

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Catalisadores à Base de Mo, NiMo e CoMo Suportados sobre  $\gamma$ -  
Alumina ou Al-MCM-41 – Avaliação na Hidrodessulfurização do  
Dibenzotiofeno.**

**Eduardo Prado Baston**

**Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós – Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de São Carlos como parte dos  
requisitos necessários à obtenção do  
Título de Mestre em Engenharia  
Química na área de concentração em  
Reatores Químicos Heterogêneos e  
Catálise.**

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta - González**

**São Carlos – SP – Brasil  
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B327cb

Baston, Eduardo Prado.

Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre  $\gamma$  - Alumina ou Al-MCM-41 – avaliação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno/ Eduardo Prado Baston. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

129 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Hidrodessulfurização. 2. Catalisadores molibdênio. 3. Catalisadores níquel – molibdênio. 4. Catalisadores cobalto – molibdênio. 5. Dibenzotiofeno. I. Título.

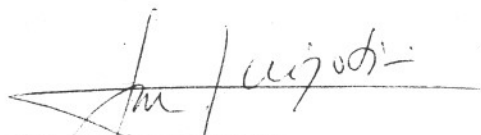
CDD: 665.53 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **EDUARDO PRADO BASTON**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 13 DE MARÇO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez  
**Orientador, PPG-EQ/UFSCar**



Dr. José Luiz Zotin  
**CENPES/PETROBRAS**



Prof. Dr. Dilson Cardoso  
**PPG-EQ/UFSCar**

## *Dedicatória*

*Dedico este trabalho primeiramente a Deus e à minha família por me proporcionarem uma ótima educação, estrutura familiar sempre acreditando em minha capacidade, me apoiando e incentivando com muito amor.*

## *Agradecimentos*

*Agradeço a Deus por ter guiado e iluminado meus caminhos, mesmo que por caminhos longos e difíceis, sempre me orientando de forma correta.*

*A minha mãe, que sempre me proporcionou muito amor, carinho, atenção. Mãe essa, responsável por toda minha educação, sempre tornando possível a realização de todos os meus sonhos, me incentivando, apoiando e mostrando os caminhos certos a seguir em toda minha vida. Minha Mãe, o meu muito obrigado.*

*Ao meu Pai, mesmo que pela distancia sempre me proporcionou muito carinho, atenção, preocupação, e muito amor. Agradeço, também, pelos grandes conselhos, incentivos e uma ótima educação.*

*A minha avó (Dona Nega), pelo amor incondicional, confiança, carinho, orações, amizade, conselhos, e muito amor.*

*Ao meu irmão, Luiz Ricardo, pela grande amizade, um grande parceiro para todos os momentos, por proporcionar momentos de grande alegria e por possuir um coração repleto de amor.*

*Aos meus tios, Beto e Cidinha, que sempre acreditaram em mim e que me amam como um filho.*

*Aos meus tios Ricardo e Helena que sempre me apoiaram e acreditaram em minha capacidade.*

*Ao professor Dr. Ernesto, não somente pela orientação e ensinamentos, mas sim, pela grande amizade, dedicação e pelas grandes ajudas nos momentos difíceis.*

*Ao Eliezer, Marcos Felicetti e Ljubomir Dimitrov, por terem me acolhido em sua casa na primeira semana que passei em São Carlos, pela grande amizade e por compartilhar seus conhecimentos.*

*A minha grande amiga Érica e à sua família pela amizade e companheirismo.*

*Aos meus amigos Dário e Jú, por serem uns dos meus primeiros amigos em São Carlos.*

*Aos amigos do DEQ, André, Wellington, Camila, Karol, Deise, Cássia, Carlos, Antônio, Karla, Paulo, Bruna, Josy, Adriana, Karina, Marli, Marcelo, Alexandre, Janete, Cristhiane, Álvaro, Rodrigo, Fabrício, Jaci, Adriano e Fabio, pelas boas conversas, risadas e amizade. Em especial, às grandes amigas Natália, Alcinéia e Miriam, pela grande amizade, ajudas e boas conversas.*

*Aos professores do Departamento de Engenharia Química, José Maria, Dílson, Gubulim, Freire, pelos grandes ensinamentos e crescimento interior.*

*Aos técnicos do laboratório Espanhol e Rômulo pela ajuda e amizade.*

*Aos doutores participantes da banca de defesa.*

*Ao CNPQ pela bolsa de estudos.*

*Agradeço de todo o meu coração a Thaisa pelo grande amor a mim dedicado, pela atenção, companheirismo, amizade, cumplicidade e pelos momentos maravilhosos que passou ao meu lado. Também, pelas discussões e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.*

## Resumo

Estudou-se o efeito de suportes do tipo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizada pelo método Sol-Gel e peneiras moleculares mesoporosas Al-MCM-41 na preparação de catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo, cuja atividade e seletividade foi avaliada na reação de hidrodessulfurização (HDS) do dibenzotiofeno (DBT), a que foi realizada em reator operando em batelada, a 300 °C sob pressão de H<sub>2</sub> de 6,9 MPa.. Os sólidos foram caracterizados por TG/DTG, análise química, DRX, adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, (DRS-UV<sub>vis</sub>) e RTP-H<sub>2</sub>.

Dados de DRX e adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> mostraram que o método de síntese da Al-MCM-41 permitiu a obtenção de materiais com alto grau de ordenamento do sistema mesoporoso, alta área superficial específica e diâmetro médio de poros de 2,87 nm. No caso da  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida pelo método sol-gel, esta apresentou área superficial específica muito maior que uma  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial. O efeito da incorporação de espécies metálicas foi mais acentuado nos catalisadores suportados em  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultando numa forte redução dessa área e do diâmetro médio de poros. DRX, RTP-H<sub>2</sub> e DRS-UV<sub>vis</sub> apresentaram evidências da presença de espécies MoO<sub>3</sub>, NiMoO<sub>4</sub> ou CoMoO<sub>4</sub> nos catalisadores preparados, espécies essas precursoras da fase ativa através da sulfetação.

Os catalisadores mostraram-se altamente ativos no HDS do DBT, com os bimetálicos contendo Mo e Ni (ou Co) apresentando altos valores de conversão (maiores que 70 %) após 8 horas de reação. Esse comportamento ratifica o caráter promotor do Ni e Co no processo de HDS do DBT. A área superficial específica do suporte e a natureza, densidade e força dos sítios ácidos influenciaram a atividade para a ocorrência de craqueamento, a qual foi maior nos catalisadores suportados na Al-MCM-41.

Os principais produtos do HDS do DBT sobre os catalisadores estudados foram o Ciclohexil-benzeno (CHB), produto da rota via hidrogenação (HID) e o Bifenila (BF), produto da rota de dessulfurização direta (DDS). Entretanto, nos catalisadores contendo Mo ou NiMo houve favorecimento da ocorrência da rota HID, atribuída à maior capacidade hydrogenante do Ni. Nos catalisadores contendo Co e Mo, ao contrário, a rota predominante foi a DDS.

## Abstract

The effect of the  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  synthesized by Sol-Gel method and Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves used as supports in the preparation of Mo, NiMo and CoMo catalysts was studied. The activity and selectivity of the catalysts were evaluated through the HDS of DBT using a batch reactor operated at 300 °C under 6,9 MPa of  $\text{H}_2$ . TG/DTG, chemical analysis, XRD,  $\text{N}_2$  adsorption/desorption, DRS-UV<sub>VIS</sub> and  $\text{H}_2$ -TPR were used to sample characterization.

XRD and  $\text{N}_2$  adsorption/desorption data showed that the method used to synthesize Al-MCM-41 allowed the preparation of solids with well ordered mesoporous array, high specific surface area and mean pore diameter of 2,87 nm. Otherwise, the  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared via Sol-Gel procedure presented a higher specific surface area than a commercial  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . After the Mo, Ni or Co impregnation, the supports preserved their structural properties, however a diminution in their specific surface area was observed. The effect of the metal impregnation was more pronounced in the catalysts supported on  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , leading to a more diminution of the area and in the mean pore diameter. XRD,  $\text{H}_2$ -TPR and DRS-UV<sub>VIS</sub> data evidenced the presence of  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiMoO}_4$  or  $\text{CoMoO}_4$  species in prepared catalysts, which are the precursors in the obtention of the active phase after sulfidation.

The catalysts were highly active in the HDS of DBT, with the bimetallic ones (Mo and Ni (or Co)) presenting high conversion values (higher than 70 %) after 8 hours on stream. That behavior confirmed the important role of Ni and Co as promoter in the HDS of DBT. The occurrence of the cracking reaction was influenced by the specific surface area of the support and the nature, strength and distribution of the acid sites, with Al-MCM-41 being more active.

Cyclohexylbenzene (CHB) produced by DBT hydrogenation/desulfurization (HYD) or Biphenyl produced by direct desulfurization (DDS) were the main reaction products. Nevertheless, the Mo and NiMo catalysts favored the HYD route, due to the more hydrogenation capability of the Ni. On the other hand, the CoMo catalysts were more effective in the DDS route.

## Sumário

<b>Resumo</b>	<b><i>i</i></b>
<b>Abstract</b>	<b><i>ii</i></b>
<b>Sumário</b>	<b><i>iii</i></b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b><i>viii</i></b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b><i>xiii</i></b>

	<b><i>Tópicos</i></b>	<b><i>Página</i></b>
<b>Capítulo 1</b>		
Introdução		1
<b>Capítulo 2</b>		
Revisão Bibliográfica		4
2.1. A Poluição Atmosférica por SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub>		4
2.2. O Petróleo e o Refino		6
2.3. Hidrorrefino (HDR)		8
2.3.1. Hidrotratamento (HDT)		10
2.3.2. Catalisadores para HDT		14
2.3.3. Modelos de Interação Entre Metais do Grupo VI e VIII		17



2.4. Mecanismos de Dessulfurização	19
2.5. Suportes para HDS	26
2.5.1. Zeólitas	26
2.5.2. Materiais Mesoporosos Ordenados	29
2.5.2.1. Peneira Molecular Mesoporosa MCM-41	33
2.5.3 Óxidos e Óxidos Mistos	34
2.6. Catalisadores para HDS	35
<b>Capítulo 3</b>	
Proposta de trabalho	45
<b>Capítulo 4</b>	
Materiais e Métodos	46
4.1. Preparação dos Suportes	46
4.1.1. Síntese da Peneira Molecular M41(X)	46
4.1.2. Síntese da $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol-Gel)	48
4.2. Preparação dos Catalisadores	49
4.2.1. Catalisadores à Base de Mo, NiMo e CoMo Suportados sobre M41(X)	50
4.2.2. Catalisadores à Base de Mo, NiMo e CoMo Suportados sobre $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol-Gel) ou $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	51
4.3. Nomenclatura das Amostras	52

4.4. Caracterização dos Suportes e Catalisadores	53
4.4.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	53
4.4.2. Análises Químicas	54
4.4.3. Difração de Raios – X	55
4.4.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub>	59
4.4.5. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio	61
4.4.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS – UV <sub>vis</sub> )	62
4.5. Teste Catalítico – HDS	63
<b>Capítulo 5</b>	
Resultados e Discussão	64
5.1. Peneiras Moleculares M41(X)	64
5.1.1. Análise Termogravimétrica	65
5.1.2. Análises Químicas	66
5.1.3. Difração de Raios – X	66
5.1.4. Medidas de Adsorção / Dessorção de N <sub>2</sub>	68
5.2. $\gamma$ – Alumina (Sol – Gel) e $\gamma$ – Alumina (Merck)	70
5.2.1. Análise Termogravimétrica	70
5.2.2. Difração de Raios – X	71
5.2.2. Medidas de Adsorção / Dessorção de N <sub>2</sub>	73

5.3. Catalisadores à Base de Mo, NiMo ou CoMo Suportados sobre M41(X)	75
5.3.1. Análise Termogravimétrica	75
5.3.2. Análises Químicas	77
5.3.3. Difração de Raios – X	78
5.3.4. Medidas de Adsorção / Dessorção de N <sub>2</sub>	82
5.3.5. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio	85
5.3.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS – UV <sub>vis</sub> )	88
5.4. Catalisadores à Base de Mo, NiMo ou CoMo Suportados sobre $\gamma$ – Alumina (Sol – Gel) e $\gamma$ – Alumina (Merck)	90
5.4.1. Análise Termogravimétrica	90
5.4.2. Análises Químicas	91
5.4.3. Difração de Raios – X	92
5.4.4. Medidas de Adsorção / Dessorção de N <sub>2</sub>	95
5.4.5. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio	97
5.4.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS – UV <sub>vis</sub> )	100
5.5. Avaliação Catalítica	102
5.5.1. Catalisadores à Base de Mo, NiMo ou CoMo Suportados sobre Me/M41(X)	102

5.5.2. Catalisadores à Base de Mo, NiMo ou CoMo	
Suportados em $\gamma$ – Alumina (Sol–Gel) ou	
$\gamma$ –Alumina (Merck)	111
<b>Capítulo 6</b>	
Conclusões	121
Sugestões para Trabalhos Futuros	123
Referências Bibliográficas	124

## Lista de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Descrição</b>	<b>Pág.</b>
<b>Cap. 2</b>		
2.1 -	Metas de teor de enxofre na gasolina, ppm.	5
2.2 -	Metas de teor de enxofre no diesel, ppm.	6
2.3 -	Cronograma de evolução dos processos nas refinarias e petroquímicas.	7
2.4 -	Esquema representativo da reação para HDS do DBT.	11
2.5 -	Reatividade de vários compostos organo-sulfurados no HDS versus seus tamanhos de anéis e as posições das substituições alquil no anel.	12
2.6 -	Esquema simplificado de uma refinaria com possíveis localizações de unidades de hidrotreatamento.	14
2.7 -	Classificação geral dos suportes com potencial para a remoção de tiofeno, benzotiofeno e seus derivados.	16
2.8 -	Ciclo catalítico geral para o mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno.	19
2.9 -	Mecanismo de HDS para catalisadores à base de CoMo.	21
2.10 -	Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo.	21
2.11 -	Diferentes geometrias investigadas para a adsorção na extremidade metálica da superfície. Onde os átomos de molibdênio estão em azul, de enxofre estão em amarelo, de carbono em cinza e de hidrogênio em branco.	23

<b>Figura</b>	<b>Descrição</b>	<b>Pág.</b>
2.12 -	Exemplo de uma molécula de tiofeno adsorvido.	24
2.13 -	Tiofeno adsorvido na superfície completamente hidrogenada.	24
2.14 -	Tiofeno adsorvido num sítio CUS.	25
2.15 -	Rede de tetraedros $\text{TO}_4$ e cátions $[\text{Na}^+]$ compensando a carga da zeólita.	26
2.16 -	Sítios ácidos em zeólitas.	27
2.17 -	Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares.	28
2.18 -	Materiais da família M41S: imagens de MET e difratogramas de raios-X com os índices de Miler e as distâncias interplanares: (a) M41S, (b) MCM-41, (c) MCM-48 e (d) MCM-50.	31
2.19 -	Isoterma representativa de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ para um material mesoporoso ordenado com poros com diâmetro de aproximadamente 4 nm.	31
2.20 -	Esquema representativo do mecanismo LCT dos materiais mesoporosos ordenados – original com modificações adicionais.	32
2.21 -	Esquema de organização da MCM – 41.	34
2.22 -	Conversão do DBT nos catalisadores Mo e NiMo suportados em Si-MCM-41 (a); Al-MCM-41 (30) (b); Al-MCM-41 (15) (c).	36
2.23 -	Conversão do Tiofeno em função do tempo e variação da Seletividade em função do carregamento de La.	42
 <b>Cap. 4</b>		
4.1 -	Visualização dos planos (100), (110), (200) e (210) característicos de uma estrutura hexagonal da MCM-41.	57

<b>Figura</b>	<b>Descrição</b>	<b>Pág.</b>
<b>Cap. 5</b>		
5.1 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos suportes: (a) M41(40), (b) M41(30).	65
5.2 -	Difratogramas de raios-X típicos das amostras calcinadas e não calcinadas: (a) M41(40) e (b) M41(30).	67
5.3 -	Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de poros: (a) M41(40), (b) M41(30).	68
5.4 -	Termogravimetria (TG/DTG) da fase precursora da $\gamma$ -alumina (Sol-Gel).	71
5.5 -	Difratogramas de raios-X típicos das amostras: (a) pseudo-boehmita, (b) $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel), (c) $\gamma$ -Alumina (Merck).	72
5.6 -	Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de poros: (a) $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel), (b) $\gamma$ -Alumina (Merck).	73
5.7 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos catalisadores: (a) Mo/M41(40), (b) Mo/M41(30), (c) NiMo/M41(40), (d) NiMo/M41(30), (e) CoMo/M41(40), (f) CoMo/M41(30).	76
5.8 -	Difratogramas dos catalisadores suportados em M41(40): (a) ângulos pequenos, (b) ângulos altos. Onde, (■) $\text{MoO}_3$ e (▲) $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , (*) $\text{NiMoO}_4$ , (#) $\text{CoMoO}_4$ .	80
5.9 -	Difratogramas dos catalisadores suportados em M41(30): (a) ângulos pequenos, (b) ângulos altos. Onde, (■) $\text{MoO}_3$ e (▲) $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , (*) $\text{NiMoO}_4$ , (#) $\text{CoMoO}_4$ .	81

<b>Figura</b>	<b>Descrição</b>	<b>Pág.</b>
5.10 -	Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de poros nos catalisadores: (a) Mo/M41(40), (b) Mo/M41(30); (c) NiMo/M41(40); (d) NiMo/M41(30); (e) CoMo/M41(40); (f) CoMo/M41(30).	83
5.11 -	Perfis de RTP dos catalisadores: (a) Mo/M41(40), (b) Mo/M41(30); (c) NiMo/M41(40); (d) NiMo/M41(30); (e) CoMo/M41(40); (f) CoMo/M41(30).	87
5.12 -	Espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> dos catalisadores: (a) Mo/M41(X), (b) NiMo/M41(X); (c) CoMo/M41(X).	89
5.13 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (b) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (c) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck).	91
5.14 -	Difratogramas dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel), (b) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (c) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel); (d) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (e) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel); (f) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck). Onde, (■) MoO <sub>3</sub> , (▲) Al <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , (*) NiMoO <sub>4</sub> , (#) CoMoO <sub>4</sub> .	94
5.15 -	Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de tamanho de poros nos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel), (b) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (c) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel); (d) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (e) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel); (f) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck).	96



<b>Figura</b>	<b>Descrição</b>	<b>Pág.</b>
5.16 -	Perfis de RTP dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel), (b) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (c) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel); (d) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (e) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel); (f) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck).	99
5.17 -	Espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$ - Alumina (Y), (b) NiMo/ $\gamma$ - (Y); (c) CoMo/ $\gamma$ - Alumina (Y).	101
5.18 -	Conversão do DBT nos catalisadores: (a) Mo/M41(30), (b) NiMo/M41(30) e (c) CoMo/M41(30), (d) CoMo/M41(40).	104
5.19 -	Esquema representativo da reação para HDS do DBT.	106
5.20 -	Composição dos produtos em função do tempo durante a reação de HDS do DBT sobre os catalisadores: (a) Mo/M41(30); (b) NiMo/M41(30); (c) CoMo/M41(30); (d) CoMo/M41(40).	110
5.21 -	Conversão do DBT nos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol-Gel), (b) Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck), (c) NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol-Gel), (d) NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck), (e) CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol-Gel) e (f) CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck).	112
5.22 -	Mudanças na composição dos produtos em relação do tempo de HDS do DBT dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel), (b) Mo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (c) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel); (d) NiMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck); (e) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel); (f) CoMo/ $\gamma$ -Alumina (Merck).	120

## Lista de Tabelas

<b>Tabela</b>	<b>Descrição</b>	<b>Pág.</b>
<b>Cap. 2</b>		
2.1 -	Compostos presentes no petróleo que reagem com hidrogênio nos processos HDR.	9
2.2 -	Reações desejadas no processo.	10
2.3 -	Compostos organo-sulfurados típicos e suas reações de HDT.	13
2.4 -	Efeito da porcentagem de Ni(Co) – Mo no HDS do Tiofeno.	35
2.5 -	Atividade Catalítica no HDS do Tiofeno.	38
2.6 -	Atividade dos catalisadores NiW para HDS do 4,6-DMDBT a 280 °C (Alimentação A) / $\mu\text{mol.Kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .	40
2.7 -	Atividade dos catalisadores NiW para HDS do 4,6-DMDBT a 300 °C (Alimentação B) / $\mu\text{mol.Kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .	40
2.8 -	Conversão do 4,6-DMDBT e razão dos mecanismos de reação HID/DDS.	43
2.9 -	Distribuição dos Produtos da reação de HDS do DBT.	44
<b>Cap.</b>		
4.1 -	Reagentes utilizados na preparação da M41(X).	47
4.2 -	Reagentes utilizados na preparação da pseudo – boehmita.	49
4.3 -	Reagentes utilizados na impregnação dos suportes.	49

<b>Tabela</b>	<b>Descrição</b>	<b>Pág.</b>
<b>Cap. 5</b>		
5.1 -	Composição química global das amostras M41(X).	66
5.2 -	Propriedades estruturais dos sólidos do tipo M41(X).	68
5.3 -	Características texturais das amostras M41(30) e M41(40).	69
5.4 -	Características texturais das amostras $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Y).	74
5.5 -	Composição química global dos catalisadores Me/M41(X).	77
5.6 -	Propriedades estruturais dos catalisadores do tipo Me/M41(X).	79
5.7 -	Características texturais dos catalisadores Me/M41(X).	84
5.8 -	Composição química global dos catalisadores Me/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Y).	92
5.9 -	Características texturais dos catalisadores do Me/ $\gamma - \text{Alumina}$ (Y).	97
5.10 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador Mo/M41(30).	104
5.11 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador NiMo/M41(30).	105
5.12 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador CoMo/M41(30).	105
5.13 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador CoMo/M41(40).	106
5.14 -	Distribuição dos Produtos e Conversão do DBT na reação de HDS do DBT (*).	108
5.15 -	HDS do DBT sobre catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados sobre Al-MCM-41 - Distribuição dos produtos através de análise a iso- conversão (*).	109
5.16 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador Mo/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol-Gel).	113

<b>Tabela</b>	<b>Descrição</b>	<b>Pág.</b>
5.17 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck).	114
5.18 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol-Gel).	114
5.19 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck).	115
5.20 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol-Gel).	115
5.21 -	Concentração dos produtos e reagente para o catalisador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck).	116
5.22 -	Distribuição dos Produtos e Conversão do DBT na reação de HDS do DBT (*).	117
5.23 -	HDS do DBT sobre catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Distribuição dos produtos através de análise a iso-conversão (*).	118

## Capítulo 1

### Introdução

Os gases de exaustão de unidades industriais e dos motores de veículos contribuem largamente para a poluição atmosférica pela geração de gases contaminantes como os NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, resultantes da queima dos combustíveis. Por esta razão, os governos de vários países adotaram novas regulamentações visando uma drástica redução desses elementos poluentes (BRUNET et al., 2005 e BABICH e MOULIJIN, 2003).

Por esse motivo nas últimas décadas, pesquisas referentes a combustíveis limpos, vêm sendo um dos mais importantes temas para a catálise ambiental do mundo (SONG, 2003).

Da produção total das refinarias de petróleo, de 75 a 80 % correspondem a combustíveis do tipo gasolina e diesel. Estes combustíveis são gerados nos seguintes processos (BABICH e MOULIJIN, 2003):

- Gasolina: destilação direta, FCC (Craqueamento Catalítico Fluido, do inglês, “*Fluid Catalytic Cracking*”) e coqueamento retardado;
- Diesel: destilação direta, óleo leve de reciclo (LCO) do FCC, hidrocraqueamento e coqueamento retardado.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, em 1986, instituiu o Programa de Controle de Emissões Veiculares por Veículos Automotores – PROCONVE, que define o teor de poluentes permitido nos combustíveis no país (CETESB, 2005).

Dessa maneira, as refinarias, para produção de combustíveis com alto rendimento e dentro das especificações do CONAMA, aplicam processos de hidrotreatamento em paralelo aos diferentes processos físicos e químicos como, destilação, extração, reforma, hidrogenação, craqueamento. Essas especificações e a qualidade dos produtos das refinarias estão

continuamente em mudança, portanto, há necessidade de atualizar as tecnologias existentes e desenvolver continuamente tecnologias avançadas (BABICH e MOULIJIN, 2003).

Para minimizar o teor de enxofre nos combustíveis, as refinarias implantaram um processo chamado Hidrorrefino (HDR) que consiste no tratamento com hidrogênio de frações de petróleo leves, médias ou pesadas em presença de um catalisador e sob condições operacionais definidas (temperatura, pressão, tipo de carga, catalisador). A utilização desse processo vem aumentando em função dos seguintes aspectos: permite o processamento dos vários petróleos existentes de forma mais barata; viabiliza o atendimento às crescentes exigências ambientais e de saúde ocupacional, pela redução de emissões de enxofre e da toxicidade dos produtos; melhora a qualidade dos produtos; promove a redução da geração de derivados pesados.

Os processos de HDR, hidrotreamento (HDT) e hidroconversão (HCC), são classificados com base nas reações desejadas. Em particular nos processos HDT os tratamentos se referem a: Hidrodessulfurização (HDS), Hidrodesnitrogenação (HDN), Hidrodesoxigenação (HDO), Hidrodesaromatização (HDA), Hidrodesmetalização (HDM), Hidrodesparafinação (HDW), Hidroisodesparafinação (HDIW).

A maioria dos componentes sulfurados dos combustíveis gerados no FCC são os tióis, sulfetos, tiofeno, alquiltiofenos, tetrahydro tiofeno, tiofenóis, benzotiofeno e seus derivados.

No HDS de compostos sulfurados contidos em frações de destilação direta, os catalisadores CoMo vem sendo apresentados como os mais adequados. Para cargas craqueadas, com teores mais altos de olefinas e aromáticos e para cargas com teor de nitrogênio significativos, os catalisadores NiMo tem apresentado melhor desempenho. Dentre os catalisadores melhor avaliados para HDS a fase ativa tem sido (SONG, 2003): Sulfetos puros:  $Mo > W > Ni > Co$  e Pares:  $CoMo > NiMo > NiW > CoW$ .

Esses catalisadores suportados são importantes por sua atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica e devem ter: alta área específica ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), diâmetro de poros e porosidade adequada. Esses catalisadores são utilizados, tradicionalmente, suportados em  $\gamma$ -alumina por causa de suas propriedades: área específica de  $100\text{-}300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , facilidade de controle de textura, acidez baixa, boa resistência térmica e mecânica, boa interação com óxidos de Mo e W (SONG, 2003 e BRUNET et al., 2005).

Dentro do contexto apresentado, o processo de HDS é crucial e estratégico para a produção de combustíveis limpos. Além da alumina, muitos tipos de suportes vêm sendo estudados para essa finalidade, tais como, óxidos (DUMEIGNIL et al., 2005), óxidos mistos (DHAR et al., 2003), zeólitas (ZENG et al., 2005 e 2006 e MAGYAR et al., 2005) e materiais mesoporosos ordenados (KLIMOVA et al., 2003).

Peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41 (*“Mobil Composition of Matter”*, BECK et al., 1992), são vistas com muito interesse em HDS por causa de suas propriedades texturais, tais como, mesoporos de diâmetros em torno de  $2,0\text{-}3,5\text{ nm}$  e que, dependendo do método de síntese pode chegar até  $10,0\text{ nm}$  e áreas superficiais específicas entre  $700\text{-}1000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  ou maiores.

No contexto apresentado, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de se estudar o efeito dos suportes do tipo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (sintetizada pelo método sol – gel e comercial/Merck) e peneiras moleculares mesoporosas Al-MCM – 41, na atividade e seletividade de catalisadores para HDS à base de Mo, CoMo ou NiMo, utilizando como reação modelo a hidrodessulfurização do dibenzotiofeno.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1. A Poluição Atmosférica por SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>

Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde e ao meio ambiente, causando inconveniente ao bem estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A poluição atmosférica é provocada, basicamente, por dois tipos de fontes: as *estacionárias*, que geram emissões oriundas da queima de óleo combustível nas indústrias, dos próprios processos químicos, dos incineradores hospitalares e domésticos e, as *móveis*, que são os diversos meios de transporte, dos quais os caminhões, ônibus e automóveis são os mais significativos.

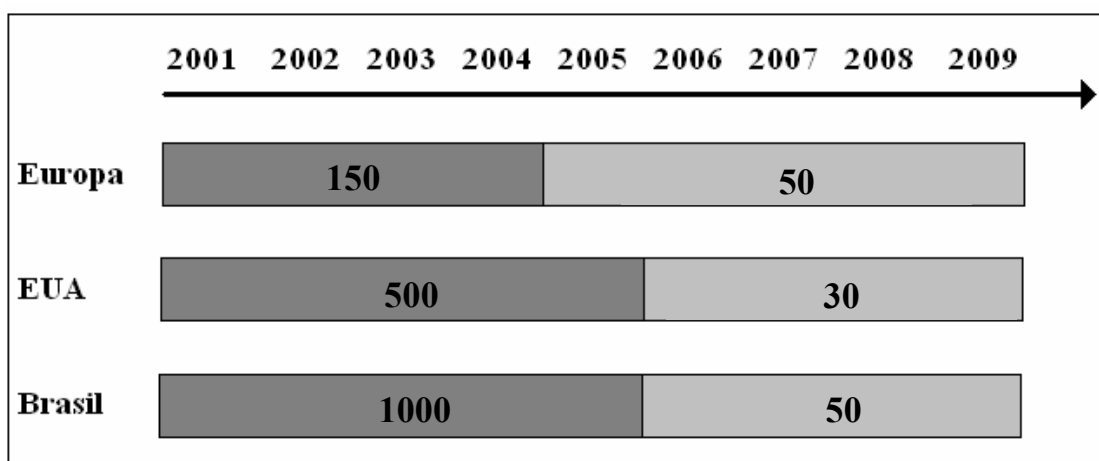
Assim, os gases de exaustão de motores veiculares e de unidades industriais contribuem largamente para a poluição atmosférica pela geração de gases contaminantes como os NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. Portanto, há um grande desafio para a redução dessas emissões provenientes da queima desses compostos para geração de energia.

Na década de 80 a CETESB, órgão técnico conveniado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), para assuntos de homologação de veículos em âmbito nacional, adaptou metodologias internacionais às necessidades brasileiras e desenvolveu os fundamentos técnicos para combater a poluição gerada pelos veículos automotores implementando um

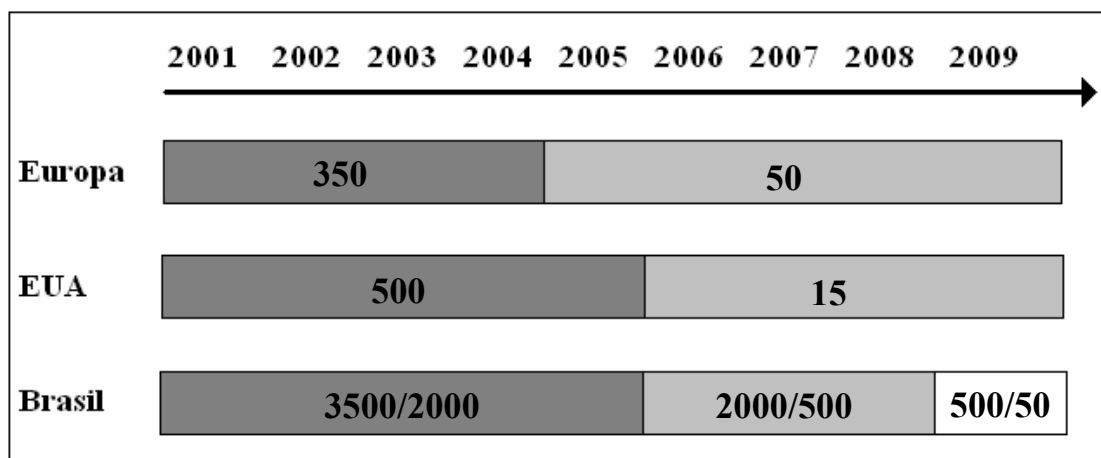


programa que reduziu a emissão de poluentes de veículos novos em cerca de 97%, por meio da limitação progressiva dessas emissões através da introdução de tecnologias envolvendo o uso de: catalisador, injeção eletrônica de combustível e melhorias nos combustíveis automotivos. Posteriormente essas metodologias foram complementadas por outras Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que instituiu o Programa de Controle de Emissões por Veículos Automotores – PROCONVE (Resolução nº.18, de 06/05/1986) com metas a serem alcançadas na década de 90. Em 01/10/1993 a resolução complementar nº. 08/93 estabeleceu limites de emissões para motores e veículos e especificações para óleo diesel até o ano 2000.

A legislação em vigor pelo CONAMA se dá através da Resolução 315/2002, de 11/2002. As metas para redução de enxofre na gasolina e no diesel, no Brasil e nos principais países do mundo, estão apresentadas nas Figuras 2.1 e 2.2.



**Figura 2.1** – Metas de teor de enxofre na gasolina, ppm (ANP, US EPA e WINKPEDIA).



**Figura 2.2** – Metas de teor de enxofre no diesel metropolitano, ppm (ANP, DIESELNET, US EPA e WINKPEDIA).

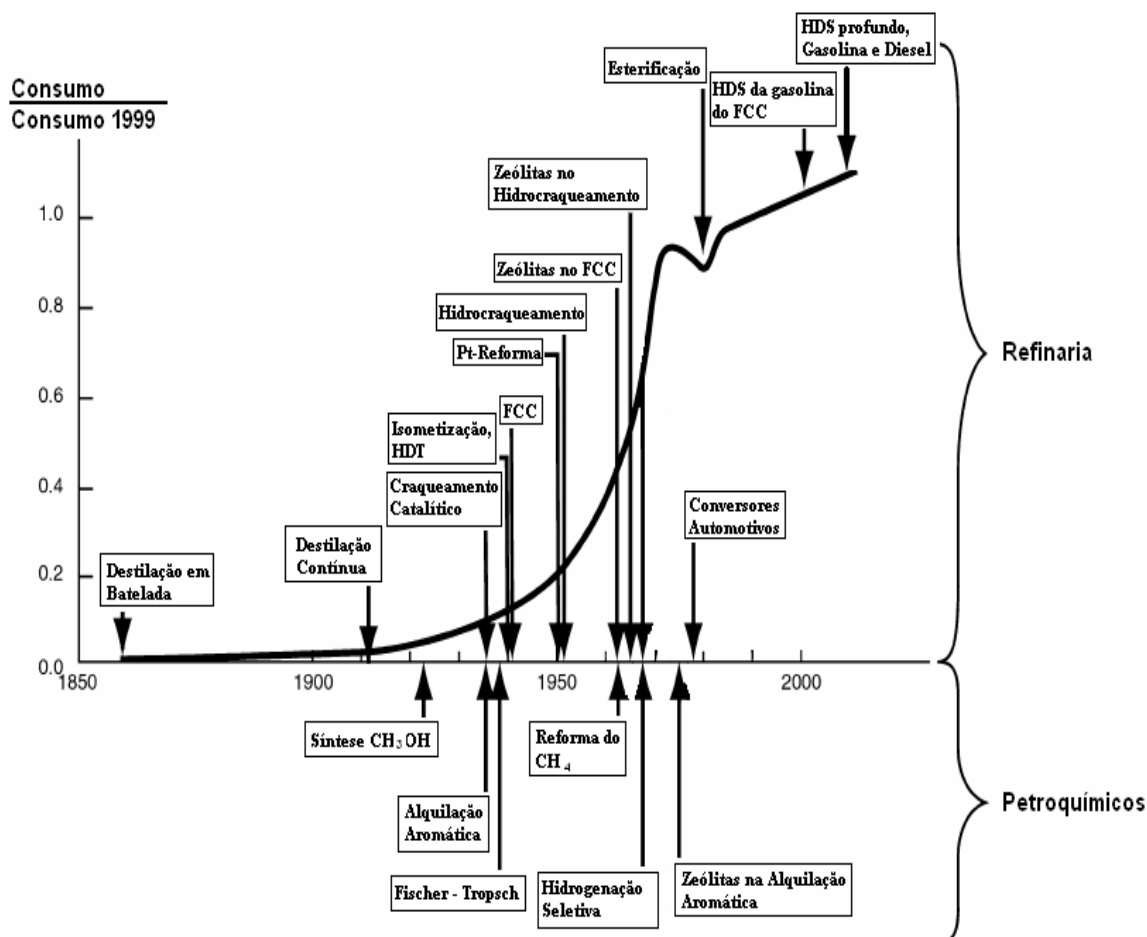
## 2.2. O Petróleo e o Refino

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos compostos de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor teor por oxigênio, nitrogênio e enxofre.

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados de maior valor agregado. O refino começa pela destilação à pressão atmosférica, na qual ocorre o fracionamento do óleo cru. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada.

As refinarias têm como objetivo produzir produtos com alto rendimento independente da alimentação de óleo cru, de composição variada. Aplicam-se além da destilação fracionada, reforma, hidrogenação e craqueamento (BABICH e MOULIJN, 2003). Ao longo dos anos os

processos nas refinarias estão continuamente em mudança. Essas melhorias e modificações podem ser notadas na Figura 2.3.



**Figura 2.3** – Cronograma de evolução dos processos nas refinarias e petroquímicas (MARCILLY, 2003).

Para se minimizar o teor enxofre e nitrogênio nos combustíveis, as refinarias implantaram um conjunto de processos chamado Hidrorrefino (HDR) (TOLEDO, 2005).

## 2.3. Hidrorrefino (HDR)

O processo HDR consiste no tratamento com hidrogênio frações de petróleo leves, médias ou pesadas em presença de um catalisador e sob condições operacionais otimizadas (temperatura, pressão parcial de  $H_2$ , velocidade espacial, relação  $H_2$ /carga). A aplicação do HDR a naftas, querosene, solventes em geral, diesel, gasóleos pesados, lubrificantes e parafinas vem crescendo no mundo inteiro. Na Tabela 2.1 se mostram os principais compostos que reagem com hidrogênio no processo HDR e na Tabela 2.2 os tipos de processos HDT classificados com base nas reações desejadas.

### 2.3.1. Hidrotratamento (HDT)

O HDT tem como objetivo a melhoria das propriedades de um produto pela saturação das olefinas, aromáticos ou remoção de elementos contaminantes em compostos contendo heteroátomos como, enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.

A maioria dos componentes sulfurados são os tióis, sulfetos, dissulfetos, benzotiofenos e seus derivados. Do ponto de vista ambiental os compostos sulfurados são indesejáveis como um todo.

Os compostos de enxofre contendo dois anéis benzênicos e um tiofeno, com o grupo Metil (Me) nas posições 4 e 6 do dibenzotiofeno (DBT) são os mais difíceis de serem removidos por causa do encobrimento do átomo de enxofre pelos grupos metil próximos (efeito estérico) (BRUNET et al., 2005, SONG, 2003, BABICH e MOULIJN, 2003).

**Tabela 2.1** – Compostos presentes no petróleo que reagem com hidrogênio nos processos HDR.

Compostos	Efeitos Negativos
Sulfurados	- Corrosão e poluição (emissão de SO <sub>x</sub> ) - Envenenamento de catalisadores, incluindo catalisadores automotivos
Nitrogenados	- Instabilidade dos produtos - Envenenamento dos catalisadores da Reforma catalítica e de craqueamento catalítico
Oxigenados	- Acidez e corrosividade
Organo-metálicos	- Envenenamento de catalisadores
Olefinas e di-olefinas	- Instabilidade de produtos
Aromáticos e poliaromáticos	- Excessiva formação de coque - Fuligem - Restrições ambientais/saúde (gasolina) - Menor número de cetano (diesel)
Asfaltenos e resíduos	- Cor nos produtos - Desativação de catalisadores

No processo HDS os compostos tiofênicos podem reagir de maneira que:

- o átomo de enxofre é removido diretamente da molécula (via dessulfurização direta - DDS);
- pelo menos um anel aromático é hidrogenado e o enxofre removido (via hidrogenação - HID).

A Figura 2.4 apresenta os mecanismos de dessulfurização acima para a molécula do dibenzotiofeno (KLIMOVA et al., 2003). Nesse esquema a hidrogenação da bifenila (BF) para formação de ciclohexil-benzeno (CHB) não é considerada. Segundo esses autores, o CHB é produzido principalmente do tetrahydro-dibenzotiofeno (THDBT), via rota HID. Porém, a formação do CHB via rota DDS não deve ser descartada.

**Tabela 2.2** – Reações desejadas no processo HDR.

<b>Sigla</b>	<b>Finalidade</b>	<b>Reação desejada</b>
HDS	Hidrodessulfurização	Compostos de S + H <sub>2</sub> $\longrightarrow$ H <sub>2</sub> S
HDN	Hidrodesnitrogenação	Compostos de N + H <sub>2</sub> $\longrightarrow$ NH <sub>3</sub>
HDO	Hidrodesoxigenação	Compostos de O + H <sub>2</sub> $\longrightarrow$ H <sub>2</sub> O
HDA	Hidrodesaromatização	Compostos contendo C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + 3 H <sub>2</sub> $\longrightarrow$ C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
HDM	Hidrodesmetalização	Remoção de metais como Níquel e Vanádio
HDW	Hidrodesparafinação	Craqueamento seletivos de parafinas lineares
HIDW	Hidroisodesparafinação	Isomerização de parafinas lineares $\longrightarrow$ ramificadas

A Figura 2.5 apresenta uma relação qualitativa entre o tipo e o tamanho das moléculas de enxofre em algumas frações de combustíveis destilados e suas relativas reatividades (SONG, 2003).

A Tabela 2.3 apresenta os tipos de compostos sulfurados típicos e suas reações de HDT (SONG, 2003).

Para romper a barreira entre reatividade e tamanho da molécula, os catalisadores possuem um papel muito importante nos processos HDT, já que as reações só ocorrem nos seus sites ativos e nas condições ótimas de reação (temperatura e pressão) (SONG, 2003). A Figura 2.6 apresenta o esquema de uma refinaria com as possíveis localizações para unidades de dessulfurização.

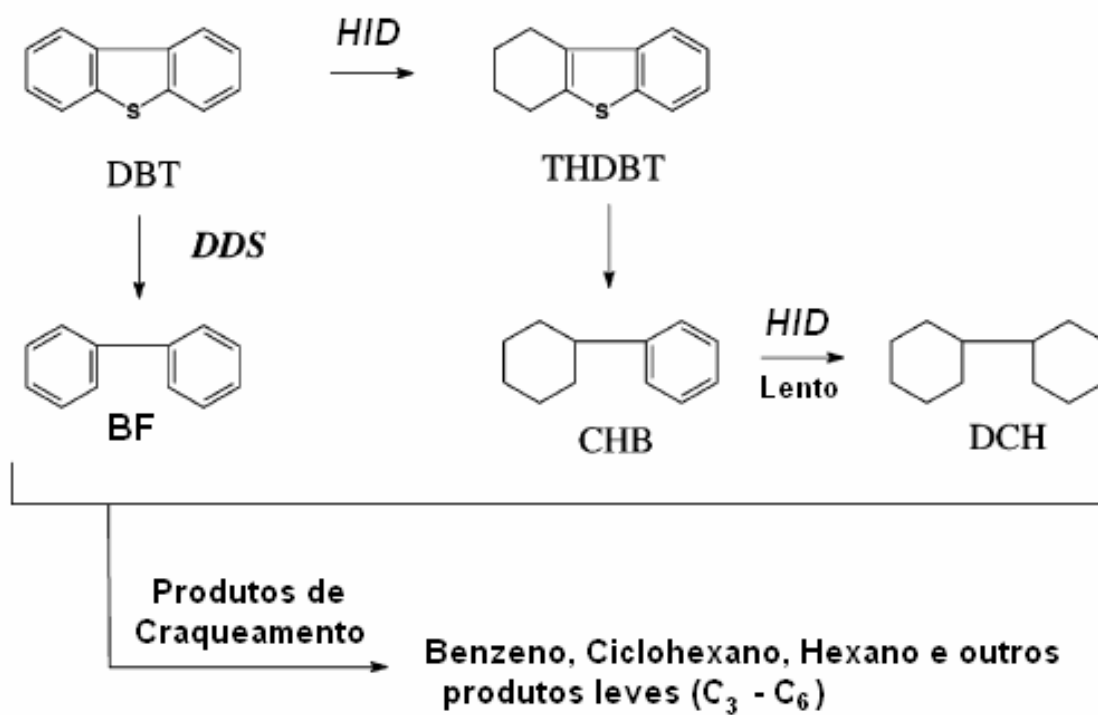
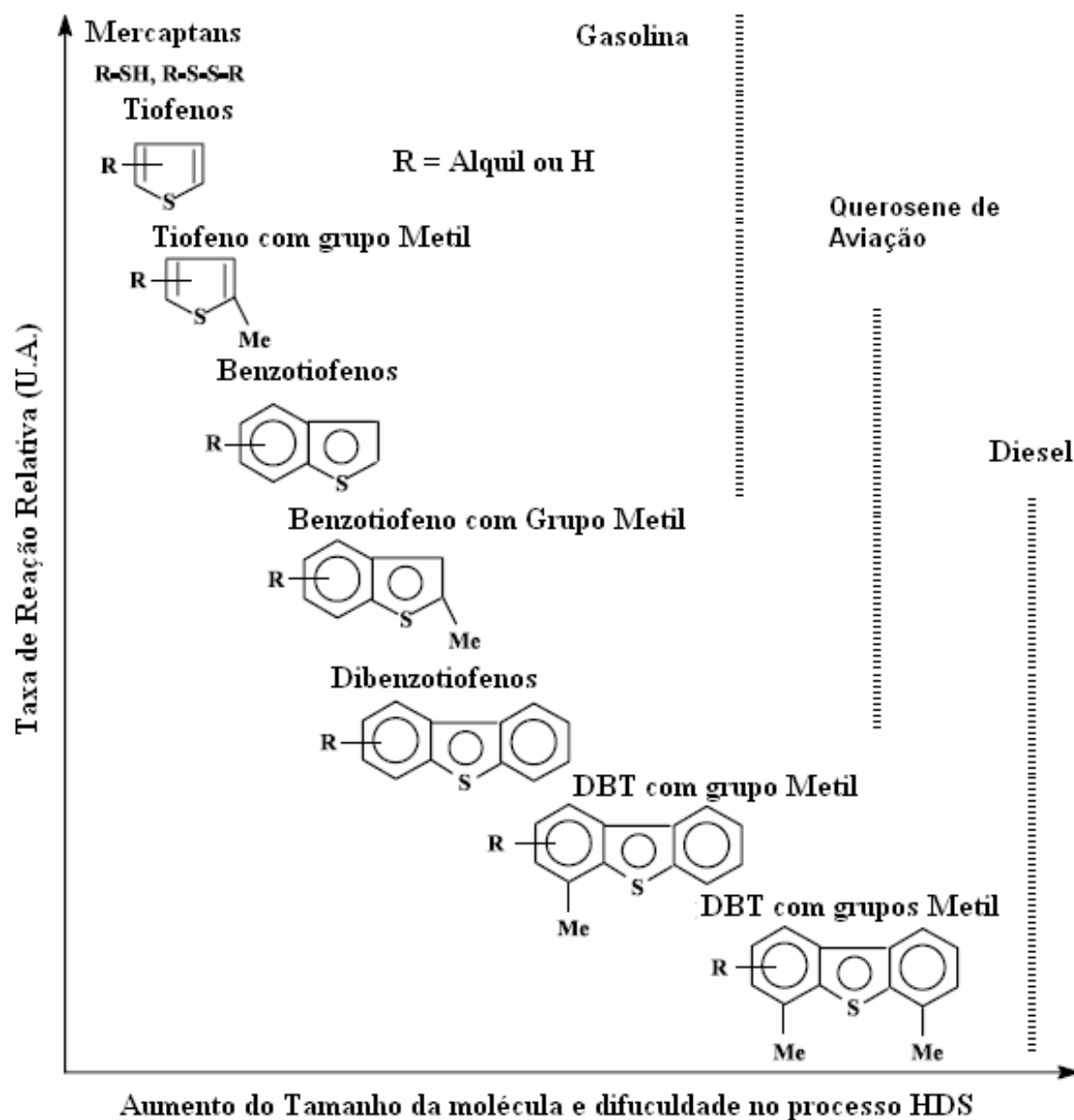




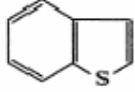
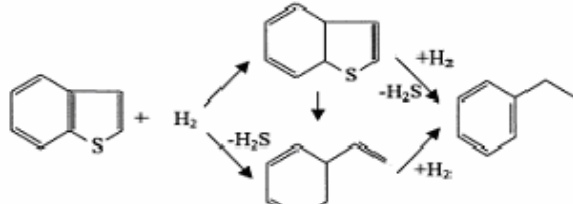
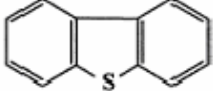
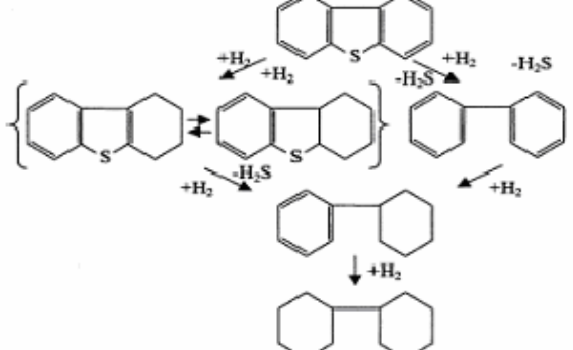
Figura 2.4 – Esquema representativo da reação para HDS do DBT (Klimova et al., 2003).



**Figura 2.5** – Reatividade de vários compostos organo-sulfurados no HDS versus seus tamanhos de anéis e as posições das substituições alquil no anel (SONG, 2003).



**Tabela 2.3** – Compostos organo-sulfurados típicos e suas reações de HDT (BABICH e MOULIJN, 2003).

Tipo de Composto	Estrutura Química	Esquema de reação de HDT
<b>Mercaptanas</b>	$R-S-H$	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
<b>Sulfetos</b> <b>Dissulfetos</b>	$R^1-S-R^2$ $R^1-S-S-R^2$	$R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$ $R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
<b>Tiofeno</b>		
<b>Benzotiofeno</b>		
<b>Dibenzotiofeno</b>		

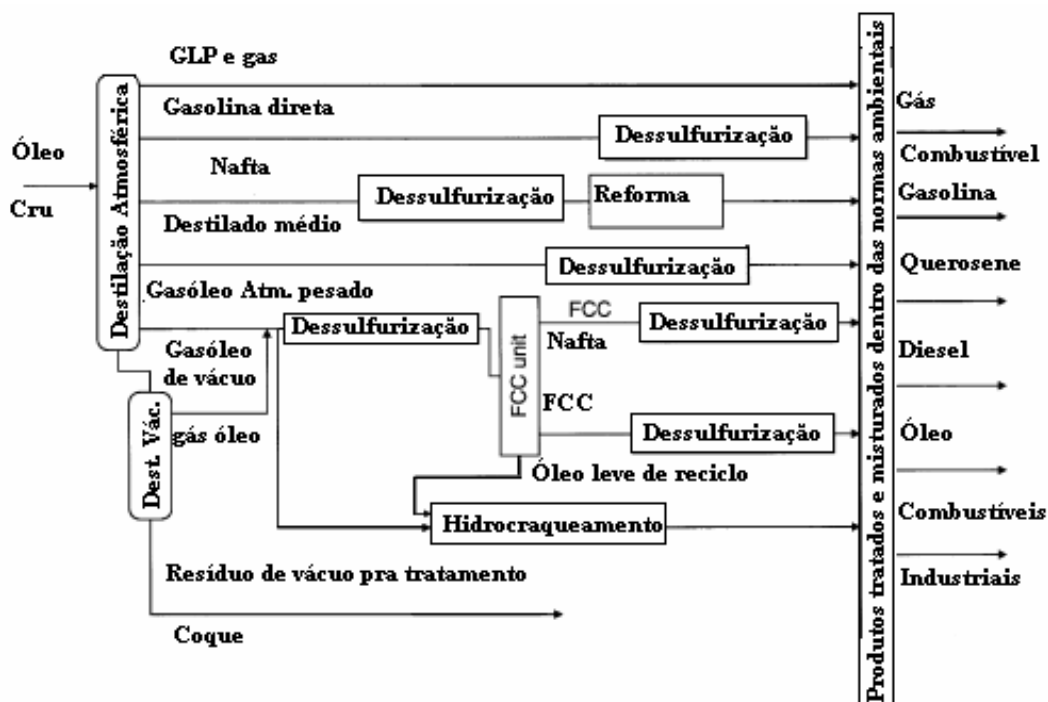


Figura 2.6 – Esquema simplificado de uma refinaria com possíveis localizações de unidades de hidrotratamento (BABICH e MOULIJN, 2003).

### 2.3.2. Catalisadores para HDT

Sobre os catalisadores utilizados no processo HDT ocorrem reações de hidrogenação (aromáticos, olefinas e diolefinas) e de hidrogenólise de ligações carbono–heteroátomo (S, N e O). São basicamente óxidos de metais suportados total ou parcialmente convertidos em sulfetos.

No processo HDT os principais suportes utilizados são  $\gamma$ -alumina, sílica–alumina e alumina–zeólita (CIOLA, 1981 e GUISET e RIBEIRO, 2004).

Para HDS, os catalisadores normalmente são constituídos por sulfetos de metais do grupo VIB (Mo e W), promovidos por sulfetos de metais do grupo VIII (Co ou Ni). A faixa típica de

teores de metais Co, Mo, Ni e W é: 12 a 24 % de Mo; 12 a 24 % de W; 3 a 5 % de Ni; 3 a 5 % de Co. Esses catalisadores apresentam atividade como a seguir (BRUNET et al., 2005, SONG, 2003 e BABICH E MOULIJN, 2003):

- Sulfetos puros: Mo > W > Ni > Co
- Pares: CoMo > NiMo > NiW > CoW

É geralmente aceito que a atividade de um catalisador de HDS está associada à existência de vacâncias aniônicas de enxofre. Íons metálicos com vacâncias de coordenação insaturados estão expostos na superfície onde moléculas ricas em elétrons podem adsorver-se. Quanto maior for o teor de metal de *fase ativa*, maior será a sua atividade, a sua sensibilidade à sinterização e também o seu custo.

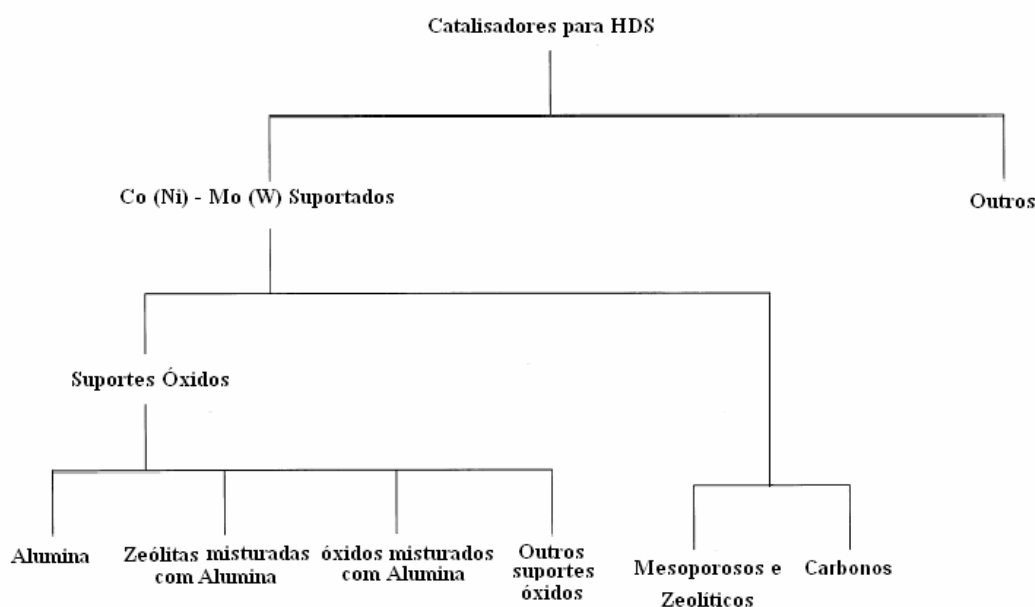
Os catalisadores para HDS além de atividade devem apresentar alta seletividade, estabilidade, resistência mecânica e alta área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) com diâmetro adequado e volume de poros. Dentre os suportes apresentados na Figura 2.7, a  $\gamma$ -alumina tem sido tradicionalmente mais utilizada devido às seguintes propriedades (BRUNET et al., 2005, SONG, 2003 e BABICH E MOULIJN, 2003):

- ◆ Áreas específicas no intervalo: 100-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- ◆ Facilidade de controle de textura;
- ◆ Baixa acidez;
- ◆ Boa resistência térmica e mecânica;
- ◆ Boa interação com óxidos de Mo e W;

Entretanto outros tipos de suporte vêm sendo estudados para essa finalidade (Figura 2.7), tais como, óxidos (DUMEIGNIL et al., 2005), óxidos mistos (DAHAR et al. 2003), zeólitas

(ZENG et. al., 2005 e 2006) e materiais mesoporosos (KLIMOVA et al. 2003, BRUNET et al., 2005, SONG, 2003 e BABICH E MOULIJN, 2003).

No HDS, principalmente de frações de destilação direta, os catalisadores CoMo são os mais adequados. Para cargas craqueadas, com teores mais altos de olefinas e aromáticos e para cargas com teores apreciáveis de nitrogênio, os catalisadores NiMo apresentam melhor desempenho (BRUNET et al., 2005, SONG, 2003, BABICH E MOULIJN, 2003 e MAGYAR et al., 2005).



**Figura 2.7** – Classificação geral dos suportes com potencial para a remoção de tiofeno, benzotiofeno e seus derivados (BEJ et al., 2004).

### 2.3.3. Modelos de interação entre metais do grupo VI e VIII

Nos últimos 30 anos, numerosos modelos catalíticos envolvendo a(s) fase(s) ativa(s) para reações de HDS vêm sendo apresentados na literatura (EIJSBOUTS, 1997, GRANGE E VANHAEREN, 1997 e TOPSOE et al., 2005). As diferentes propostas têm como objetivo elucidar a interação do suporte com os catalisadores de HDS e a sinergia entre os metais dos grupos VI (Mo, W) e VIII (Co, Ni) formadores da fase ativa. Dentre as principais teorias propostas estão: o modelo envolvendo a associação estrutural entre as fases metálicas, denominada como “CoMoS” ou “NiMoS” (EIJSBOUTS, 1997 e TOPSOE et al., 2005) e o modelo envolvendo somente o efeito de contato entre as fases metálicas presentes, o que se baseia no contato íntimo entre as fases sem ocorrer a formação de uma fase mista (GRANGE E VANHAEREN, 1997 e EIJSBOUTS, 1997).

O modelo “Co-Mo-S” parece ser o mais aceito; ele sugere que a fase Co-Mo-S, que contém o Co atômicamente disperso nas extremidades da estrutura MoS<sub>2</sub>, é a principal responsável pela atividade catalítica. Do ponto de vista físico, o “Co-Mo-S” não é exatamente uma fase, mas pode ser interpretada como um conjunto de estados diferentes da estrutura local do Co. EIJSBOUTS (1997) atribui que a atividade catalítica depende da preparação, do processo de ativação dos catalisadores e do tipo de suporte empregado. Isso tem levado a definir dois tipos distintos na ocorrência do modelo “Co-Mo-S”, o do tipo I (Co-Mo-S-I) e o do tipo II (Co-Mo-S-II).

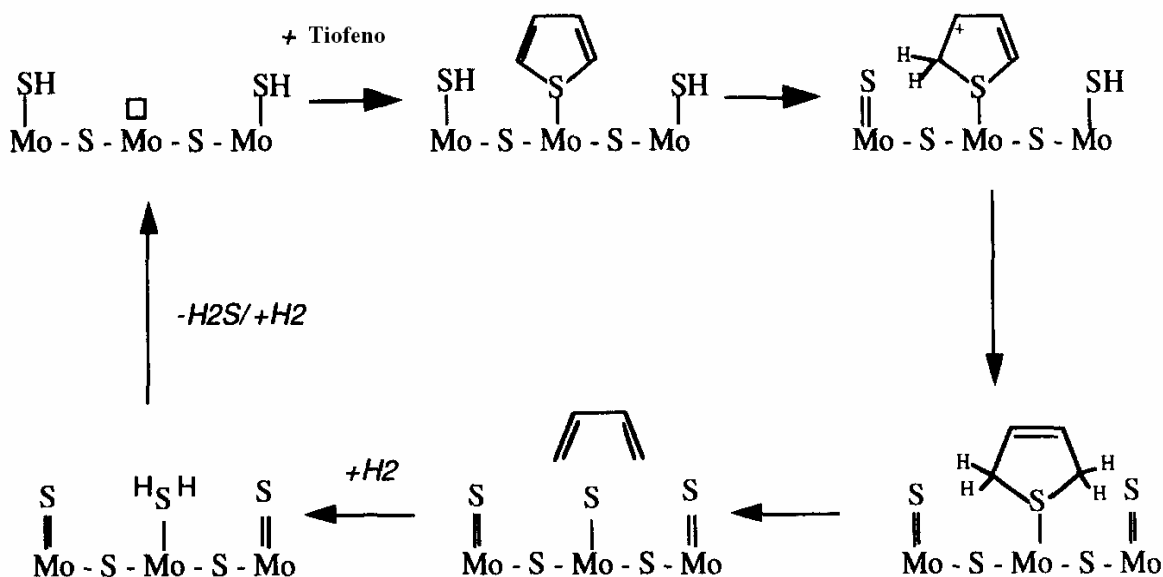
As propriedades típicas da fase “Tipo I” são a baixa coordenação de S com Mo e Co(ou Ni) e a alta dispersão do MoS<sub>2</sub> abaixo da camada superficial, formando blocos simples que mantêm a interação (Mo-O-Al) com o suporte (EIJSBOUTS, 1997). As fases “Tipo II” são

totalmente sulfetadas, possuem alta coordenação do S com Mo e Co(ou Ni), e o MoS<sub>2</sub> abaixo da camada superficial está menos disperso, consistindo principalmente em agrupamentos não ligados com o suporte. Segundo EIJSBOUTS (1997), a existência de uma ou ambas das fases anteriormente descritas poderá explicar a dinâmica da ação desse tipo de catalisador ou a sua desativação.

No caso do modelo envolvendo somente o efeito de contato entre as fases metálicas presentes de Mo e Co (ou Ni), onde ocorre uma estreita interação entre as fases. Neste caso os metais do grupo VIII geram uma situação de “spillover” das espécies de hidrogênio (H<sub>SO</sub>), as quais migram da fase doadora (CoS<sub>x</sub> ou NiS<sub>x</sub>) para a fase receptora MoS<sub>2</sub> (EIJSBOUTS, 1997 e ESCALONA et al., 2006). O principal papel desse hidrogênio ativado não é participar diretamente da reação (pela rota de dessulfurização direta ou via hidrogenação), mas para criar ou modificar o sítio catalítico ativo (GRANGE E VANHAEREN, 1997). Segundo GRANGE E VANHAEREN (1997), esse modelo é mais realístico para explicar a formação dos sítios ativos e a sua modificação durante a reação catalítica. No entanto, existe uma grande controvérsia em relação aos modelos catalíticos apresentados. Segundo EIJSBOUTS (1997), muitos autores descrevem os catalisadores de HDT usando os termos relacionados ao modelo “Co-Mo-S”, porém, há evidências suficientes que suportam a ocorrência, também, do modelo de interação sinérgica entre as fases metálicas.

## 2.4. Mecanismos de Dessulfurização

Apesar de um progresso significativo no entendimento do processo HDS, muitas questões fundamentais relativas aos detalhes do ciclo catalítico e na ação do promotor ainda vem sendo discutidas. Muitas teorias e modelos se apresentam na literatura, como os mecanismos via hidrogenólise ou dessulfurização direta de enxofre e hidrogenação (SULLIVAN e EKERDT, 1998). NEUROCK et al. (2007), apresenta um mecanismo geral para HDS do Tiofeno, o mecanismo de hidrogenação. O ciclo geral de reação para esta rota é descrito na Figura 2.8, que envolve a adsorção do tiofeno e hidrogênio, hidrogenação do tiofeno para dihidrotiofeno, ativação da ligação carbono-enxofre, e etapas de remoção de enxofre. Porém, este ciclo é bastante geral e os mecanismos que controlam cada uma dessas etapas ainda não estão bem elucidadas.



**Figura 2.8** – Ciclo catalítico geral para o mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno (NEUROCK, 1997).

Por outro lado, WANG et al. (2001), propõem outro mecanismo geral (mecanismo de hidrogenólise) para HDS do tiofeno, DBT, DMDBT e seus derivados sobre catalisadores CoMo e Mo suportados (Figuras 2.9 e 2.10, respectivamente).

Segundo esse mecanismo, durante o processo de HDS sobre catalisadores CoMo o átomo de enxofre ( $S^*$ ) (na forma de  $H_2S$ , Tiofeno, BenzoTiofeno, DBT ou outros derivados) tende a unir-se ao átomo de Co pela ligação com hidrogênio. A ligação Co – S, que liga os átomos de Co e Mo é fraca e, então, é quebrada. Com o rompimento dessa ligação (Co – S), um grupo SH é formado reagindo com uma molécula de hidrogênio adsorvido e é formado um cátion (Co) na superfície. Os dois grupos SH ligados ao átomo de Mo se rompem para a liberação do átomo de enxofre do sítio ativo na forma de  $H_2S$  e, então é formada uma ligação dupla Mo = S. No entanto, pela reação do átomo de S com espécies de hidrogênio adsorvidas, essa ligação dupla se rompe formando um novo grupo SH e um cátion de  $Mo^+$ . Logo, os dois cátions  $Mo^+$  e  $Co^+$  exercem forças atrativas para a molécula contendo o átomo de enxofre, extraíndo o átomo de  $S^*$  ligando os átomos de Co e Mo. Assim, o ciclo desse mecanismo se completa, e uma nova molécula de  $H_2$  se adsorve na superfície para preencher a vacância formada (WANG et al., 2001).

Para o ciclo de HDS sobre catalisador contendo somente Mo (Figura 2.9) segue da mesma forma, porém, a ligação Mo – S é muito forte, mais difícil de romper que em Co – S. Conseqüentemente, a taxa de reação de HDS sobre catalisador à base de Mo é mais baixa que para catalisadores CoMo. Portanto, pode-se dizer que o rompimento da ligação Co – S ou Mo – S, talvez, seja a etapa limitante no processo de HDS.



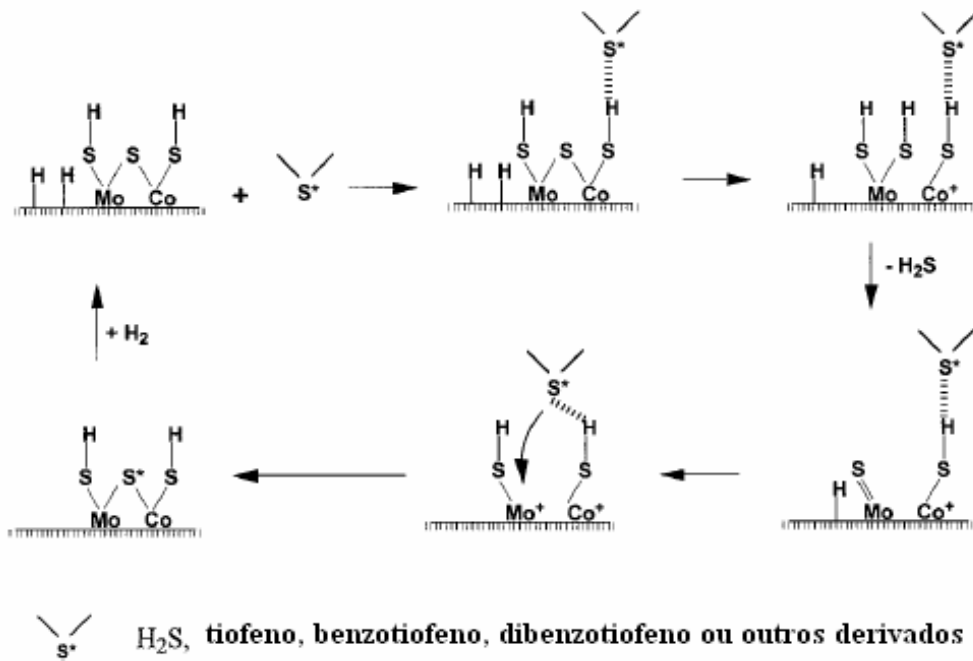


Figura 2.9 – Mecanismo de HDS para catalisadores à base de CoMo (WANG et al., 2001).

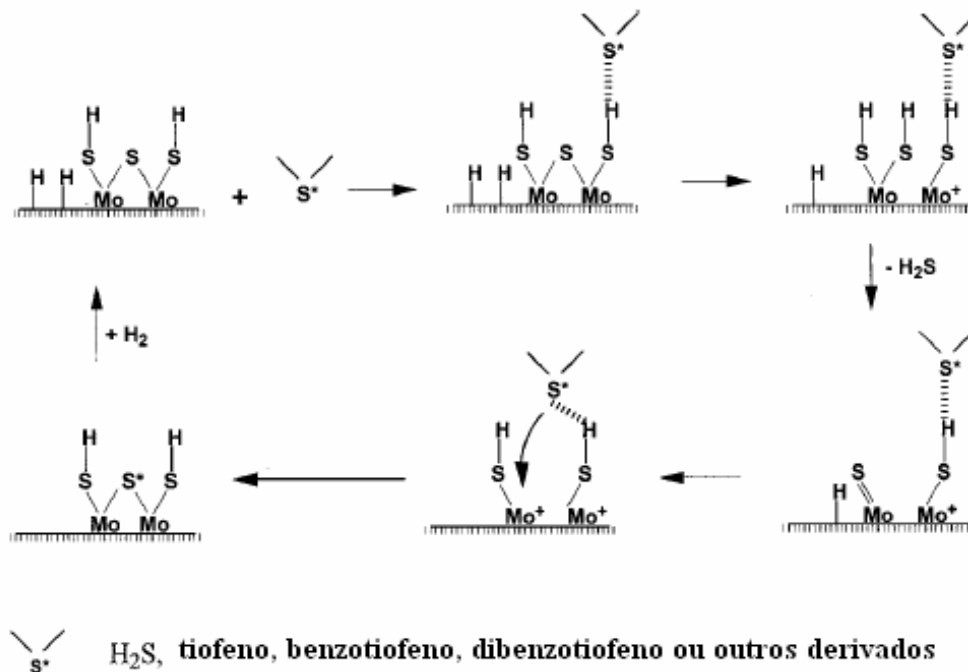


Figura 2.10 – Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo (WANG et al., 2001).

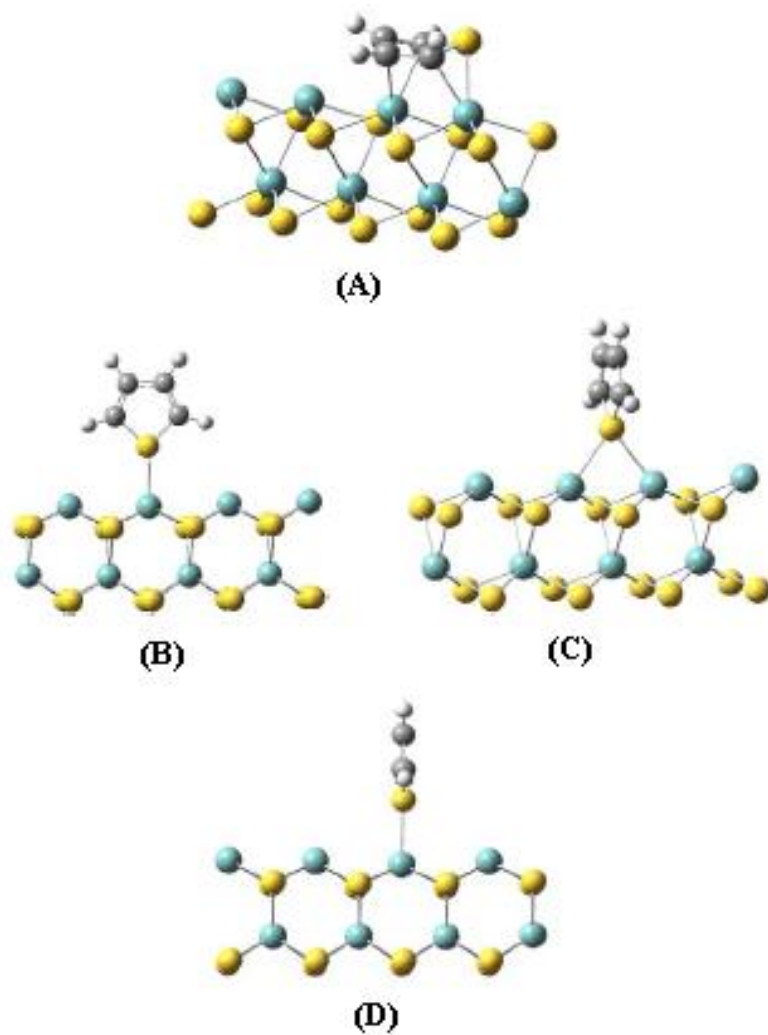
CRISTOL et al. (2006), estudaram via cálculos da Teoria da Densidade Funcional, do inglês “*Density Functional Theory*” (DFT), as formas de adsorção do tiofeno em diferentes superfícies de MoS<sub>2</sub>. Esse estudo abordou 4 formas de adsorção. A primeira sendo a adsorção do tiofeno na extremidade da fase metálica da superfície; a segunda, a interação do enxofre com a superfície; a terceira, a adsorção nos sítios metálicos sobre diferentes condições de reação e a quarta, a adsorção nos defeitos criados pela reação com o hidrogênio sob condições de reduzidas.

- Na primeira, a adsorção da molécula de tiofeno pode ocorrer das seguintes formas: adsorção paralela, que é considerada a mais estável para a interação dessa molécula com dois átomos metálicos (Figura 2.11 A); adsorção em que o plano do anel do tiofeno pode coincidir com o plano dos átomos de molibdênio (Figura 2.11 B); adsorção em que o plano do anel de tiofeno pode ser ortogonal ao plano dos átomos de molibdênio (neste caso, o átomo de enxofre pode estar entre dois átomos de molibdênio (Figura 2.11 C)) e, adsorção sobre um único átomo de molibdênio (Figura 2.11 D).

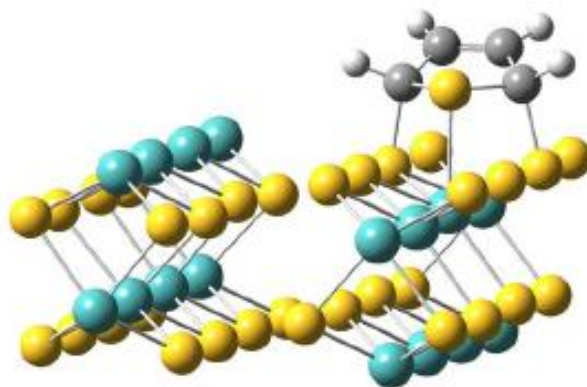
- Na segunda, a adsorção plana em uma extremidade saturada (Figura 2.12) é exotérmica. No entanto, esse modo de adsorção é menos favorável do que no caso da primeira.

- Na terceira, tipicamente o catalisador é sulfetado sob pressão atmosférica através de um fluxo contendo 10 % H<sub>2</sub>S em H<sub>2</sub>. Sob condições de sulfetação, a superfície estável exibe molibdênio saturado. Porém, a extremidade de enxofre é influenciada fortemente pela relação de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>. Uma extremidade de S é criada pela adição dissociativa de H<sub>2</sub> no enxofre da superfície, levando à formação de grupos SH.

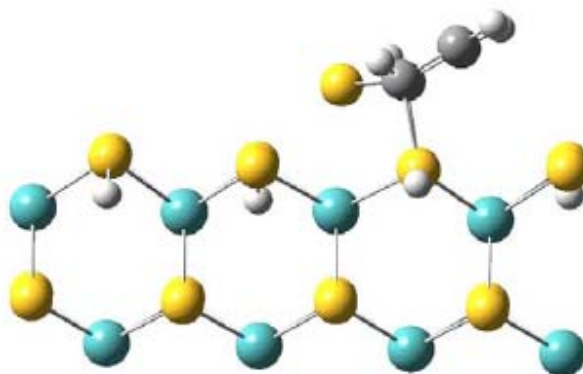
A geometria do tiofeno adsorvido na superfície completamente hidrogenada está representada na Figura 2.13.



**Figura 2.11** – Diferentes geometrias investigadas para a adsorção na extremidade metálica da superfície. Onde os átomos de molibdênio estão em azul, de enxofre estão em amarelo, de carbono em cinza e de hidrogênio em branco (CRISTOL et al., 2006).



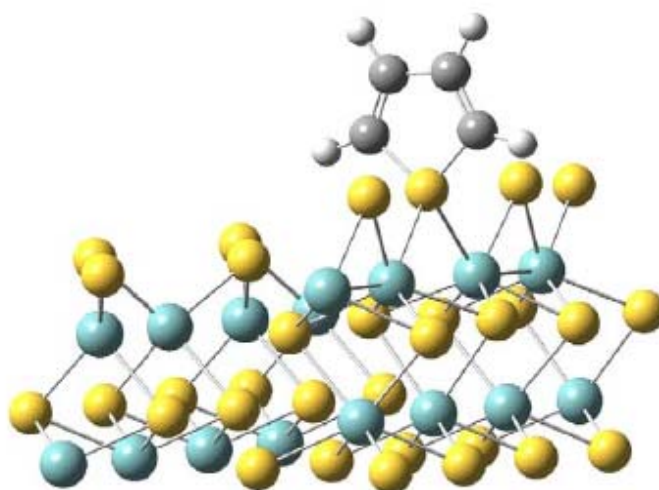
**Figura 2.12** – Exemplo de uma molécula de tiofeno adsorvido (CRISTOL et al., 2006).



**Figura 2.13** – Tiofeno adsorvido na superfície completamente hidrogenada (CRISTOL et al., 2006).

- Por fim, adsorção do tiofeno em sítios coordenados não saturados (do inglês, “*coordinately unsaturated sites*”, *CUS*). A Figura 2.14 apresenta a adsorção em vacâncias geradas pela remoção de um átomo de enxofre do sítio estável sob condições reduzidas.

Apesar dos vários tipos de adsorção propostos, geralmente é assumido que o HDS procede nesse tipo de sítio na extremidade do MoS<sub>2</sub> (CRISTOL et al., 2006).

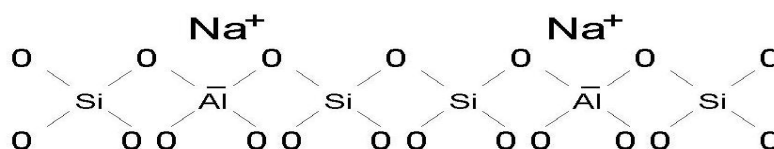


**Figura 2.14** – Tiofeno adsorvido num sítio CUS (CRISTOL et al., 2006).

## 2.5. Suportes para HDS

### 2.5.1. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídos por tetraedros ( $TO_4 = T = Si, Al$ ) ligados entre si pelos átomos de oxigênio para formar unidades secundárias de construção, como mostrado na Figura 2.15.



**Figura 2.15** - Rede de tetraedros  $TO_4$  e cátions  $[Na^+]$  compensando a carga da zeólita (GIANNETTO, 1990).

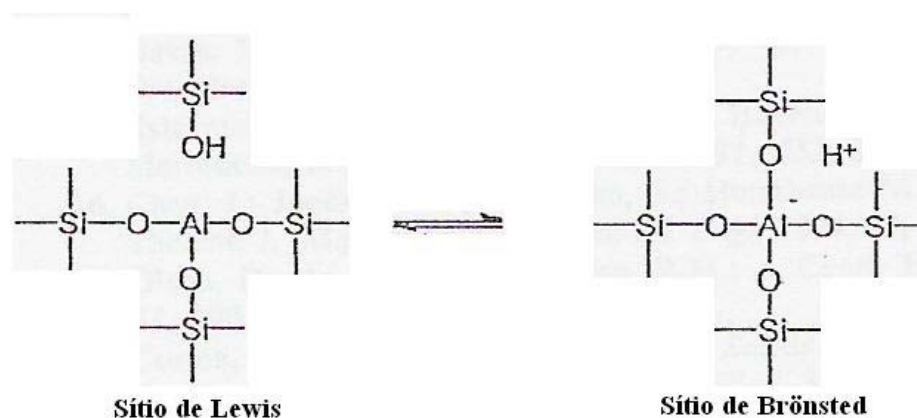
A história das zeólitas começou com a descoberta, pelo mineralogista sueco Crönstedt, a mais ou menos 250 anos atrás, de um mineral que intumescia quando aquecido por uma chama. A palavra “zeólita” teve a sua origem do grego, onde *zeo* significa ebulir e *Lithus* pedra. As zeólitas representaram por muitos anos uma família de minerais naturais, as quais ao serem aquecidas pareciam “ebulir”, pela dessorção da água fisissorvida, quando se aumentava a temperatura. Passaram-se em torno de duzentos anos, para que, a partir do conhecimento científico desses sólidos, McBain criasse em 1923 (GUISNET e RIBEIRO, 2004) o conceito de *peneira molecular*. O termo se aplica aos sólidos porosos (zeólitas e zeotipos) capazes de

adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos microporos (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

As zeólitas passaram a ser utilizadas, então, como catalisadores a partir da década de 60.

As características mais relevantes das zeólitas são:

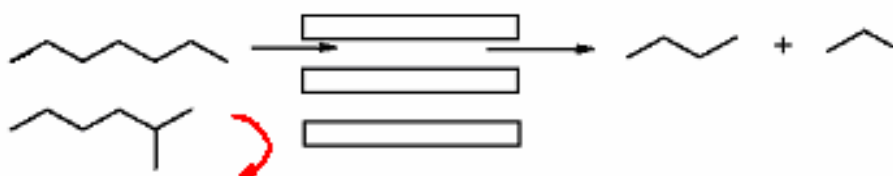
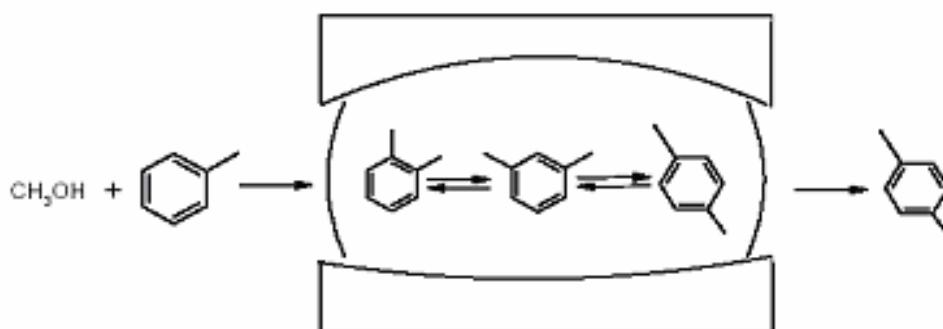
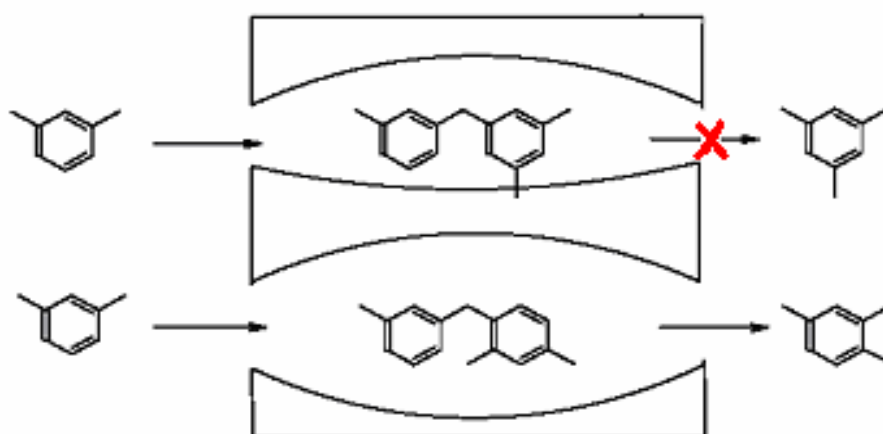
- Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- Tamanho de poros bem definido e com diâmetro da ordem do tamanho das moléculas;
- Alta estabilidade térmica e química
- Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos ácidos (Figura 2.16), básicos ou redox, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- Uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade geométrica (Figura 2.17).



**Figura 2.16** – Sítios ácidos em zeólitas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Existem vários processos comerciais e plantas pilotos utilizando esses catalisadores por causa das vantagens de que mostram em relação aos tradicionais catalisadores homogêneos. Dentre esses processos destacam – se: craqueamento (FCC), hidrocraqueamento, isomerização do xileno, alquilação de benzeno e a produção de gasolina a partir do metanol (LUNA e

SCHUCHARDT, 2001). Porém, as zeólitas, como USY (Magyar et al., 2005), HZSM-5 (Yin e Liu, 2004), por possuírem diâmetro de poros pequenos, não conseguem processar hidrocarbonetos de alto peso molecular. Portanto, a busca de novos tipos de materiais é necessária.

**Seletividade a reagentes:****Seletividade a produtos:****Seletividade ao estado de transição:**

**Figura 2.17** - Tipos de seletividade de forma em peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).



## 2.5.2. Materiais Mesoporosos Ordenados

Com a necessidade de processamento de moléculas volumosas, cientistas foram em busca de novos materiais. Em 1992, pesquisadores da Mobil Co. sintetizaram uma família de materiais mesoporosos ordenados que denominaram M41S, composta por 3 tipos de sólidos.

A Figura 2.18 mostra o arranjo poroso dos materiais da família M41S, suas respectivas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e os difratogramas de raios-X típicos de cada estrutura com indicação dos índices de *Miller* correspondentes aos planos atômicos e suas respectivas distâncias interplanares.

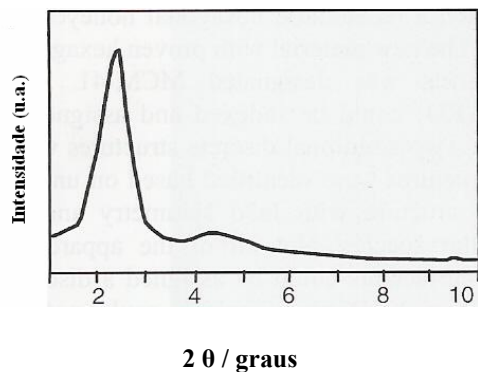
Para poder identificar esse tipo de material com estrutura mesoporosa ordenada eles devem apresentar as seguintes propriedades fundamentais:

- A presença de pelo um pico de difração em baixo ângulo correspondente a distâncias interplanares de ordem de 2 nm;
- A presença de uma isoterma do tipo IV, que apresenta a nítida condensação capilar pela inflexão na isoterma (Figura 2.19).

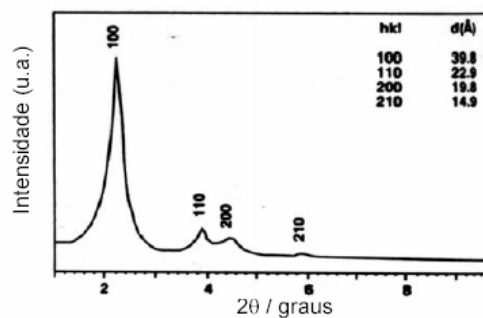
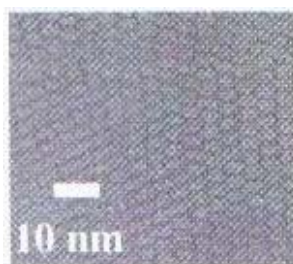
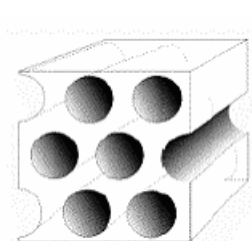
De acordo com ROTH e VARTULI (2005), o mecanismo do cristal líquido em solução na formação da estrutura porosa pseudo-hexagonal da MCM-41 pode ser explicado através dos mecanismos apresentados na Figura 2.20.

No mecanismo (1) assume-se que a fase micelar cristal líquido do tipo pseudo-hexagonal forma-se inicialmente, e o silicato adicionado precipita-se em volta deste arranjo formado (BECK et al., 1992, ROTH e VARTULI, 2005).

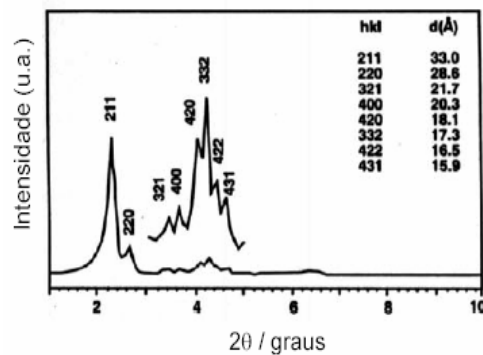
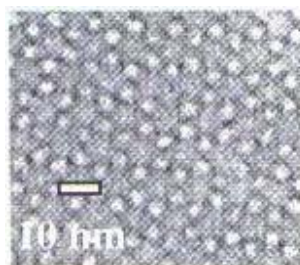
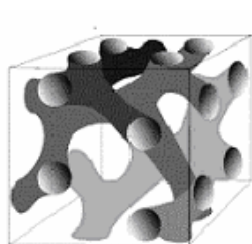
a) **Material M41S**: sólido com arranjo mesoporoso típico.



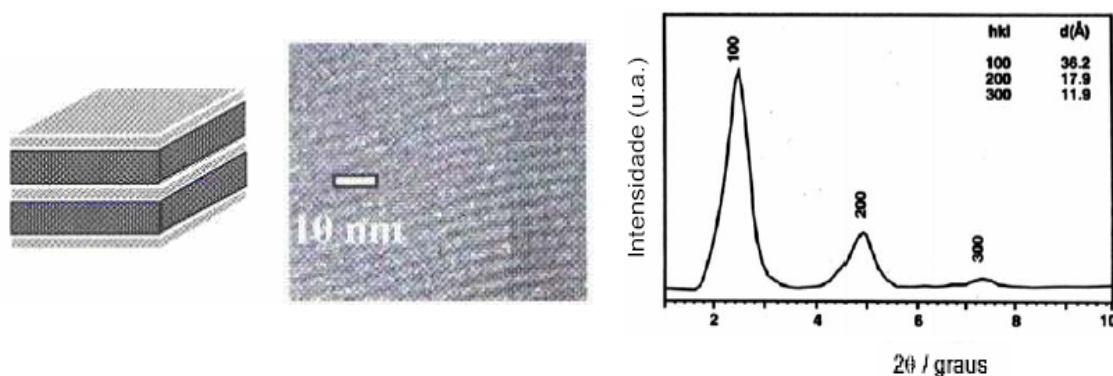
b) **MCM-41**: sólido com um arranjo mesoporoso hexagonal semelhante a um “favo de mel”, com sistema de poros unidimensionais.



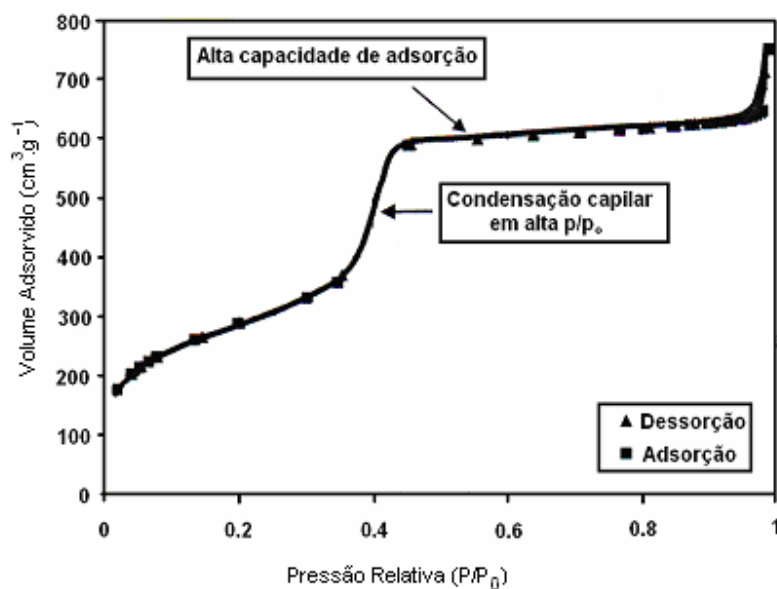
c) **MCM-48**: Sólido apresentado um arranjo mesoporoso cúbico, sistema de poros tridimensional.



d) **MCM-50**: sólido com um arranjo lamelar constituído por camadas de sílica alternadas por camadas duplas de surfactante.

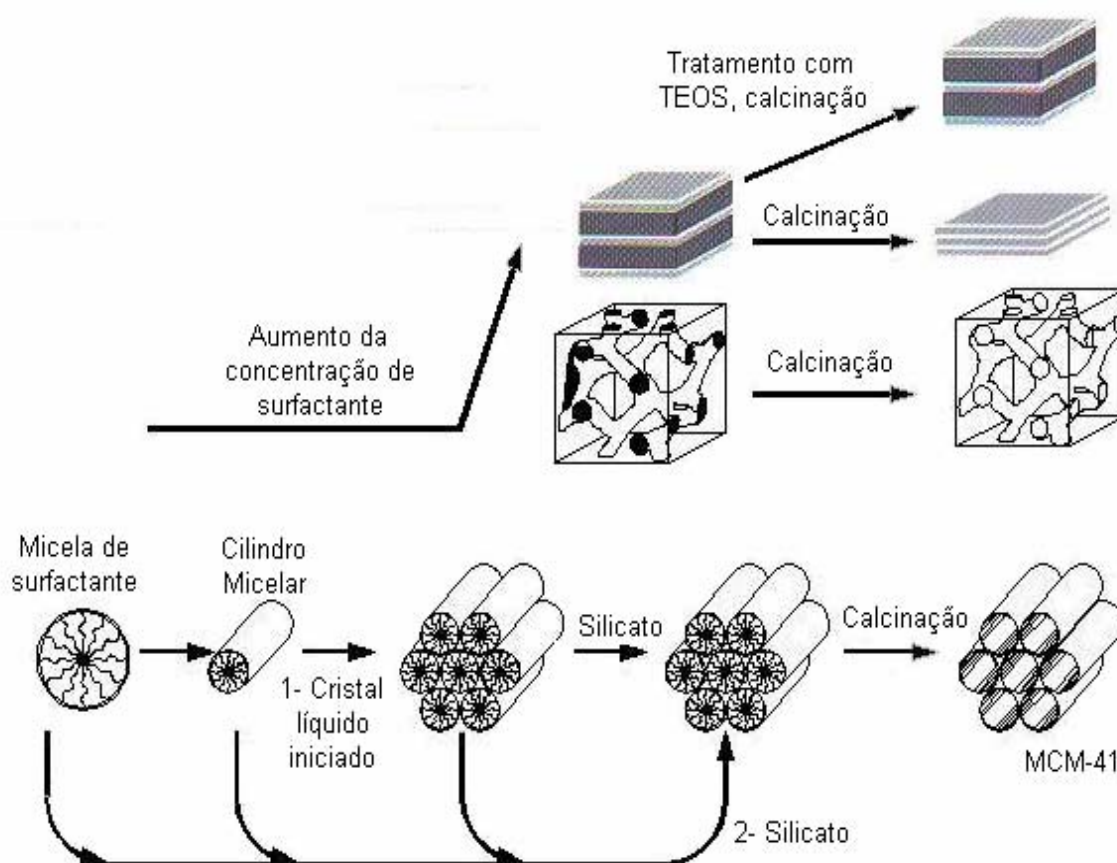


**Figura 2.18** – Materiais da família M41S: imagens de MET e difratogramas de raios-X com os índices de Miler e as distâncias interplanares: (a) M41S, (b) MCM-41, (c) MCM-48 e (d) MCM-50 (ROTH e VARTULI, 2005).



**Figura 2.19** – Isotherma representativa de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para um material mesoporoso ordenado com poros com diâmetro de aproximadamente 4 nm (ROTH e VARTULI, 2005).

O segundo (2) mecanismo está relacionado com a ocorrência da interação entre o íon silicato e as micelas formadas, permitindo a formação de micelas cilíndricas e com posterior organização dos agregados silicato/micelas na formação da estrutura pseudo-hexagonal da MCM-41. No entanto, como observado na Figura 2.20, com aumento da concentração do surfactante, ocorre modificação do arranjo mesoporoso, com formação da estrutura cúbica, MCM-48 e, com um maior aumento da concentração do surfactante forma-se a estrutura lamelar, MCM-50 (ROTH e VARTULI, 2005).



**Figura 2.20** – Esquema representativo do mecanismo LCT dos materiais mesoporosos ordenados – original com modificações adicionais (ROTH e VARTULI, 2005).

### 2.5.2.1. Peneira Molecular Mesoporosa MCM-41

Segundo BECK et al. (1992), a MCM-41 pode ser sintetizada com diâmetro de poros de 2 – 10 nm, dependendo do tipo de surfactante empregado na síntese. A variação no diâmetro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo pseudo-hexagonal de poros através de um agente direcionador de estrutura (Figura 2.21), denominados íons alquil – amônio (surfactante), de cadeia variável.

Peneiras moleculares mesoporosas, como Si-MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*), são vistas com muito interesse por causa de suas propriedades texturais com mesoporos de diâmetros no intervalo de 2 – 4 nm, área superficial específica de 700-1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ou maiores, acidez intermediária (na forma Al-MCM-41) e capacidade de adsorção de hidrocarbonetos da ordem de 0,7 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

Porém, a atividade para HDS de catalisadores suportados em Si – MCM-41 não é boa comparada a catalisadores suportados em alumina. Entretanto, esses materiais podem ser sintetizados substituindo os tetraedros SiO<sub>4</sub> por tetraedros de Al ou outro metal. Isto permite a modificação da dispersão e coordenação das espécies de metal depositadas, Ni (Co), Mo (W) e por conseqüente modificar a atividade e seletividade para as reações de HDS (KLIMOVA et al., 2003 e HERRERA et al.2005).

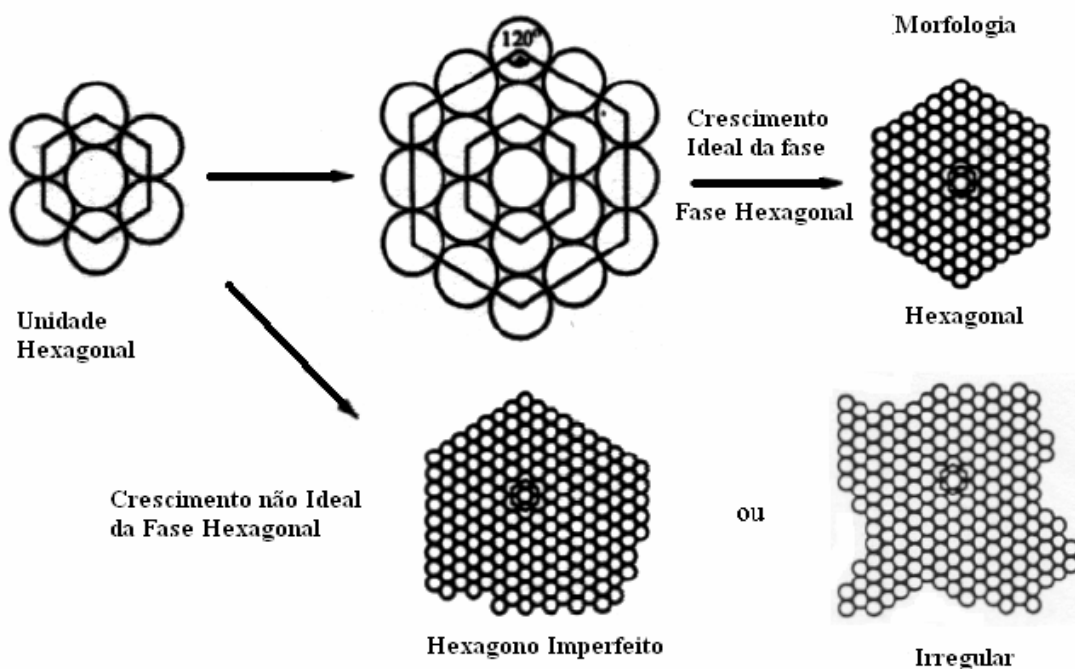


Figura 2.21 – Esquema de organização da MCM – 41 (CHENG et al.,1995).

### 2.5.3. Óxidos e óxidos mistos

Vários tipos de óxidos vêm sendo testados como suporte para Mo e W. Dentre os mais estudados destacam-se  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  (DAHAR et al. 2003) e alguns óxidos mistos. Alguns desses óxidos como  $\text{ZrO}_2$  (MAITY et al., 2000) e  $\text{TiO}_2$  (DATYE, 1996) mostraram efeitos excelentes na atividade do catalisador. No entanto, a baixa área superficial, estabilidade térmica limitada e propriedades mecânicas inadequadas para o processo não tem permitido a sua exploração.

Com o objetivo de superar essas deficiências, óxidos mistos desses materiais ou com  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tem sido usados como suporte de maneira a aproveitar as vantagens e características de

cada um dos sistemas, tais como:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (DHAR et al., 1994),  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (HANPRASOPWATTANA et al., 1998 apud DHAR et al., 2003).

## 2.6. Catalisadores para HDS

DAHAR et al. (2003), avaliaram a atividade para HDS do Tiofeno de catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados em vários tipos de óxidos e óxidos mistos.

A Tabela 2.4 mostra que para  $\text{SiO}_2$  a atividade para HDS não é muito significativa e, para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exibe um grande efeito promotor do cobalto. Para óxidos mistos o efeito promotor do Co e Ni são similares, aumentando satisfatoriamente a taxa para HDS em relação ao catalisador contendo somente Mo suportado.

**Tabela 2.4** – Efeito da porcentagem de Ni(Co) – Mo no HDS do Tiofeno (DAHAR et al., 2003).

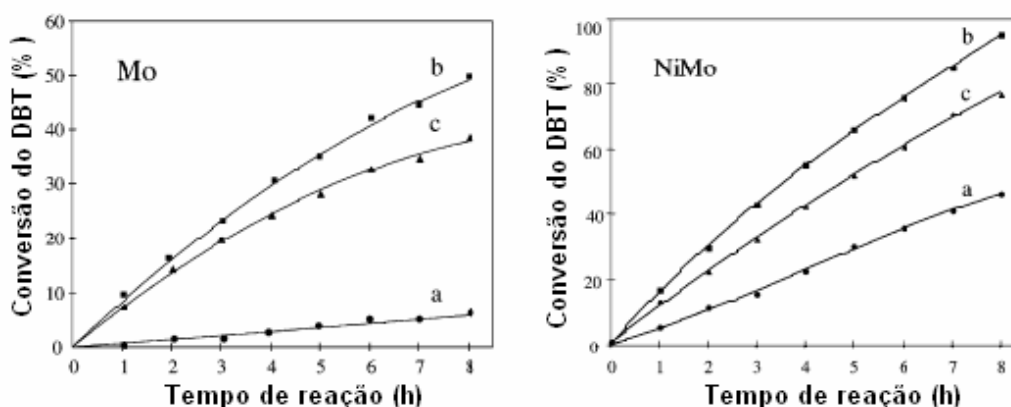
Suporte	Área específica ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Atividade Catalítica ( $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\text{cat.} \times 10^3$ )		
		8% Mo	3% Co – 8% Mo	3% Ni – 8% Mo
		(em peso)	(em peso)	(em peso)
		HDS	HDS	HDS
$\text{SiO}_2$	340	5,60	11,80	10,63
TS (12:88)*	312	11,39	38,40	37,42
TA (50:50)*	129	26,00	33,00	38,40
$\text{Al}_2\text{O}_3$	153	11,20	26,80	19,10
$\text{TiO}_2$	59	6,40	8,90	13,00
TZ (66:35)*		50,60		

(\*) Proporção da adição do óxido do suporte.

Onde, TS =  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ; TA =  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; TZ =  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ .

Os autores concluíram que na maioria das vezes os catalisadores suportados em óxidos mistos apresentaram dados de atividade iguais ou melhores que os comerciais.

KLIMOVA et al. (2003), estudaram a interação de Ni e Mo impregnados no suporte mesoporoso Si-MCM-41 e Al-MCM-41 variando o teor de Al (razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 15 e 30), para modificar a acidez, e verificaram o efeito na hidrodessulfurização do Dibenzotiofeno (DBT). O teste catalítico foi realizado em um reator de mistura de 300 mL operando em batelada. Em cada teste, a autoclave foi carregada com 0,47 g de DBT dissolvido em 40 mL de hexadecano para 0,15 g de catalisador (Mo ou NiMo). A concentração inicial da solução de DBT em hexadecano foi de  $0,0627 \text{ mol.L}^{-1}$  que corresponde a 0,26 % de S (em massa). Antes do início do teste, o catalisador foi sulfetado ex-situ em um reator tubular a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h utilizando um fluxo de 15 % (volume) de  $\text{H}_2\text{S}$  em  $\text{H}_2$ , sob pressão atmosférica. Todas as reações ocorreram a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sob uma pressão de hidrogênio de 7,3 MPa por 8 h. A mistura final, contendo os produtos de reação foram analisadas por cromatografia gasosa.



**Figura 2.22** – Conversão do DBT nos catalisadores Mo e NiMo suportados em Si-MCM-41 (a); Al-MCM-41 (30) (b); Al-MCM-41 (15) (c) (KLIMOVA et al., 2003).



Os autores do trabalho descrito concluíram que com incorporação de Al na rede do Si-MCM-41 ocorre deterioração das características de texturais com alguma perda na periodicidade da estrutura porosa. Entretanto, a acidez é substancialmente mais alta e a interação de ambos os metais, Ni e Mo, depende do conteúdo de alumínio, de sua localização e estado de coordenação. Esta interação fica mais forte quando há aumento no teor de Al, o que favorece a dispersão dos óxidos de Mo e Ni. Entretanto, uma melhor performance na atividade catalítica foi verificada para a amostra com razão  $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$  igual a 30, tanto para o catalisador contendo somente Mo quanto para o promovido com Ni (Figura 2.22). Segundo esses autores, os catalisadores tornam-se menos hydrogenantes quando há um aumento de Al no suporte MCM-41, provavelmente, devido às mudanças da morfologia da fase ativa MoS<sub>2</sub> induzida pela forte interação da fase óxida precursora com os átomos de Al do suporte, conduzindo a uma mudança na proporção dos sítios ativos responsáveis pelo HDS e HID.

DUMEIGNIL et al., (2003 e 2005) estudaram a influencia na atividade catalítica para HDS do Tiofeno para catalisadores CoMo suportados em  $\gamma$ -alumina preparada pelo método Sol-Gel variando a razão de hidrólise de síntese ( $R = ATSB/H_2O$ , onde ATSB = tri-sec-butóxido de alumínio) entre 3 e 13. O teor de Mo e Co impregnados foram iguais a 10 % e 4,1 % em massa, respectivamente. A atividade catalítica foi comparada com a de um catalisador comercial CoMo /  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 15 % de Mo em massa.

A atividade catalítica para HDS do tiofeno (Tabela 2.5) foi realizada a pressão atmosférica em um reator de fluxo contendo 0.2 g de catalisador. Antes da reação, os precursores óxidos foram sulfetados a 400 °C por 3 h sob fluxo (20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (10/90 V/V) e então o catalisador resfriado até a temperatura de reação de 300 °C. Depois da purificação através de duas destilações a vácuo sucessivas, o tiofeno foi introduzido no reator a uma pressão constante

de 6.65 KPa usando um fluxo de hidrogênio ( $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Os produtos da reação foram analisados usando um cromatógrafo a gás equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna Plot-alumina de 50 m de comprimento.

**Tabela 2.5** - Atividade Catalítica no HDS de Tiofeno (DUMEIGNIL et al., 2005).

R	Taxa de HDS ( $\times 10^9 \text{ mol.gcat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Distribuição do Produto		
		Cis-2-Buteno (%)	Buteno+Trans-2- Buteno (%)	Butano
3	35.4	52.9	27.6	19.5
4	51.0	47.3	25.7	27.0
5	72.6	42.8	23.5	33.7
6	97.3	38.1	23.7	38.2
7	116.0	37.2	22.0	40.8
8	126.0	38.0	20.1	41.9
9	126.0	38.0	20.1	41.9
10	120.0	40.3	18.0	41.7
11	114.0	38.1	20.5	41.4
12	112.0	38.2	20.3	41.5
13	101.0	39.3	22.6	38.1
Ref.	135	39.7	21.8	38.5

A atividade catalítica aumentou para suportes preparados com o aumento de  $R$  até  $R = 8$  e então diminuiu para  $R > 9$ . A atividade para os catalisadores preparados em suportes com relação de hidrólise  $R = 8-9$  ( $126.10^9 \text{ mol.gcat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) foi similar a do catalisador industrial de referência ( $135.10^9 \text{ mol.gcat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Levando-se em conta que a quantidade de Mo nos catalisadores preparados (10 % Mo, em massa) foi menor que a % de Mo no catalisador industrial de referência (15 % Mo, em massa), a atividade catalítica específica para a maioria dos catalisadores preparados foi maior que a do catalisador de referência. Isto ocorreu, segundo os autores, devido à dispersão e estrutura da fase ativa otimizada nos catalisadores por eles preparados. A seletividade para o butano aumentou com o aumento de  $R$  até  $R = 7$  e então permaneceu praticamente constante para valores de  $R$  maiores. De acordo com SULLIVAN e EKERDT (1998), o butano não seria produzido pela hidrogenação do 1-buteno na etapa final da reação, mas

seria produzido em paralelo com 1-buteno do  $C_4H_9S$  adsorvido. Embora a seletividade catalítica deveria ser comparada à isoconversão, os resultados na Tabela 2.5 sugerem que os catalisadores preparados com  $R > 6$  têm atividade de hidrogenação maior que os catalisadores com  $R = 3 - 6$ .

DUMEIGNIL et al. (2005), concluíram que a porosidade e acidez da  $\gamma$ -alumina (Sol-Gel), podem ser controladas ajustando a razão de hidrólise (R). Os catalisadores preparados com relação de hidrólise  $R = 7-10$  obtiveram maior atividade para HDS do tiofeno comparados com os outros catalisadores preparados ( $R < 7$  e  $R > 10$ ) e, a atividade dos catalisadores preparados com relação de hidrólise  $R = 8, 9$ , foi semelhante a do catalisador industrial utilizado pelos autores como referência.

Zeng et al. (2006), avaliaram a atividade catalítica no HDS do 4,6-Dimetildibenzotiofeno com catalisadores Níquel e Tungstênio suportados na peneira molecular mesoporosa MCM-41 sintetizada adicionando-se ao meio reacional sementes de zeólita  $\beta$  (BEA), previamente preparadas com diferentes teores de alumínio. Os catalisadores foram preparados de forma a possuir 25 % em massa de  $WO_3$  e 7 % em massa de NiO. Os testes catalíticos foram realizados em alta pressão e sob diferentes condições de temperatura (280 e 300 °C). Com a finalidade de simular em escala laboratorial, as condições industriais, os autores utilizaram duas alimentações diferentes. Alimentação A contendo: 4,6-DMDBT dissolvido em *n*-decano e uma quantidade desejada de decalina; Alimentação B: mesma composição da alimentação A mais 500 ppm de dimetildissulfeto, 275 ppm de carbazol e 5 % em massa de tetralina.

**Tabela 2.6** – Atividade dos catalisadores NiW para HDS do 4,6-DMDBT a 280 °C (Alimentação A) /  $\mu\text{mol.Kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

Catalisador	DDS 3-3'-DMBi	HID			Craqueamento Int	Total Dessulf.
		3-3'- MCHT	3-3'- DMDCH			
		NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,9	114,6		
NiW/15%βMCM6	24,3	125,2	36,1	20,1	8,2	193,8
NiW/50%βMCM6	22,5	106,0	43,8	40,2	25,5	197,8
NiW/85%βMCM6	25,6	117,4	60,4	25,5	62,0	265,4
NiW/15%βMCM16	24,0	23,9	18,8	18,7	75,3	149,0

**Tabela 2.7** – Atividade dos catalisadores NiW para HDS do 4,6-DMDBT a 300 °C (Alimentação B) /  $\mu\text{mol.Kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

Catalisador	DDS 3-3'-DMBi	HID			Total Dessulf.
		3-3'-MCHT	3-3'-DMDCH	Int	
NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,3	51,7	6,0	43,8	76
NiW/15%βMCM6	20,5	59,2	6,8	37,3	86,5
NiW/50%βMCM6	22,6	70,9	8,9	32,0	102,4
NiW/85%βMCM6	30,7	81,1	11,5	29,2	123,3
NiW/15%βMCM16	18,1	55,9	6,5	35,3	80,4

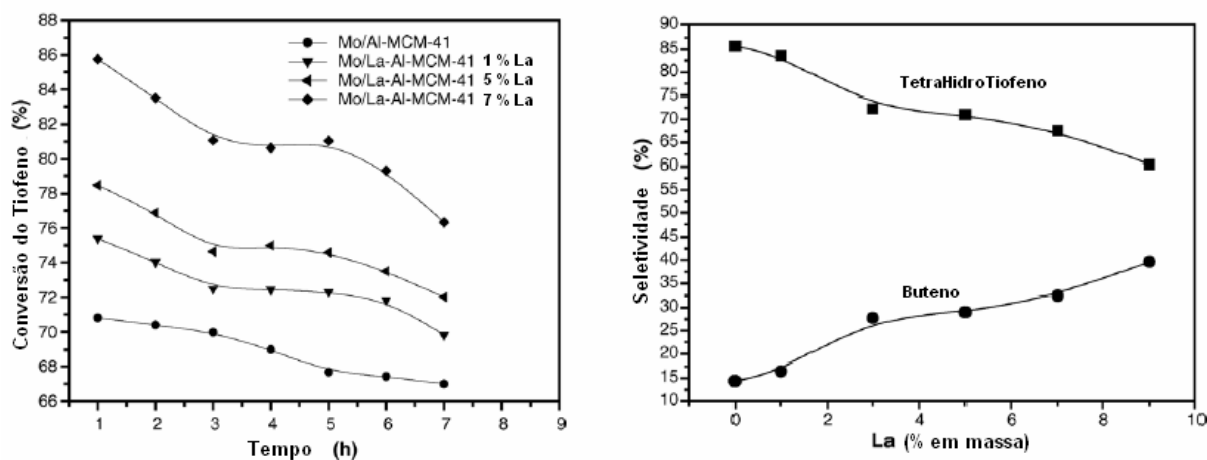
Onde, DDS – Dessulfurização direta; HID – Hidrogenação; DMBi – Dimetilbifenila; MCHT – Metilciclohexiltolueno; DMDCH – Dimetildiciclohexil;  
Int: 4,6 – Dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (MTHDBT) – 4,6 – Dimetilhexahidrodibenzotiofeno (DMHHDBT); βMCM6 – material obtido com 16 horas de tratamento hidrotérmico ; βMCM16 - material obtido com 6 horas de tratamento hidrotérmico.

Os autores concluíram que usando a peneira molecular MCM-41 contendo sementes de zeólita  $\beta$  como suporte para NiW, apresentaram atividade maior que para o catalisador suportado em alumina, como apresentado nas Tabelas 2.6 e 2.7. E para os catalisadores avaliados à temperatura de 300 °C não houveram produtos gerados por craqueamento. Segundo esses autores, o desaparecimento dos produtos craqueados podem estar relacionados com o envenenamento dos sítios ácidos ocasionados por inibidores (pela produção de amônia). Assim, demonstrando que esse tipo de suporte abre novos e interessantes caminhos de estudo em relação mais precisamente entre a acidez do suporte e atividade dos catalisadores suportados.

SONG et al. (2006) avaliaram o efeito da adição do teor de Lantânio na peneira molecular Al-MCM-41 na atividade de Hidrodessulfurização do Tiofeno suportando catalisadores de Molibdênio. Os autores concluíram que a adição do lantânio não ocasiona praticamente nenhum colapso na estrutura e na morfologia da Al-MCM-41, entretanto, a acidez aumenta com o aumento do teor de La.

Na avaliação catalítica (Figura 2.23) as amostras Mo/Al-MCM-41 modificada com La apresentaram maior atividade no HDS do tiofeno em relação ao catalisador não modificado devido ao aumento da acidez dos suportes modificados. O aumento dessa acidez só pode ser confirmado pela diferença de seletividade entre o buteno e o tetrahidrotiofeno no HDS do tiofeno.

No estudo de catalisadores suportados em materiais mesoporosos, GUTIÉRREZ et al. (2006), estudaram a atividade catalítica no HDS do 4,6-Dimetildibenzotiofeno (DMDBT) do catalisador NiMo suportado na SBA-15 modificada com Ti ou Zr. A SBA-15 modificada por Ti e Zr foram preparadas com diferentes teores de metal (até 19 % em massa para TiO<sub>2</sub> ou 22 % em massa para ZrO<sub>2</sub>) e a impregnação da fase ativa realizada de forma a incorporar 12 % em massa de MoO<sub>3</sub> e 3 % em massa de NiO. Para efeito de comparação os autores prepararam um



**Figura 2.23** – Conversão do Tiofeno em função do tempo e variação da Seletividade em função do carregamento de La (SONG et al., 2006).

catalisador de referência com os mesmos teores de Mo e Ni em  $\gamma$ -alumina. Os testes catalíticos foram realizados a 300 °C e a uma pressão de 7,3 MPa por 8 horas.

Os autores evidenciaram que os catalisadores NiMo suportados na peneira molecular Ti(Zr)-SBA-15 apresentaram alta atividade no HDS do 4,6-DMDBT (Tabela 2.8). A atividade dos catalisadores aumentou com o aumento de Ti ou Zr no suporte, chegando ao máximo de atividade catalítica com incorporação de 22,4 % em massa de  $ZrO_2$ . Concluindo, então, que catalisadores de alta performance para HDS do DMDBT podem ser preparados usando a peneira molecular SBA-15 modificada com  $TiO_2$  e  $ZrO_2$ .

Recentemente novos tipos de suportes para catalisadores de HDS vêm sendo estudados, como apresentado no estudo de SHANG et al. (2007), que avaliaram a atividade catalítica para HDS do Dibenzotiofeno com catalisadores CoMo, variando os teores dos metais com razão atômica Co/Mo entre 0,35 e 1, suportados em nanotubos de carbono (CNT) e, por comparação, suportados em  $\gamma - Al_2O_3$ .

As medidas de atividade do HDS do DBT com a unidade operando a 280 °C, 2 MPa e LHSV = 6 h<sup>-1</sup>. Os autores observaram, por análise de Redução a Temperatura Programada com H<sub>2</sub>, que os catalisadores de espécies ativas na forma de óxidos CoMo/CNT podem ser reduzidas relativamente em baixas temperaturas em comparação com os catalisadores CoMo/ $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 2.8** – Conversão do 4,6-DMDBT e razão dos mecanismos de reação HID/DDS (GUTIÉRREZ et al., 2006).

Catalisadores	Conversão do 4,6-DMDBT (%)								Razão HID/DDS
	1	2	3	4	5	6	7	8	
NiMo/SBA-15	8	14	23	30	36	43	50	56	7,4
NiMo/Ti-SBA-15(11)	9	20	31	40	49	59	67	74	8,1
NiMo/Ti-SBA-15(19)	13	26	38	50	63	75	82	88	9,8
NiMo/Zr-SBA-15(17)	11	21	33	46	57	69	77	84	9,7
NiMo/Zr-SBA-15(22)	15	29	44	60	72	82	87	92	10,0
NiMo/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	15	25	33	42	51	57	61	11,4

Onde, HID – Hidrogenação; DDS – dessulfurização direta.

Na avaliação catalítica dos catalisadores CoMo/CNT, todos se apresentaram, claramente, mais ativos e a seletividade para hidrogenólise/hidrogenação foi muito maior do que para o catalisador preparado como referência, CoMo/ $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 2.9** – Distribuição dos Produtos da reação de HDS do DBT (SHANG et al., 2007).

Catalisadores	CHB (%)	BPN (%)	4H-DBT (%)	DBT (%)	Taxa de HDS (%)	Seletividade*
CoMo-0,35/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,00	68,00	0,61	16,39	83,00	4,35
CoMo-0,2/CNT	7,24	86,97	0,48	5,3	94,22	12,00
CoMo-0,35/CNT	5,53	91,18	0,52	2,77	96,71	16,48
CoMo-0,5/CNT	7,17	88,82	0,11	3,9	95,99	12,40
CoMo-0,7/CNT	8,84	90,76	0,40	0,00	99,60	10,26
CoMo-1,0/CNT	7,54	83,69	0,56	8,20	91,24	11,10

\* Seletividade =  $\text{massa}_{\text{BPN}}/\text{massa}_{\text{CHB}}$

Onde, CHB – Ciclohexilbenzeno; BPN – Bifenila; 4H-DBT – Tetrahidrodibenzotiofeno; DBT – Dibenzotiofeno.



## Capítulo 3

### Proposta de Trabalho

Dentro do contexto apresentado verifica-se que pesquisas referentes à produção de combustíveis limpos são estratégicas e se constituem em importantes temas para a catálise. A busca por novos tipos de catalisadores e/ou suportes para a hidrodessulfurização de hidrocarbonetos representa um grande desafio.

Tradicionalmente os catalisadores à base de Mo, promovidos com Ni ou Co, utilizados no processo HDS utilizam  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte. Estudos recentes demonstram a síntese desse tipo de materiais com propriedades texturais otimizadas. Uma dessas metodologias é a síntese via processo sol-gel, a partir da qual se obtém  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com alta área superficial específica, o que pode ocasionar uma maior interação e dispersão das espécies metálicas responsáveis pela atividade no HDS. Outros tipos de materiais vêm sendo testados como suportes. Materiais mesoporosos ordenados como a peneira molecular Al-MCM-41, vem se tornando muito atrativa devido às suas propriedades texturais e à presença de sítios ácidos de acidez moderada.

Assim, esta dissertação foi desenvolvida com a finalidade de se preparar catalisadores à base de Mo, NiMo ou CoMo suportados numa  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada via processo sol-gel e sobre peneiras moleculares Al-MCM-41. Esses materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios X, adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, análise química por absorção atômica, redução à temperatura programada com hidrogênio e espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível. A avaliação dos catalisadores preparados foi realizada utilizando como reação modelo a hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. Para fins de comparação, foram também preparados catalisadores utilizando uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de origem comercial.

## Capítulo 4

### Materiais e Métodos

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção da Peneira Molecular MCM-41(X), onde X representa a relação Si / Al = 30 ou 40, da  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada pelo método Sol – Gel e a impregnação desses suportes e de uma  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) com sais de Mo, Ni e Co. São descritas, também, as técnicas de caracterização utilizadas na determinação das propriedades físicas e químicas dos suportes e dos catalisadores obtidos.

#### 4.1. Preparação dos suportes

##### 4.1.1. Síntese da peneira molecular MCM-41(X)

A peneira molecular Al-MCM-41(X) (com X representando a relação Si/Al, igual a 30 ou 40) foi preparada a partir de mistura reacional com composição molar SiO<sub>2</sub>: x AlO<sub>2</sub>: **0,48** CTAB: **0,39** Na<sub>2</sub>O: **0,29** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: **100** H<sub>2</sub>O, onde  $x=X^{-1}$ . Esta composição molar foi baseada no método utilizado por LIN et al., (1997), porém, adicionando – se na mistura reacional uma fonte de alumínio, de maneira a obter uma relação Si / Al igual a 30 ou 40. Os reagentes utilizados na preparação da MCM-41(X) se relacionam na Tabela 4.1.

Na preparação, a quantidade necessária de surfactante (Brometo de cetiltrimetilamônio – CTABr) foi dissolvida em 30 % da água total. Quando a solução ficava bem clara era adicionada a fonte de alumínio (aluminato de sódio) e então, procedia-se com a adição do tri-silicato de

sódio, já dissolvido em 40 % da água total utilizada, deixando-se a solução resultante sob agitação por 30 minutos a 50 °C. Após esse período o restante da água era adicionado aos poucos à mistura reacional e esta mantida sob agitação por 30 min. Após esse período, era adicionada, gota a gota, uma quantidade de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, necessária para se ajustar o pH entre 9,5 – 10,0. A mistura final era mantida sob agitação por 30 minutos, sendo posteriormente transferida para uma autoclave e mantida a uma temperatura de 100 °C por 48 horas. Ao final desse processo o sólido resultante era separado da suspensão por filtração e lavado com água desionizada e secado a 110 °C por 24 horas.

**Tabela 4.1** – Reagentes utilizados na preparação da M41(X).

<b>Reagente</b>	<b>Especificação (Pureza)</b>	<b>Fornecedor</b>
Trissilicato de Sódio	-	Aldrich
Brometo de cetiltrimetilamônio	Purum ≥ 96 %	Fluka
Aluminato de Sódio	-	Riedel-de Hæn
Ácido Sulfúrico	98 %	Synth

Após a síntese o direcionador de estrutura CTABr fica ocluído no interior dos canais do sistema mesoporoso. Para utilizar este material como suporte ou catalisador, é necessário desobstruir esses canais, ou seja, realizar a remoção total desse composto orgânico, o que permitirá que moléculas de reagente possam difundir no interior dos canais. Neste trabalho, a remoção desses compostos orgânicos foi realizada através de calcinação, a qual foi realizada aquecendo-se a amostra em um reator de fluxo a uma velocidade de 10 °C.min<sup>-1</sup> desde a

temperatura ambiente até 500 °C sob fluxo de ar com vazão de 120 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e permanecendo nesta condição por 10 horas.

#### 4.1.2. Síntese da $\gamma$ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel)

A  $\gamma$ -Alumina Sol – Gel foi preparada utilizando o método de LEBIHAN et al., (1994), a partir de uma mistura com composição molar de: **1** ATSB : **3,5** 2-Butanol : **4,6** 1,3-Butanodiol : **10** H<sub>2</sub>O. Na Tabela 4.2 se mostram os reagentes utilizados na preparação desse suporte.

Primeiramente, o butóxido de alumínio era adicionado juntamente com o 2-butanol a um balão e aquecidas a 85 °C e a mistura mantida sob agitação por 30 minutos. Então, era adicionado o 1, 3-Butanodiol, deixando a mistura obtida sob agitação por 1 hora. Após esse período, a mistura reacional era deixada em repouso por 1 hora e, em seguida, o excesso de solvente era removido através de simples separação. A suspensão contendo o sólido resultante era deixada sob vácuo a 45 °C por 48 horas. O sólido era finalmente filtrado e secado a 100 °C por 16 horas. O sólido obtido ao final desse procedimento é um hidróxido de alumínio, a pseudo-boehmita (AlOOH).

Para se obter a  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, procedeu – se a calcinação da pseudo – boehmita. Esse processo foi realizado aquecendo a amostra (2 °C.min<sup>-1</sup>) em um reator de fluxo instalado em um forno, da temperatura ambiente até 500 °C, sob fluxo de ar (120 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) e permanecendo nessa condição por 4 horas.

**Tabela 4.2** – Reagentes utilizados na preparação da pseudo – boehmita.

<b>Reagente</b>	<b>Especificação (Pureza)</b>	<b>Fornecedor</b>
Butóxido de alumínio	97 %	Aldrich
2 – butanol	≥ 99 %	Aldrich
1, 3 – Butanodiol	99 + %	Aldrich

## 4.2. Preparação dos Catalisadores

Na Tabela 4.3 se apresentam os reagentes usados na preparação dos catalisadores.

**Tabela 4.3** – Reagentes utilizados na impregnação dos suportes.

<b>Reagente</b>	<b>Especificação (Pureza)</b>	<b>Fornecedor</b>
Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	Puris P.A.	Riedel – de Haën
Nitrato de cobalto hexahidratado	Puris P.A.	Riedel – de Haën
Nitrato de níquel hexahidratado	Purum P.A.	Fluka

#### 4.2.1. Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre MCM-41(X)

A deposição na MMC-41(X) das fontes precursoras do metal ativo (Mo) e dos promotores (Co e Ni) foi realizada de acordo com o seguinte procedimento:

I) Pesar a quantidade necessária do suporte calcinado a ser impregnado;

II) Pesar a quantidade necessária do sal (Mo, Ni e Co) em um Becker e solubilizar em etanol<sup>(1)</sup> absoluto (Merck, 99,5 %) com agitação magnética;

III) Adicionar a massa de suporte obtida no item (I) lentamente ao Becker contendo a solução do sal (II) e com leve agitação de maneira a homogeneizar a suspensão obtida. Na preparação dos catalisadores bi-metálicos, primeiramente impregnou-se o sal de Mo e posteriormente o sal de Ni ou Co;

IV) Evaporar rapidamente o excesso de solvente da suspensão obtida em (III) a 70 °C, em banho de areia a 70 °C homogeneizando constantemente a mistura;

V) após a evaporação do excesso de etanol, o sólido obtido era transferido para uma estufa e seco a 110 °C por 16 horas.

Os sais foram impregnados de modo a se obter 22 % em massa da fase metálica para os catalisadores contendo somente Mo e 25 % em massa total para os catalisadores bi-metálicos (22 % de Mo, 3 % de Ni ou 3 % Co).

Após a impregnação os materiais resultantes eram submetidos a um processo de calcinação, com a finalidade de se decompor os sais de molibdênio, cobalto ou níquel e assim obter os respectivos óxidos sobre a superfície do suporte. O processo de calcinação foi realizado com o aquecimento da amostra em reator de vidro instalado em um forno e aquecido a uma

---

<sup>(1)</sup> utilizado por ser uma substância apolar, a que não ocasiona desestruturação do suporte.

velocidade de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de ar ( $120\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ), permanecendo nesta condição por 4 horas.

#### **4.2.2. Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol-Gel) ou $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)**

A deposição das fases precursoras de molibdênio, cobalto e níquel sobre os suportes  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Sol-Gel) e na  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Merck) foi realizado de acordo com o seguinte procedimento:

- I) Pesar a quantidade necessária do suporte em uma placa de petri;
- II) Pesar a quantidade necessária do sal em um Becker e dissolver em água sob agitação magnética;
- III) Gotejar vagarosamente a solução obtida em (II) sobre o suporte e homogeneizar com ajuda de uma espátula, aquecendo, posteriormente, em estufa para evaporar a água. Na preparação dos catalisadores bi-metálicos, primeiramente impregnava-se o sal de molibdênio e posteriormente o sal de níquel ou cobalto;
- IV) após a evaporação do excesso de água, o sólido obtido era transferido para uma estufa e seco a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas.

Os sais foram impregnados de modo a se obter 22 % em massa da fase metálica para os catalisadores contendo somente Mo e 25 % em massa total para os catalisadores bi-metálicos (22 % de Mo, 3 % de Ni ou 3 % Co).

Após a impregnação os materiais resultantes eram submetidos a um processo de calcinação, com a finalidade de se decompor os sais de molibdênio, níquel ou cobalto e assim obter os respectivos óxidos sobre a superfície do suporte. O processo de calcinação foi realizado

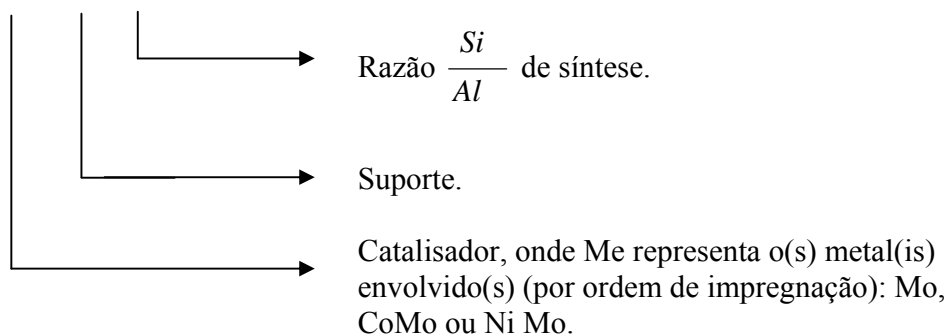
com o aquecimento da amostra em um reator de fluxo instalado num forno a uma velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , desde a temperatura ambiente até  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de ar com vazão de  $120\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , permanecendo nessa condição por 4 horas.

### 4.3. Nomenclatura das amostras

As amostras preparadas nesse trabalho foram identificadas de modo a fornecer informações sobre o tipo de suporte e a(s) fase(s) metálicas impregnadas.

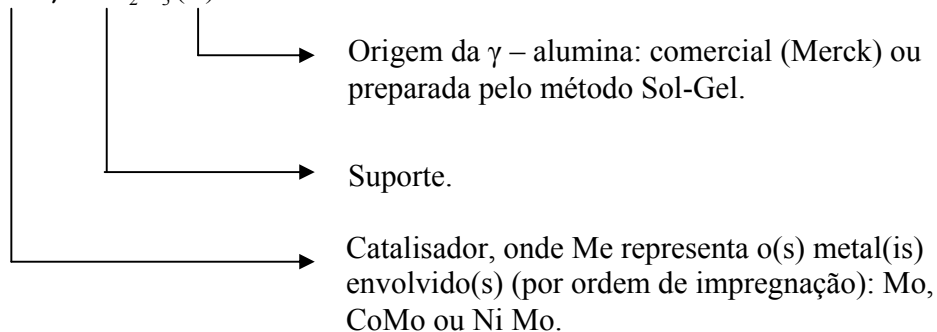
- **Para os catalisadores suportados sobre MCM-41:**

$Me / M41(X)$



- **Para os catalisadores suportados sobre  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ :**

$Me / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3(Y)$





#### 4.4. Caracterização dos suportes e catalisadores

As técnicas físico-químicas empregadas na caracterização dos materiais (suporte e catalisador), são descritas a seguir.

##### 4.4.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) são técnicas amplamente utilizadas para caracterização de suportes e catalisadores (CARDOSO, 2001). Essa técnica nos permite determinar propriedades como: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, reações metal – gás, dentre outros.

A TG e DTG nos permitem determinar, também, a variação de massa em função da temperatura e as temperaturas ótimas onde ocorre um determinado fenômeno, respectivamente. A DTG é representada pela derivação da TG, possibilitando a verificação de pontos de inflexão que ocorrem na curva de TG devido à desidratação e/ou decomposição (CARDOSO, 2001).

A análise consistiu na remoção do composto orgânico (CTMA<sup>+</sup>) da M41(X), da transformação da fase Pseudo-Boehmita em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e da decomposição dos sais de Molibdênio, Cobalto e Níquel em seus respectivos óxidos, sob atmosfera oxidante, da temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

A análise foi realizada em uma balança termogravimétrica TA Instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous DSC – TGA.

#### **4.4.2. Análises Químicas**

A análise química foi realizada por absorção atômica. Essa análise tem como finalidade determinar a composição química global do teor de alumínio e das fases metálicas impregnadas presentes nos suportes.

Cerca de 100 mg de amostra era colocada em um cadinho de porcelana e submetida a uma temperatura de 700 °C (10 °C.min<sup>-1</sup>) em mufla, por um período de 2 horas e em seguida retirado e resfriado em dessecador. A abertura da amostra foi realizada por digestão com uma mistura de ácidos fluorídrico, sulfúrico, clorídrico e nítrico em cadinho de teflon. Posteriormente, o cadinho de teflon era submetido à temperatura de 150 °C, em banho de areia por um período de 24 horas, aparecendo um precipitado. Após essa etapa, era realizada a diluição do precipitado com água desionizada, para concentração próxima a faixa de trabalho do aparelho. Para a determinação do teor de alumínio a faixa de diluição é de 20 a 50 ppm, de 3 a 12 ppm para níquel ou cobalto e de 15 a 60 ppm para molibdênio.

### 4.4.3. Difração de Raios – X

O difratograma de raios-X é baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal, determinando-se a relação entre a radiação utilizada de comprimento de onda ( $\lambda$ ), e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância ( $d$ ) funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem ( $n$ ) para os ângulos ( $\theta$ ) que satisfaçam a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen } \theta \quad (4.1)$$

onde,

$\lambda$ : comprimento de onda;

$d$ : distancia entre os planos cristalinos;

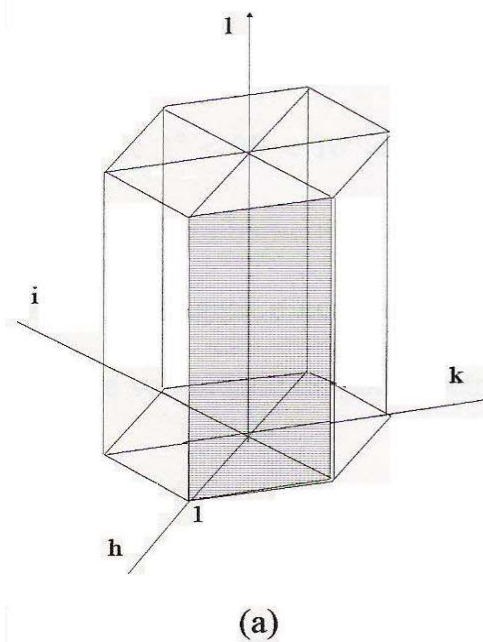
$\theta$ : ângulo de Bragg.

A Equação 4.1 considera apenas a distância interplanar entre os planos do cristal ( $hkl$ ) que fazem ângulo ( $\theta$ ) com o feixe incidente e que é igual à do feixe espalhado. Esse método é adequado para a determinação de parâmetros de rede, para identificação de fases e para quantificação do grau de organização ou cristalinidade (AZOROFF e BUERGUER, 1958).

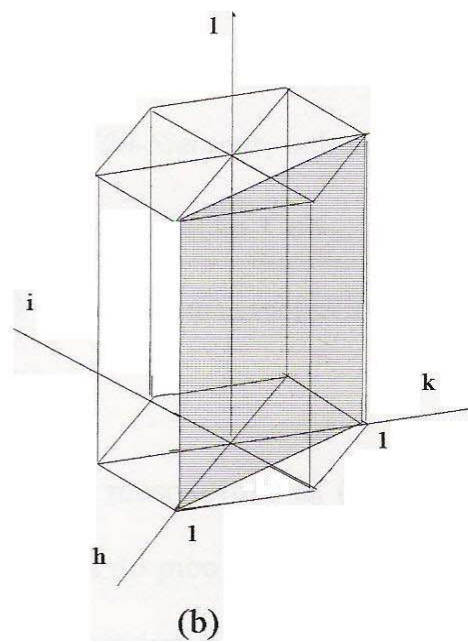
A determinação das fases dos sólidos foi realizada empregando-se o método do pó em um equipamento Rigaku Multiflex, operado com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ nm}$ ) tensão 40 KV e corrente 40 mA. A velocidade do goniômetro foi de  $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  na faixa de ângulos pequenos (1 a

10 °(2 $\theta$ )), para a determinação da estrutura mesoporosa da M41(X), a que apresenta, 4 picos de difração correspondentes aos planos (100), (110), (200) e (210) (Figura 4.1).

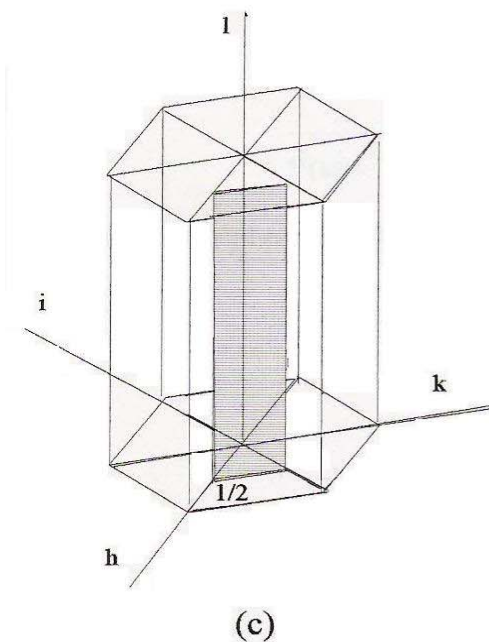
• Plano (100)



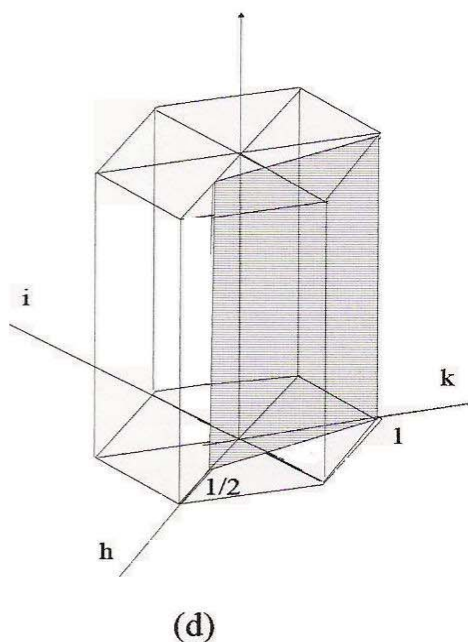
• Plano (110)



• Plano (200)



• Plano (210)



**Figura 4.1** – Visualização dos planos (100), (110), (200) e (210) característicos de uma estrutura hexagonal da MCM-41 (GUINIER, 1963 apud MELO, 2005).

O parâmetro do arranjo pseudo-hexagonal mesoporoso  $a_0$  (parâmetro de rede) da estrutura mesoporosa da MCM-41 é obtido a partir do pico de reflexão para o plano (100), o qual é sempre o mais representativo no difratograma de raios-X dessa estrutura, sendo calculado pela Equação 4.2 (KRESGE et. al, 1992 e BECK et. al, 1992):

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a_0^2} + \frac{1}{c^2} \quad (4.2)$$

ou seja, para o plano (100) tem – se:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad \Longrightarrow \quad a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}}$$

Na análise de DRX da  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Y), e dos óxidos de molibdênio, cobalto ou níquel a velocidade do goniômetro utilizada foi de  $2,0^\circ (2\theta). \text{min}^{-1}$  e a determinação realizada entre  $5$  e  $80^\circ (2\theta)$ .

#### 4.4.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub>

As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C) em um equipamento Quantachrome Corporation (NOVA – 1200). A amostra era acondicionada em um porta amostra e tratada sob vácuo a temperatura de 190 °C por 2 horas, eliminando-se a água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a amostra era transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato a amostra a pressões  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  variadas na faixa onde fenômeno de adsorção ocorre.

Esse fenômeno é espontâneo com a diminuição da energia livre superficial ( $\Delta G^0$ ) (diminuição da desordem do sistema), isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia, ( $\Delta S$ ). Conseqüentemente, a entalpia ( $\Delta H^0$ ) do sistema também terá que diminuir, isto é, a adsorção é um processo exotérmico que obedece ao princípio de *le Chatelier-Van't Hoff*, onde a quantidade de gás adsorvido diminui com o aumento da temperatura (Ciola, 1981).

Segundo a IUPAC (1972), um sólido poroso pode ser classificado em três grupos de acordo com o tamanho dos seus poros:

- Microporos ( $D < 2,0$  nm);
- Mesoporos ( $2,0$  nm  $< D < 50,0$  nm);
- Macroporos ( $D > 50,0$  nm).

A classificação do tamanho do poro reflete no comportamento característico da isoterma de adsorção. Portanto, as isotermas é a maneira mais conveniente para especificação do equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico.

*BRUNAUER, EMMETT E TELLER* (1938), elaboraram um método que permite entrar em detalhes no fenômeno de adsorção física e ele permite determinar a área superficial específica. O método BET pressupõe que cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (*BRUNAUER, EMMETT E TELLER, 1938 e CARDOSO, 2001*).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C - 1)}{V_m C p_0} p \quad (4.3)$$

onde,

V: volume de gás adsorvido na pressão  $p/p_0$ ;

$V_m$ : volume adsorvido por grama de sólido para a formação da monocamada ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

$p_0$  e  $p$ : são a pressão de vapor de saturação do adsorbato e a pressão de vapor de equilíbrio do gás.

C: constante física característica do sistema.  $C = \exp\left(\frac{L_1 - L_2}{RT}\right)$ , onde  $L_1$  é o calor de adsorção e

$L_2$  o calor latente de liquefação.



Logo, a partir do gráfico  $\frac{P}{V(p_0 - p)}$  em função de  $\frac{P}{p_0}$  (para  $\frac{P}{p_0}$  até 0,3), determina-se

$V_m$  e o valor de C. Conhecendo-se  $V_m$  a superfície específica ( $S_{BET}$ ) pode ser calculada pela

Equação 4.4:

$$S_{BET} = \frac{\tau N V_m}{V_M} (m^2 / g) \quad (4.4)$$

onde,

$\tau$ : área ocupada por uma molécula de nitrogênio na temperatura de -196 °C;

N: número de Avogadro;

$\frac{V_m}{V_M}$ : correspondente à capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato para cobrir uma

monocamada ( $\text{mol.g}^{-1}$ ));  $V_m$  = volume da monocamada e  $V_M$  = volume molar.

#### 4.4.5. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio

Esse método de caracterização tem como fundamento a medida de consumo de hidrogênio ( $\text{H}_2$ , agente redutor) associada com a redução de espécies de óxidos presentes na amostra, quando submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Normalmente, a técnica utiliza uma mistura de hidrogênio/gás inerte como agente redutor. Para a medida do consumo de hidrogênio utiliza-se um detector de termo-condutividade (CARDOSO, 2001).

Previamente à análise, o catalisador era pré-tratado em atmosfera de  $\text{N}_2$  por 1 h a 150 °C. A análise foi realizada sob atmosfera de  $\text{H}_2$  (5 % V/V) em  $\text{N}_2$ , vazão de 30  $\text{mL.min}^{-1}$ . num

Sistema Analítico Multipropósito (DEQ-UFSCar), desde a temperatura de 100 até 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### **4.4.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS – UV<sub>vis</sub>)**

O DRS pode ser utilizado nas regiões do ultravioleta (200 – 800 nm) para catalisadores de alta área específica podendo ser estudadas as propriedades do sólido e as características da superfície dos catalisadores. Em razão da alta área superficial desses catalisadores é possível gerar grandes perturbações nos espectros de absorção decorrentes do espalhamento de luz. A razão entre a luz espalhada pelo catalisador e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de reflectância difusa.

Através dessa técnica de DRS é possível obter informações sobre o suporte e as espécies (catalisador) neles presentes como: vibrações, transições eletrônicas das moléculas, transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição e transições eletrônicas entre os ligantes e os íons de metais de transição (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Os espectros por reflectância difusa na região do visível (200 – 800), utilizando MgO como referência, foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos (LIEC/DQ/UFSCar) em um espectrômetro Varian, modelo Cary 5G.

#### **4.5. Teste Catalítico – HDS**

A avaliação dos catalisadores na hidrodessulfurização do Dibenzotiofeno (DBT) foi realizada nos laboratórios da Dra. Tatiana Klimova, Faculdade de Engenharia Química da Universidade Nacional Autônoma do México.

Os catalisadores foram secados a 100 °C por 24 horas antes da ativação.

Foram colocados 0,15 g de catalisador em um reator tubular de vidro na forma de “U” dentro de um forno cerâmico. Iniciou-se o aquecimento, em uma corrente de N<sub>2</sub>, até 150 °C, então, a corrente foi trocada por um fluxo de 15 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S (15 % mol) em H<sub>2</sub>. Aumentou-se a temperatura até 400 °C e se manteve nessas condições durante 4 horas. Após esse período, baixou-se a temperatura até 150 °C e trocou-se a corrente para N<sub>2</sub> até a temperatura ambiente, mantendo o catalisador ativado, isolado, durante a noite.

A avaliação catalítica foi realizada com 40 mL de uma solução de DBT (98 %, Aldrich) em hexadecano (99 %, Aldrich), correspondente a 1300 ppm de S, em um reator (operando em batelada) de alta pressão (Parr). O catalisador foi colocado no reator e pressurizado com H<sub>2</sub> a 4,8 MPa. A reação procedeu a 6,9 MPa à temperatura de 300 °C durante 8 horas (coletando amostras a cada hora).

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa em um equipamento Agilent 6890GC com injeção automática e uma coluna capilar HP-1 de 50 m de comprimento.

## Capítulo 5

### Resultados e Discussão

Este capítulo tem como finalidade apresentar as propriedades estruturais obtidas através da caracterização por diferentes técnicas dos suportes MCM-41(X) e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel). Discute-se, também, o efeito da incorporação, por impregnação, de espécies contendo os metais Mo, Co, Ni nesses materiais e, para efeito de comparação, a incorporação dessas espécies numa amostra  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (Merck). Apresenta-se, também, a avaliação dos catalisadores preparados na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (DBT).

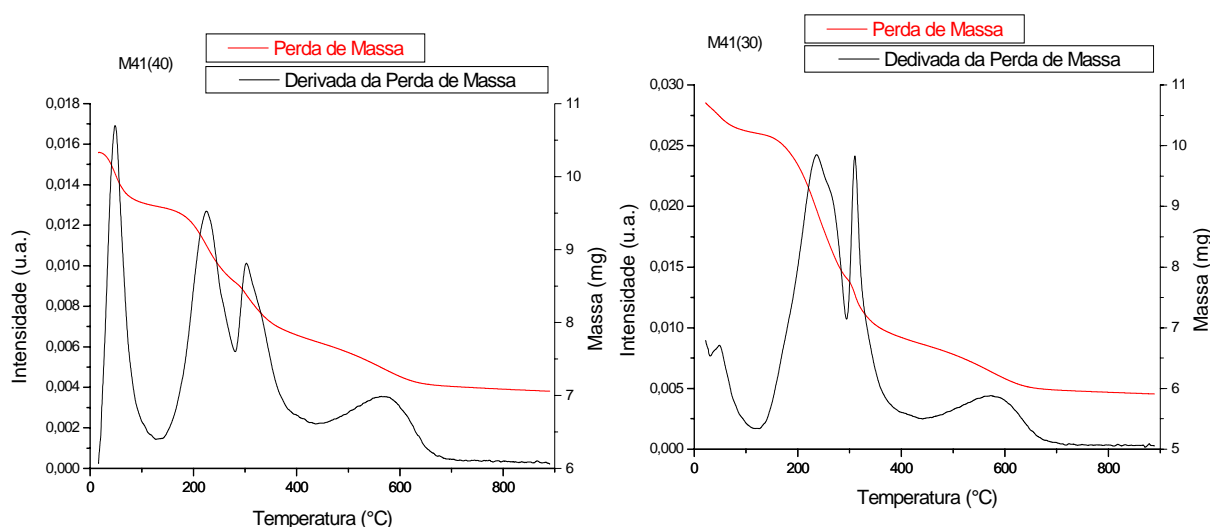
#### 5.1. Peneiras Moleculares M41(X)

As peneiras moleculares MCM-41(X) foram preparadas utilizando-se o procedimento descrito no item 4.1.1. utilizando-se uma razão Si/Al, na mistura reacional, de 30 (M41(30)) ou 40 (M41(40)).

### 5.1.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica para as amostras M41(X) (Figura 5.1) foi realizada em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 900 °C. Como se observa dessa Figura após a análise, os sólidos apresentam uma perda de massa superior a 30 %. De acordo com a curva DTG, observam-se de maneira geral, 4 picos: um entre a temperatura ambiente e 120 °C, dois entre 120 e 400 °C e um entre 450 e 650 °C. PASTORE (1998), sugere que em temperaturas menores que 300 °C ocorre perda de água e perda parcial de direcionador envolvido em ligações do tipo  $\text{CTA}^+ \text{-O-Si}$ . Segundo OCELLI (1999) essas perdas são atribuídas a cadeias alquila resultantes da decomposição das micelas e água ocluída na interface orgânica/inorgânica. Segundo GOMES (2005), o pico entre 450 e 650 °C pode ser atribuído à perda de água resultante da condensação dos silanóis, a que ocasiona perda de estruturação. Nessa faixa, ocorre também, queima de material orgânico residual.

Com base nesses resultados, a temperatura de calcinação da M41(X) foi fixada em 500°C ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e o tempo em 10 horas sendo o processo realizado sob fluxo de ar ( $120 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ).



**Figura 5.1** – Termogravimetria (TG/DTG) dos suportes: (a) M41(40), (b) M41(30).

### 5.1.2. Análises Químicas

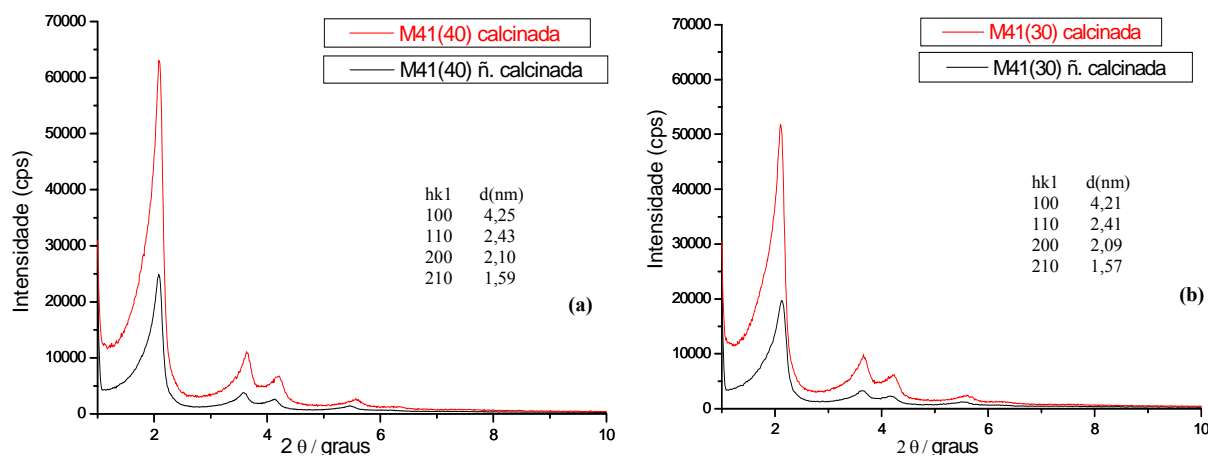
Após a síntese das amostras M41(40) e M41(30) foi realizada a análise química de cada uma delas, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.1. Como se verifica dessa Tabela, a relação Si/Al das amostras é bastante próxima à nominal utilizada na síntese.

**Tabela 5.1** – Composição química global das amostras M41(X).

Amostras	Razão (Si/Al) Nominal	Razão (Si/Al) Análise Química
M41(40)	40	37,3
M41(30)	30	27,6

### 5.1.3. Difração de Raios – X

Os difratogramas de raios-X em ângulos pequenos das amostras M41(40) e M41(30) calcinada e não calcinada se apresentam na Figura 5.2a e 5.2b, respectivamente. Comparados ao difratograma padrão (Figura 2.18b) verifica-se que esses sólidos apresentam arranjo mesoporoso hexagonal, típico da peneira molecular MCM-41 (BECK et al., 1992).



**Figura 5.2** – Difratogramas de raios-X típicos das amostras calcinadas e não calcinadas: (a) M41(40) e (b) M41(30).

Para a amostra M41(40) calcinada, o difratograma apresenta 4 picos; atribuídos às reflexões nos planos (100), (110), (200) e (210), que ocorrem em ângulos 2,08, 3,63, 4,21 e 5,66 ° ( $2\theta$ ), respectivamente, com parâmetro de rede de arranjo mesoporoso hexagonal  $a_0 = 4,91$  nm (Tabela 5.1). Similarmente, a amostra M41(30) calcinada apresenta, também, 4 picos de difração em 2,10, 3,66, 4,22 e 5,62° ( $2\theta$ ), que correspondem às reflexões nos planos (100), (110), (200) e (210), respectivamente, com parâmetro de rede do arranjo mesoporoso hexagonal  $a_0 = 4,86$  nm (Tabela 5.2). No caso das amostras não calcinadas, estas apresentam os picos ligeiramente deslocados para ângulos menores, fato esse já reportado por outros autores (MELO, 2000).

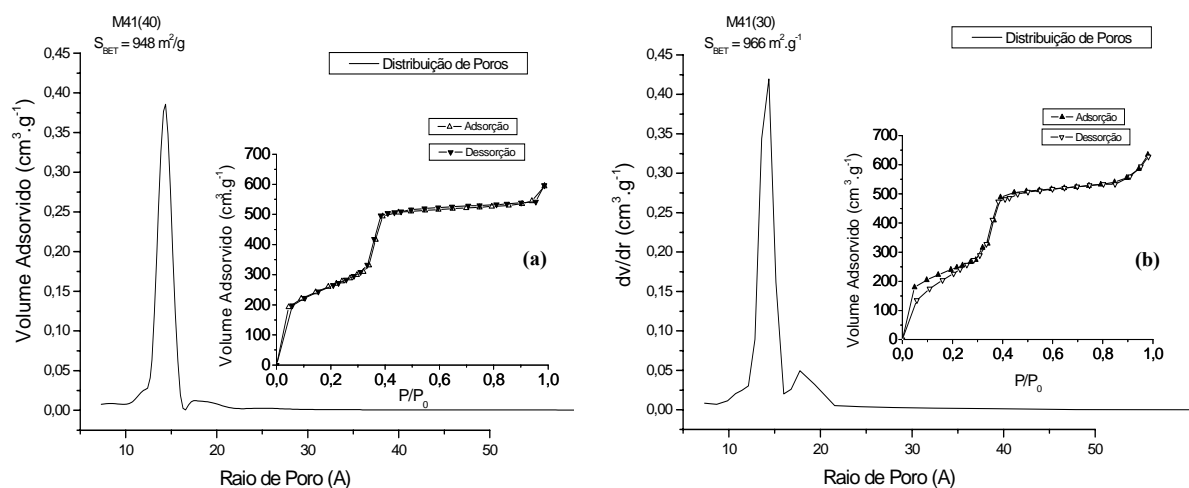
A amostra com menor teor de alumínio, M41(40) (Figura 5.2a), apresenta o pico de difração relacionado com o plano (100) mais intenso em relação à amostra M41(30) (Figura 5.2b). Comportamento esse, condizente com a influência da incorporação de alumínio na estrutura da MCM-41, relatada por outros autores (BASHA et al., 2006, SONG et al. 2006 e KLIMOVA et al., 2003).

**Tabela 5.2** – Propriedades estruturais dos sólidos do tipo M41(X).

Amostra	Índice (hk1)	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{(100)}$ (nm)	$a_0$ (nm)
M41 (40)	(100)	2,08	4,25	4,91
M41 (30)	(100)	2,10	4,21	4,86

### 5.1.4. Medidas de Adsorção / Dessorção de $N_2$

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das peneiras moleculares M41(X) (Figura 5.3) foram classificadas, segundo a IUPAC (1972), como isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos.

**Figura 5.3** – Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de poros: (a) M41(40), (b) M41(30).



Da Figura 5.3a observa-se, que as amostras M41(X), apresentam uma grande capacidade de adsorção de nitrogênio, fato esse que se relaciona ao seu grande volume poroso. Dessa Figura observa-se, também, que as amostras M41(X) apresentam uma estreita distribuição de tamanho de poros, com diâmetro médio igual a 2,87 nm, valores esses que são condizentes com os resultados na literatura (BECK et al., 1992, LIN et al., 1997 e KLIMOVA et al., 2003).

A partir dos dados de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foi possível determinar, para os sólidos em discussão, a área superficial específica ( $S_{BET}$ ), diâmetro médio de poros ( $d_{BJH}$ ) e o volume total de poros ( $V_t$ ), os quais se apresentam na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** – Características texturais das amostras M41(30) e M41(40).

Amostra	$d_{BJH}$ (nm)	$S_{BET}$	$S_{ex}$ (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	$S_{mi}$	$V_t$ (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )
M41(40)	2,9	948	914	34	0,84
M41(30)	2,9	966	923	43	0,88

$d_{BJH}$  – Diâmetro Médio de Poros

$S_{BET}$  – Área Superficial Específica

$S_{ex}$  – Área Superficial Externa

$S_{mi}$  – Área Microporosa

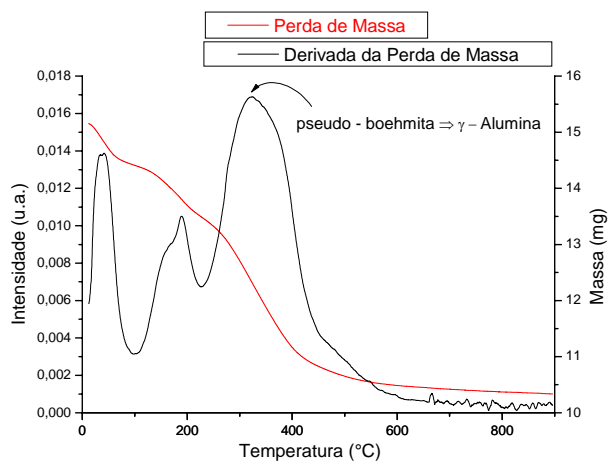
$V_t$  – Volume Total de Poros

## 5.2. $\gamma$ – Alumina (Sol – Gel) e $\gamma$ – Alumina (Merck)

### 5.2.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica da boehmita preparada pelo método Sol-Gel (Figura 5.4) foi realizada em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 900 °C. A termogravimetria mostrou que a perda de massa do material foi de aproximadamente 30 %. Como se verifica na Figura, essa perda de massa ocorre em 4 faixas de temperaturas diferentes: (a) abaixo de 150 °C corresponde à água fisissorvida e solvente residual do material; (b) de 150 a 230 °C, corresponde a dessorção da água ligada e moléculas orgânicas entre camadas; (c) a partir de 230 até 500 °C corresponde à desidroxilação durante a fase de transição da Boehmita para  $\gamma$ -alumina e da decomposição do material orgânico residual; (d) a partir de 500 °C, desidroxilação da  $\gamma$ -alumina e sua posterior transição para  $\delta$ -alumina e  $\theta$ -alumina (RINALDI e SCHUCHARDT, 2004).

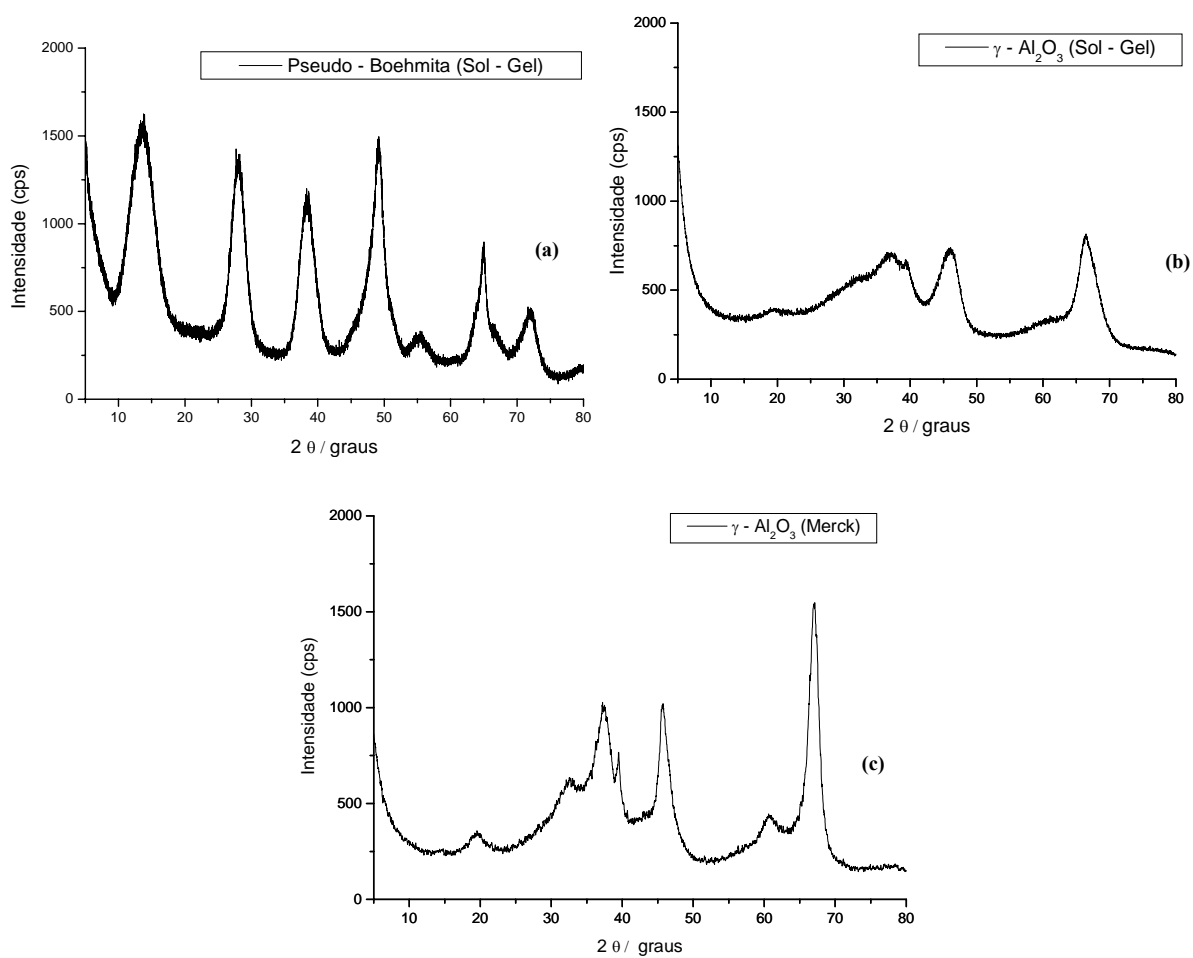
Com base nesses resultados, o processo de calcinação da pseudo-boehmita para obtenção da  $\gamma$ -alumina foi fixado em 500 °C (com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup>) com duração de 4 horas. Esse processo foi realizado sob fluxo de ar (120 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>).



**Figura 5.4** – Termogravimetria (TG/DTG) da fase pseudo-boehmita, precursora da  $\gamma$ -alumina (Sol – Gel).

### 5.2.2. Difração de Raios – X

O difratograma de raios-X da pseudo-boehmita (Figura 5.5a) sintetizada pelo método Sol-Gel apresentou picos de difração típicos de sua estrutura (DUMEIGNIL et al., 2003). A  $\gamma$ -Alumina (Figura 5.5b) obtida através da calcinação da pseudo-boehmita e a  $\gamma$ -Alumina (Merck) (Figura 5.5c) apresentam picos de difração típicos da estrutura cristalina da  $\gamma$ -Alumina (JCPDS-48-0367), sendo que os picos de difração da estrutura cristalina da  $\gamma$ -Alumina (Merck) estão melhor resolvidos (pico principal em  $67,14^\circ 2\theta$ ).

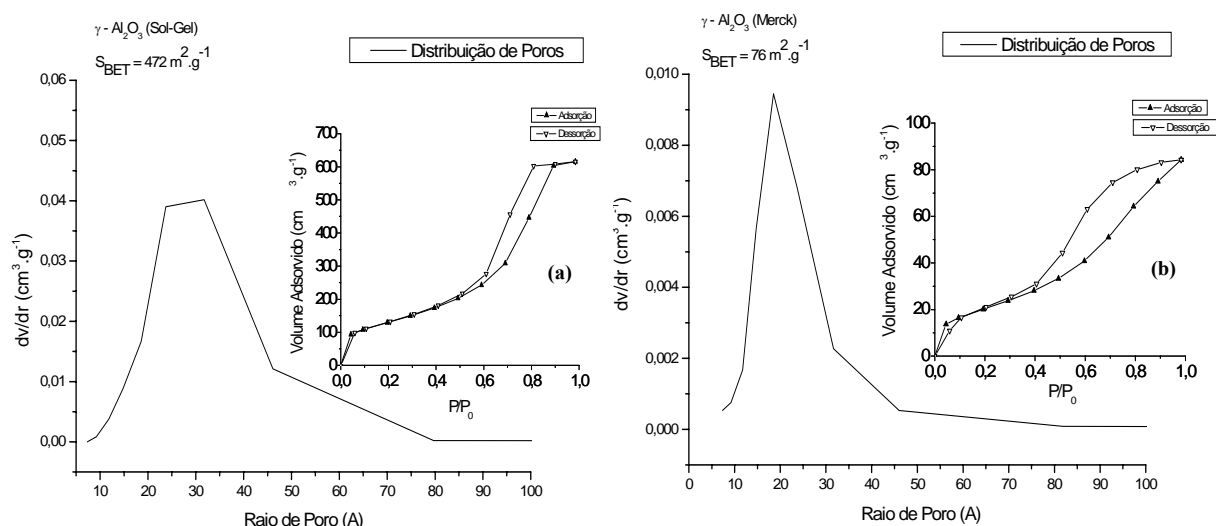


**Figura 5.5** – Difratomogramas de raios – X das amostras: (a) pseudo – boehmita, (b)  $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel), (c)  $\gamma$  – Alumina (Merck).

### 5.2.3. Medidas de Adsorção / Dessorção de N<sub>2</sub>

Nas Figuras 5.6a e 5.6b são apresentadas as isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio da  $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel) e da  $\gamma$ -Alumina (Merck). Pode-se verificar dessas figuras que ambas as amostras apresentam isotermas do tipo IV, típica de materiais mesoporosos (CIOLA, 1981 e SOLDATOV e RIPMEESTER, 2005).

Da Figura 5.6 pode se notar também que a  $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel) apresenta uma capacidade de adsorção muito maior que a  $\gamma$ -Alumina (Merck) e seus mesoporos apresentam um diâmetro médio igual a 8,07 nm, com volume de poros total de 0,95 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> muito maior, também, que o apresentado pela  $\gamma$ -Alumina (Merck) (Tabela 5.3). De acordo com DUMEIGNIL et al., (2003), a histerese apresentada pelas isotermas da  $\gamma$ -Alumina (Sol-Gel) é típica de poros cilíndricos, entretanto, esse material apresenta uma distribuição mais larga de poros.



**Figura 5.6** – Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de tamanho de poros: (a)  $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel), (b)  $\gamma$  – Alumina (Merck).

Na Tabela 5.4 se apresentam as propriedades texturais dos dois tipos de  $\gamma$  – Alumina em análise.

**Tabela 5.4** – Características texturais das amostras  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Y).

Amostra	$d_{\text{BJH}}$ (nm)	$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{ex}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{mi}}$	$V_{\text{t}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\gamma$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol – Gel)	8,1	472	472	-	0,95
$\gamma$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	6,9	76	76	-	0,13

$d_{\text{BJH}}$  – Diâmetro Médio de Poros

$S_{\text{BET}}$  – Área Superficial Específica

$S_{\text{ex}}$  – Área Superficial Externa

$S_{\text{mi}}$  – Área Microporosa

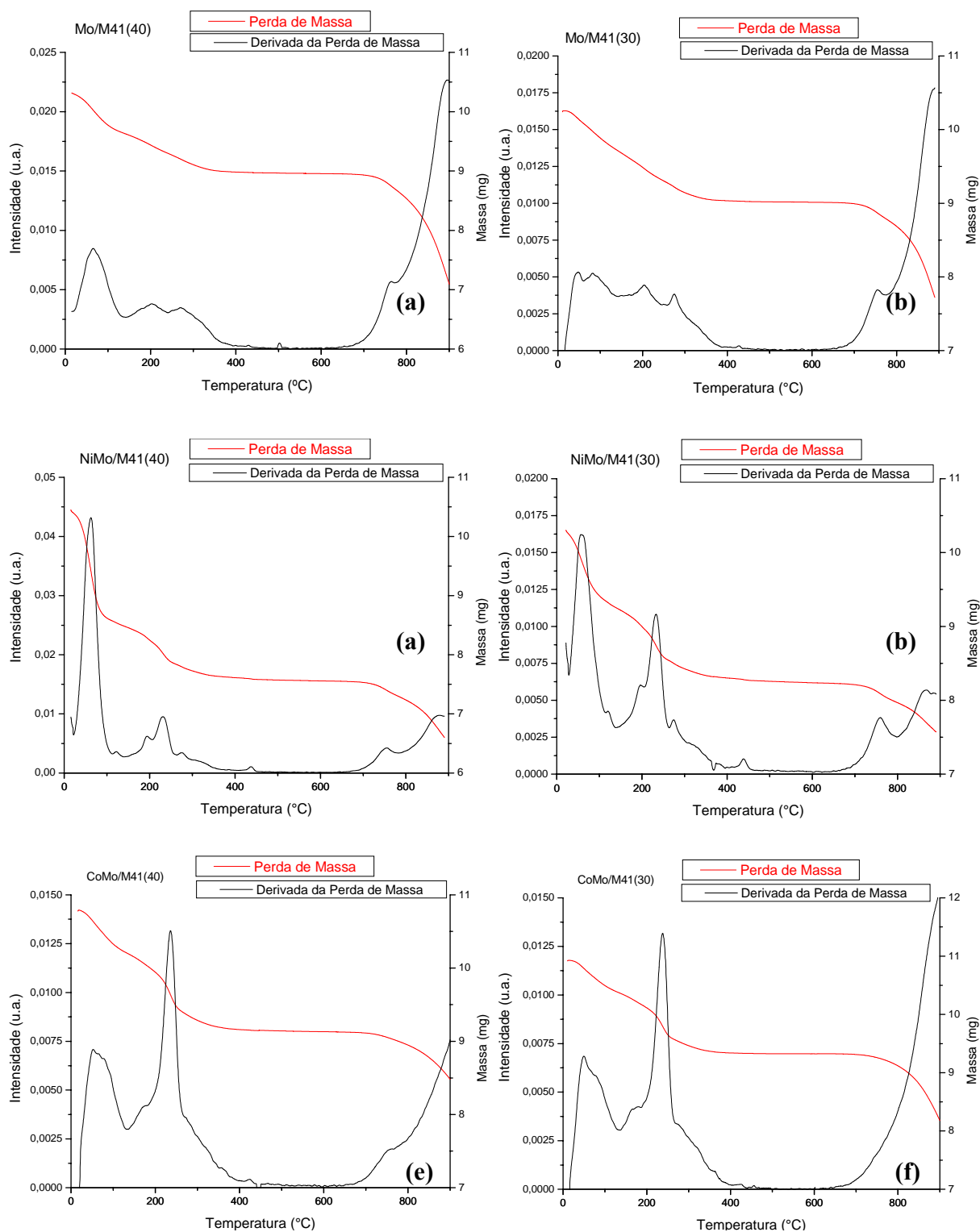
$V_{\text{t}}$  – Volume Total de Poros

### **5.3. Catalisadores à Base de Mo, NiMo ou CoMo Suportados sobre M41(X)**

#### **5.3.1. Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica das amostras M41(X) (Figura 5.7) impregnadas com sais de Mo, NiMo ou CoMo, foi realizada em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 900 °C. Foi verificado uma perda de massa em torno de 12 %, 20 % e 15 %, respectivamente. A perda de massa que ocorre abaixo da faixa de temperatura de 150 °C corresponde à água fisissorvida e a faixa de temperatura entre 150-450 °C corresponde a dessorção da água ligada e a decomposição dos sais de molibdênio, níquel e cobalto no óxido correspondente.

Com base nesses resultados, a calcinação das amostras M41(X) impregnadas foi realizada a 500 °C (com taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup>) durante 4 horas sob fluxo de ar (120 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>).



**Figura 5.7** – Termogravimetria (TG/DTG) dos catalisadores: (a) Mo/M41(40), (b) Mo/M41(30), (c) NiMo/M41(40), (d) NiMo/M41(30), (e) CoMo/M41(40), (f) CoMo/M41(30).



### 5.3.2. Análises Químicas

Como apresentado no item 4.4.4. o teor de Mo, Ni e Co foi obtido através de espectrofotometria de absorção atômica. Na Tabela 5.5 se apresentam os resultados obtidos. As diferenças em relação aos valores nominais podem ser atribuídas aos erros inerentes à metodologia empregada na preparação dos catalisadores e à determinação do teor pela análise química.

**Tabela 5.5** – Composição química global dos catalisadores Me/M41(X).

Catalisador	Teor metálico nominal (% em massa)			Teor metálico (análise química) (% em massa)		
	Mo	Ni	Co	Mo	Ni	Co
Mo/M41(40)	22	-	-	20,5	-	-
Mo/M41(30)	22	-	-	20,6	-	-
NiMo/M41(40)	22	3	-	21,0	2,4	-
NiMo/M41(30)	22	3	-	20,8	2,2	-
CoMo/M41(40)	22	-	3	20,0	-	2,1
CoMo/M41(30)	22	-	3	21,8	-	2,1

### 5.3.3. Difração de Raios – X

Os difratogramas de raios-X em ângulos pequenos e ângulos altos das amostras Me/M41(X) estão apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9. A partir das Figuras 5.8a e 5.9a observou-se que, em pequenos ângulos (entre 1 e 10° (2 $\theta$ )), com a incorporação de Mo, Co ou Ni os quatro picos típicos da estrutura mesoporosa hexagonal foram preservados. No entanto, ao se comparar com os difratogramas dos suportes M41(X) (Figura 5.2), nota-se um grande decréscimo na intensidade desses picos podendo ser atribuído ao efeito dos tratamentos químicos/térmicos. SAMPIERI et al. (2005), atribuí essa redução ao fato do Mo ser um forte absorvente de raios-X. A Tabela 5.6 apresenta as propriedades das amostras impregnadas e calcinadas mostrando as mudanças provocadas pela impregnação, tais como deslocamento do pico de difração referente ao plano (100) e do parâmetro do arranjo mesoporoso da MCM-41 ( $a_0$ ).

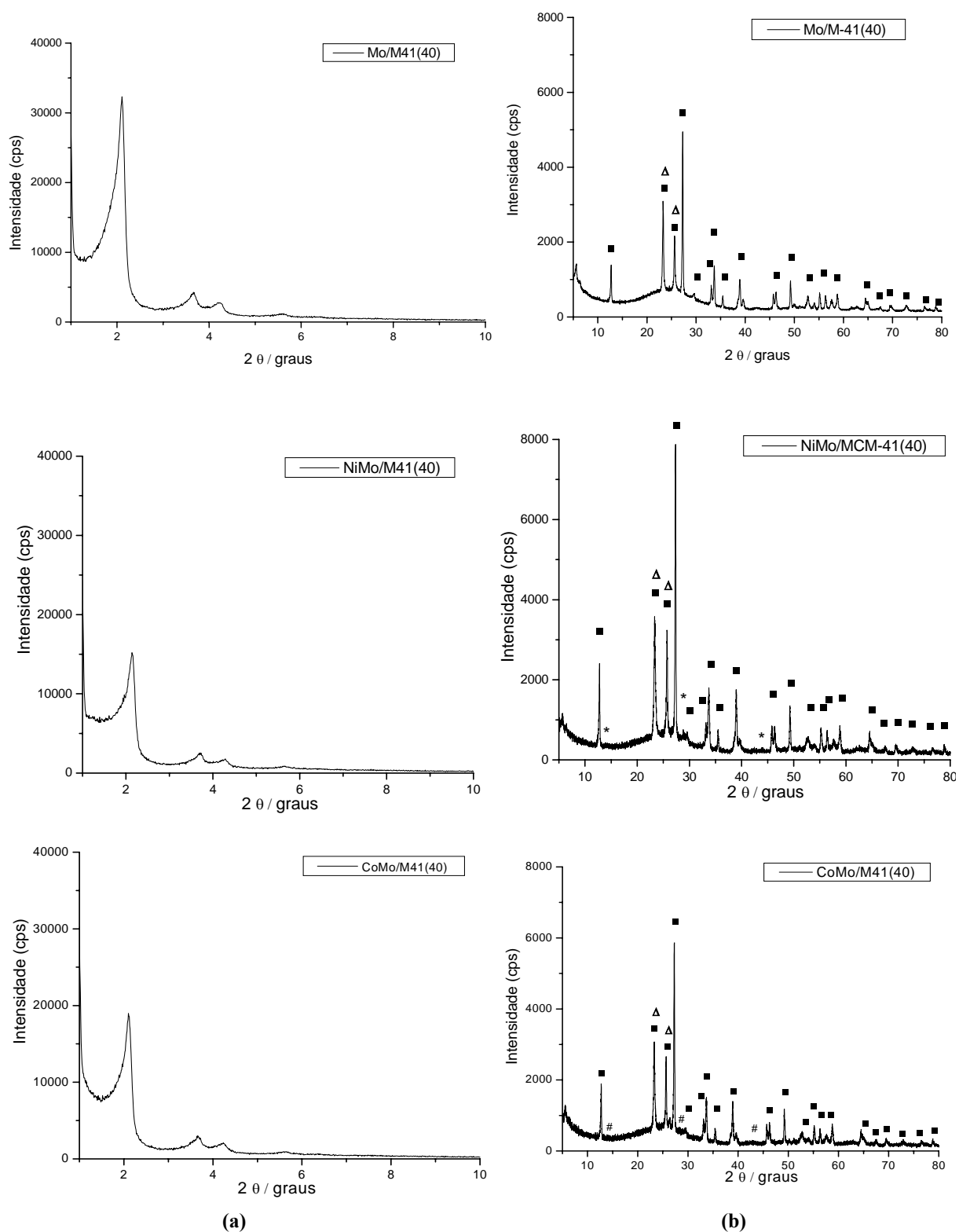
Através das análises de raios-X dos catalisadores Me/M41(X) realizadas em alto ângulo (Figuras 4.8b e 4.9b) foi possível verificar claramente a presença da fase metálica contendo MoO<sub>3</sub> ortorrômbico (dados JCPDS – 35-0609). A alta resolução dos picos de difração da fase MoO<sub>3</sub> indica a formação de grandes cristais, os quais devem localizar-se preferencialmente na superfície externa das partículas de MCM-41, o que é condizente com a diminuição da área superficial específica após a introdução dos metais nesse sólido (item 5.3.3), devido ao bloqueio parcial do acesso do nitrogênio ao sistema mesoporoso. Os difratogramas mostram, também, formação da fase Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (JCPDS – 23-0764), indicada pelos picos em 23,45 e 25,42 ° (2  $\theta$ ) . No caso do catalisador contendo NiMo este apresentou, além dos picos correspondentes à fase MoO<sub>3</sub>, 3 picos de difração de baixa intensidade em 28,85, 14,32 e 43,87 ° (2  $\theta$ ) (JCPDS – 31-0902), referente ao sistema monoclinico  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub>. Os difratogramas dos catalisadores contendo

Co apresentaram, além dos picos da fase  $\text{MoO}_3$ , 3 picos de difração pouco intensos em 14,14, 28,51 e 43,35 ° ( $2\theta$ ), referentes à presença da fase  $\text{CoMoO}_4$  monoclinica (JCPDS – 73-1331).

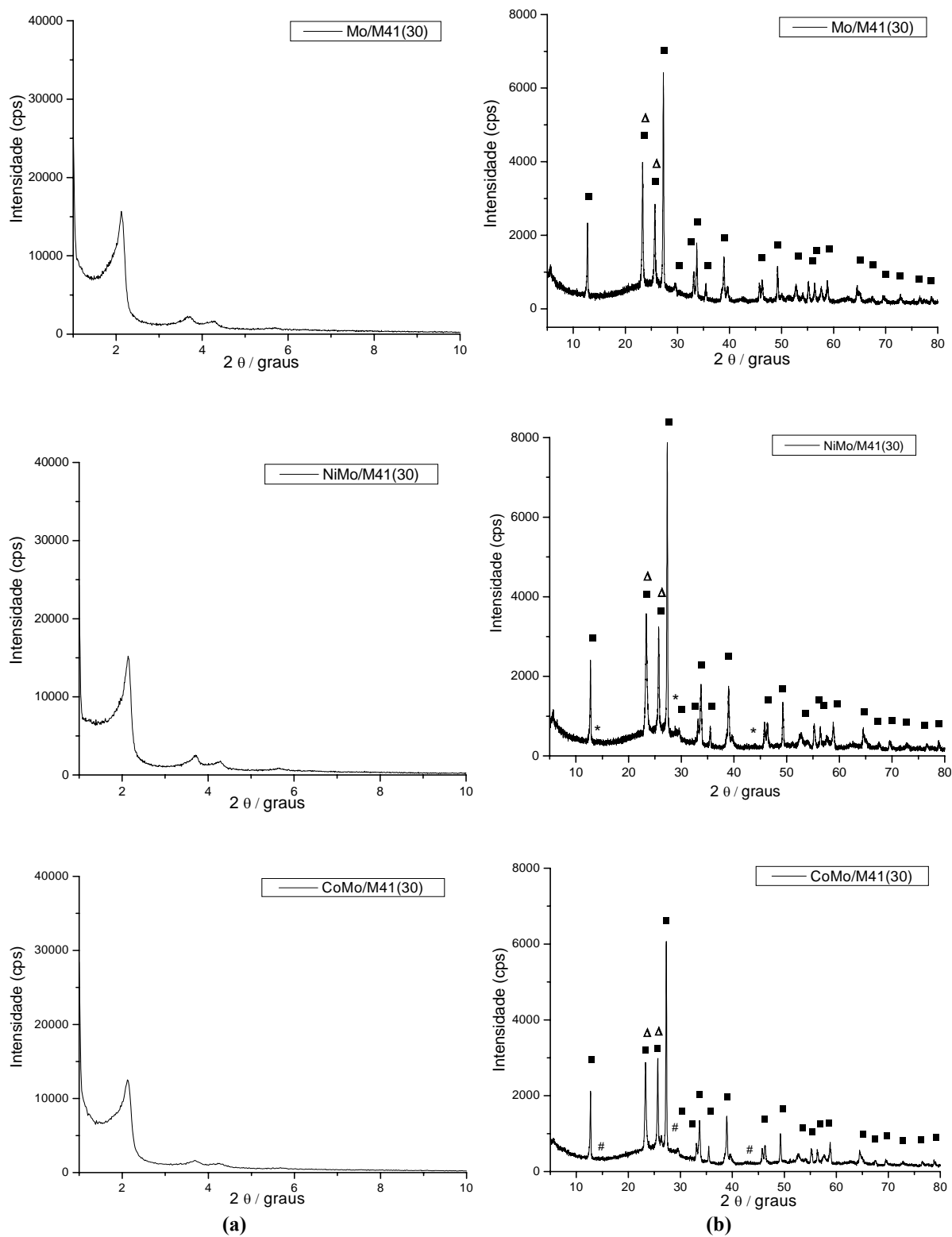
**Tabela 5.6** – Propriedades estruturais dos catalisadores do tipo Me/M41(X).

Amostra	Índice (hk1)	$2\Theta$ (°)	$d_{(100)}$ (nm)	$a_0$ (nm)
M41 (40)	(100)	2,08	4,25	4,91
M41 (30)	(100)	2,10	4,21	4,86
Mo/M41 (40)	(100)	2,11	4,18	4,82
Mo/M41 (30)	(100)	2,12	4,16	4,80
NiMo/M41 (40)	(100)	2,14	4,13	4,77
NiMo/M41 (30)	(100)	2,14	4,13	4,77
CoMo/M41 (40)	(100)	2,10	4,20	4,85
CoMo/M41 (30)	(100)	2,12	4,16	4,80

Dos difratogramas das Figuras 5.8b e 5.9b não foi possível observar a presença da formação das fases cristalinas correspondentes a  $\text{NiO}$  e  $\text{CoO}$ , o que pode ser explicado pelo menor teor de Ni ou Co nas amostras ou devido a esses metais terem sido consumidos na formação das fases  $\text{NiMoO}_4$  ou  $\text{CoMoO}_4$ .



**Figura 5.8** – Difratoogramas dos catalisadores suportados em M41(40): (a) ângulos pequenos, (b) ângulos altos. Onde, (■)  $\text{MoO}_3$ , ( $\Delta$ )  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , (\*)  $\text{NiMoO}_4$ , (#)  $\text{CoMoO}_4$ .

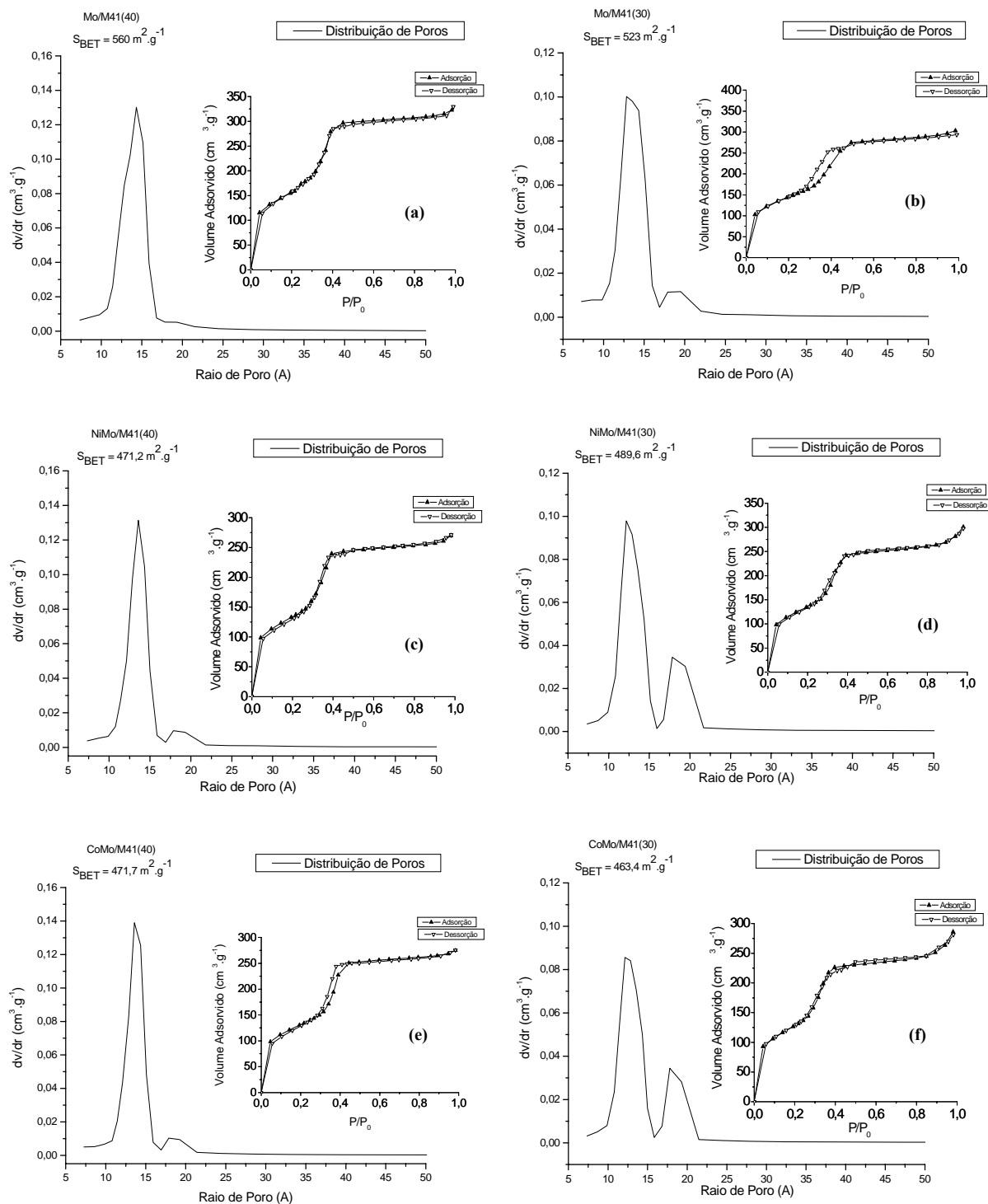


**Figura 5.9** – Difratomogramas dos catalisadores suportados em M41(30): (a) ângulos pequenos, (b) ângulos altos. Onde, (■) MoO<sub>3</sub>, (Δ) Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (\*) NiMoO<sub>4</sub>, (#)CoMoO<sub>4</sub>.

### 5.3.3. Medidas de Adsorção / Dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e os valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), diâmetro médio de poros ( $d_{\text{BJH}}$ ) e volume total de poros ( $V_t$ ) encontrados, para os catalisadores contendo Mo, NiMo ou CoMo suportados na M41(X) se apresentam na Figura 5.10 e na Tabela 5.7.

Da Figura 4.10 observa-se que as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio são do tipo IV e a distribuição de tamanho de mesoporos é estreita, características essas que demonstram a preservação da estrutura da MCM-41. Entretanto, os valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_t$  (Tabela 5.7) quando comparados com aqueles dos suportes não impregnados (Figura 5.3), são menores, o que pode ser conseqüência da incorporação dos óxidos dos metais (Mo, Co e Ni) na superfície do material ocasionando, conseqüentemente, a obstrução parcial dos poros (KLIMOVA et al., 2003).



**Figura 5.10** – Isothermas de adsorção/dessorção e distribuição de poros nos catalisadores: (a) Mo/M41(40), (b) Mo/M41(30); (c) NiMo/M41(40); (d) NiMo/M41(30); (e) CoMo/M41(40); (f) CoMo/M41(30).

**Tabela 5.7** – Características texturais dos catalisadores Me/M41(X).

Amostra	$d_{\text{BJH}}$ (nm)	$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{ex}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{mi}}$	$V_{\text{t}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
M41(40)	2,9	948,0	913,9	34,1	0,85
M41(30)	2,9	966,0	923,1	42,9	0,88
Mo/M41(40)	2,9	560,0	516,0	44,0	0,49
Mo/M41(30)	2,7	523,0	523,0	-	0,45
NiMo/M41(40)	2,9	471,2	444,0	27,2	0,42
NiMo/M41(30)	2,6	489,6	474,0	15,6	0,44
CoMo/M41(40)	2,9	471,7	438,3	33,4	0,43
CoMo/M41(30)	2,6	463,4	455,9	7,5	0,43

$d_{\text{BJH}}$  – Diâmetro Médio de Poros

$S_{\text{BET}}$  – Área Superficial Específica

$S_{\text{ex}}$  – Área Superficial Externa

$S_{\text{mi}}$  – Área Microporosa

$V_{\text{t}}$  – Volume Total de Poros



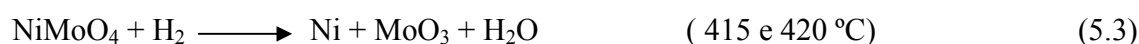
### 5.3.3. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio

As análises de redução à temperatura programada mostram a redutibilidade das espécies metálicas (Mo, Co e Ni) depositadas no suporte M41(X), em função da temperatura. Os resultados são apresentados na Figura 5.11.

Os perfis de RTP para os catalisadores à base de molibdênio suportados na M41 com razão Si/Al de síntese igual a 40 ou 30 (Figura 5.11a e 5.11b) mostram que as espécies de Mo se reduzem em duas etapas: na primeira, em torno de 600 – 700 °C, ocorre a redução da espécie de MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub> e na segunda, em torno de 885 °C, à redução desta última a Mo<sup>0</sup>. Segundo KLIMOVA et al. (1998), a espécie MoO<sub>3</sub> e MoO<sub>2</sub>, possuem coordenação hexagonal e tetraédrica, respectivamente. As reações envolvidas nesses processos de redução são apresentadas a seguir:

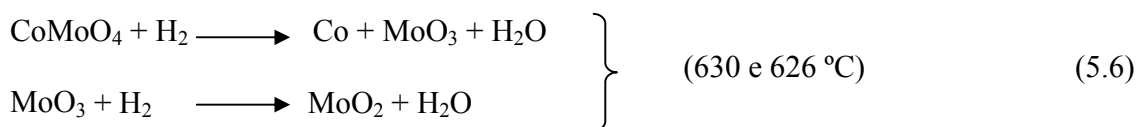


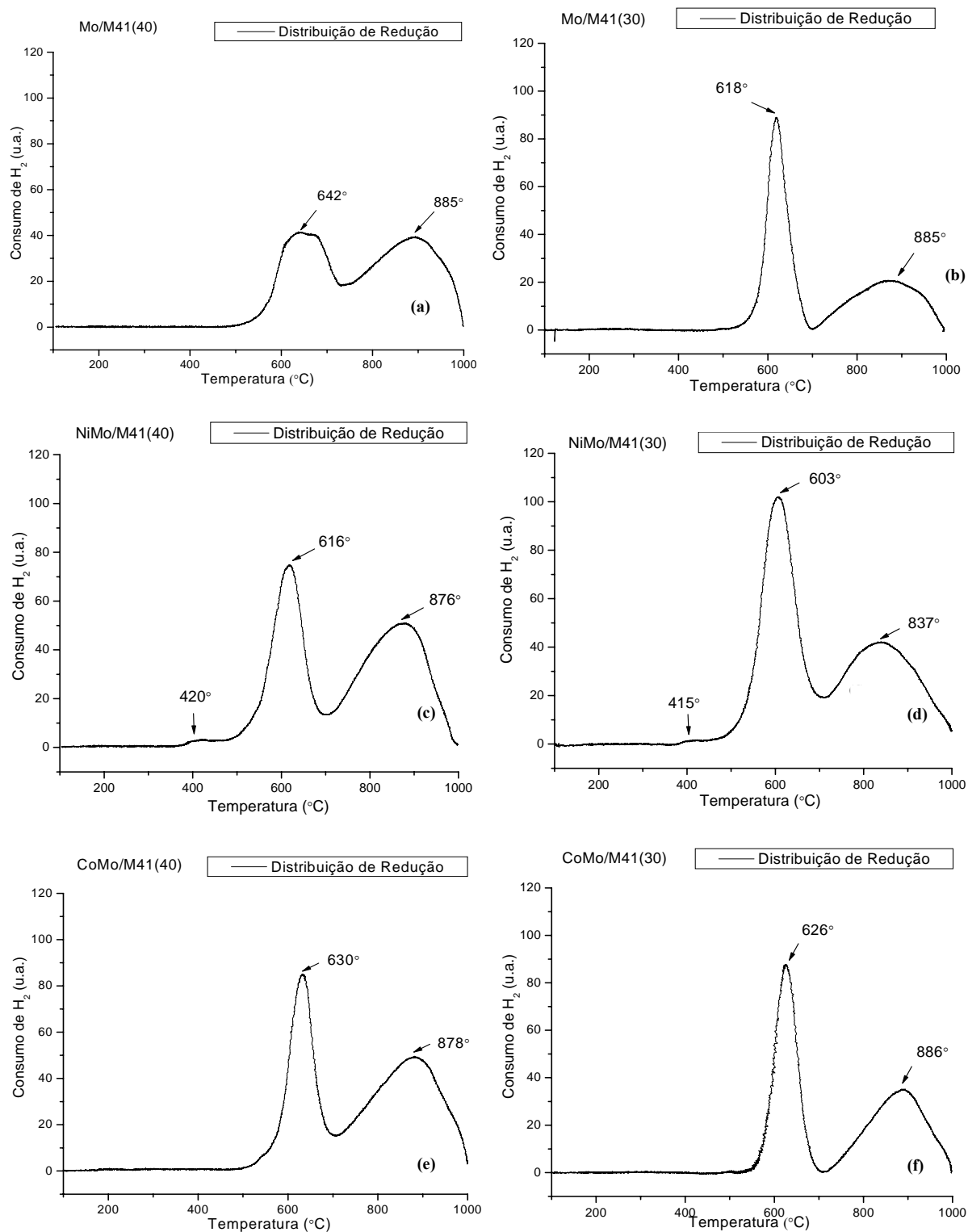
Para os catalisadores NiMo/M41(X), os perfis de RTP apresentam além dos picos de redução das espécies de Mo, um pico de redução em 420 e 415 °C, Figura 5.11c e 5.11d, respectivamente. Esses perfis demonstram a redução da espécie de NiMoO<sub>4</sub> evidenciando a interação do Ni com as espécies de Mo (HERRERA et al., 2005). As seguintes reações descrevem esse processo de redução:





As análises de redução à temperatura programada dos catalisadores CoMo/M41(X), permitiram observar, além dos picos de redução das espécies de Mo (Figuras 5.11e e 5.11f), um pico relacionado à interação dos óxidos de cobalto e molibdênio com o suporte mesoporoso. Observa-se dessas Figuras que esses catalisadores apresentaram somente dois grandes eventos de redução: o primeiro em torno 628 °C e o segundo em torno de 880 °C. Esses picos de redução, como já comentado, correspondem à redução das espécies de Mo presentes. Entretanto, pela análise de difração de raios X, após a decomposição dos sais de cobalto e molibdênio, verificou-se a presença de MoO<sub>3</sub> e CoMoO<sub>4</sub>. Portanto, como não há a presença de mais um pico de redução, podemos associar que os eventos de redução da fase CoMoO<sub>4</sub> e MoO<sub>3</sub> estão ocorrendo de forma paralela ou consecutiva não sendo possível identificar de maneira isolada a redução do Co e Mo. As principais reações nesse processo de redução são:





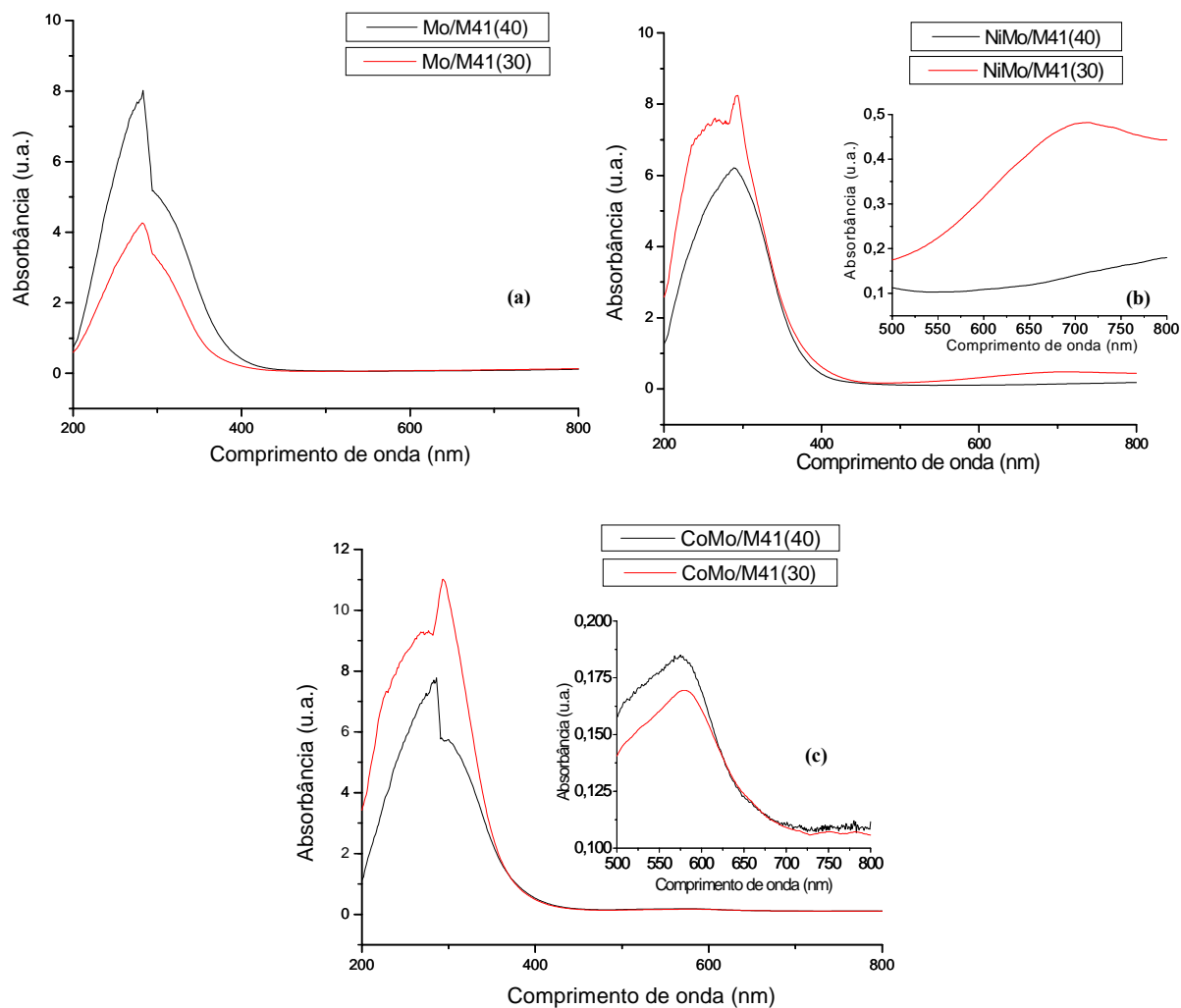
**Figura 5.11** – Perfis de RTP dos catalisadores: (a) Mo/M41(40), (b) Mo/M41(30); (c) NiMo/M41(40); (d) NiMo/M41(30); (e) CoMo/M41(40); (f) CoMo/M41(30).

### 5.3.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS – $UV_{vis}$ )

Os resultados da análise de DRS -  $UV_{vis}$  para os catalisadores do tipo Me/M41(X) estão apresentados na Figura 5.12.

O espectro de DRS do catalisador Mo suportado na M41(40) ou M41(30) (Figura 5.12a) apresenta bandas de absorção entre 200 e 400 nm. Segundo HIGASHIMOTO et al. (2005), as bandas nessa faixa se relacionam à transferência de carga de  $O^{2-}$  para  $Mo^{+6}$ . Esses mesmos autores atribuem as bandas de absorção em 200 nm e entre 250 – 280 nm a espécies de  $Mo^{+6}$  em coordenação tetraédrica e as bandas ente 250 – 295 e 300 – 330 nm a espécies octaédricas.

As amostras contendo NiMo ou CoMo (Figuras 5.12b e 5.12c, respectivamente), apresentam bandas semelhantes às contendo somente Mo. No caso dos catalisadores contendo Ni, a banda em torno de 600 – 800 nm apresenta absorção que pode ser atribuída ao  $Ni^{+2}$  em coordenação octaédrica (SALERNO et al., 2004), estando melhor evidenciada para o suporte com maior teor de alumínio (M41(30)), mostrando a interação do íon metálico com os átomos de alumínio do suporte. A banda de absorção entre 500 e 700 nm presentes na análise de DRS para os catalisadores CoMo estão relacionadas à presença de Co tetraédricamente coordenado, associado à interação da fase  $CoAl_2O_4$ , e a Co octaédricamente coordenado (normalmente relacionado à bandas entre 400 e 700 nm). Segundo RAMÍREZ et al. (2000), a baixa intensidade das bandas das espécies de Co tetraédrico e octaédrico é consequência da baixa concentração de alumínio.



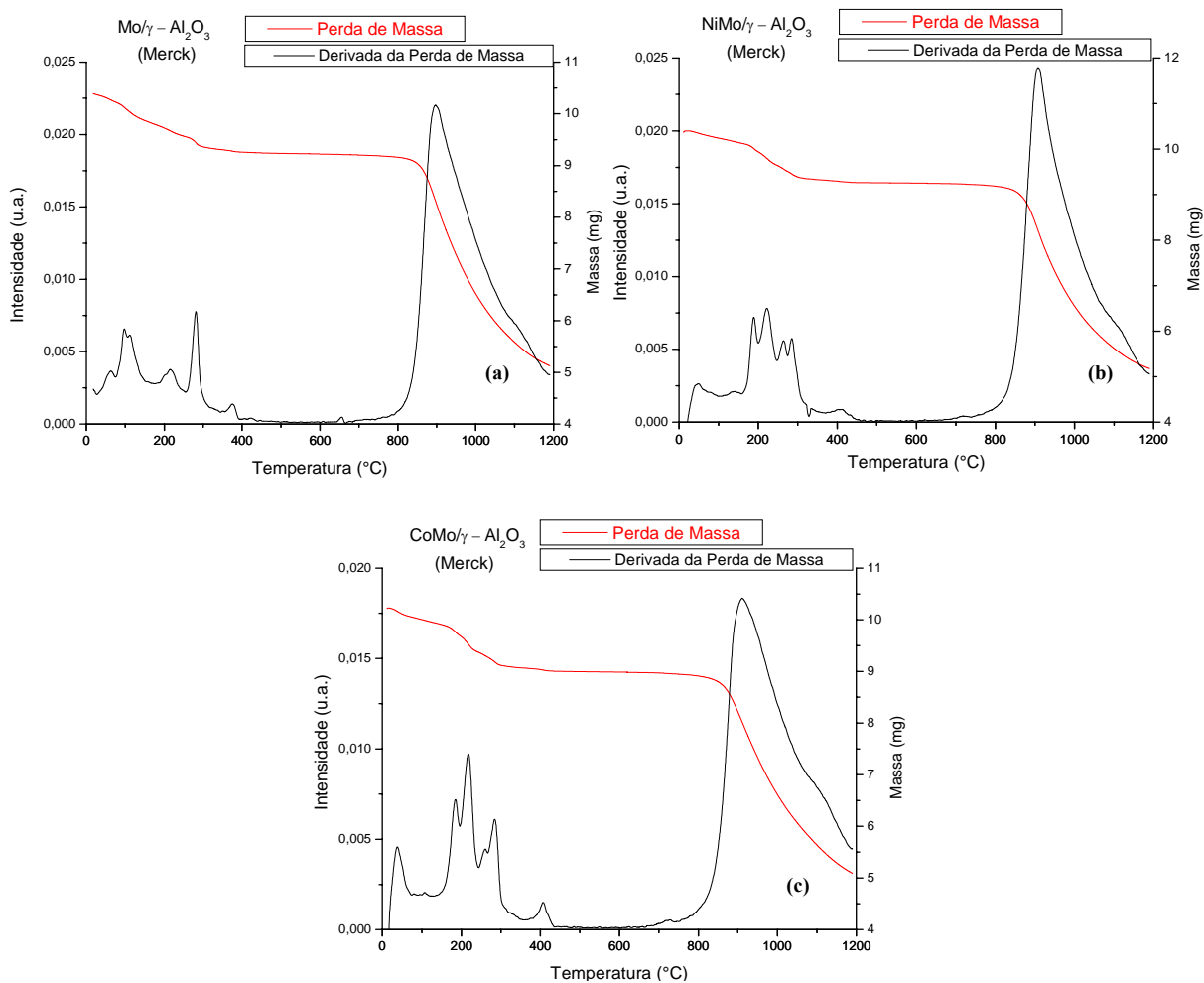
**Figura 5.12** – Espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> dos catalisadores: (a) Mo/M41(X), (b) NiMo/M41(X); (c) CoMo/M41(X).

## **5.4. Catalisadores à Base de Mo, NiMo ou CoMo Suportados em $\gamma$ – Alumina (Sol – Gel) ou $\gamma$ – Alumina (Merck)**

### **5.4.1. Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) (Figura 5.13) impregnado com os sais precursores de Mo, Ni ou Co, foi realizada em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 1200 °C e mostrou uma perda de massa em torno de 12 %. A perda de massa que ocorre abaixo de 150 °C corresponde à água fisissorvida e entre 150 – 450 °C à dessorção da água ligada quimicamente e à decomposição dos sais de molibdênio, níquel e cobalto em seus respectivos óxidos.

Com base nesses resultados, o processo de calcinação do suporte impregnado foi realizado a 500 °C (com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>) durante 4 horas sob fluxo de ar (120 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>).



**Figura 5.13** – Termogravimetria (TG/DTG) dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$  – Alumina (Merck); (b) NiMo/ $\gamma$  – Alumina (Merck); (c) CoMo/ $\gamma$  – Alumina (Merck).

#### 5.4.2. Análises Químicas

O teor de Mo, Ni e Co, incorporados no suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y), foi obtido através de espectrofotometria de absorção atômica. Na Tabela 5.8 se apresentam os resultados obtidos. As diferenças em relação aos valores nominais podem ser atribuídas aos erros inerentes à metodologia empregada na preparação dos catalisadores e à determinação do teor pela análise química.

**Tabela 5.8** – Composição química global dos catalisadores Me/ $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y).

Catalisador	Teor metálico nominal (% em massa)			Teor metálico (análise química) (% em massa)		
	Mo	Ni	Co	Mo	Ni	Co
Mo/ $\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol – Gel)	22	-	-	23,2	-	-
Mo/ $\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck)	22	-	-	23,1	-	-
NiMo/ $\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol – Gel)	22	3	-	23,5	1,8	-
NiMo/ $\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck)	22	3	-	21,6	1,9	-
CoMo/ $\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol – Gel)	22	-	3	23,4	-	2,4
CoMo/ $\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck)	22	-	3	22,5	-	2,1

### 5.4.3. Difração de Raios – X

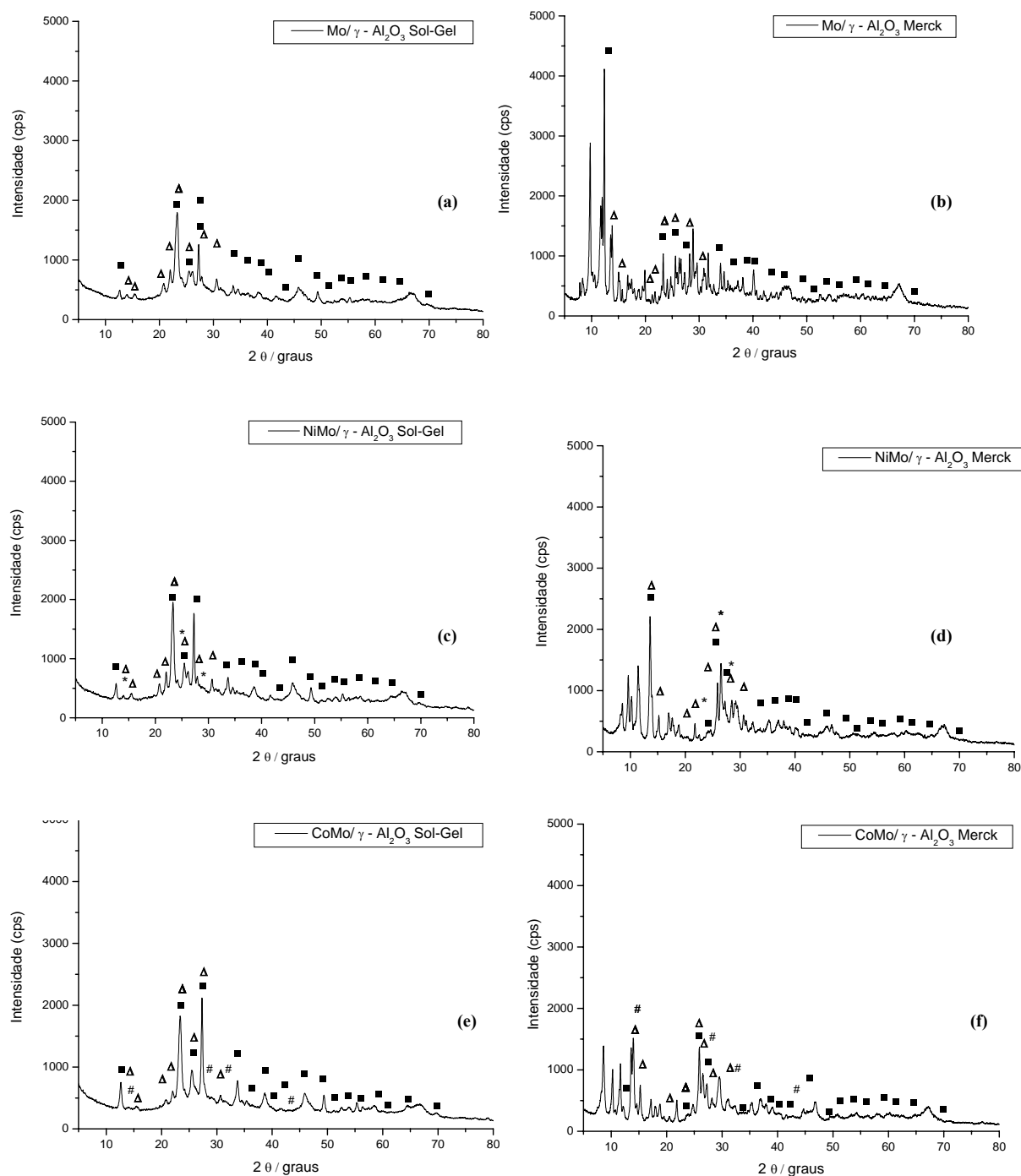
As análises por difração de raios-X realizadas em alto ângulo para as amostras Me/ $\gamma$ –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y) (Figura 5.14) evidenciam a presença das espécies Mo, Co ou Ni. Verifica-se que picos de difração altamente resolvidos (grandes cristais) referente aos planos cristalinos das fases do óxido de molibdênio ortorrômbico (MoO<sub>3</sub>) (JCPDS–35-0609) estão definidos para todas as amostras. Desses difratogramas observa-se, também, a formação da fase Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (JCPDS–23-0764). Para a  $\gamma$ –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol–Gel) contendo Ni, observou-se, além dos picos da fase Mo, picos de difração pouco intensos em 14,3, 25,3 e 28,8 ° (2  $\theta$ ) (JCPDS–31-0902), referente ao sistema monoclinico  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> e, para o catalisador NiMo/ $\gamma$ –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) picos em 23,4, 26,6 e 28,5 ° (2  $\theta$ ), referente ao sistema monoclinico  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> (JCPDS–45-0142). Porém não foi possível evidenciar a fase cristalina do NiO. Os difratogramas dos catalisadores contendo Co



apresentaram 5 picos de difração pouco intensos em 14,1, 28,5, 32,3, 32,3 e 43,4 ° (2  $\theta$ ) referentes ao sistema monoclinico da fase  $\text{CoMoO}_4$  (JCPDS-73-1331).

Dos difratogramas das Figuras 5.14e e 5.14f é possível verificar que a formação da fase  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  está mais evidente nas amostras  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Y})$  do que em relação às amostras M41(X), fato esse que se explica pelo menor número de átomos de Al presentes nesses últimos catalisadores. Similarmente ao observado para as amostras M41(X), nas amostras  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Y})$  não foi possível observar a presença da formação de fases cristalinas correspondentes a NiO e CoO, fato esse que, como já comentado, pode ser explicado pelo seu menor teor e por esses metais terem sido consumidos na formação das fases  $\text{NiMoO}_4$  ou  $\text{CoMoO}_4$ .

Apesar dos esforços realizados até o momento, não foi possível identificar a fase correspondente a picos de difração entre 5 e 11 ° (2  $\theta$ ), que aparecem nos difratogramas dos catalisadores suportados na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial.



**Figura 5.14** – Difratogramas dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel), (b) Mo/ $\gamma$  – Alumina (Merck); (c) NiMo/ $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel); (d) NiMo/ $\gamma$  – Alumina (Merck); (e) CoMo/ $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel); (f) CoMo/ $\gamma$  – Alumina (Merck). Onde, (■) MoO<sub>3</sub>, (Δ) Al<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, (\*) NiMoO<sub>4</sub>, (#) CoMoO<sub>4</sub>.

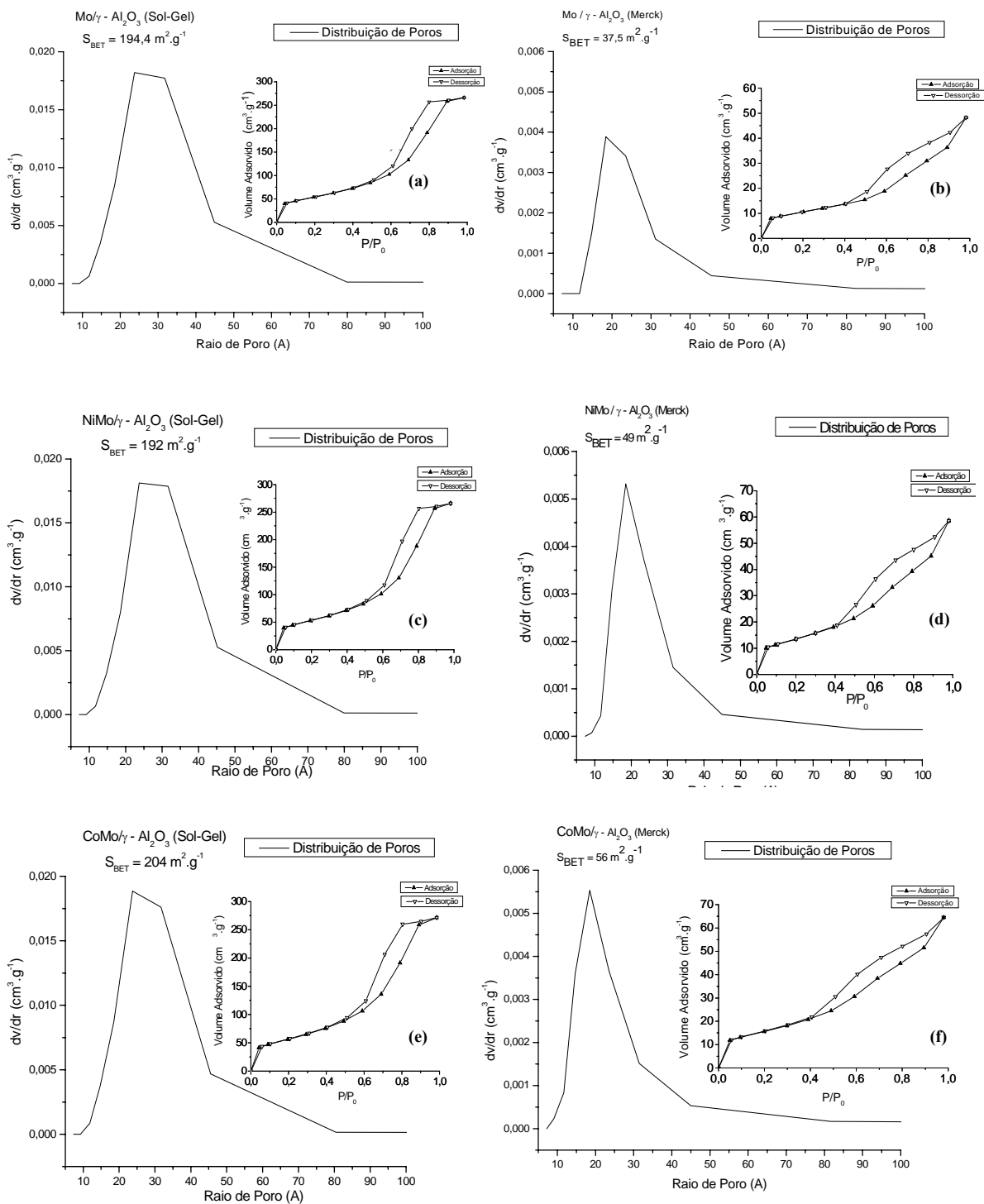
#### 5.4.4. Medidas de Adsorção / Dessorção de N<sub>2</sub>

Na Figura 4.15 se apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros e na Tabela 5.9 os valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), diâmetro médio de poros ( $d_{\text{BJH}}$ ) e volume total de poros ( $V_t$ ).

Da Figura 5.15 verifica-se que em comparação com o suporte (Figura 5.6 e Tabela 5.4), os catalisadores Me/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y) apresentam uma diminuição da área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), do volume total de poros ( $V_t$ ) e do diâmetro médio de poros ( $d_{\text{BJH}}$ ) (Tabela 5.8), porém as características de materiais mesoporosos permaneceram.

A redução da  $S_{\text{BET}}$  e  $V_t$  pode estar relacionada à incorporação de Mo, Co e Ni, o que aumenta a densidade do sólido. Por exemplo, o decréscimo da área superficial específica calculado foi igual a 56 %, 59 % e 58 % no suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel) impregnado com Mo (22 % em massa), NiMo (22 % de Mo e 3 % de Ni, em massa) e CoMo (22 % de Mo e 3 % de Co, em massa). Um segundo fator, pode estar relacionado à obstrução parcial dos poros pelas espécies metálicas (DUMEIGNIL et al., 2005).

Apesar da considerável redução da  $S_{\text{BET}}$  da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizada pelo método Sol-Gel, esta apresenta ainda, áreas muito maiores que a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) (Tabela 5.9). Ambos os suportes apresentaram poros suficientemente largos, capazes de permitir a difusão e o processamento de moléculas volumosas.



**Figura 5.15** – Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de tamanho de poros nos catalisadores: (a) Mo/γ – Alumina (Sol – Gel), (b) Mo/γ – Alumina (Merck); (c) NiMo/γ – Alumina (Sol – Gel); (d) NiMo/γ – Alumina (Merck); (e) CoMo/γ – Alumina (Sol – Gel); (f) CoMo/γ – Alumina (Merck).

**Tabela 5.9** – Características texturais dos catalisadores do Me/  $\gamma$  – Alumina(Y).

Amostra	$d_{\text{BJH}}$ (nm)	$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{ex}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{mi}}$	$V_{\text{t}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol – Gel)	8,1	472,0	472,0	-	0,95
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	6,9	76,0	76,0	-	0,13
Mo/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol – Gel)	4,2	194,4	190,1	4,3	0,41
Mo/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	4,0	37,5	35,3	2,2	0,08
NiMo/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol – Gel)	4,3	192,0	187,0	5,0	0,41
NiMo/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	3,7	49,0	48,5	0,5	0,09
CoMo/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol – Gel)	4,1	204,0	200,3	3,7	0,42
CoMo/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	3,6	56,0	54,3	1,7	0,10

$d_{\text{BJH}}$  – Diâmetro Médio de Poros

$S_{\text{BET}}$  – Área Superficial Específica

$S_{\text{ex}}$  – Área Superficial Externa

$S_{\text{mi}}$  – Área Microporosa

$V_{\text{t}}$  – Volume Total de Poros

#### 5.4.5. Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio

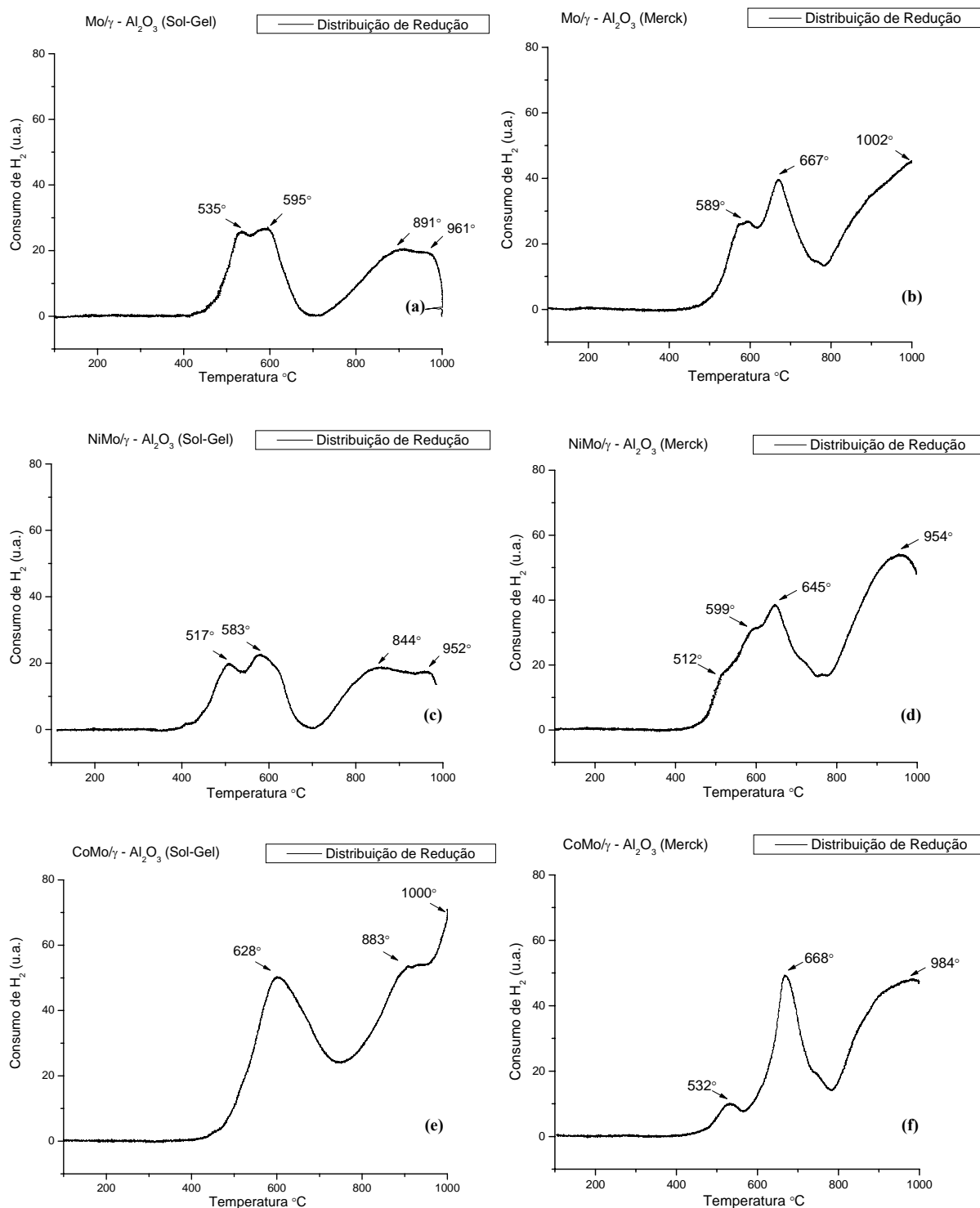
As análises de redução à temperatura programada (Figura 5.16) mostraram a redutibilidade das espécies (Mo, Co e Ni) depositadas nos suportes  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Y).

Da Figura 5.16a se observa que a redução das espécies de Mo na amostra Mo/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Sol-Gel) ocorre em duas etapas principais. Os picos de redução nas temperaturas de 595 e 961 °C (Figura 5.16a) correspondem à redução das espécies de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_2$ , respectivamente, com maior interação com o suporte (HERRERA et. al, 2005). Os outros dois picos (535 e 891 °C) que aparecem na análise podem ser atribuídos às espécies de Mo superficiais de menor interação com

o suporte. O catalisador Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) (Figura 5.16b) apresenta perfil de redução semelhante ao do catalisador Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel), porém, apresenta picos de redutibilidade das espécies de Mo<sup>+6</sup> de menor interação com o suporte em 589 °C e com forte interação em 667 °C e, para as espécies de Mo<sup>+4</sup> a Mo<sup>0</sup> apresenta redutibilidade a temperaturas acima de 800 °C.

Analisando os catalisadores NiMo suportados em ambos suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y) o perfil não se altera significativamente comparado aos perfis dos catalisadores contendo somente Mo, porém, um pico de baixa intensidade aparece em menor temperatura, sendo atribuído à fase NiMoO<sub>4</sub>. O pico atribuído à redução dessa fase aparece na temperatura de 517 e 512 °C para as amostras NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel) e NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck), respectivamente.

Por fim, os suportes contendo os óxidos de Co e Mo apresentam perfis de redução das fases CoMoO<sub>4</sub> e MoO<sub>3</sub> onde, para os metais suportados na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel) (Figura 5.16e) a redução ocorre simultaneamente (628 °C) não sendo possível a determinação desses eventos através dessa análise, podendo estar sobrepostos, visto que a fase CoMoO<sub>4</sub> foi observada pela difração de raios X na Figura 5.14e. Observou-se também para essa amostra outros dois picos de redução que podem ser atribuídos à redução do Mo<sup>+4</sup> superficial (883 °C) e à redução de Mo (Mo<sup>+4</sup> → Mo<sup>0</sup>) de maior interação à temperatura superior a 800 °C. No entanto, os perfis de redução para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) (Figura 5.16f), suportando esses metais (Co e Mo), apresentam 3 picos de redução distintos, onde a redução da fase Co ocorre à temperatura de 532 °C atribuído às espécies de Co<sup>+2</sup> bem disperso de simetria octaédrica (PAPADOPOULOU et al., 2004). Já para as fases de Mo<sup>+6</sup> e Mo<sup>+4</sup> ocorrem a temperaturas maiores (668 para Mo<sup>+6</sup> e acima de 800 °C para Mo<sup>+4</sup>).



**Figura 5.16** – Perfis de RTP dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel), (b) Mo/ $\gamma$  – Alumina (Merck); (c) NiMo/ $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel); (d) NiMo/ $\gamma$  – Alumina (Merck); (e) CoMo/ $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel); (f) CoMo/ $\gamma$  – Alumina (Merck).

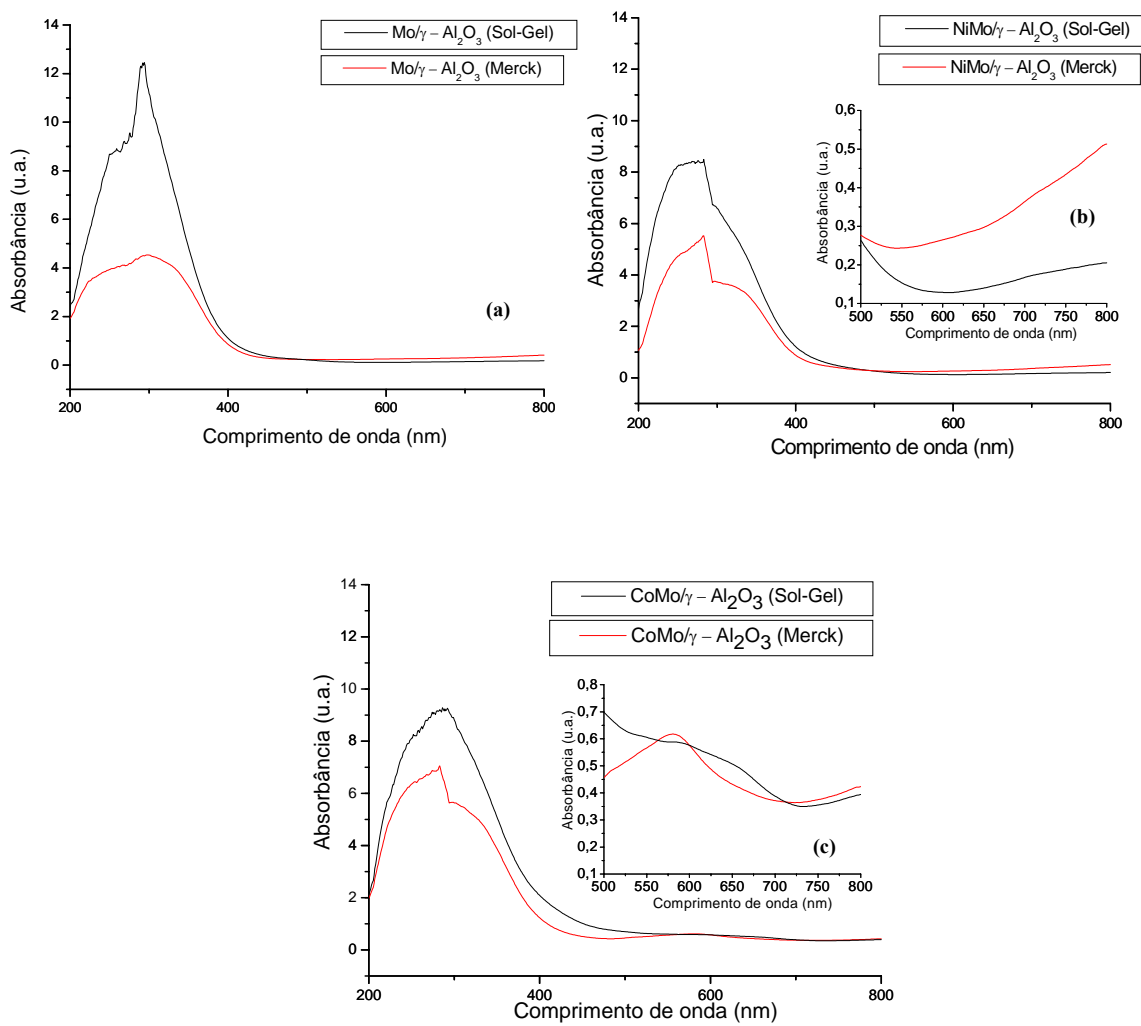
#### 5.4.6. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS – UV<sub>vis</sub>)

A Figura 5.17 apresenta os perfis de DRS-UV<sub>vis</sub> entre 200 e 800 nm para os catalisadores do tipo Me/ $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y).

O espectro de DRS dos catalisadores Mo/ $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y) apresentam bandas de absorção entre 200 e 400 nm. Segundo HIGASHIMOTO et al. (2005) e DUAN et al. (2006), as bandas nessa faixa se relacionam à transferência de carga de O<sup>-2</sup> para Mo<sup>+6</sup>. Esses mesmos autores atribuem as bandas de absorção em 200 nm e entre 250 – 280 nm a espécies de Mo<sup>+6</sup> em coordenação tetraédrica e as bandas ente 250-295 e 300-400 nm a espécies octaédricas.

Os suportes  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Y) contendo NiMo ou CoMo (Figuras 5.17b e 5.17c, respectivamente), apresentam bandas semelhantes às contendo somente Mo. No caso dos catalisadores contendo Ni, a banda em torno de 390 e entre 600-800 nm apresentam absorção que pode ser atribuída ao Ni<sup>+2</sup> em coordenação octaédrica (SALERNO et al., 2004). Segundo MANCERA et al. (2005), a banda de absorção entre 500 e 700 nm presentes na análise de DRS para os catalisadores CoMo estão relacionadas à presença de Co tetraédricamente coordenado, associado à fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e a Co octaédricamente coordenado (normalmente relacionado à bandas entre 400 e 700 nm).





**Figura 5.17** – Espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> dos catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$  – Alumina (Y), (b) NiMo/ $\gamma$  – (Y); (c) CoMo/ $\gamma$  – Alumina (Y).

## 5.5. Avaliação Catalítica

### 5.5.1. Catalisadores à Base de Mo, NiMo ou CoMo Suportados sobre Me/M41(X)

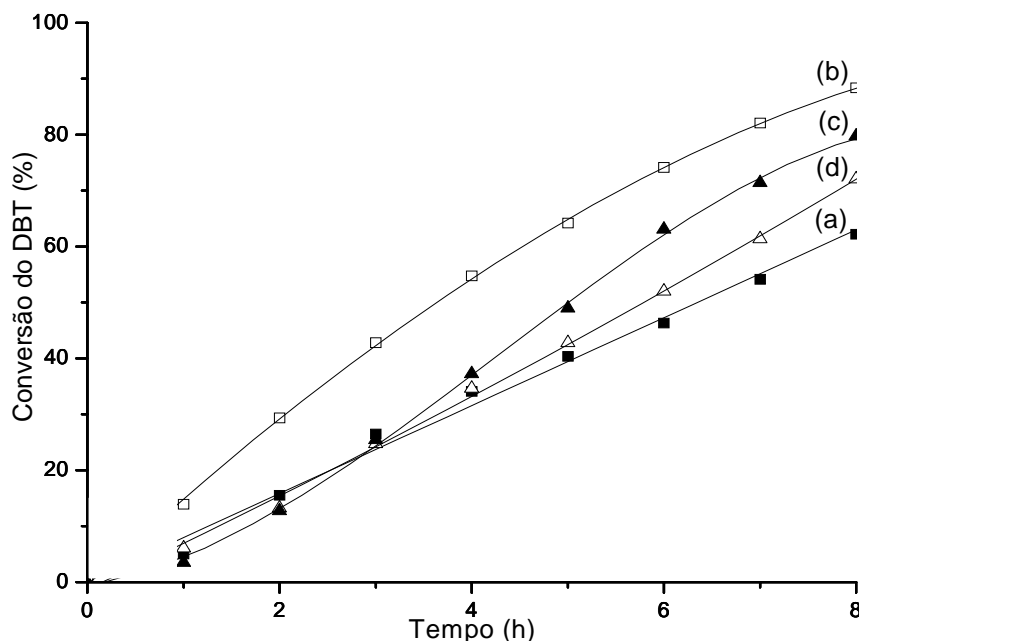
A avaliação na reação de HDS do dibenzotiofeno (DBT) dos catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados na M41(30) e CoMo suportado na M41(40), foi realizada em um reator operando em batelada do tipo Parr, a 300 °C e uma pressão de H<sub>2</sub> de 6,9 MPa. Nas Tabelas 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 se apresentam para cada ensaio a concentração de reagente e produtos no reator e na Figura 5.18 a conversão de DBT em função do tempo. Da Figura 5.18 observa-se que os catalisadores apresentam altas taxas de conversão, confirmando a alta atividade de catalisadores à base de Mo para a reação de dessulfurização do DBT. Dessa mesma Figura, observa-se que os catalisadores à base de Mo contendo Ni ou Co apresentam atividades superiores ratificando o caráter promotor desses metais no processo de dessulfurização, fato esse já evidenciado por outros autores (KLIMOVA et al., 2003, ERGOROVA e PRINS, 2004 e HERRERA et al., 2005). Como já comentado no **item 2.4**, a taxa de reação de HDS sobre catalisador à base de Mo é menor, devido à ligação mais forte entre os átomos Mo – S, que a existente entre os átomos Co – S ou Ni – S nos catalisadores à base de NiMo ou CoMo, fato esse que indica, possivelmente, que o rompimento da ligação Mo – S, seja a etapa limitante no processo de HDS (WANG et. al, 2001). Entretanto, como explicado no **item 2.3.3**, maiores evidências sobre esse efeito promotor são explicadas através do modelo envolvendo a associação estrutural entre as fases metálicas, denominada como “CoMoS” ou “NiMoS” (EIJSBOUTS, 1997 e TOPSOE et al., 2005) e do modelo envolvendo somente o efeito de contato íntimo entre as

fases sem ocorrer a formação de uma fase mista (GRANGE E VANHAEREN, 1997 e EIJSBOUTS, 1997).

O efeito promotor do Ni e Co pode, também, ser atribuído à maior redutibilidade das espécies de níquel e cobalto em relação à redução das espécies de molibdênio (Figura 5.11), o que facilitaria o processo de sulfetação. Zepeda et al. (2006), sugerem que há uma relação direta entre a redutibilidade dos precursores óxidos e a atividade para HDS das amostras sulfetadas. Segundo esses autores, quanto menor a temperatura de redução das espécies suportadas maior a sulfetação, portanto a geração de um maior número de sítios e, por conseqüente, maior atividade catalítica para HDS do DBT.

Aos se observar os dados apresentados nas Tabelas 5.10 a 5.13, observa-se que nos catalisadores estudados ocorrem paralela e/ou consecutivamente reações de craqueamento (benzeno, ciclohexano, e hidrocarbonetos leves ( $C_3 - C_6$ )). Essas últimas reações ocorrem devido ao caráter bifuncional desses catalisadores (presença de sítios hidrogenantes/desidrogenantes e sítios ácidos).

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13, os principais produtos obtidos através da reação de HDS do DBT sobre os catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados na M41(X) foram, o bifenila (BF), o ciclohexil-benzeno (CHB). Para os catalisadores contendo Mo e NiMo foi observado, também, um produto intermediário, o tetrahydro dibenzotiofeno (THDBT). A formação desses produtos é coerente com o mecanismo de dessulfurização do DBT (Figura 5.19) proposto por KLIMOVA et al. 2003, onde os principais produtos da reação são: bifenila (BF), ciclohexil-benzeno (CHB), dicitlohexil (DCH), tetrahydro dibenzotiofeno (THDBT) e alguns produtos de craqueamento como, benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves ( $C_3 - C_6$ ), onde as possíveis rotas de reação são: (i) dessulfurização direta (DDS) e, (ii) hidrogenação e com posterior dessulfurização (HID).



**Figura 5.18** – Conversão do DBT sobre os catalisadores: (a) Mo/M41(30), (b) NiMo/M41(30) e (c) CoMo/M41(30), (d) CoMo/M41(40)

**Tabela 5.10** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador Mo/M41(30).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	0,6	1,3	2,0	2,3	2,6	2,8	3,1	3,3	
Ciclohexil-benzeno	0	0,4	1,0	1,9	2,6	3,0	3,5	4,0	4,5	
Tetrahidro DBT	0	0	0	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,4	
DBT à Leves(*)	0	0,7	2,9	3,4	4,8	6,0	7,2	8,7	10,7	
Outros(*)	0	0	0	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	
DBT	33,5	31,8	28,3	24,7	22,1	20,0	18,0	15,4	12,7	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves ( $C_3 - C_6$ ); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Tabela 5.11** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador NiMo/M41(30).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	1,2	2,1	2,7	3,1	3,6	3,8	3,8	3,9	
Ciclohexil-benzeno	0	1,2	2,5	3,8	4,8	5,9	7,1	7,7	8,4	
Tetrahidro DBT	0	0	1,2	1,3	1,1	0	0	0	0	
DBT à Leves(*)	0	2,2	3,8	6,1	8,7	10,9	12,6	14,5	15,6	
Outros(*)	0	0	0,3	0,5	0,7	1,2	1,4	1,6	1,9	
DBT	33,7	29,1	23,8	19,3	15,3	12,1	8,8	6,1	3,9	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Tabela 5.12** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador CoMo/M41(30).

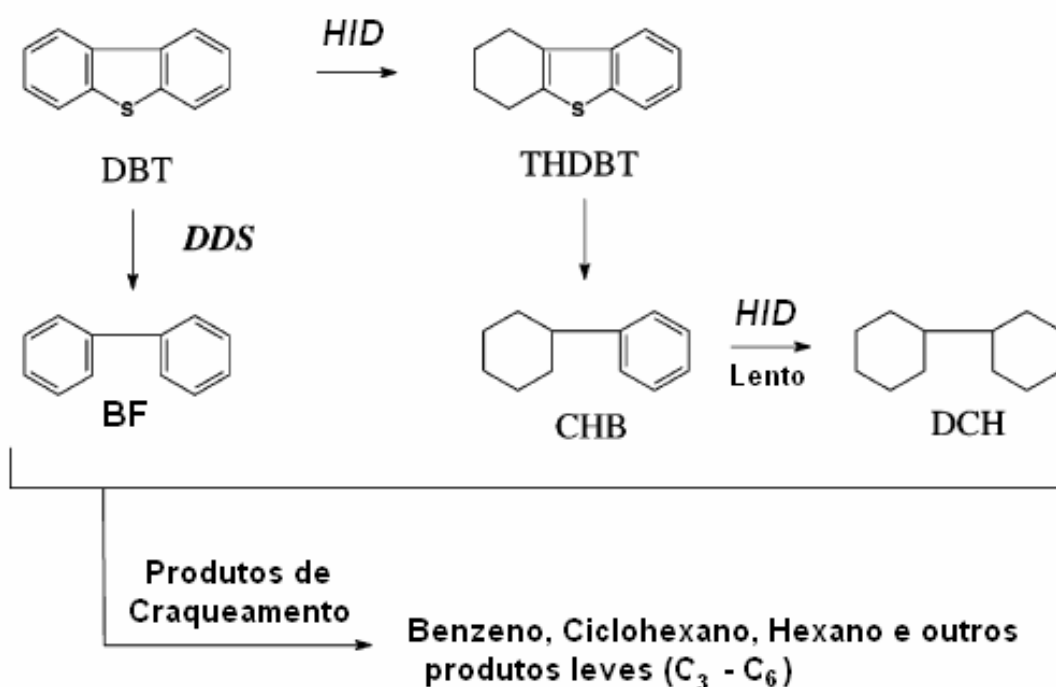
Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	0,9	2,3	4,0	5,6	7,0	8,8	9,8	10,3	
Ciclohexil-benzeno	0	0	0,7	1,5	2,3	3,0	3,8	4,1	4,2	
Tetrahidro DBT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DBT à Leves(*)	0	0,3	1,4	3,4	4,9	6,8	8,9	10,5	12,8	
Outros(*)	0	0	0	0	0,3	0,4	0,6	0,7	0,7	
DBT	35,1	33,9	30,7	26,2	22,0	17,9	13,0	10,0	7,1	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Tabela 5.13** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador CoMo/M41(40).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	0,3	1,8	4,0	5,5	6,6	8,0	9,1	10,6	
Ciclohexil-benzeno	0	0	0,5	1,4	2,1	2,6	3,3	3,9	4,5	
Tetrahidro DBT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DBT à Leves(*)	0	1,9	2,4	3,4	4,8	5,8	6,8	8,4	9,9	
Outros(*)	0	0	0	0	0	0,3	0,4	0,5	0,7	
DBT	35,7	33,5	31,0	26,9	23,3	20,4	17,2	13,8	10,0	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves ( $C_3 - C_6$ ); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Figura 5.19** - Esquema representativo da reação para HDS do DBT (Klimova et al., 2003).

Da Tabela 5.14 e da Figura 5.20 observa-se que no decorrer do processo reacional a rota predominante foi a hidrogenação para os catalisadores contendo Mo e NiMo e, a dessulfurização direta para os catalisadores contendo CoMo. Esse resultado é condizente com o apresentado por Wang et. al. (2001 e 2002), os quais indicaram que para catalisadores à base de NiMo, a rota de reação predominante é a HID devido às espécies de Ni, em relação às espécies de Co, serem mais ativas para a hidrogenação do anel fenil do DBT. Para os catalisadores CoMo, esses autores mostraram que, a rota predominante foi a DDS. Contrariamente aos resultados apresentados por Wang et al. (2001 e 2002) e os obtidos nesse trabalho, Klimova et al. (2003), mostraram que, sobre catalisadores contendo NiMo, a formação de bifenila foi maior que a do ciclohexilbenzeno, concluindo, então, que sobre esses catalisadores a rota principal foi a DDS. No entanto, deve levar-se em consideração que os catalisadores preparados neste trabalho apresentam um teor de Ni superior e um teor de Mo muito superior (relação  $\frac{Ni}{(Ni + Mo)}$  igual a 0,18) quando comparado ao catalisador NiMo/Al-MCM-41 preparado por KLIMOVA et al. (2003), cuja relação  $\frac{Ni}{(Ni + Mo)}$  foi igual a 0,33. A diferença nessa relação deve interferir no balanceamento das taxas HID e DDS.

**Tabela 5.14** - Distribuição dos Produtos e Conversão do DBT na reação de HDS do DBT (\*).

Catalisador	Conversão (%)	Distribuição dos Produtos (%)				
		DDS	HID		DBT à Leves	Outros
		BF	CHB	THDBT		
Mo/M41(30)	62,2	16,3	22,3	7,1	49,7	4,6
NiMo/M41(30)	88,3	13,7	29,7	-	49,9	6,7
CoMo/M41(30)	79,7	37,5	15,3	-	44,6	2,6
CoMo/M41(40)	72,0	43,5	18,3	-	35,5	2,7

Onde, DDS - Dessulfurização Direta; HID - Hidrogenação; BF - Bifenila; CHB – Ciclohexilbenzeno; THDBT – TetrahydroDBT; DBT à Leves - benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

(\*) calculado para t = 8 h.

Uma análise a iso-conversão (20 %) da seletividade a produtos sobre os catalisadores em estudo se mostra na Tabela 5.15. Dessa Tabela pode observar-se que para os catalisadores contendo somente Mo e NiMo, as taxas relativas às rotas HID e DDS são próximas e, para os catalisadores à base de CoMo há claramente um forte predomínio da rota DDS. Esses resultados (Tabela 5.15), quando comparados aos apresentados na Tabela 5.14, mostram que a cinética da reação de dessulfurização direta aumenta na seqüência: CoMo >> NiMo ≈ Mo.

Da Tabela 5.23 pode-se observar, também, que reações paralelas e/ou simultâneas de craqueamento (produção de produtos leves) ocorrem desde o início da reação devido à presença de sítios ácidos (efeito da incorporação de átomos de alumínio no suporte) (KLIMOVA et al., 2003 e HERRERA et al., 2005).



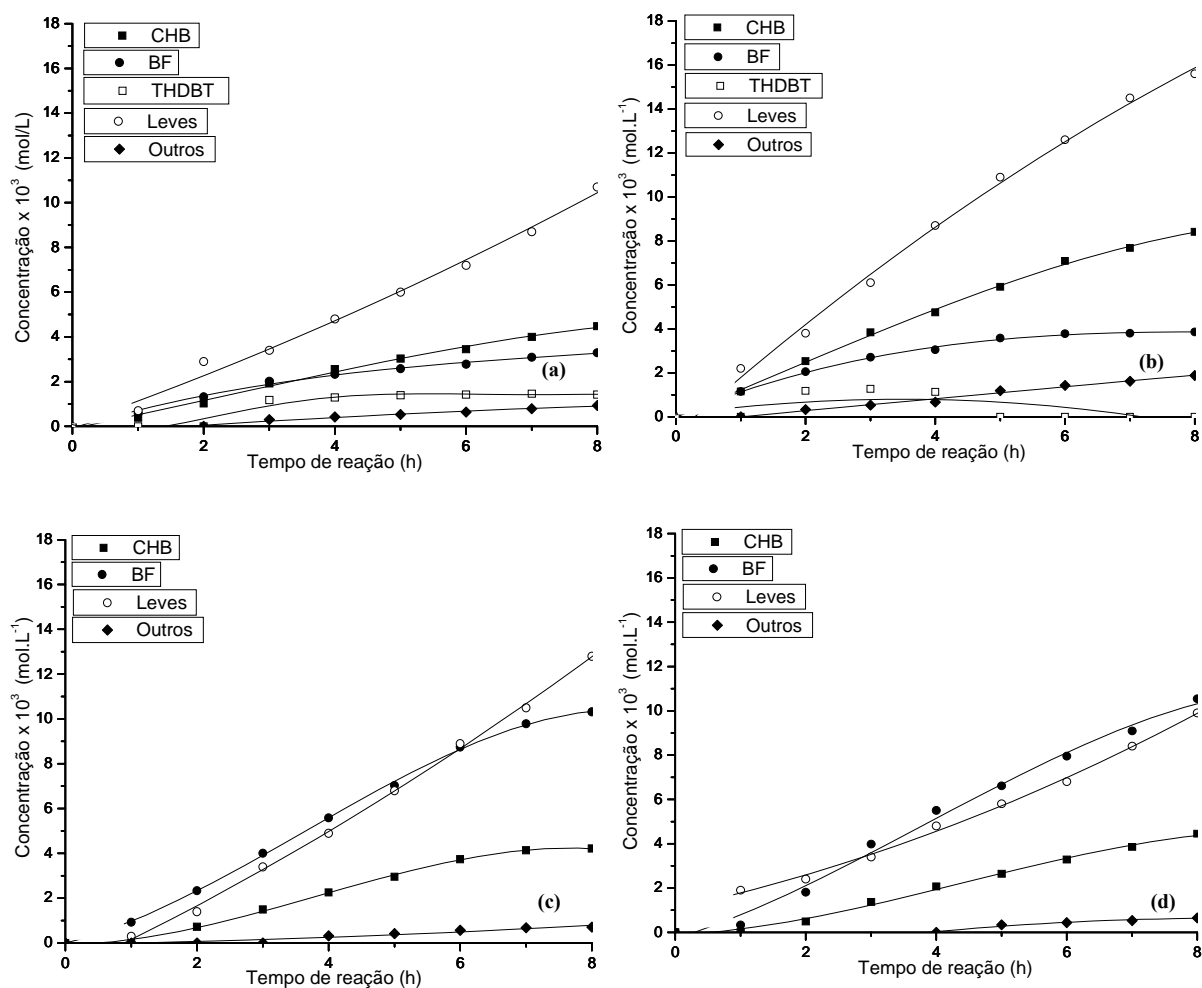
**Tabela 5.15** - HDS do DBT sobre catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados sobre Al-MCM41 - Distribuição dos produtos através de análise a iso-conversão <sup>(\*)</sup>.

Catalisador	Distribuição dos Produtos (%)					DBT à Leves
	DDS	HID			Outros	
	BF	CHB	DCH	THDBT		
Mo/M41(30)	24,3	21,3	-	9,6	2,0	42,8
NiMo/M41(30)	22,4	26,5	-	8,0	1,5	41,6
CoMo/M41(30)	46,5	15,4	-	-	1,5	36,6
CoMo/M41(40)	42,0	14,3	-	-	-	43,7

Onde, DDS - Dessulfurização Direta; HID - Hidrogenação; BF - Bifenila; CHB – Ciclohexil-benzeno; THDBT – TetrahydroDBT; DBT à Leves - benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

<sup>(\*)</sup> calculado para conversão = 20 %.

Da Figura 5.20 observa-se que no início do processo reacional os catalisadores contendo Mo ou NiMo apresentam atividades semelhantes para a formação de BF (rota DDS) e CHB (rota HID). Entretanto, levando em consideração que a velocidade da reação de hidrogenação do DBT a THDBT sobre os catalisadores Mo é maior que a dessulfurização do THDBT a CHB (vide esquema da Figura 5.19), há uma tendência ao THDBT acumular-se no reator. Desta Figura pode-se observar, também, que as reações paralelas e/ou simultâneas de craqueamento ocorrem desde o início da reação. Reações essas, que como já comentado, ocorrem devido à incorporação dos átomos de Al no suporte, os quais proporcionam uma função ácida nos catalisadores.



**Figura 5.20** – Composição dos produtos em função do tempo durante a reação de HDS do DBT sobre os catalisadores: (a) Mo/M41(30); (b) NiMo/M41(30); (c) CoMo/M41(30); (d) CoMo/M41(40).

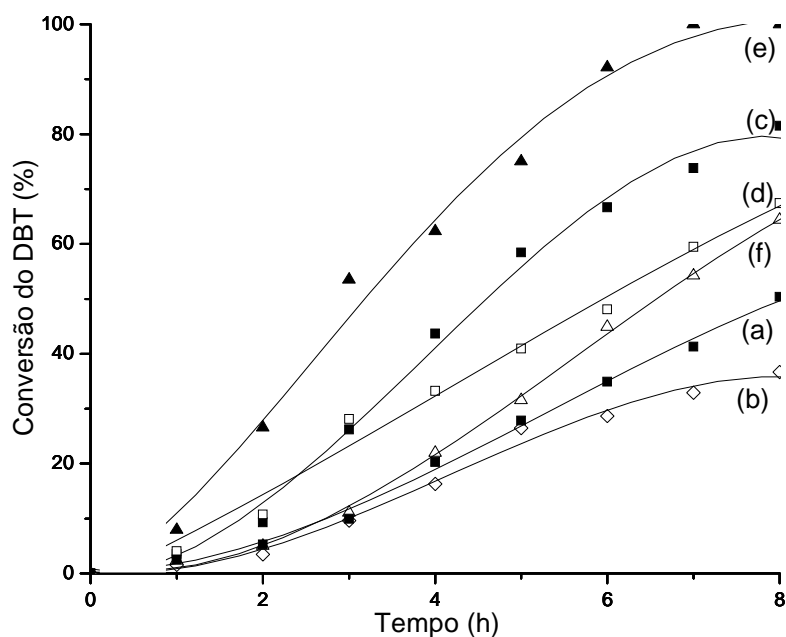
### 5.5.2. Catalisadores à Base de Mo, NiMo ou CoMo Suportados sobre $\gamma$ – Alumina (Sol–Gel) ou $\gamma$ –Alumina (Merck)

A avaliação na reação de HDS do DBT sobre os catalisadores, Mo, NiMo e CoMo suportados na  $\gamma$ –Alumina (Sol–Gel e Merck) foi realizada em um reator operando em batelada do tipo Parr, a 300 °C e uma pressão de H<sub>2</sub> de 6,9 MPa. Nas Tabelas 5.16 a 5.21 se apresenta para cada ensaio a concentração de reagente e produtos no reator e na Figura 5.21 a conversão em função do tempo. Semelhantemente ao comportamento desses catalisadores suportados na peneira molecular Al-MCM-41, os catalisadores Mo, NiMo e/ou CoMo suportados em  $\gamma$ –Alumina apresentam significativa atividade na reação de HDS do DBT. Esse resultado, como já reportado por outros autores (DUMEIGNIL et al., 2005 e ERGOROVA e PRINS, 2004) se relaciona à alta atividade desses metais no HDS do DBT.

Da Figura 5.21 observa-se, também, que os catalisadores à base de Mo contendo Ni ou Co apresentam atividades superiores em relação aos catalisadores contendo somente Mo, ratificando o caráter promotor desses metais no processo de dessulfurização, fato esse já observado para esses catalisadores suportados na M41(X) e evidenciado por outros autores (KLIMOVA et al., 2003, ERGOROVA e PRINS, 2004 e HERRERA et al., 2005).

Nota-se da Figura 5.21 que os catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados na  $\gamma$ –Alumina (Sol-Gel) apresentam atividades maiores que os catalisadores suportados na  $\gamma$ –Alumina (Merck). Este fato, pode estar relacionado à maior dispersão das espécies metálicas na  $\gamma$ –Alumina (Sol-Gel) devido a possuir maior área superficial específica (Tabela 5.9), o que ocasiona um número maior de grupos hidroxila expostos, capazes de interagir com as espécies metálicas. Outro fato a ser considerado é a formação, durante o processo de

impregnação/calцинаção da  $\gamma$ -Alumina (Merck), de espécies metálicas de menor atividade à formação de sulfetos. Essas espécies podem estar relacionadas às fases não identificadas nos difratogramas da Figura 5.14 (vide item 5.4.3).



**Figura 5.21** – Conversão do DBT sobre os catalisadores: (a) Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel), (b) Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck), (c) NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel), (d) NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck), (e) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel) e (f) CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck).

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 5.16 a 5.21, no processo de HDS do DBT sobre os catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados sobre as aluminas em estudo (Sol-Gel e Merck) os principais produtos obtidos foram, o bifenila (BF) e o ciclohexil-benzeno (CHB). Para o catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) foi observado uma pequena formação do dicitclohexil (DCH), o qual se forma no meio reacional pela hidrogenação do ciclohexil-benzeno (vide esquema da Figura 5.19). Para o catalisador à base de Mo suportado na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) foi observado, também, o tetraidro dibenzotiofeno (THDBT), produto intermediário da rota HYD.

A formação desses produtos é coerente com o mecanismo de dessulfurização do DBT (Figura 5.19), onde os principais produtos da reação proposto são: bifenila (BF), ciclohexil-benzeno (CHB), dicrolohexil (DCH), tetrahydro dibenzotiofeno (THDBT) e alguns produtos de craqueamento como, benzeno, ciclohexano, hexano e outros produtos leves ( $C_3 - C_6$ ), onde os possíveis mecanismos de reação propostos são: (i) rota de dessulfurização direta (DDS) e, (ii) rota de hidrogenação e conseqüente dessulfurização (HID).

**Tabela 5.16** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	0,5	0,8	1,3	2,2	2,6	3,0	3,4	3,9	
Ciclohexil-benzeno	0	0	0,4	0,9	2,0	2,9	4,0	4,9	6,3	
Tetrahydro DBT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DBT à Leves	0	0,3	0,5	1,1	2,5	3,8	4,6	5,8	5,7	
Outros(*)	0	0	0	0	0	0	0	0,6	0,8	
DBT	33,2	32,4	31,5	29,9	26,5	23,9	21,6	18,5	16,5	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves ( $C_3 - C_6$ ); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Tabela 5.17** – Concentração do produto e reagentes para o catalisador Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	0,3	0,6	1,1	1,6	2,2	2,3	2,5	2,7	
Ciclohexil-benzeno	0	0	0,4	1,0	1,6	2,7	3,2	3,7	4,3	
Tetrahidro DBT	0	0	0	0	0	1,1	1,2	1,3	1,3	
DBT à Leves	0	0,2	0,2	1,1	2,3	3,0	2,7	3,0	3,4	
Outros(*)	0	0	0	0	0	0	0,3	0,7	0,8	
DBT	33,9	33,4	32,7	30,7	28,4	24,9	24,2	22,7	21,4	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Tabela 5.18** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	0,9	1,7	3,8	6,0	7,6	8,4	9,0	9,5	
Ciclohexil-benzeno	0	0,3	0,8	2,5	4,5	6,4	7,4	8,1	9,6	
Tetrahidro DBT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DBT à Leves	0	0	0,7	2,4	4,0	4,7	5,5	6,4	6,8	
Outros(*)	0	0	0	0	0	0,7	0,8	0,9	1,1	
DBT	33,1	31,9	29,9	24,4	18,6	13,7	11,0	8,7	6,1	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Tabela 5.19** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	0,8	1,5	3,2	3,7	4,3	4,9	5,7	6,2	
Ciclohexil-benzeno	0	0,5	1,1	3,3	4,0	4,8	5,8	7,3	8,5	
Diciclohexil	0	0	0	0	0	0,4	0,5	0,7	0,8	
Tetrahydro DBT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DBT à Leves	0	0,1	1,1	3,1	3,4	4,1	4,5	5,6	6,4	
Outros(*)	0	0	0	0	0,3	0,4	0,8	1,0	1,2	
DBT	34,2	32,8	30,5	24,6	22,8	20,2	17,7	13,9	11,1	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Tabela 5.20** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	1,4	5,5	10,6	12,3	14,4	16,9	14,2	17,3	
Ciclohexil-benzeno	0	0,4	1,7	3,5	4,1	5,1	6,7	7,9	7,8	
Tetrahydro DBT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DBT à Leves	0	0	1,9	4,1	4,8	5,7	7,3	11,2	8,4	
Outros(*)	0	0	0	0	0	0,3	0,4	0,7	0,5	
DBT	34,0	32,2	24,9	15,8	12,8	8,5	2,7	0	0	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

**Tabela 5.21** – Concentração dos produtos e reagente para o catalisador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck).

Produtos/Reagente (mM)	Tempo (h)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Bifenila	0	1,0	1,7	3,2	5,4	7,2	9,7	11,5	13,6	
Ciclohexil-benzeno	0	0,4	0,5	0,8	1,4	2,0	2,8	3,5	4,4	
Tetrahidro DBT	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DBT à Leves	0	0	0	0	1,0	2,0	3,4	4,2	4,8	
Outros(*)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DBT	35,4	34,0	33,2	31,4	27,6	24,2	19,5	16,2	12,6	

(\*) Quantidade estimada de DBT à Leves – benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

Coerente com os resultados do HDS do DBT obtidos sobre os catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados na peneira molecular Al-MCM-41, os resultados para essa reação sobre esses catalisadores suportados na  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol - Gel) e  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) (Tabela 5.22 e Figura 5.22) mostram que no decorrer do processo reacional a rota predominante foi a hidrogenação (HID) para os catalisadores contendo Mo; ambas as rotas apresentam taxas semelhantes sobre os catalisadores NiMo e, a dessulfurização direta (DDS) predomina sobre os catalisadores CoMo. Da Tabela 5.22 observa-se, também, que sobre os catalisadores em análise ocorrem reações paralelas e/ou simultâneas de craqueamento com formação de produtos leves, efeito esse função da natureza, distribuição e força dos sítios ácidos relacionados à presença de grupos hidroxilas ou sítios ácidos de Lewis (DUMEIGNIL et al., 2003).



**Tabela 5.22** - Distribuição dos Produtos e Conversão do DBT na reação de HDS do DBT (\*).

Catalisador	Conversão (%)	Distribuição dos Produtos (%)					
		DDS	HID			Outros	DBT à Leves
		BF	CHB	DCH	THDBT		
Mo/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol - Gel)	50,4	23,5	37,3	-	-	4,6	34,6
Mo/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck)	36,7	21,8	34,2	-	10,4	6,1	27,5
NiMo/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol - Gel)	81,5	35,1	35,5	-	-	3,9	25,5
NiMo/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck)	67,5	26,8	37,0	3,5	-	5,4	27,3
CoMo/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Sol - Gel)	100,0	50,9	22,9	-	-	1,3	24,9
CoMo/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Merck)	64,4	58,6	19,3	-	-	-	22,1

Onde, DDS - Dessulfurização Direta; HID - Hidrogenação; BF - Bifenila; CHB - Ciclohexilbenzeno; THDBT - TetrahydroDBT; DBT à Leves - benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>); Outros - possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

(\*) calculado para t = 8 h.

Uma análise a iso-conversão (12 %) da seletividade a produtos sobre os catalisadores em estudo se mostra na Tabela 5.23. Dessa Tabela pode observar-se que para os catalisadores contendo somente Mo, as taxas relativas às rotas HID e DDS são próximas; para os catalisadores à base de NiMo nota-se um predomínio da rota DDS e para os catalisadores à base de CoMo há claramente um forte predomínio da rota DDS. Esses resultados (Tabela 5.23), quando comparados aos apresentados na Tabela 5.22, mostram que a cinética da reação de dessulfurização direta aumenta na seqüência: CoMo >> NiMo > Mo (WANG et al., 2001 e 2002).

Da Tabela 5.23 pode-se observar, também, que reações paralelas e/ou simultâneas de craqueamento (produção de produtos leves) ocorrem desde o início da reação e, em maior proporção sobre os catalisadores à base de Mo ou NiMo, de maior natureza hidrogenante que os catalisadores à base do CoMo (WANG et al., 2002).

**Tabela 5.23** – HDS do DBT sobre catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados sobre  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Distribuição dos produtos através de análise a iso-conversão (\*).

Catalisador	Distribuição dos Produtos (%)					DBT à Leves
	DDS	HID			Outros	
	BF	CHB	DCH	THDBT		
Mo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol - Gel)	26,4	33,8	-	-	-	39,8
Mo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	29,9	28,4	-	4,2	-	37,5
NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol - Gel)	48,4	25,8	-	-	-	25,8
NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	37,6	33,6	-	-	-	28,8
CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sol - Gel)	75,8	21,0	-	-	-	3,2
CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Merck)	71,0	18,6	-	-	-	10,4

Onde, DDS - Dessulfurização Direta; HID - Hidrogenação; BF - Bifenila; CHB – Ciclohexilbenzeno; THDBT – TetrahydroDBT; DBT à Leves - benzeno, ciclohexano e hidrocarbonetos leves ( $\text{C}_3$  –  $\text{C}_6$ ); Outros – possíveis compostos constituídos de anéis duplos saturados e/ou insaturados isentos de enxofre.

(\*) calculado para conversão = 12 %.

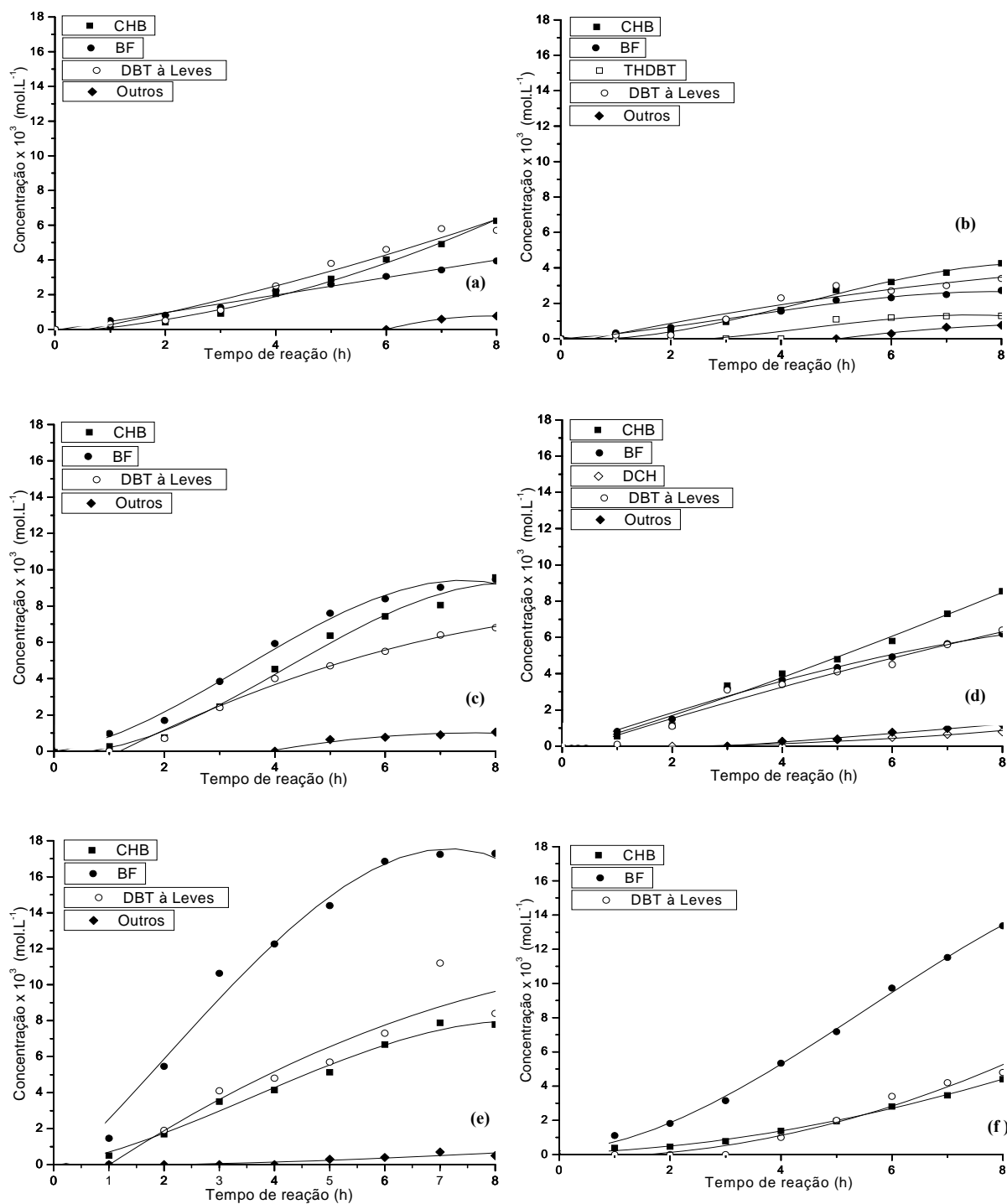
A Figura 5.22 apresenta a concentração dos produtos de reação em função do tempo, podendo se observar no início do processo reacional que os catalisadores contendo Mo e NiMo apresentam atividades semelhantes para a formação de BF (rota DDS) e CHB (rota HID). Como já comentado, no caso de catalisadores Mo, NiMo essa tendência é modificada com o tempo devido à maior velocidade de hidrogenação do DBT a THDBT em relação à velocidade de dessulfurização direta (vide esquema da Figura 5.19), o que leva a um aumento da concentração de CHB com o tempo.

Dos resultados apresentados pode concluir-se que sob as mesmas condições de preparação e teores metálicos semelhantes os catalisadores promovidos com Ni ou Co mostraram-se mais ativos para o HDS do DBT que os catalisadores contendo somente Mo. Os catalisadores

suportados na  $\gamma$  – Alumina (Sol – Gel), apesar de apresentar menores áreas superficiais específicas, mostraram atividades de mesma ordem ou superiores que os similares suportados em M41. Esse fato pode estar relacionado à maior densidade de grupos hidroxila superficiais pelo seu maior teor de alumínio, o que deve resultar numa melhor distribuição das espécies metálicas.

Apesar dos mecanismos de dessulfurização direta (produção da bifenila) e hidrogenação seguida de dessulfurização (produção do ciclohexil-benzeno) ocorrerem simultaneamente em todos os catalisadores, nos promovidos com Co as taxas do primeiro mecanismo (DDS) foram superiores às do segundo (HID), enquanto que, nos promovidos com Ni, devido ao maior caráter hidrogenante desse metal, as taxas do mecanismo HID foram superiores.

A presença de sítios ácidos em ambos os suportes conduziu à obtenção de produtos de craqueamento, em maior proporção quando se utilizou a Al-MCM-41, o que sugere nesse último material a presença de sítios ácidos com maior força (KLIMOVA et al., 2003) que os presentes nas  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizadas (DUMEIGNIL et al., 2003). Na M41(X), pela sua maior área superficial, um maior número de sítios ácidos expostos deverá, também, estar favorecendo esse processo.



**Figura 5.22** - Composição dos produtos em função do tempo durante a reação de HDS do DBT sobre os catalisadores: (a) Mo/γ – Alumina (Sol – Gel), (b) Mo/γ – Alumina (Merck); (c) NiMo/γ – Alumina (Sol – Gel); (d) NiMo/γ – Alumina (Merck); (e) CoMo/γ – Alumina (Sol – Gel); (f) CoMo/γ – Alumina (Merck).

## Capítulo 6

### Conclusões

Resultados DRX e medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, mostraram que o procedimento de síntese de peneiras moleculares Al-MCM-41 permitiu a obtenção de materiais com alto grau de ordenamento do sistema mesoporoso, alta área superficial específica ( $\approx 955 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e diâmetro médio de poros de 2,87 nm. No caso da  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  obtida pelo método Sol-Gel, esta apresentou um valor dessa área muito superior ( $472 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ao de uma  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  da Merck ( $76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), entretanto com uma distribuição de tamanho de poro mais larga.

Por análises de TG/DTG foi possível observar para os suportes tipo Al-MCM-41 perdas de massa superiores a 30 %, atribuído à decomposição e queima do surfactante (CTA<sup>+</sup>) utilizado na síntese e em torno de 30 % para a pseudo-boehmita atribuído à evaporação do solvente residual e à desidroxilação que ocorre durante a sua transformação para  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Após a incorporação na M41(X) de espécies metálicas de Mo, Co ou Ni, esse tipo de suporte preservou suas características estruturais, entretanto com diminuição da área superficial específica. O efeito de incorporação das espécies metálicas foi mais acentuado nos catalisadores preparados a partir da  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y})$ , resultando numa forte redução da área superficial específica e diâmetro de poros. Além da obstrução do sistema poroso nesses materiais pelas espécies metálicas depositadas, o aumento da densidade do sólido após a impregnação, é também um fator a ser considerado.

As análises de DRX, RTP e DRS-UV<sub>vis</sub> apresentaram, para os catalisadores, evidências da presença de espécies metálicas MoO<sub>3</sub>, NiMoO<sub>4</sub> ou CoMoO<sub>4</sub> nos catalisadores preparados,

espécies essas precursoras da obtenção através de sulfetação da fase metálica ativa para a reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno.

O processo de HDS do dibenzotiofeno sobre os catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados sobre as peneiras moleculares mesoporosas Al-MCM-41 (Amostras M41(X)) e as  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel e Merck) mostrou que esses catalisadores são altamente ativos nessa reação, com os bimetálicos contendo Mo e Ni (ou Co) apresentando altos valores de conversão (maiores que 70 %) durante 8 horas de reação. Esse Comportamento ratifica o caráter promotor do Ni e Co no processo de HDS do DBT.

A atividade para o HDS do DBT dos catalisadores estudados foi dependente, também, da área superficial específica do suporte, claramente observada na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sol-Gel) em relação à  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck). Esse comportamento pode-se explicar pelo maior número de grupos hidroxila expostos, capazes de interagir com as espécies metálicas e, assim, permitindo uma melhor dispersão da fase ativa. A presença de sítios ácidos na M41(X) e nas  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levou à ocorrência significativa de reações de craqueamento, em maior proporção na peneira molecular com estrutura MCM-41. A atividade para o craqueamento nesses suportes está relacionada à natureza, densidade e força dos sítios ácidos, função do teor de alumínio (quanto maior, menor força ácida) e da área superficial específica (quanto maior, maior o número de sítios ácidos expostos).

Os principais produtos do HDS do DBT sobre os catalisadores estudados foram:

- o Ciclohexil-benzeno (CHB), produto da rota HID, na qual ocorre a hidrogenação do DBT a tetrahydro-dibenzotiofeno (THDBT), com posterior dessulfurização a CHB e,
- o Bifenila (BF), produto da rota DDS, na qual ocorre a dessulfurização direta do DBT.

Entretanto, nos catalisadores contendo Mo ou NiMo houve favorecimento da ocorrência da rota HID, atribuída ao maior poder hidrogenante do Ni. Nos catalisadores contendo Co e Mo ao contrário a rota predominante foi a DDS.

## **Sugestões Para Trabalhos Futuros**

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, listam-se a seguir sugestões para estudos futuros:

- Verificar o efeito nas propriedades de catalisadores à base de Mo, NiMo ou CoMo ao utilizar como suporte materiais mesoporosos do tipo MCM-41 com teor de alumínio maior que aquele presente nas MCM-41 utilizadas neste trabalho.
- Avaliar o efeito da variação do teor dos metais Mo, Ni, Co nos catalisadores acima.
- Sintetizar e avaliar as propriedades físicas, químicas e catalíticas de catalisadores à base de Mo, NiMo ou CoMo suportados em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 pela incorporação de aditivos, tais como Pt, Pd, P, Ti, Nb, Zr, La e outros;
- Sintetizar e avaliar as propriedades de catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados em óxidos mistos do tipo:  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , e outros;
- Avaliar a atividade e seletividade dos diferentes catalisadores descritos acima no HDS de sulfurados tais como Tiofeno, Benzotiofeno, Dibenzotiofeno ou 4,6 – Dimetil Dibenzotiofeno.
- Comparar os resultados obtidos com os catalisadores suportados em MCM-41 e os obtidos utilizando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparada pelo método sol-gel como suporte.

**Referências Bibliográficas**

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - <http://www.anp.gov.br>, Acesso em: Fevereiro de 2007.

AZOROFF, L. V., BUERGUER, M. J., The Powder Method. McGraw-Hill. Inc. usa., (1958).

BABICH, I. V., MOULIJN, J. A., Fuel **82**. (2003) 607-631.

BASHA, S.J., SASIREKHA, N.R., MAHESWARI, R., SHANTHI, K., Applied Catalysis A: General. **308** (2006) 91–98.

BECK, J. S., VARTULLI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T. W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., McCULLEN, S. B., HIGGINS, J. B., SCHLENKERT, J. L., J. Am. Chem. Soc. **114**, (1992) 10834-10843.

BEJ S. K., MAITY S. K., TURAGA U. T., Energy & Fuels. **18**, No. 5, 2004.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. J., Adsorption of Gases in Mutimolecular Layers., J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309.

BRUNET, S., MEY, D., PÉROT, G., BOUCHY, C., DIEHL, F., Applied Catalysis A: General. **278** (2005) 143–172.

CARDOSO, D., JORDÃO, M. H., MACHADO, F. J., 2º curso Ibero – americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. São Carlos, Brasil, 2001.

CHENG, C.F., HE, H., ZHOU, W., KLINOWSKI, J., Chem. Phys. Letters. **224** (1995) 117.

CIENFUEGOS F. e VAITSMAN D., ANÁLISE INSTRUMENTAL. Rio de Janeiro. ed. Interciência, 2000.

CIOLA, R., Fundamentos da Catálise. 1º ed., Editora USP, São Paulo, 1981.



CRISTOL, S., PAUL, J. F., SCHOVSBO, C., VEULLY, E., PAYEN, E., Journal of Catalysis 239. (2006) 145–153.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: Outubro de 2005.

DATYE, A. K., SRINIVASAN, S., ALLARD, L. F., PEDEN, C. H. F., BRENNER, J. R., THOMPSON, L. T., Journal of Catalysis. 158 (1996) 204.

DHAR, G. M., MASSOTH, F.E., SHABTAI, J., Journal of Catalysis. 85 (1994) 44.

DHAR, G. M., SRINIVAS, B. N., RANA, M. S., KUMAR, M., MAITY, S. K., Catalysis Today. 86 (2003) 45–60.

DÍAZ, I., MOHINO, F., PARIENTE, J. P., SASTRE, E., Applied Catalysis A: General. 205 (2001) 19–30.

DIESELNET - <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>, Acesso em: Fevereiro de 2007.

DUAN, A., WAN, G., ZHAO, Z., XU, C., ZHENG, Y., ZHANG, Y., DOU, T., BAO, X., CHUNG, K., Catalysis Today. xxx (2006) xxx–xxx.

DUMEIGNIL, F., SATO, K., IMAMURA, M., MATSUBAYASHI, N., PAYEN, E., SHIMADA, H., Applied Catalysis A: General. 241 (2003) 319–329.

DUMEIGNIL, F., SATO, K., IMAMURA, M., MATSUBAYASHI, N., PAYEN, E., SHIMADA, H., Applied Catalysis A: General. 287 (2005) 135–145.

EGOROVA M. e PRINS R., Journal of Catalysis. 225 (2004) 417–427.

EIJSBOUTS S., Applied Catalysis A: General. 158 (1997) 53-92.

ESCALONA, N., GARCÍA, R., LAGOS, G., NAVARRETE, C., BAEZA, P., GILLAMBÍAS, F., J., Catalysis Communications. 7 (2006) 1053–1056.

GIANNETTO, G., **Zeólitas: Características, Propriedades y aplicaciones industriales**. 1. ed., Caracas, Ed. EdiT – Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p. ISBN 980-00-0392-4.

GOMES, E. L., **Síntese das peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica**. *Dissertação de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2005.

GRANGE, P., VANHAEREN, X., **Catalysis Today**. 36 (1997) 375-391.

GUINIER, A., **X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**. San Francisco, Editora W. H. Freeman and Company, 1963.

GUISNET, M., RIBEIRO, F. R., **Zeólitos, um nanomundo a serviço da catálise**. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

HANPRASOPWATTANA, A., Sault, A. G., Datye, A.K., **ACS Div. Petrol. Preprints**. 43 (1) (1998) 90.

GUTIÉRREZ O. Y., FUENTES G. A., SALCEDO C., KLIMOVA T., **Catalysis Today**. 116 (2006) 485–497.

HERRERA, J. M., REYES, J., ROQUERO, P., KLIMOVA, T., **Microporous and Mesoporous Materials**. 83 (2005) 283-291.

HIGASHIMOTO, S., HU, Y., TSUMURA, R., IINO, K., MATSUOKA, M., YAMASHITA, H., SHUL, Y. G., CHE, M., ANPO, M., **Journal of Catalysis**. 235 (2005) 272–278.

“IUPAC” **Manual of symbols and Terminology**. Appt. 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry., *Pure & Appl. Chem.* 31 (1972) 578.

JCPDS – **Joint Commite on Powder Diffraction Standars**. International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994 (CD ROM).

KLIMOVA, T., CASADOS, D. S., RAMÍREZ, J., **Catalysis Today**. 43 (1998) 135-146.

KLIMOVA, T., CALDERÓN, M., RAMÍREZ, J., Applied Catalysis A: General. 240 (2003) 29–40.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI, J. C.; BECK, J. S., Nature. 359, (1992) 710-12.

LEBIHAN, L., MAUCHAUSSI, C., DUHAMEL, L., GRIMBLOT, J., Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2, 837-842 (1994).

LEE, D. K., LEE, I. C., PARK, S. K., BAE, S. Y., WOO, C. I., Journal of Catalysis. 159, (1996) 212-218.

LEE, D. K., LEE, H. T., LEE, I. C., PARK, S. K., BAE, S. Y., KIM, C. H., and WOO C. I., Journal of Catalysis. 159, (1996) 219-229.

LIN, H-P., CHENG, S., YUAN MOU, C., Microporous Materials. 10 (1997) 111-121.

LUNA, J. F., SCHUCHARDT, U., Modificação de zeólitas para o uso em catalise. Química Nova, v. 24, n° 6, p. 885, 2001.

MAGYAR, S., HANCSÓK, J., KALLO, D., Fuel Processing Technology. 86 (2005) 1151–1164.

MAITY, S. K., RANA, M. S., SRINIVAS, B. N., BEJ, S. K., DHAR, G. M., RAO, T. S. R. P., J. Mol. Catal. A 153 (2000) 127.

MANCERA, P. T., RAMÍREZ, J., CUEVAS, R., ALEJANDRE, A. G., MURRIETA, F., LUNA, R., Catalysis Today. 107–108 (2005) 551–558.

MARCILLY, C., Journal of Catalysis. 216, (2003) 47–62.

MELO, R. A. A., Síntese e propriedades da peneira molacular mesoporosa MCM-41. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2000.

NEUROCK M., Applied Catalysis A: General. 160 (1997) 169-184.

OCCELLI, O. P., Applied Catalysis A: General. 183 (1999) 231-239.

PAPADOPOULOU, Ch., VAKROS, J., MATRALIS, H.K. VOYIATZIS, G.A., KORDULIS, Ch., Journal of Colloid and Interface Science. 174 (2004) 159-166.

PASTORE, H. O., Contribuição para estudo da formação de peneiras moleculares mesoporosas. (1998) 101 f. Tese (Livre Docência) – Universidade Estadual de Campinas.

PEGUIN, R. P. S., Síntese e caracterização de catalisadores de Cu e Co/ZSM-5 – Avaliação catalítica na redução de NO com propano ou metano. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2002.

RAMÍREZ, J., CONTRERAS, R., CASTILLO, P., KLIMOVA, T., ZÁRATE, R., LUNA, R., Applied Catalysis A: General. 197 (2000) 69–78.

RINALDI, R., SCHUCHARDT, U., Journal of Catalysis. 227 (2004) 109–116.

ROTH, W. J., VARTULI, J. C., Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves. Studies in Surface Science and Catalysis. 157, p. 91, 2005.

SALERNO, P., MENDIOROZ, S., AGUDO, A. L., Applied Catalysis A: General. 259 (2004) 17–28.

SAMPIERI, A., PRONIER, S., BLANCHARD, J., BREYSSE, M., BRUNET, S., FAJERWERGA, K., PEROT, C. L. G., Catalysis Today. xxx (2005) xxx–xxx.

SHANG H., LIU C., XU Y., QIU J., WEI F., Fuel Processing Technology. xx (2007) xxx–xxx.

SOLDATOV, D. V., and RIPMEESTER, J. A., Studies in Surface Science and Catalysis. 156 (2005) 35-54.

SONG, C., Catalysis Today. 86 (2003) 211-263.

SULLIVAN D, L., EKERDT, J. G., Journal of Catalysis. 178, (1998) 226.

SONG S-K., WANG Y., IHM S-K., Catalysis Today. xxx (2006) xxx–xxx.

TOLEDO, E., C., V., MEYER J., F., C., A., FILHO, R., M., 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. (2005).

TOPSOE, H., HINNEMANN, B., NORSKOV, J. K., LAURITSEN, J. V., BESENBACHER, F., HANSEN, P. L., HYTOFT, G., EGEBERG, R. G., KNUDSEN, K. G., Catalysis Today. 107–108 (2005) 12–22.

US EPA – United States Environmental Agency - <http://www.epa.gov>, Acesso em: Fevereiro de 2007.

WANG, A., WANG, Y., KABE, T., CHEN, Y., ISHIHARA, A., QIAN, W., Journal of Catalysis. 199, (2001) 19–29.

WANG, A., WANG, Y., KABE, T., CHEN, Y., ISHIHARA, A., QIAN, W., YAO, P., Journal of Catalysis. 210, (2002) 319–327.

WINKPEDIA - [http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra\\_low\\_sulphur\\_diesel](http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra_low_sulphur_diesel), Acesso em: Fevereiro de 2007.

YIN C. e LIU C., Applied Catalysis A: General. 273 (2004), Pages 177-184.

ZENG S., BLANCHARD J., BREYSSE M., SHI Y., SU X., NIE H., LI D., Applied Catalysis A: General. 294 (2005) 59–67.

ZENG S., BLANCHARD J., BREYSSE M., SHI Y., SU X., NIE H., LI D., Applied Catalysis A: General. 298 (2006) 88–93.

ZEPEDA T.A., HALACHEV T., PAWELEC B., NAVA R., KLIMOVA T., FUENTES G.A., FIERRO J. L. G., Catalysis Communications. 7 (2006) 33–41