo, enquanto que as taxas de produção são positivas.

Tabela 1 - Balanços de massa para componentes envolvidos no hidrotreatamento de triacilglicerídeos

Componente	Balanço de Massa
Triacilglicerídeo	$\frac{dm_{TG}}{dW} = -r_{t1}'$
Diacilglicerídeo	$\frac{dm_{DG}}{dW} = r_{t1}' - r_{t2}'$
Monoacilglicerídeo	$\frac{dm_{MG}}{dW} = r_{t2}' - r_{t3}'$
Ácidos Graxos	$\frac{dm_{AG}}{dW} = r_{t1}' + r_{t2}' + r_{t3}' - r_1' - r_6'$
Aldeídos	$\frac{dm_{ALD}}{dW} = r_1' - r_3' - r_4'$
Álcoois	$\frac{dm_{ALC}}{dW} = 0$
Produtos de DCO	$\frac{dm_{DCO}}{dW} = r_4'$
Produtos de HDO	$\frac{dm_{HDO}}{dW} = r_3'$
Produtos de Craqueamento (Hidrocarbonetos leves – LHC)	$\frac{dm_{LHC}}{dW} = r_6'$

O triacilglicerídeo considerado foi a trioleína, de maneira que o ácido graxo formado em sua hidrogenólise é o ácido oleico. Considera-se que o mecanismo de craqueamento em ácidos graxos ocorre na posição de dupla ligação (ADEBANJO; DALAI; BAKHSHI, 2005; DUPAIN et al., 2007), de forma que o craqueamento de ácido oleico tende à formação de duas moléculas com 9 carbonos (nonano e ácido nonanóico). Para simplificação, considerou-se que as moléculas de ácido nonanóico formado por esse craqueamento foram desoxigenadas em sua totalidade, produzindo nonano. Além disso, o reator considerado para a reação é de leito empacotado, e considera uma fração de leito molhado (22,5 %) seguindo os resultados obtidos no leito de gotejamento (PIMENTA, 2020). Por fim, as equações das taxas de reação química a serem implementadas no balanço de massa são descritas pelo modelo Pimenta-Jorge, sendo funções das constantes de velocidade de reação específicas, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Expressões das taxas de reação considerados no modelo Pimenta-Jorge para hidrotreatamento de triacilglicerídeos

Taxas de reação	Expressão
r_{t1}	$k_{t1,ap}' C_{TG}$
r_{t2}	$k_{t2,ap}' C_{DG}$
r_{t3}	$k_{t3,ap}' C_{MG}$
r_1	$\frac{k_{1,ap}' C_{AG}}{1 + K_{AG} C_{AG}}$
r_3	$\frac{k_{3,ap}' C_{ALD}}{1 + K_{AG} C_{AG}}$
r_4	$\frac{k_{4,ap}' C_{ALD}}{1 + K_{AG} C_{AG}}$
r_6	$k_{6,ap}' C_{AG}$
$k_{i,ap}'$	$k_i' f_w$

Os valores das constantes cinéticas foram obtidos pelos ajustes dos dados experimentais realizados por Pimenta para o hidrotreatamento de óleo de soja. Como este óleo apresenta a maior parte de sua composição ácidos graxos de 18 carbonos, admitiu-se que esses parâmetros também seriam adequados para um caso simplificado com a trioleína. Estes valores estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos das taxas específicas das reações envolvidas no hidrotreatamento de trioleína fornecidos por Pimenta (2020).

Taxas de reação	Valor (min^{-1})	Energia de Ativação (J.mol^{-1})
k_{t1}'	0,64	$2,32 \times 10^4$
k_{t2}'	1,91	$2,80 \times 10^4$
k_{t3}'	$1,1794^*$	$2,10 \times 10^5$
k_1'	$0,9292^*$	$4,83 \times 10^4$
k_3'	$1,09 \times 10^4$	$7,46 \times 10^4$
k_4'	$7,8 \times 10^3$	$2,94 \times 10^4$
k_6'	0,039	$3,12 \times 10^5$
K_{AG}	1,81 (adimensional)	

*Dados provindos de um ajuste realizado pelo autor após verificar inconsistência no ajuste fornecido por Pimenta (2020).

Com essas informações, simulou-se, utilizando a linguagem de programação Python, a operação do reator químico até um ponto de altas conversões de hidrocarbonetos. Como referência, foi definido uma conversão de 99% de triacilglicerídeos como ponto de referência para extensão da reação química, definindo assim a operação do reator químico. A temperatura de operação do reator é de 380°C e a pressão é de 5 MPa, que são as condições dadas como ótimas para o hidrotreatamento de óleos vegetais no catalisador estudado (PIMENTA et al., 2021). Considerando uma alimentação de 1000 kg/dia de trioleína, a solução do sistema de equações diferenciais que alcança a referência de conversão de triacilglicerídeos identifica uma demanda de aproximadamente 22,2 kg de massa de catalisador. Nessas condições, as conversões obtidas para cada componente envolvidos no hidrotreatamento são identificadas na Tabela 4. Esses são os parâmetros utilizados na simulação do reator de hidrotreatamento no *software* Aspen Plus a partir de blocos de RStoic.

Tabela 4 - Conversões obtidas no perfil de concentração simulado para o balanço de massa da

Tabela 1

Componente	Conversão
Triacilglicerídeo	0,98998
Diacilglicerídeo	0,994678
Monoacilglicerídeo	0,98175
Ácido Graxo	0,952751
Produto de DCO (Heptadecano)	0,37545
Produto de HDO (Octadecano)	0,524659
Produto de craqueamento (Nonano)	0,052641

A corrente de saída do reator químico simulado que opera nessas condições apresenta distribuição de produtos descrita na Tabela 5.

O processo químico é sintetizado partindo da operação deste reator químico, sendo as demais etapas responsáveis pela alimentação de reagentes, transformação das condições de correntes, separação de produtos, entre outras.

Tabela 5 - Distribuição de produtos do reator simulado no Aspen Plus operando nas conversões especificadas na

Tabela 1.

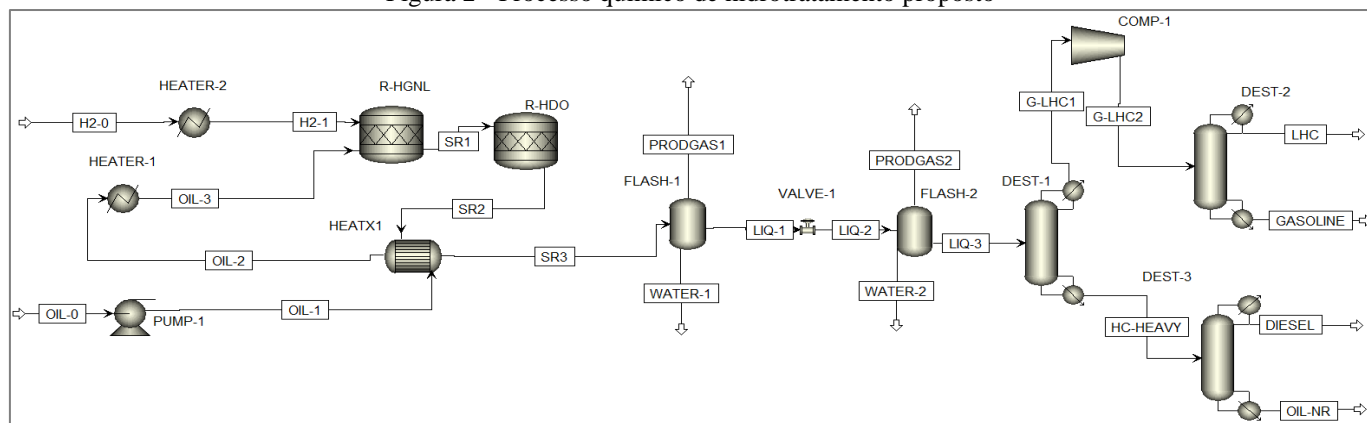
Componente	Vazão mássica (kg/dia)		
	H2-1	OIL-3	PBR-OUT1
Total	37,975	1000	1037,9750
Triacilglicerídeo		0	10,0200
Diacilglicerídeo		0	3,5999
Monoacilglicerídeo		0	6,5870
Ácido Oleico		0	44,3368
Hidrogênio	31,56	0	10,4333
Água		0	91,5676
Monóxido de Carbono		0	34,9355
n-Heptadecano		0	299,9250
n-Octadecano		0	443,5670
n-Nonano		0	44,8573
Propano		0	48,1449

3 DESCRIÇÃO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO QUÍMICO

O processo químico sintetizado e simulado, identificado na Figura 2, é alimentado a partir de duas correntes de entrada: uma corrente de trioleína (corrente OIL-0) e uma corrente de alimentação de hidrogênio puro (corrente H2-0). A corrente de alimentação de trioleína é bombeada (aumento de pressão até 5 MPa) e aquecida até 380 °C utilizando parcialmente o calor das correntes de saída do reator, chegando no reator químico nas condições adequadas para a reação (corrente OIL-3). A corrente de alimentação de hidrogênio, por outro lado, precisa apenas de um aquecimento, passando por um trocador de calor onde será aquecida até a temperatura de da reação (corrente H2-1).

As correntes de matéria prima aquecidas e pressurizadas entram nos reatores estequiométricos. O primeiro reator químico (R-HGNL) considera apenas as reações de hidrogenólise ocorrendo em série, enquanto o segundo reator químico (R-HDO) considera as reações de desoxigenação e craqueamento térmico ocorrendo em paralelo.

Figura 2 - Processo químico de hidrotratamento proposto



A corrente de saída do segundo reator (PBR-OUT1) é utilizada para aquecer a corrente de reagentes líquidos (OIL-1). Após isso, tem sua temperatura até 40 °C com o auxílio de utilidade fria, chegando por fim nas condições de temperatura e pressão para o primeiro flash (corrente SR3). Em seguida, temos uma sequência de flashes e destilações responsáveis por realizar a separação dos produtos gasosos e líquidos. Os flashes separam a maior parte do produto gasoso, sendo boa parte dos gases voláteis retirados nas fases gasosas.

As correntes PROD GAS1 e PROD GAS2 contém quantidades significativas de hidrogênio e monóxido de carbono, sendo, portanto, contabilizados como subprodutos. Aqui ressalta-se o potencial de utilização dessas correntes na realimentação do processo, reduzindo assim a quantidade de hidrogênio puro alimentado no sistema. Além disso, há potencial de utilização dessas correntes na geração de energia (combustão) ou mesmo em um processo de reforma dos hidrocarbonetos leves presentes nas correntes, gerando assim maior quantidade de hidrogênio que poderá então ser realimentado no sistema.

A fase líquida remanescente passa por uma sequência de três destiladores simples, simulados utilizando blocos DSTWU, separando os produtos em três correntes: hidrocarbonetos leves (corrente LHC); hidrocarbonetos na faixa da gasolina (corrente GASOLINE); hidrocarbonetos na faixa do diesel (corrente DIESEL). Essas etapas de separação permitiram obter um alto grau de purificação nas correntes de produtos, principalmente diesel e gasolina, tendo sido retirados virtualmente todos os acilglicerídeos e ácidos graxos dessas correntes. As correntes de produtos finais estão dispostas na Tabela 6.

Por fim, os acilglicerídeos e ácidos graxos não reagidos são retirados do sistema como corrente de fundo na terceira coluna de destilação (corrente OIL-NR), com uma vazão mássica de aproximadamente de 65 kg/dia aproximadamente, composta majoritariamente por ácidos graxos e acilglicerídeos não reagidos, além de hidrocarbonetos da fração do diesel que não foram separados. Ressalta-se que essa corrente tem



potencial de ser reutilizada como alimentação no sistema. As especificações das operações unitárias de separação estão descritas na

Tabela 7.

Tabela 6 - Distribuição de componentes para as correntes de produtos do processo químico simulado

Componente	Vazão mássica (kg/dia)					
	PRODGAS1	PRODGAS2	LHC	GASOLINE	DIESEL	OIL-NR
Total	58,9084	25,2748	11,7225	44,7169	743,0476	64,9884
Triacilglicerídeo	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	10,0200
Diacilglicerídeo	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,5999
Monoacilglicerídeo	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	6,5870
Ácido Oleico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	44,3368
Hidrogênio	10,1478	0,2839	0,0015	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,2530	0,7039	1,2706	0,0238	0,0000	0,0000
Monóxido de Carbono	32,7745	2,1332	0,0278	0,0000	0,0000	0,0000
n-Heptadecano	0,0001	0,0003	0,0000	0,0000	299,9238	0,0011
n-Octadecano	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	443,1234	0,4436
n-Nonano	0,0392	0,1221	0,0036	44,6920	0,0004	0,0000
Propano	15,6936	22,0313	10,4190	0,0010	0,0000	0,0000

Tabela 7 - Especificações das operações de separação do processo químico

Unidade	Bloco Aspen	Parâmetros de simulação
FLASH-1	Flash2	Temperatura = 40 °C Pressão = 40 bar
FLASH-2		Temperatura = 37,96 °C Pressão = 1 bar
DEST-1	DSTWU	Estágios = 9 Pressão = 0,5 bar Light -key Recovery = 0,9999 Heavy -Key Recovery = 1E-07
DEST-2		Estágios = 6 Pressão = 1 bar Light -key Recovery = 0,9999 Heavy -Key Recovery = 8E-05
DEST-3		Estágios = 19 Pressão = 1 bar Light -key Recovery = 0,999 Heavy -Key Recovery = 8E-05

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo químico preliminar demonstra um alto potencial de conversão de triacilglicerídeos em hidrocarbonetos de alta massa molecular. Dado uma alimentação de 1000 kg/dia de trioleína e uma massa de catalisador de 22,2 kg, aproximadamente 77,02 % da massa de reagentes alimentados no sistema foram separadas em correntes de produtos de hidrocarbonetos leves, gasolina ou diesel (correntes LHC, GASOLINE e DIESEL). Além disso, foram produzidas duas correntes de produtos gasosos com quantidades significativas de hidrogênio, monóxido de carbono e propano (correntes, PRODGAS1 e



PRODGAS2), que representam 8,11 % da massa de reagentes alimentados, e aproximadamente 6,26 % da massa inicial alimentada não reagiu no processo, podendo ser reutilizada ou reciclada.

Um ponto importante a ser ressaltado é que as correntes de produtos gasosos possuiriam uma composição distinta caso houvesse uma presença de reações de metanação em quantidade considerável, que não foram representadas no sistema uma vez que não se tem informações cinéticas dessa reação para o catalisador nas condições estudadas. Outra possibilidade, em caso de metanação presente em quantidades significativas, seria a utilização de metano produzido como fonte de energia térmica (combustão) ou mesmo como matéria prima, em conjunto com o propano produzido nas reações de hidrogenólise, para a produção de hidrogênio a partir de um possível processo de reforma de metano/propano.

As etapas de separação se demonstraram efetivas, de maneira que os principais produtos hidrocarbonetos foram separados em faixas distintas de cadeia carbônica, apresentando alto grau de pureza destes combustíveis e quantidades quase nulas de ácidos graxos ou acilglicerídeos em sua composição. A corrente de hidrocarbonetos leves (LHC) apresenta uma quantidade significativa de água que deverá ser retirada durante a destilação (DEST-2).

Vale ressaltar que, por se tratar de um processo preliminar, foram consideradas condições de operação que fossem condizentes com o processo até a separação de hidrocarbonetos lineares, deixando a implementação de ciclos, otimização de processos, integração energética completa e análise econômica para um outro momento, uma vez que ainda existem muitas variáveis a serem estudadas e analisadas. Acredita-se também que outros processos como isomerização de hidrocarbonetos ou utilização de reformas para produção de hidrogênio possam ser associados ao processo desenvolvido, sendo também alvo de estudos futuros.

Ademais, demonstrou-se um processo preliminar, direto e simplificado de hidrotratamento de um triacilglicerídeo representativo para a produção de diesel. Outros produtos, como o querosene de aviação ou mesmo gasolina podem ser obtidos como produtos principais a partir de óleos vegetais com ácidos graxos de menores cadeias. Processos utilizando blends de óleos teoricamente também podem ser utilizados, no entanto apresentarão problemáticas específicas e, portanto, irão requerer modificações no processo químico.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq).



REFERÊNCIAS

- ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat. *Energy and Fuels*, v. 19, n. 4, p. 1735–1741, jul. 2005.
- AMEEN, M. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 2017.
- ARORA, P. et al. Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils. *Chemical Engineering Journal*, v. 364, p. 376–389, 15 maio 2019.
- CHEN, W. et al. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 304, p. 47–62, 2013.
- DE OLIVEIRA CAMARGO, M. et al. Green diesel production by solvent-free deoxygenation of oleic acid over nickel phosphide bifunctional catalysts: Effect of the support. *Fuel*, v. 281, 1 dez. 2020.
- DUPAIN, X. et al. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, n. 1–2, p. 44–61, 8 mar. 2007.
- KUBIČKA, D.; KALUŽA, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 372, n. 2, p. 199–208, 15 jan. 2010.
- MARTINS, F.; FELGUEIRAS, C.; SMITKOVÁ, M. Fossil fuel energy consumption in European countries. *Energy Procedia*. Anais...Elsevier Ltd, 2018.
- MUGHAL, A. A. Hydrogenation of Vegetable Oil over NiMo-S/ γ -Al₂O₃, Pt/ β -Zeolite & Pd/C Catalysts for Biodiesel Production. Göteborg, 2011.
- MURATA, K. et al. Production of synthetic diesel by hydrotreatment of jatropha oils using Pt-Re/H-ZSM-5 catalyst. *Energy and Fuels*. Anais...15 abr. 2010.
- PIMENTA, J. L. C. W. Produção de hidrocarbonetos similares aos derivados de petróleo a partir do hidrotreatamento de óleos vegetais. Tese (doutorado em engenharia química), Programa de pós graduação em engenharia química (PEQ), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2020.
- PIMENTA, J. L. C. W. et al. A novel kinetic model applied to heterogeneous fatty acid deoxygenation. *Chemical Engineering Science*, v. 230, 2 fev. 2021.
- REDDY YENUMALA, S.; MAITY, S. K.; SHEE, D. Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016.
- SOTELO-BOYÁS, R.; LIU, Y.; MINOWA, T. PRODUCTION OF GREEN DIESEL BY HYDROCRACKING OF CANOLA OIL ON Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ AND Pt-ZEOLITIC BASED CATALYSTS. 2008.
- WANG, H. Biofuels production from hydrotreating of vegetable oil using supported noble metals, and transition metal carbide and nitride Recommended Citation. 2012. Disponível em: <http://digitalcommons.wayne.edu/oa_dissertations>.



YANG, Y. et al. Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. Fuel Processing Technology, v. 116, p. 165–174, 2013.

ZANDONAI, C. H. et al. Production of petroleum-like synthetic fuel by hydrocracking of crude soybean oil over ZSM5 zeolite - Improvement of catalyst lifetime by ion exchange. Fuel, v. 172, p. 228–237, 15 maio 2016.