

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF

AVALIAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES PARA
HIDRODESSULFURIZAÇÃO UTILIZANDO A PENEIRA
MOLECULAR Nb-MCM-41

GABRIEL RIBEIRO LACAYO

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
MAIO – 2012

AVALIAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES PARA
HIDRODESSULFURIZAÇÃO UTILIZANDO A PENEIRA
MOLECULAR Nb-MCM-41

GABRIEL RIBEIRO LACAYO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais, na área de Catálise.

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
MAIO – 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

48/2012

Lacayo, Gabriel Ribeiro

Avaliação de novos catalisadores para hidrodessulfurização utilizando a peneira molecular Nb-MCM-41 / Gabriel Ribeiro Lacayo. – Campos dos Goytacazes, 2012.

xv, 94 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2012.

Orientador: Alexandre Moura Stumbo.

Área de concentração: Catálise.

Bibliografia: f. 80-85.

1. Catalisador 2. Nióbio 3. MCM-41 4. Hidrodessulfurização 5. Tiofeno I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas II. Título

CDD 541.395

AVALIAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES PARA
HIDRODESSULFURIZAÇÃO UTILIZANDO A PENEIRA
MOLECULAR Nb-MCM-41

GABRIEL RIBEIRO LACAYO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais, na área de Catálise.

Comissão Examinadora:

**Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo
(Orientador – UENF/CCT/LCQUI)**

Prof. Dr. Paulo Roberto Nagipe da Silva
(UENF/CCT/LCQUI)

Prof. Dr. Luis Cesar Passoni
(UENF/CCT/LCQUI)

Prof^a. Dra. Ana Brígida Soares
(Instituto Federal do Espírito Santo - IFES)

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
MAIO – 2012

*Mas buscai primeiro o Seu reino e a Sua
justiça, e todas as coisas vos serão acrescentadas.
Não vos inquieteis, pois, pelo dia de amanhã;
porque o dia de amanhã cuidará de si mesmo.
Basta a cada dia o seu mal.
(Mateus 6.33-34)*

AGRADECIMENTOS

Muito tempo se passou desde que dei meus primeiros passos no ramo de pesquisa, nesta grande universidade que é a UENF. Não somente o tempo passou, mas diversas situações aconteceram nessa caminhada – boas e ruins. Com certeza absoluta, se não fosse por diversas pessoas e situações eu não teria chegado a este momento onde, enfim, concluo minha dissertação.

Desde o início de minha graduação, onde comecei meu projeto de pesquisa junto ao Prof. Alexandre Stumbo, tive de enfrentar diversos obstáculos para que eu pudesse alcançar meus objetivos. E, quando escrevo objetivos, refiro-me tanto aos acadêmicos quanto aos pessoais.

Por não residir em Campos dos Goytacazes e pela dura situação financeira em que minha família vivia na época, as disciplinas e análises que concluí na graduação e no mestrado tinham um peso maior devido a um fator crítico: O Cansaço. O Cansaço realmente foi um vilão nessa minha jornada, pois não era nada fácil sair de casa as 5h da manhã, ficar o dia inteiro na UENF, retornar as 23h e levantar no dia seguinte no mesmo horário. E foi assim durante quase 3 anos. Assim concluí minha graduação e passei no processo seletivo para o mestrado da PGCN (4º lugar!), mesmo com toda essa turbulência.

Meu projeto estava sendo impactado devido a diversos problemas “estruturais” da UENF. Infelizmente alguns recursos que eu necessitava para concluir minha pesquisa não eram disponíveis pela UENF e também era difícil de conseguir fora dela. Comecei a ficar preocupado. Se eu não conseguir concluir, eu perco a bolsa de estudos. Se eu perco a bolsa de estudos, como posso continuar ajudando minha família? Complicado.

Surpreendentemente, nessa mesma época eu prestei concurso público para 2 instituições. Acabei passando nos dois e em um deles trabalho até a presente data. Mas porque que eu coloquei essa informação aqui? É pertinente? Sim, é. Foi neste momento que ficou mais complicado terminar minha pesquisa.

Em meio a tantas tribulações, apenas um fator foi crucial para a conclusão desta minha pesquisa e desta dissertação. E este é o primeiro agradecimento que farei aqui.

Agradeço primeiramente a Deus. Com certeza eu dependi da Sua provisão e sabedoria nesse tempo em que estive envolvido em minha pesquisa na UENF. Durante estes 6 anos, eu tenho percebido como Sua vontade foi feita na minha vida. Terminar este projeto era meu objetivo e Ele foi fiel para comigo, me permitindo concluí-lo, mesmo apesar de tantas dificuldades.

Também devo agradecer a minha família. Principalmente minha mãe Graça, meu avô Jahyr e minha tia, Sandra. O suporte deles durante estes longos anos foi muito importante. Eles sempre estavam dispostos a me ajudar, da forma que podiam, e sempre me incentivaram a estudar, terminar a graduação e a fazer o mestrado. Por mais que passasse por momentos difíceis, foi em casa que encontrava refúgio e descanso.

Minha esposa Marquecilane também foi uma peça fundamental nesse quebra-cabeça que se tornou minha pós-graduação. Agradeço a ela pelo apoio constante que me deu, desde antes do casamento – já que me aturou praticamente desde o início de minha graduação.

Com certeza se não fosse pela compreensão e presteza de meu orientador, eu não teria terminado esta dissertação. Agradeço ao Prof. Alexandre Stumbo pelo apoio nesse projeto. Ele acompanhou todas as lutas que tive de enfrentar na UENF para fazer com que conseguíssemos terminar este projeto. Ele esteve comigo desde minha graduação e, agora, completamos juntos mais uma etapa.

Agradeço, também, a várias pessoas da UENF que me ajudaram a terminar este trabalho. E são tantos, que creio que utilizaria mais umas boas páginas para comentar o que cada um fez. Assim, prefiro apenas generalizar. Desde meus colegas de graduação, bolsistas de IC, professores, técnicos de laboratório e até a coordenação acadêmica da PGCN. Não apenas da UENF, mas muitas pessoas “não-acadêmicas” também foram responsáveis por essa dissertação. Meus amigos, colegas, e até mesmo conhecidos e desconhecidos, me ajudaram em alguma coisa. E se não fossem estes pequenos detalhes, esta obra não teria sido concluída.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1 – Diesel como combustível: Abordagem e Regulamentação	17
1.2 – O Processo de Hidrodessulfurização	20
1.3 – A Influência dos Suportes em HDS	23
1.4 – A Peneira Molecular MCM-41	26
1.5 – O Nióbio e a MCM-41	30
1.6 – Métodos de Impregnação da Fase Ativa	33
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	35
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 – Síntese das Peneiras Moleculares Nb(xx)-MCM-41	39
3.2 – Preparo dos Catalisadores de Co-Mo por impregnação sucessiva ao ponto úmido	40
3.3 - Preparo dos Catalisadores de Co-Mo por impregnação simultânea com uréia	41
3.4 – Caracterização das Peneiras Moleculares e Catalisadores	43
3.4.1 – Fluorescência de Raios X (FRX)	43
3.4.2 – Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.4.3 – Fisissorção de Nitrogênio	43

3.4.4 – Difração de Raios X (DRX)	44
3.5 – A Unidade de Teste Catalítico	45
3.6 – Curva de Calibração no GC-17A	45
3.7 – Teste Catalítico dos Catalisadores Preparados	46
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 – Caracterização por Fluorescência de Raios X (FRX)	49
4.2 – Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
4.3 – Caracterização das peneiras moleculares e catalisadores por fisissorção de nitrogênio	55
4.4 – Caracterização das peneiras moleculares e catalisadores por difração de raios X (DRX)	64
4.5 – Teste catalítico dos catalisadores preparados	
4.5.1 – Determinação do fator de resposta do tiofeno	73
4.5.2 – Resultado dos testes catalíticos	74
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	78
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
CAPÍTULO 7: ANEXOS	85

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C	grau Celsius
	Angstroms
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
ATABr	Brometo de Alquiltrimetilamônio
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret-Joyner-Hallenda
BT	Benzotiofeno
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CTMABr	Brometo de Cetiltrimetilamônio
DBT	Dibenzotiofeno
DMDBT	Dimetil-dibenzotiofeno
DRX	Difração de raios-x
FRX	Fluorescência de raios-x
FTIR	Infra-vermelho com transformada de Fourier
HDN	Hidrodenuitrificação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HID	Hidrogenação
HPLC	Cromatografia líquida de alta pressão
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	grau Kelvin
LCT	Liquid Crystal Template

MCM	Mobil Composition of Matter
PFR	Reator tubular contínuo
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotações por minuto
TEOS	Tetraetilortossilicato
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamônio

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Venda de derivados combustíveis de petróleo no Brasil (ANP, 2011).	17
Figura 2 – Reatividade dos compostos sulfurados presentes nos combustíveis. (SONG, 2003)	19
Figura 3 – Exemplos simplificados das reações de HDS.	20
Figura 4 – Volume relativo de catalisador necessário para chegar a diversos níveis do teor de enxofre no diesel (SONG, 2003 - adaptada).	21
Figura 5 – Possíveis caminhos de reação que aumentam a reatividade de 4,6-DMDBT (BEJ, et al, 2004)	22
Figura 6 – Estrutura cristalina (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (OCCELLI, M.L.,1998).	26
Figura 7 – Estrutura da MCM-41 com moléculas de metano e etano adsorvidas (www.chm.bris.ac.uk).	27
Figura 8 – Formação da peneira molecular MCM-41. A rota de síntese “1” corresponde ao mecanismo LCT e a rota “2” corresponde ao mecanismo cooperativo dos silicatos (BECK J. S .; et al., 1992 - modificada)	27
Figura 9 – Difratograma de raios-X da Zeólita A. Cada pico indica a presença de planos cristalinos na estrutura (http://members.tripod.com/alkimia/zeolitos.htm).	29
Figura 10 – Difratograma de raios-X do MCM-41 (http://members.tripod.com/alkimia/zeolitos.htm).	29
Figura 11 – Estruturas das espécies Nb determinadas por estudos Raman e XANES. (WACHS et al., 1996)	30
Figura 12 – Mudanças na esfera de coordenação da ligação nióbio com um grupo hidroxila durante a calcinação (GALLO et al., 2004).	32
Figura 13 – A: mecanismo de eliminação (E1) e B: mecanismo de substituição nucleofílica (S _N 2) para reações de HDN para metais de transição sulfetados (NOWAK et al., 1999).	33
Figura 14 - Esquema de síntese das peneiras moleculares.	40
Figura 15 - Esquema da preparação dos catalisadores.	42

Figura 16 – Unidade de teste catalítico instalado em bancada.	44
Figura 17 – Espectros de FTIR para as peneiras moleculares sintetizadas.	52
Figura 18 – Comparação das bandas nos espectros dos suportes MCM-41 (vermelho) e Nb(16)-MCM-41 (preto).	54
Figura 19 – Isoterma de adsorção-dessorção da Nb(52)-MCM-41.	56
Figura 20 – Isoterma de adsorção-dessorção da Nb(52)-MCM-41-B CoMo.	56
Figura 21 – Distribuição de diâmetros de poros do suporte Nb(52)-MCM-41.	60
Figura 22 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(52)-MCM-41-B CoMo.	61
Figura 23 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(52)-MCM-41-A CoMo.	62
Figura 24 – Distribuição de diâmetros de poros do suporte Nb(32)-MCM-41.	63
Figura 25 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(32)-MCM-41-A CoMo.	63
Figura 26 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(32)-MCM-41-B CoMo.	63
Figura 27 – Exemplo de difratograma padrão das MCM-41 (SHEN, 2003).	65
Figura 28 – Difração de raios X para a amostra MCM-41	66
Figura 29 – Difração de raios X para a amostra Nb(16)-MCM-41.	67
Figura 30 – Difração de raios x para a amostra Nb(32)-MCM-41.	67
Figura 31 – Difração de raios X para a amostra Nb(52)-MCM-41.	68
Figura 32 – Difração de raios X para os catalisadores MCM-41-A CoMo (preto) e MCM-41-B CoMo (vermelho).	69
Figura 33 – Difração de raios X para os catalisadores Nb-32-MCM-41-A CoMo (preto) e Nb-32-MCM-41-B CoMo (vermelho).	70
Figura 34 – Difração de raios X para os catalisadores Nb-52-MCM-41-A CoMo (preto) e Nb-52-MCM-41-B CoMo (vermelho).	71
Figura 35 – Difração de raios X para os catalisadores Nb-16-MCM-41-A CoMo (preto) e Nb-16-MCM-41-B CoMo (vermelho).	72

Figura 36 - % p/p de tiofeno real versus % p/p determinada por cromatografia	73
Figura 37 – Conversão do tiofeno nos catalisadores preparados através do método de impregnação sucessiva ao ponto úmido em função do tempo	74
Figura 38 – Conversão do tiofeno nos catalisadores preparados por impregnação simultânea com uréia em função do tempo, comparados com a de um catalisador comercial de HDS	75
Figura 39 – Esquema do Teste Catalítico.	87
Figura 40 – Comparação das bandas nos espectros dos suportes MCM-41 (vermelho) e Nb-52-MCM-41 (preto).	88
Figura 41 – Comparação das bandas nos espectros dos suportes MCM-41 (vermelho) e Nb-32-MCM-41 (preto).	89
Figura 42 – Isoterma do suporte MCM-41 e do catalisador MCM-41-A CoMo.	90
Figura 43 – Isoterma do suporte Nb(16)-MCM-41 e do catalisador Nb(16)-MCM-41-A CoMo	90
Figura 44 – Isoterma do suporte Nb(32)MCM-41 e do catalisador Nb(32)-MCM-41-A CoMo.	91
Figura 45 – Isoterma do catalisador MCM-41-B CoMo.	91
Figura 46 – Isoterma do catalisador Nb(16)-MCM-41-B CoMo.	92
Figura 47 – Isoterma do catalisador Nb(32)-MCM-41-B CoMo.	92
Figura 48 – Distribuição de diâmetros de poros do suporte Nb(16)-MCM-41	93
Figura 49 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisado Nb(16)-MCM-41-A CoMo.	93
Figura 50 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(16)-MCM-41-B CoMo.	93
Figura 51 – Distribuição de diâmetros de poros do suporte MCM-41.	94
Figura 52 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador MCM-41-B CoMo.	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução da concentração de enxofre no diesel brasileiro (Resolução ANP Nº 65, de 09.11.2011).	17
Tabela 2 – Concentrações reais de enxofre nas soluções e seus respectivos tempos de retenção no cromatógrafo.	46
Tabela 3 – Condições de análise do teste catalítico.	47
Tabela 4 – Identificação das amostras, de acordo com o método de impregnação.	49
Tabela 5 – Composição elementar das amostras sintetizadas (porcentagem em massa).	50
Tabela 6 – Composição elementar das amostras sintetizadas (mol / 100 g).	50
Tabela 7 – Razões atômicas Si/Nb teórica e real nas peneiras moleculares sintetizadas.	51
Tabela 8 – Diferença de transmitância entre as bandas de interesse, nos suportes sintetizados.	55
Tabela 9 – Área BET das peneiras moleculares e catalisadores	57
Tabela 10 – Diâmetro e volume de poros das peneiras moleculares e catalisadores.	58
Tabela 11 – Percentual de perda de área específica no preparo dos catalisadores.	59
Tabela 12 – Dados obtidos na análise cromatográfica.	73
Tabela 13 – Conversão do tiofeno no estado estacionário para os catalisadores preparados por impregnação simultânea com uréia.	76

RESUMO

Nos últimos anos, as especificações de combustíveis vêm ficando cada vez mais exigentes no que se refere a fontes de poluição, como o enxofre, que gera SO_x, contribuindo para a chuva ácida. Para alcançar os baixos teores que já são exigidos em diversos países, é necessário aumentar consideravelmente a atividade dos catalisadores de hidrodessulfurização (HDS) atuais.

Alguns pesquisadores já constataram que o nióbio incorporado à estrutura de peneiras moleculares do tipo MCM-41 sofria sulfetação parcial e que estes materiais apresentaram pequena atividade catalítica no HDS do tiofeno, indicando que o Nb-MCM-41 é potencialmente interessante como suporte para catalisadores de HDS.

O objetivo principal deste trabalho consiste no preparo, caracterização e avaliação da eficiência dos catalisadores desenvolvidos a partir da peneira molecular Nb-MCM-41 em reações de HDS, empregando o tiofeno como composto modelo. As peneiras moleculares foram sintetizadas variando-se as razões de Si/Nb em 16, 32, 52 e infinita (sem Nb, para comparação), e também o método utilizado para impregnação: impregnação sucessiva ao ponto úmido e impregnação simultânea com uréia. Os catalisadores preparados tiveram suas atividades catalíticas avaliadas e os resultados foram comparados a um catalisador comercial.

Os resultados obtidos mostraram que, embora a atividade catalítica do catalisador comercial (Al₂O₃/CoMo) tenha sido ótima nas condições de teste, os catalisadores preparados com base na peneira molecular Nb-MCM-41 mostraram uma atividade relativamente baixa, porém melhor do que o catalisador com a MCM-41 pura. Quanto ao método de preparação, os catalisadores preparados por impregnação simultânea com uréia apresentaram uma eficiência muito maior do que os preparados por impregnação ao ponto úmido.

Esta inferioridade na atividade catalítica dos catalisadores preparados pode ter sido causada pela destruição parcial da estrutura de poros do suporte durante a etapa de impregnação.

ABSTRACT

Lately, fuels specifications are being more and more demanding regarding pollution sources, like sulfur, which generates SO_x, contributing to the acid rain. To reach the low contents that several countries already demand, it will be necessary to considerably increase the activity of hydrodesulfurization (HDS) catalysts.

Some researchers verified that the niobium incorporated into the structure of MCM-41 molecular sieves suffered partial sulfurization and that these materials presented small catalytic activity in the HDS of thiophene, indicating that Nb-MCM-41 is potentially interesting as support for HDS catalysts.

The fundamental objective of this work is the development, characterization and evaluation of the catalysts prepared using Nb-MCM-41 molecular sieve as support in HDS reactions, using thiophene as model feed. The molecular sieves were synthesized varying the Si/Nb ratio: 16, 32, 52 and infinite (without Nb for comparison). The influence of the method used for impregnation - successive incipient wetness or simultaneous impregnation with urea – was also studied. The prepared catalysts had their catalytic activities appraised and the results were compared to a commercial catalyst.

The obtained results showed that, although the catalytic activity of the commercial catalyst (Al₂O₃/CoMo) was higher in the test conditions, the catalysts prepared using Nb-MCM-41 molecular sieve showed a good activity, better than pure MCM-41 catalysts. Regarding the preparation method, the catalysts prepared by simultaneous impregnation with urea presented higher efficiency than those prepared by incipient wetness impregnation.

This decrease in the catalytic activity of the prepared catalysts may have been caused by the partial destruction of the pore structure of the support during the impregnation step.

Capítulo

1



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo expor a importância do tema de estudo desta dissertação de acordo com informações obtidas na literatura.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 – DIESEL COMO COMBUSTÍVEL: ABORDAGEM E REGULAMENTAÇÃO

A obtenção de combustíveis ultra-limpos é um tópico de grande interesse para a indústria automotiva e de petróleo. Dentro deste cenário, um grande desafio encontrado atualmente baseia-se na eliminação de compostos sulfurados presentes em frações de petróleo, que é a principal matéria-prima dos combustíveis utilizados atualmente, como o diesel.

No Brasil, o principal meio de transporte é o rodoviário, tanto de passageiros quanto de carga. Por este motivo, o óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido em todo o país, com um consumo 4 vezes maior do que o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP). O volume de óleo diesel vendido em 2010 representou cerca de 42% do volume total de derivados de petróleo produzido (ANP, *Dados Estatísticos Mensais*, 2011), um percentual que vem aumentando no decorrer dos anos.

A Figura 1, abaixo, mostra um comparativo da venda dos principais derivados combustíveis de petróleo, nos últimos 10 anos, no Brasil.

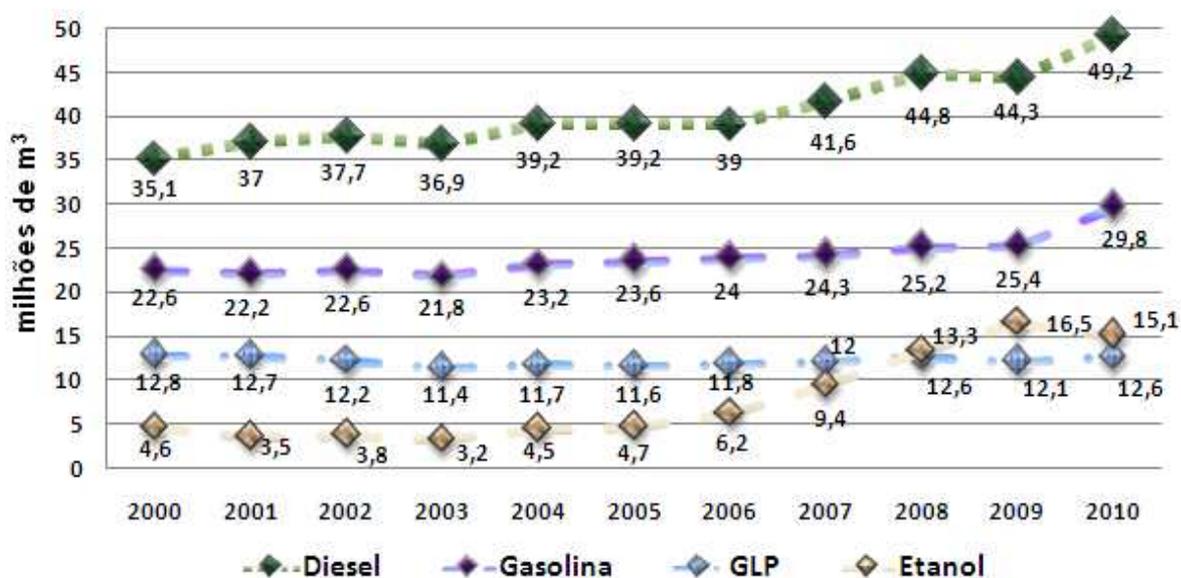


Figura 1 – Venda de derivados combustíveis de petróleo no Brasil (ANP, 2011).

O enxofre contido no diesel é ambientalmente preocupante, porque, após a combustão, as moléculas que contêm enxofre são convertidas em hidrocarbonetos e SO_x ; portanto, esses compostos não somente contribuem

para a chuva ácida, mas também envenenam os conversores catalíticos usados no tratamento dos gases de exaustão em veículos automotivos (SONG, 2003). Nos últimos anos, as especificações de combustíveis como o diesel e a gasolina vêm ficando cada vez mais exigentes no que se refere a fontes de poluição, como enxofre, nitrogênio e aromáticos.

Em alguns países, como o Japão e os EUA, e na Europa, novos regulamentos limitam a quantidade de enxofre permitido no diesel em 10 ppm em peso (mg/kg). No Brasil, a última resolução publicada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) reduziu os limites permitidos de enxofre no diesel de 500 ppm para 50 ppm em peso para regiões metropolitanas, além da queda de 1800 ppm para 500 ppm em inúmeras regiões fora dos grandes centros urbanos. A nomenclatura adotada para estes tipos de diesel são S10, S50, S500 e S1800 (Resolução ANP n° 65, 2011). Segundo a nova resolução, é previsto que, a partir de 1° de janeiro de 2013, todo óleo comercializado como S50 deverá ser substituído pelo S10 e, a partir de 1° de janeiro de 2014, toda a frota rodoviária das regiões do interior deverá, obrigatoriamente, utilizar apenas o diesel S500 (Tabela 1).

Tabela 1 – Evolução da concentração de enxofre no diesel brasileiro (Resolução ANP N° 65, de 09.11.2011).

DIESEL	2002		2006		2009	
	METRÓPOLE	INTERIOR	METRÓPOLE	INTERIOR	METRÓPOLE	INTERIOR
ENXOFRE (ppm máx)	2000	3500	500	2000	500	1800
DIESEL	2012		2013		2014	
	METRÓPOLE	INTERIOR	METRÓPOLE	INTERIOR	METRÓPOLE	INTERIOR
ENXOFRE (ppm máx)	50	1800/500	10	1800/500	10	500

Em relação à gasolina, a resolução da ANP permite um limite máximo de enxofre, atualmente, de 1000 ppm, com previsão de redução apenas a partir de 1° de janeiro de 2014, quando o limite passará a ser de 50 ppm (Resolução ANP n° 38, 2009). Em diversos outros países, as emissões para este tipo de combustível, estipuladas pela Agência de Proteção Ambiental (EPA), atingem o limite de 30 ppm (MORTAHEB *et al.*, 2012).

O diesel é o combustível que apresenta o maior número de compostos refratários de enxofre, como benzotiofenos alquilados e dibenzotiofenos alquilados e não alquilados, o que o torna menos suscetível à dessulfurização.

Isto coloca desafios cada vez maiores para os refinadores, pois, para alcançar os teores de enxofre exigidos, é preciso eliminar compostos que são muito pouco reativos, como os comentados acima, mostrados na Figura 2, cujas ramificações encontram-se em posições que dificultam o acesso destas moléculas aos sítios ativos dos catalisadores (SONG, 2003).

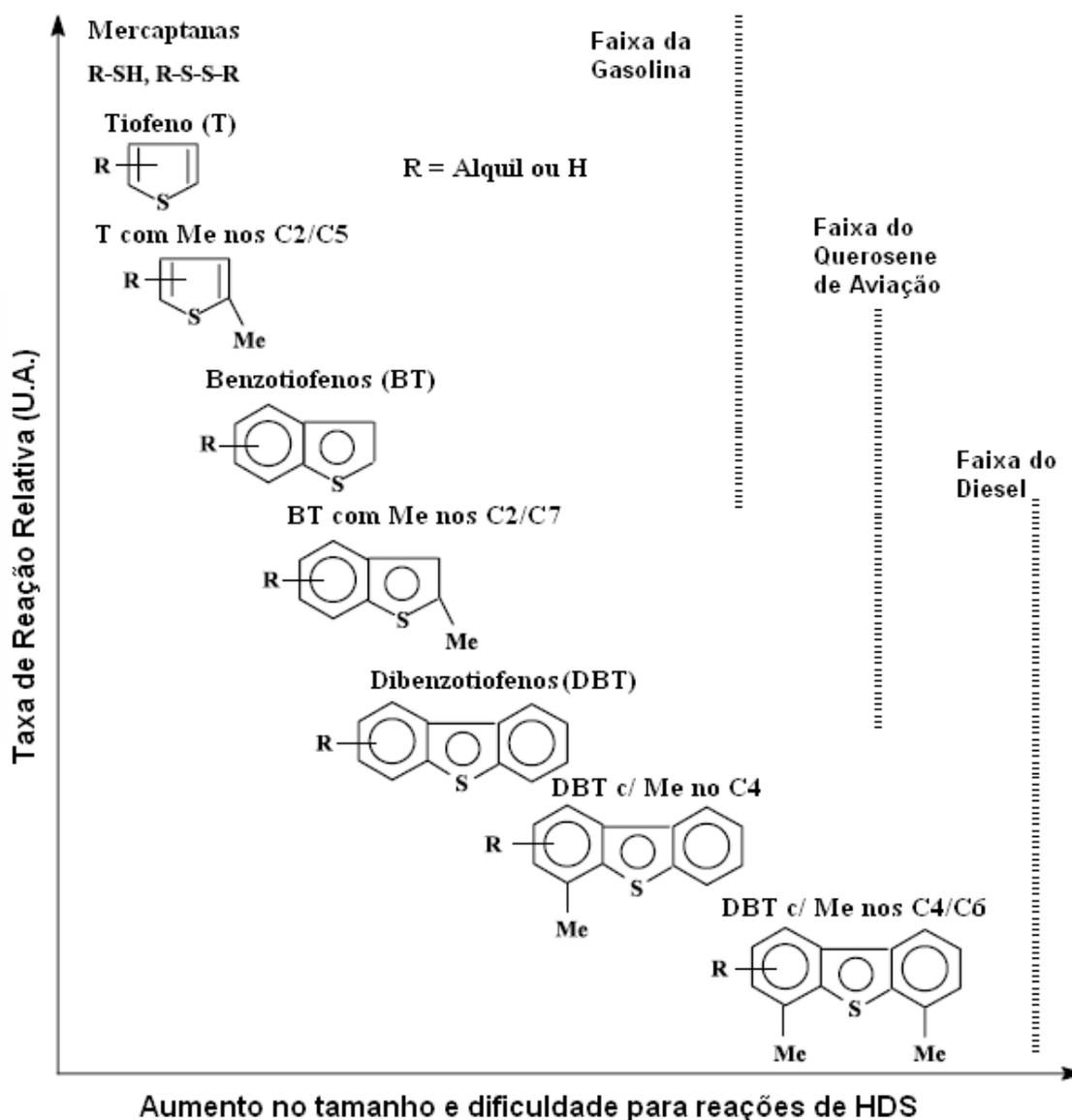


Figura 2 – Reatividade dos compostos sulfurados presentes nos combustíveis.

(SONG, 2003)

As especificações mais estritas quanto à composição dos combustíveis estão provocando mudanças nos esquemas de refino, com a inclusão de unidades de dessulfurização em diversas etapas. O desafio de produzir combustíveis com teores ultra-reduzidos de enxofre de forma economicamente viável está na origem de diversos aperfeiçoamentos da tecnologia existente e no desenvolvimento de novas tecnologias, no que diz respeito a catalisadores, reatores e processos (SONG, 2003).

1.2 – O PROCESSO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

Hidrotratamento (HDT) é o nome dado aos processos que ocorrem em atmosfera de hidrogênio, sob condições de temperatura e pressão elevadas, visando à remoção de heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio de frações de petróleo. O HDT é comumente utilizado em refinarias de petróleo em todo o mundo e representa aproximadamente 10% dos processos utilizados industrialmente (JACOBSEN *et al.*, 1999).

A hidrodesulfurização (HDS) consiste em um dos processos de HDT mais importantes na indústria de refino de petróleo moderna, e que visa à remoção de substâncias contendo enxofre, através da reação com hidrogênio a alta pressão, para melhorar a qualidade dos produtos obtidos. O processo de HDS consiste em hidrogenar compostos orgânicos, insaturados ou não, removendo, através disso, heteroátomos ou radicais de enxofre, produzindo hidrocarbonetos mais simples e H₂S. A figura 3 mostra uma representação simplificada das reações de HDS (JACOBSEN *et al.*, 1999).

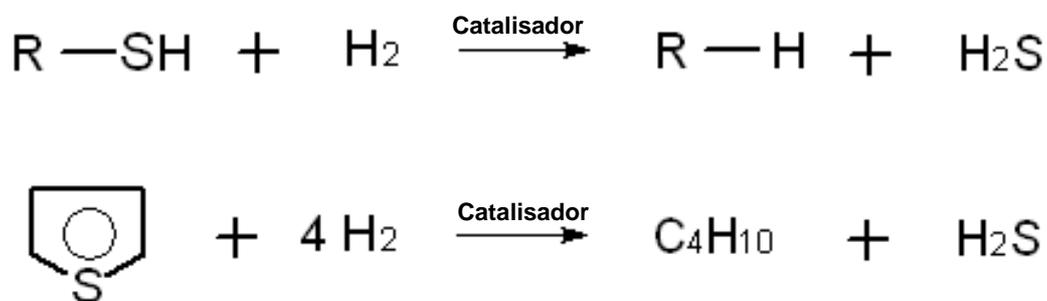


Figura 3 – Exemplos simplificados das reações de HDS.

A remoção do enxofre presente em frações de petróleo se dá na refinaria por reações dos compostos sulfurados com hidrogênio em condições de alta pressão (~50-150 atm) e temperatura (~320-400°C), na presença de um catalisador. Os catalisadores empregados são geralmente constituídos por um par de metais dos grupos VI e VIII, quase sempre Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W (TOPSOE *et al.*, 1996). Tipicamente, os catalisadores de hidrodessulfurização consistem em molibdênio suportado em alumina, adicionando-se níquel ou cobalto como promotor para melhorar a atividade catalítica.

Alcançar os níveis de redução do teor de enxofre desejados atualmente representa um grande desafio, e o desenvolvimento e aplicação de catalisadores de HDS mais ativos e estáveis está entre as opções mais desejáveis, pois permite aumentar a produtividade e melhorar a qualidade dos produtos obtidos sem investimentos pesados em novos equipamentos. Por outro lado, é difícil alcançar as reduções desejadas nos teores de enxofre simplesmente tentando melhorar o desempenho dos catalisadores disponíveis no mercado.

Alguns estudos indicam que, para reduzir os teores de enxofre de 500 para 0,1 ppm, seriam necessários catalisadores de HDS sete vezes mais ativos que os atuais, pois seria preciso eliminar a maior parte daqueles compostos que são muito pouco reativos, como os da família do 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e do 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (SONG, 2003).

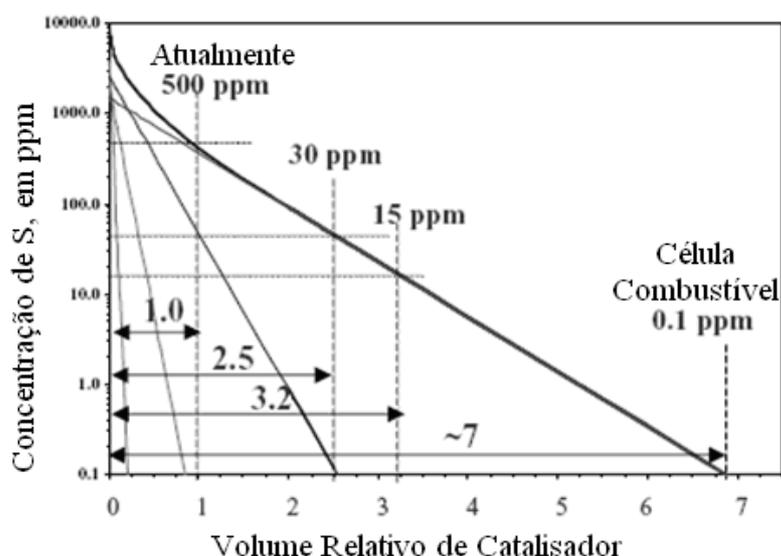


Figura 4 – Volume relativo de catalisador necessário para chegar a diversos níveis do teor de enxofre no diesel (SONG, 2003 - adaptada).

A figura 4 mostra o volume relativo de catalisador necessário, em um único reator, para chegar a alguns níveis de redução do teor de enxofre no diesel utilizando catalisadores comerciais. Isso nos mostra claramente como é importante uma melhora no desempenho de catalisadores de HDS, pois é economicamente inviável a utilização de um volume tão grande de catalisador, pois isto exigiria a construção de um grande número de novos reatores nas refinarias.

A hidrodessulfurização dos compostos tiofênicos ocorre geralmente através de dois caminhos: hidrogenação (hidrogenação seguida de hidrogenólise) e hidrogenólise direta (eliminação direta do átomo de enxofre via quebra da ligação C-S). Os caminhos de reação mais importantes para a dessulfurização do 4,6-DMDBT são mostrados na Figura 5. (BEJ S. K., *et al*, 2004)

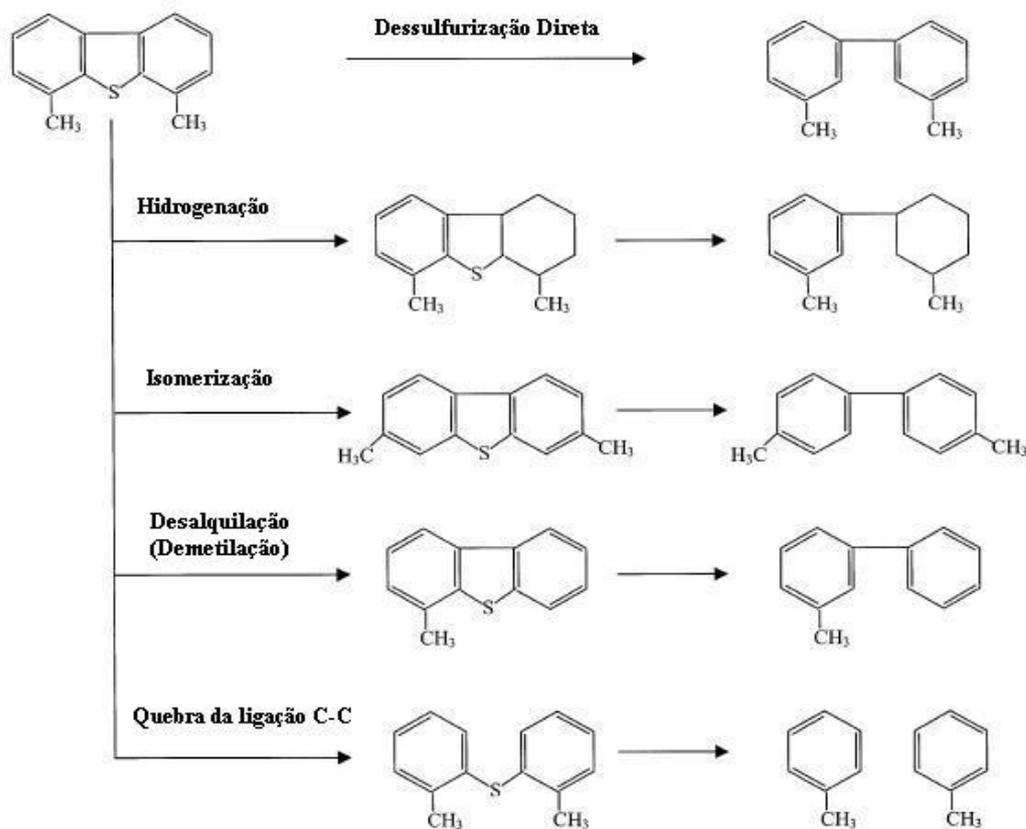


Figura 5 – Possíveis caminhos de reação que aumentam a reatividade de 4,6-DMDBT (BEJ S. K., *et al*, 2004)

Alguns estudos mostram que, utilizando catalisadores industriais para HDS, os compostos refratários (particularmente o 4,6-DMDBT) são dessulfurizados predominantemente pela hidrogenação. Isso ocorre porque os grupos alquil nas posições 4 e 6 bloqueiam fortemente a hidrogenólise do DBT, através de seu grande impedimento estérico. (SONG, 2003)

Catalisadores industriais de HDS são geralmente compostos de uma fase promotora formada por sulfeto de molibdênio ou tungstênio junto ao de cobalto ou níquel, usualmente suportados em alumina, como comentado anteriormente. A origem da quase exclusividade da alumina como suporte vem sendo atribuída a suas já conhecidas propriedades texturais e mecânicas, e ao relativo baixo custo. A maior facilidade de regenerar as atividades catalíticas depois do uso intenso em reatores, também é um importante fator que deve ser considerado. Desde meados da década de 90, suportes ácidos têm sido o objeto de numerosos estudos em relação ao desenvolvimento da HDS profunda. (BREYSSE, 2003; WEISSMAN, 1996)

Embora a alumina ainda seja o suporte mais empregado em catalisadores de HDS industriais, novos materiais vêm sendo estudados para substituí-la, buscando melhorias em diversos fatores, que vão desde uma maior resistência mecânica até um menor custo de preparo. Atualmente, vários estudos vêm testando peneiras moleculares mesoporosas à base de silicatos como suportes alternativos à alumina. (TOPSOE *et al.*, 1996; OKAMOTO *et al.*, 2003).

1.3 – A INFLUÊNCIA DOS SUPORTES EM HDS

Há várias abordagens possíveis para tentar preparar catalisadores de melhor desempenho, como testar novas fases ativas, variar o método de preparo e mudar o suporte, além das diversas combinações imagináveis entre esses fatores. Nos últimos anos, vem crescendo o interesse em novos suportes para catalisadores de HDS, dada a disponibilidade de diversos novos tipos de materiais de elevada área específica que podem ser adequados para essa finalidade. Para que um material possa ser empregado comercialmente como suporte neste tipo de processo, não basta apenas ter as propriedades

químicas adequadas; deve também apresentar propriedades físicas e mecânicas apropriadas à operação em alta pressão (alta resistência mecânica) e aos procedimentos de regeneração (resistência a altas temperaturas, em presença de vapor d'água) empregados em reatores industriais (SONG, 2003; OKAMOTO *et al.*, 2003).

O efeito do suporte sobre as propriedades de um catalisador sempre constituiu um tópico de grande interesse. A influência do suporte sobre a atividade catalítica pode ser resultado de fatores importantes, como variações na dispersão morfológica da fase ativa e, possivelmente, interações metal-suporte. Idealmente, deseja-se que todos os átomos da fase ativa estejam disponíveis na superfície. A dispersão da fase ativa é também função da interação metal-suporte, havendo sempre um nível ótimo de interação para um dado par fase ativa/suporte. O aumento da dispersão e a diminuição do tamanho de partícula alteram a proporção de vacâncias aniônicas, que estão associadas à fase ativa na forma sulfetada.

A compreensão dos efeitos do suporte no HDS está intimamente ligada à pesquisa em outras áreas. O conhecimento mais detalhado sobre a estrutura dos sítios ativos, da natureza do efeito de promotores e das forças ligando a fase ativa ao suporte, especialmente na forma sulfetada, é fundamental para estabelecer o papel desempenhado pelo suporte, auxiliando no desenvolvimento de catalisadores mais efetivos na hidrodessulfurização profunda da gasolina e do diesel (OKAMOTO *et al.*, 2003).

Por muito tempo, a alumina (γ -Al₂O₃) tem sido o suporte tradicional dos catalisadores comerciais de HDS. Antes dos anos 1980, a sílica e a sílica-alumina foram praticamente os únicos suportes alternativos investigados. O uso de catalisadores suportados em carbono, que apresentaram boa atividade em escala de laboratório, estimulou o surgimento de novas linhas de pesquisa. Nos últimos anos, materiais como ZrO₂, TiO₂, MgO (motivado pelo desenvolvimento de técnicas de preparo destes materiais com área específica mais elevada) e óxidos mistos (TiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-TiO₂) foram testados com algum sucesso em escala de laboratório. Mais recentemente, derivados de hidrotalcita e catalisadores suportados em zeólitas e materiais mesoporosos, como a MCM-41, demonstraram grande potencial para a hidrodessulfurização profunda (TOPSOE *et al.*, 1996; OKAMOTO *et al.*, 2003).

Em 1955, Bauer e Mac Leod sintetizaram a primeira argila pilarizada, criando uma nova classe de materiais porosos que poderiam vir a ser usados como catalisadores heterogêneos. Com a crise do petróleo iniciada em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que apresentassem poros maiores do que os das zeólitas então conhecidas (CASCI, 1994). O termo peneira molecular foi sugerido por J.W. Mc Bain, para descrever materiais porosos que agem como peneiras em escala molecular. (DAVIS et al., 1988)

Projetados para catálise heterogênea, estes materiais envolvem as propriedades de controle químico da superfície e um rigoroso controle da sua geometria para as micro, meso e macroescalas. Isto é, estes novos materiais têm introduzido novas definições na concepção de catálise. De fato, as peneiras moleculares mesoporosas têm uma área específica muito alta, podendo chegar a mais de $1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a mesoestrutura de sílica, tendo diâmetros de poro mono-dispersos de 2 a 50 nm e um arranjo regular destes canais, os quais imitam a estrutura do tipo cristal líquido formada pelos surfactantes usados em sua preparação. Esta elevada área específica proporciona alta dispersão da fase ativa e contribui para uma rápida transferência de massa dos reagentes e produtos entrando e saindo dos sítios ativos, requerida para se obter alta atividade catalítica. (TRONG, 2001)

Os materiais mais usados em catálise heterogênea são divididos, segundo o tamanho de seus poros, em duas classes: microporosos (poros de diâmetros entre 5 e 20 Å); e mesoporosos (poros de diâmetros entre 20 e 500 Å). (IUPAC, 1972)

Os microporos podem ser classificados como pequenos, médios, grandes ou extragrandes, segundo o diâmetro interno dos canais de suas estruturas. As zeólitas A, por exemplo, de poros pequenos, apresentam canais com diâmetro de 4,1 Å. (CSICSERY S. M., 1987; CIESLA U.; SCHÜTH F., 1999) Poros médios são observados nas zeólitas ZSM-5, com sistema de canais formados por diâmetros de 5,5 Å. As zeólitas Y apresentam poros grandes, com canais que possuem diâmetros de 7,4 Å até 13,7 Å. Estes materiais têm utilizações mais restritas devido a seus poros pequenos.

Materiais mesoporosos são tipicamente amorfos ou sólidos paracristalinos, como certos silicatos e alumino-silicatos, ou materiais

ordenados modificados, como argilas pilarizadas. Os poros destes materiais são geralmente espaçados irregularmente e largamente distribuídos em tamanho. (BECK *et al.*, 1992)

Em 1992, foram preparados pela Mobil materiais mesoporosos de empacotamento hexagonal formados por alumino-silicatos ou sílica, conhecidos como MCM-41.

1.4 – A PENEIRA MOLECULAR MCM-41

Na chamada família M41S, desenvolvida pelo grupo Mobil, existem três tipos de materiais, obtidos seguindo diferentes procedimentos sintéticos, os quais incluem as fases MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica) e MCM-50 (lamelar) (TRONG *et al.*, 2001; TUEL, 1999). As estruturas são mostradas na Figura 6.

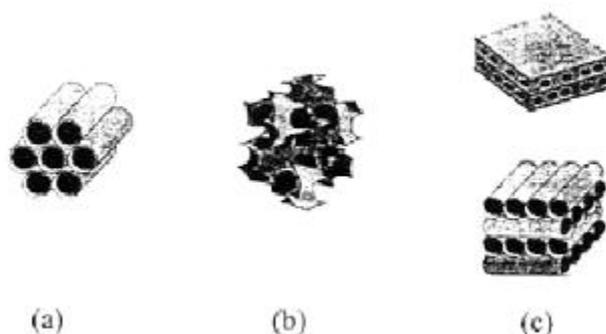


Figura 6 – Estrutura das fases (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (OCCELLI,1998).

A MCM-41 (Figura 7) é um tipo de peneira molecular mesoporosa, à base de Si, com estruturas de poros hexagonais e de tamanho uniforme, mas que podem ter seu diâmetro ajustado numa faixa ampla de 1,5 a 10 nm simplesmente variando-se as condições de síntese (BECK *et al.*, 1991, 1992). Essas peneiras moleculares são formadas por um mecanismo onde um surfactante (também conhecido como agente direcionador) forma uma estrutura do tipo cristal líquido em solução, que serve de “molde” para a formação da estrutura do silicato.

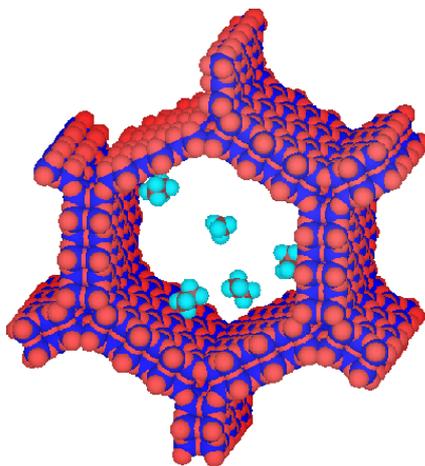


Figura 7 – Estrutura da MCM-41 com moléculas de metano e etano adsorvidas (www.chm.bris.ac.uk).

Para a síntese da MCM-41, é necessária a seguinte composição do meio reacional: uma fonte de Si e uma fonte de heteroátomo (caso necessário), um agente direcionador e um agente para ajuste de pH, além de um solvente (geralmente água). As sílicas mesoporosas ordenadas podem ser preparadas em temperatura ambiente, sob controle de pH, na presença de uma grande variedade de surfactantes e polímeros. Haletos de alquiltrimetilamônio (ATABr's) de cadeia longa são os mais usados como surfactantes.

Sob condições similares, o comprimento da cadeia do grupamento alquil do ATAB pode afetar o tamanho de poro. Materiais com alta qualidade em termos de periodicidade da rede e tamanho de distribuição de poro usualmente podem ser obtidos em presença de ATAB com cadeias de 12 a 16 carbonos.

A Figura 8 mostra o possível empacotamento para a formação do MCM-41.

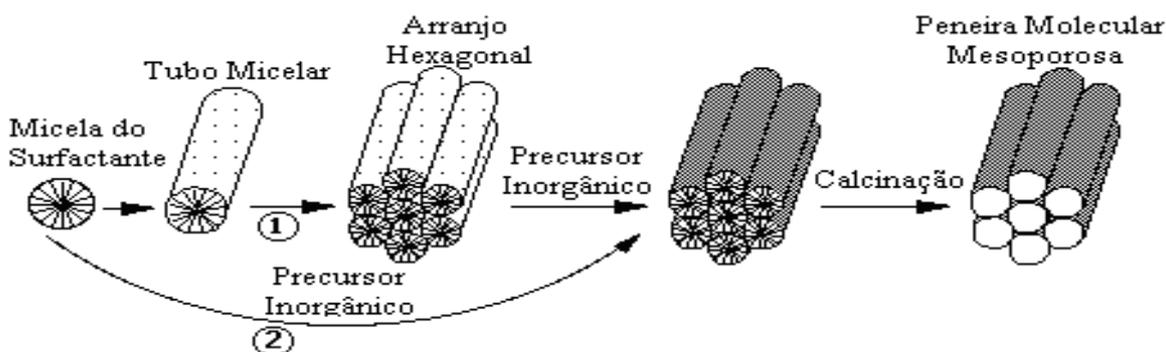


Figura 8 – Formação da peneira molecular MCM-41. A rota de síntese “1” corresponde ao mecanismo LCT e a rota “2” corresponde ao mecanismo cooperativo dos silicatos (BECK, et al., 1992 - modificada)

A rota de síntese básica para a formação das MCM indica que, inicialmente, o surfactante forma micelas, que se organizam em bastões. Esses bastões arranjam-se em uma geometria hexagonal de corpo centrado. Quando é adicionado silicato, o surfactante organizado orienta a formação das cavidades conforme este arranjo e, após a remoção do surfactante por calcinação, obtém-se a peneira molecular desejada. A seguir, estão descritas as duas rotas de síntese propostas para explicar a formação da peneira molecular MCM-41.

A rota de síntese “1” baseia-se na formação de paredes inorgânicas entre estruturas de surfactante do tipo cristal líquido. Neste caso, o fator dominante é uma organização prévia de moléculas de surfactante em uma estrutura que servirá de molde (*template*) para a rede do silicato, ou seja, a formação da estrutura é iniciada pelo arranjo de cristal líquido do surfactante. Os surfactantes utilizados são anfífilicos, ou seja, moléculas orgânicas com uma extremidade polar e outra apolar, com grande número de átomos de carbono em sua cadeia. Dependendo das condições do meio reacional, as moléculas do surfactante podem formar micelas.

Segundo este mecanismo, o agente direcionador de estrutura se auto-organiza dentro de uma fase de cristal líquido, onde as micelas se agrupam em um ordenamento hexagonal antes de serem encapsulados pelas espécies inorgânicas, as quais formarão a estrutura da peneira molecular. Através de uma etapa posterior de calcinação, o agente direcionador é removido do interior dos poros, formando cilindros de sílica de forma hexagonal. Esta rota de síntese é denominada LCT, *Liquid Crystal Templating*.

Na rota de síntese alternativa, representada em “2”, as espécies inorgânicas de silicato promovem a formação da fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura. Este processo de cooperação durante a etapa de formação da estrutura envolve diversos tipos de interação entre a superfície das micelas e os precursores inorgânicos. Normalmente, este mecanismo de formação ocorre quando a concentração de surfactante é inferior à concentração mínima (concentração crítica micelar) necessária para a formação prévia das micelas em forma de bastão. Esta rota de síntese é denominada de *mecanismo cooperativo dos silicatos*.

Diferentemente das zeólitas, que apresentam uma estrutura cristalina bem definida, as peneiras moleculares MCM-41 não apresentam cristalinidade, fato demonstrado pela difração de raios X (DRX) de ambas as estruturas (figuras 9 e 10). Enquanto as zeólitas apresentam um difratograma característico de uma estrutura com alto grau de cristalinidade, a peneira molecular MCM-41, ao contrário, apresenta um difratograma semelhante ao de estruturas amorfas, tendo apenas uma banda de alta intensidade em ângulo (2θ) bem baixo, em torno de $2,0^\circ$. Isto se deve ao fato de a estrutura da MCM-41 ser constituída de paredes de material amorfo, mas com um arranjo regular. Devido à uniformidade dos poros, as paredes amorfas estão espaçadas de forma regular, a distâncias da ordem de dezenas de angstroms, o que explica o ângulo baixo da única banda de difração muito intensa observada, que corresponde aos planos 100.

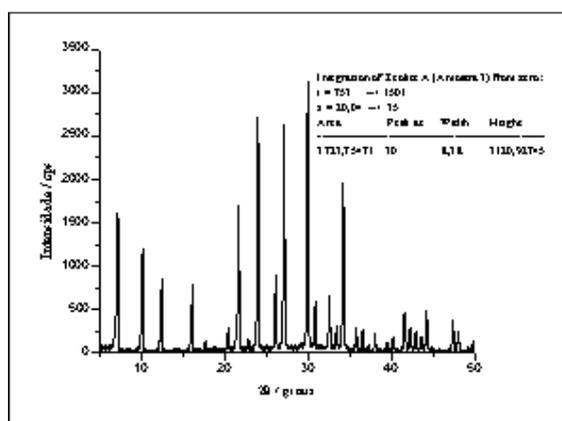


Figura 9 – Difratograma de raios-X da Zeólita A. Cada pico indica a presença de planos cristalinos na estrutura (<http://members.tripod.com/alkimia/zeolitos.htm>).

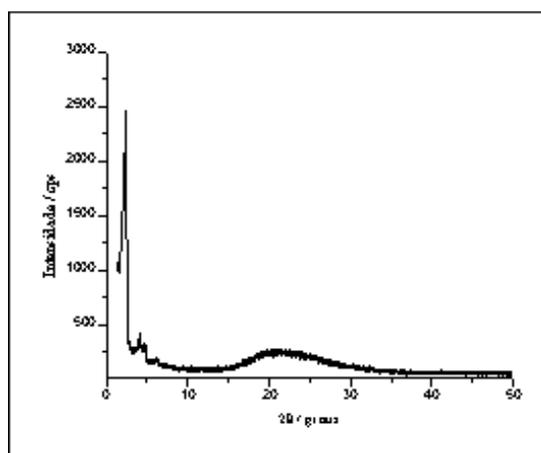


Figura 10 – Difratograma de raios-X do MCM-41 (<http://members.tripod.com/alkimia/zeolitos.htm>).

Não há dúvidas de que a síntese destes materiais abriu novas possibilidades para a preparação de novos catalisadores mesoporosos paracrystalinos. Isto é um fato importante, pois permite que moléculas relativamente grandes, presentes em óleos crus e em processos químicos empregados em diversos outros setores, cheguem aos sítios ativos de catalisadores preparados com estes suportes, o que antes não seria possível com muitos dos materiais previamente disponíveis (CORMA, 1997).

1.5 – O NIÓBIO E A MCM-41

O MCM-41 é um silicato de estrutura eletricamente neutra, porém heteroátomos metálicos podem ser introduzidos em sua estrutura, gerando sítios ativos de diversos tipos. Por exemplo, a introdução de alumínio na estrutura da MCM-41 gera um nível de acidez comparável ao das sílicas-aluminas (STUMBO *et al.*, 2002). Diversos estudos apontam que a incorporação de metais à estrutura da MCM-41 promove efeitos benéficos para uma grande variedade de reações catalíticas, principalmente com metais nobres (como Au, Pt, Rh, etc).

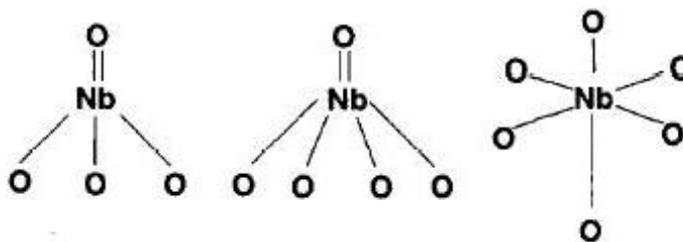


Figura 11 – Estruturas das espécies Nb determinadas por estudos Raman e XANES. (WACHS *et al.*, 1996)

Segundo Kanda *et al.* (2009), catalisadores preparados a partir da MCM-41 com Pt incorporada à estrutura possuem uma eficácia em reações de HDS com DBT superiores aos catalisadores comerciais, à base de alumina. Em contrapartida, a incorporação de metais como Pd e Ru já não apresenta resultados em reações de HDS.

Dentre os diversos metais de transição cuja incorporação à estrutura do MCM-41 já foi estudada, o nióbio é particularmente interessante, pois materiais contendo este metal apresentam propriedades catalíticas em reações tão diversas como hidrocraqueamento (OKAMOTO *et al.*, 2003), hidrodessnitrogenação (HDN) (ZIOLEK *et al.*, 2005), desidratação ou desidrogenação do etanol (ICHIKUNI *et al.*, 1993, 1996), dimerização e oligomerização do etileno (MORIKAWA *et al.*, 1993), oxidação (VEDRINE *et al.*, 1996; NOWAK *et al.*, 2007; ZIOLEK *et al.*, 2008) e hidrotratamento (WEISSMAN, 1996; SILVA *et al.*, 1998).

A abundância do nióbio na crosta terrestre é de aproximadamente 20 ppm e este elemento se apresenta na natureza como apenas um isótopo, o ^{93}Nb . Os principais países produtores de nióbio no mundo são: Brasil, o qual concentra cerca de 90% da produção total, Canadá, Nigéria e a República Democrática do Congo (GALLO *et al.*, 2004).

Além das inúmeras outras utilizações do nióbio pela sociedade atual, uma área importante que utiliza seus recursos é a da catálise heterogênea. Várias formas deste metal são utilizadas neste tipo de catálise, como óxidos de nióbio, fosfatos, zeólitas e, mais recentemente, junto à estrutura de peneiras moleculares mesoporosas, como as MCM-41.

Uma estrutura mesoporosa contendo nióbio em sua estrutura foi preparada pela primeira vez em 1997 (ZIOLEK *et al.*). A estrutura da MCM-41 contendo nióbio apresenta uma maior estabilidade mecânica do que peneiras moleculares similares, como as sílica-aluminas. Sua incorporação nesse tipo de material tem sua utilização crescente no ramo que compreende o hidrotratamento, como a hidrodessulfurização e a hidrodessnitrogenação (NOWAK *et al.*, 1999).

É comprovado (CEDEÑO *et al.*, 2003) que o nióbio pode ser incorporado à estrutura de silicatos mesoporosos através da rota de síntese LCT e que o tamanho dos poros da estrutura podem ser ajustados apenas controlando as condições de síntese, como a concentração do surfactante, o pH da solução e a temperatura do sistema.

Cedeño *et al.* (2003) constataram que o nióbio incorporado à estrutura de peneiras moleculares do tipo MCM-41 produz diversos efeitos em sua estrutura, tanto no campo cristalino quanto na promoção de sítios ácidos

(aumento do número e força de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis). Estes efeitos promovidos pelo nióbio variam, dependendo do tempo de ação do surfactante, durante a etapa de síntese dos materiais. Foi constatado que a incorporação plena do nióbio na estrutura do MCM-41 diminui com o aumento do tempo de ação dos surfactantes (SONG, 2003).

Supõe-se que o nióbio com o número de oxidação 5+ é incorporado na estrutura da MCM-41 com uma geometria octaédrica. O nióbio deve estar ligado por quatro grupos silanóis, um grupo hidroxila e uma molécula de água. A calcinação causa a desidratação desta espécie e leva à formação do grupo niobil ($\text{Nb}=\text{O}$), que assume a estrutura tetraédrica. Este processo está exemplificado na figura 12 (GALLO *et al.*, 2004).

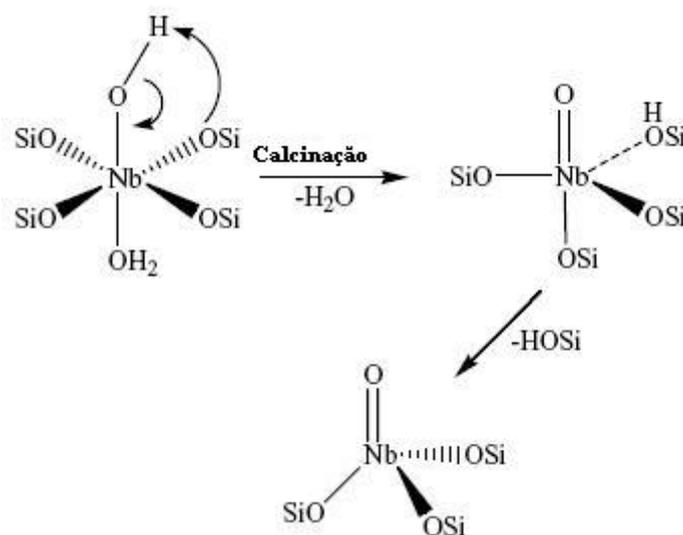


Figura 12 – Mudanças na esfera de coordenação da ligação nióbio com um grupo hidroxila durante a calcinação (GALLO *et al.*, 2004).

Sendo assim, foi constatado que a variação da dispersão do nióbio na estrutura da MCM-41 afeta o comportamento do material sobre condições redutoras ou sulfetantes. Parece que a inclusão de heteroátomos de nióbio na estrutura do material leva ao surgimento de espécies que são facilmente reduzíveis, porém mais difíceis de serem sulfetadas do que polimerizados ou aglomerados de Nb_2O_5 . Essas mudanças são claramente refletidas na atividade de HDS destes materiais.

O sulfeto de nióbio é indicado como um bom catalisador para reações de hidrodessulfurização e hidrogenação (HID) e a adição de Nb_2O_5 como promotor

A impregnação consiste de um procedimento no qual certo volume de solução, contendo o precursor da fase ativa desejada, entra em contato com o suporte sólido. Se o volume da solução utilizada equivaler ao volume de poros do material, ou for menor que este valor, chamamos o processo de impregnação sucessiva ao ponto úmido (ou impregnação seca).

Quando é utilizado um volume de solução maior do que o volume de poros do suporte, o método é chamado de impregnação com excesso de solução (ou impregnação úmida). Neste caso, após um certo tempo de contato entre o sólido e a solução com os precursores da fase ativa, o material sólido é separado da solução e o excesso de solvente é removido por aquecimento. Neste caso, a quantidade de fase ativa depositada sobre os poros do material e sua interação química com a superfície do suporte dependem significativamente das condições de preparo e da solução inicial (SCHWARZ, 1995).

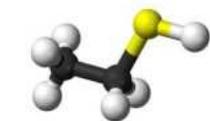
Estes dois métodos são tradicionalmente utilizados para preparar catalisadores de Co ou Ni, promovidos por sulfeto de molibdênio, usando como precursores sais metálicos. Várias maneiras de aumentar a atividade catalítica desses materiais foram desenvolvidas, como variar o suporte, otimizar o preparo dos materiais e até mesmo aplicando novas tecnologias (catalisadores Nebula) (GONZALÉZ-CORTEZ, 2004).

Métodos alternativos de impregnação envolvendo reações de metátese (BONNEAU *et al.*, 1991), decomposição de sulfetos metálicos (ZDRAZIL, 1988) ou promotores especiais de metais nobres (OKAMOTO *et al.*, 2001) foram explorados para aumentar a dispersão e o desempenho dos catalisadores de HDS. Entretanto, alguns métodos acabaram produzindo sistemas catalíticos mais avançados, requerendo materiais bem mais caros para sua preparação, ou tempo de preparo mais extenso. Isso acabou tornando-os inadequados para utilização em escala industrial.

Para contrastar com procedimentos de impregnação mais complexos e de custo elevado, GONZALÉZ-CORTEZ e colaboradores (2004) desenvolveram um novo mecanismo de impregnação, utilizando uréia como facilitador da formação da fase ativa e de sua dispersão sobre a superfície do suporte.

Capítulo

2



OBJETIVOS

A partir da exposição do conteúdo pesquisado, apresentar-se-á agora o objetivo da realização do presente trabalho.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Preparar novos catalisadores para reações de HDS, através da utilização de um novo material como suporte: a peneira molecular MCM-41 com nióbio incorporado à sua estrutura, com razões Si/Nb de 16, 32, 52 e infinita (sem Nb, para comparação).

Efetuar a deposição da fase ativa de Co-Mo nos suportes através de dois métodos de impregnação diferentes (impregnação sucessiva ao ponto úmido e impregnação simultânea com uréia) e comparar seus efeitos na organização da estrutura do suporte.

Promover a caracterização das peneiras moleculares e catalisadores preparados a fim de identificar a eficiência na inclusão do heteroátomo de nióbio na estrutura do suporte, da deposição da fase ativa de Co-Mo, e suas interferências na organização estrutural dos catalisadores.

Montagem e operação de uma unidade de bancada para reações com hidrogênio a alta pressão, para testar os catalisadores suportados na peneira Nb-MCM-41 em reações de HDS, empregando um composto modelo, o tiofeno. Para comparação da eficiência dos catalisadores preparados, foi utilizado um catalisador comercial ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoMo}$).

Capítulo

3



MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como propósito descrever objetivamente todos os passos dos experimentos executados, citando os equipamentos, reagentes e outros itens utilizados no decorrer das etapas.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento de síntese da peneira molecular utilizado neste trabalho constitui uma adaptação do método desenvolvido por Gallo *et al.* (2003), que utiliza tetraetilortossilicato e oxalato amoniacal de nióbio como fontes de Si e Nb, respectivamente, brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador e hidróxido de tetrametilamônio para ajustar o pH.

Após a síntese dos suportes, os catalisadores de Co-Mo foram preparados através de dois métodos de impregnação diferentes, a fim de determinar em quais condições se obtém um material de melhor estrutura e mais atisvo para reações de HDS. Foi utilizado um método de impregnação convencional, denominado impregnação sucessiva ao ponto úmido, e também um método alternativo, a impregnação simultânea com uréia.

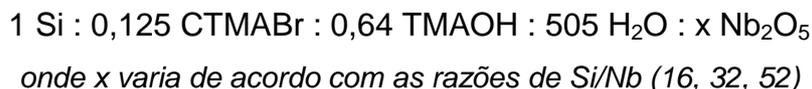
Antes da etapa de testes catalíticos, os catalisadores e as peneiras moleculares sintetizadas foram submetidos a diversas caracterizações referentes à composição elementar e o grau de organização de suas estruturas.

Para avaliar a atividade dos catalisadores preparados, foi necessária a elaboração de um sistema de bancada que possibilitasse testes de HDS em menor escala, porém permitindo a utilização de parâmetros similares aos utilizados em refinarias de petróleo. Os resultados foram obtidos através de um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama, acoplado ao sistema montado.

Verificou-se o fator de resposta da molécula-modelo utilizada para a avaliação dos catalisadores, o tiofeno, no cromatógrafo a gás GC-17A, através de uma curva de calibração, para obter uma relação direta entre a concentração inicial do composto modelo, tiofeno, e o quanto foi degradado através da reação de HDS.

3.1 – SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES Nb-MCM-41

Foram sintetizadas peneiras moleculares do tipo Nb-MCM-41, através de uma adaptação do método utilizado por GALLO et al. (2003), na qual a composição molar do meio reacional foi a seguinte:



As fontes de silício e nióbio foram o tetraetoxissilano 99% (TEOS, FLUKA) e o oxalato de nióbio e amônio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$) (CBMM), respectivamente. Como agente direcionador, foi utilizado o brometo de cetiltrimetilamônio 98% (CTMABr, VETEC) e, como agente mineralizante, uma solução 25% (p/p) de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH, FLUKA).

Para sintetizar os suportes, foram adicionados o oxalato de nióbio e amônio, o TMAOH e o CTMABr à água, sob agitação magnética, até a solubilização completa dos sólidos. Em seguida, foi adicionado lentamente (gota a gota), ainda sob agitação, o TEOS. A suspensão ficou sob agitação durante 24 horas. O pH foi medido periodicamente com uma fita identificadora de pH (MERCK), sendo mantido entre 11 e 12 pela adição de pequenas quantidades da solução de TMAOH.

A mistura foi dividida em autoclaves de aço revestidas com Teflon, que foram mantidas à temperatura de 130°C durante 24 horas. A suspensão produzida foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi secado por 12 horas em estufa a 80°C. Depois de seco, o suporte foi calcinado durante 4 horas sob fluxo de nitrogênio (vazão de aproximadamente 30 mL.min⁻¹), a 540°C, e depois deixado por 12 horas sob fluxo de ar sintético (mesmas vazão e temperatura).

A rota de síntese das peneiras moleculares, descrita anteriormente, está representada de forma resumida no fluxograma a seguir:

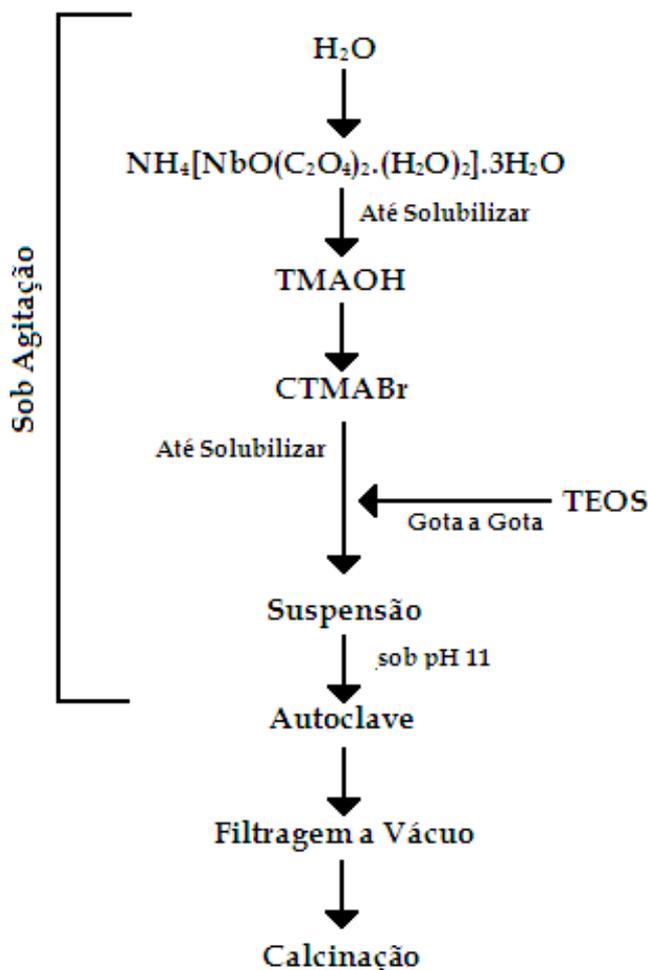


Figura 14 - Esquema de síntese das peneiras moleculares.

3.2 – PREPARO DOS CATALISADORES DE Co-Mo POR IMPREGNAÇÃO SUCESSIVA AO PONTO ÚMIDO

Os catalisadores de Co-Mo foram preparados por impregnação sucessiva ao ponto úmido, contendo teores de óxido de cobalto (CoO) e de óxido de molibdênio (MoO₃) de 3,4% e 10% em peso, respectivamente.

Inicialmente, o volume de poros de cada suporte a ser utilizado na impregnação foi identificado. Para este procedimento, foi adicionado lentamente, com o auxílio de uma bureta, água sobre uma certa massa de suporte até que o sólido atingisse o nível máximo de absorção do líquido. Com o volume gasto para determinada massa, foi feita uma correlação para calcular o volume de solução na posterior impregnação da fase ativa.

Podemos descrever a etapa da impregnação da seguinte forma: a solução contendo o molibdênio foi preparada a partir da dissolução do heptamolibdato de amônio tetra-hidratado (VETEC) em uma solução de peróxido de hidrogênio 6% (VETEC). A solução resultante foi gotejada lentamente sobre o suporte, utilizando-se uma bureta, e homogeneizando o sólido com a ajuda de um bastão de vidro, até atingir o volume calculado (igual ao volume de poros do suporte) desejado.

O sólido impregnado foi, então, seco ao ar durante 12 horas e colocado para secar em estufa a 90°C, por 24 horas. Após a secagem, o sólido foi colocado em uma mufla e aquecido a uma taxa de 2°C.min⁻¹ até atingir 500°C, sendo em seguida calcinado durante 4 horas.

Os procedimentos de impregnação, secagem e calcinação foram repetidos para a inserção do cobalto sobre o suporte. O precursor do cobalto foi o nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado (VETEC), em solução aquosa.

3.3 – PREPARO DOS CATALISADORES DE Co-Mo POR IMPREGNAÇÃO SIMULTÂNEA COM URÉIA

As peneiras moleculares também foram impregnadas a partir de um método alternativo, o de impregnação simultânea com uréia (González-Cortéz *et al.*, 2004). Os catalisadores de Co-Mo também foram preparados com teores de óxido de cobalto (CoO) e de óxido de molibdênio (MoO₃) de 3,4% e 10% em peso, respectivamente.

As massas adequadas para atingir os teores desejados foram pesadas e dissolvidas em água, juntamente com uréia (SYNTH), sob agitação magnética, na proporção molar de $10 = [\text{uréia}] / ([\text{Co}] + [\text{Mo}])$. A quantidade de água destilada empregada foi na proporção de (precursores de Co e Mo + uréia) / volume de água = 1 g/12 mL. Os precursores do Co e do Mo foram os mesmos que na impregnação sucessiva ao ponto úmido.

Após a solubilização completa dos reagentes, foi adicionada a quantidade calculada de suporte aos poucos, sem interromper a agitação. A suspensão foi, então, aquecida a 50°C, sob agitação, durante cerca de 2 a 3 horas, até obter-se uma espécie de lama viscosa. Esta foi aquecida em estufa, durante 15 horas, à temperatura de 130°C, obtendo-se um pó de cor azul

escuro, que foi então calcinado a 500°C em forno mufla, por 3 horas, obtendo-se um material de tonalidade azul bem claro.

A preparação dos catalisadores através do método de impregnação simultânea com uréia pode ser representada através do fluxograma a seguir:

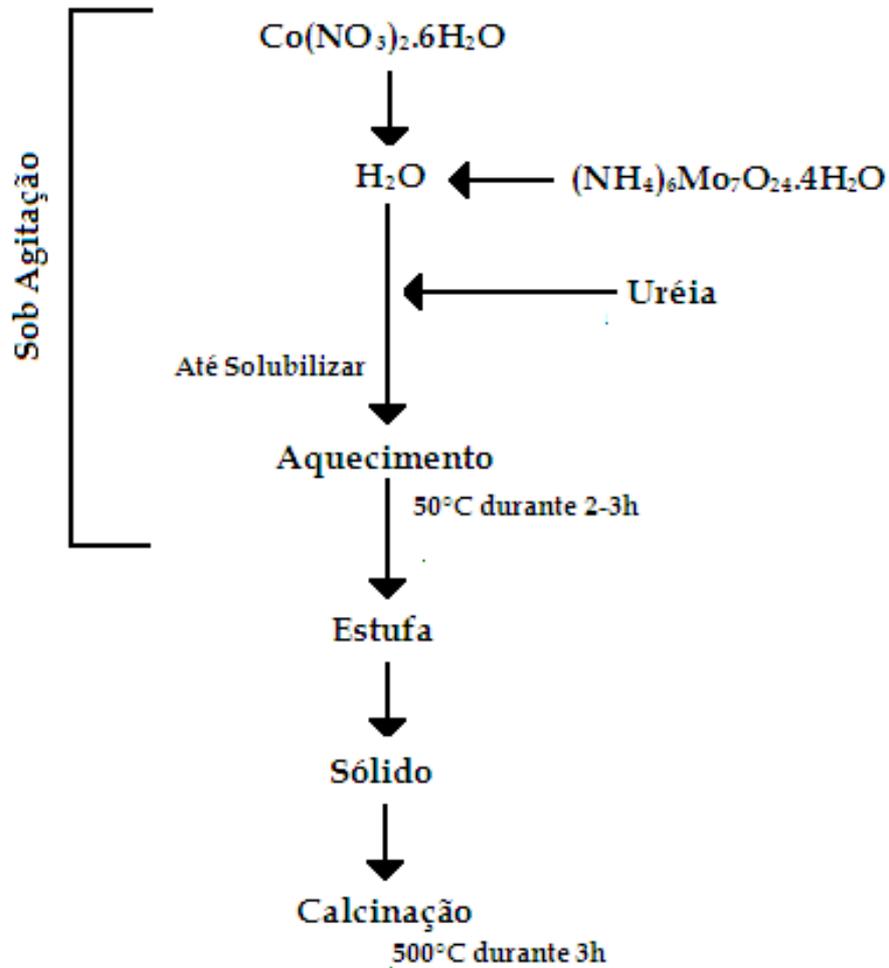


Figura 15 - Esquema da preparação dos catalisadores.

3.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES E CATALISADORES

3.4.1 – Fluorescência de Raios X (FRX)

Para a determinação da composição elementar dos materiais, foi realizada a Fluorescência de Raios X (FRX). Deste modo, pode ser comprovada a inclusão dos heteroátomos de nióbio na estrutura do suporte. Foi utilizado o equipamento MagX PRO Sequential XRF, da PHILIPS, empregando um tubo de ródio.

3.4.2 – Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A utilização desta técnica tem por objetivo verificar o estado de coordenação do nióbio na estrutura da peneira molecular mesoporosa. As bandas referentes às vibrações da estrutura serão comparadas com aquelas encontradas na literatura. Apesar de os resultados de FTIR não serem conclusivos quanto à substituição isomórfica de Si por Nb, representam uma ferramenta complementar aos resultados obtidos por outras técnicas aplicadas. Para esta caracterização, foi utilizado o equipamento IRAffinity-1, da SHIMADZU, com o módulo DRS (*Difuse Reflectancy Attachment*).

3.4.3 – Fisissorção de Nitrogênio

Medidas de adsorção física (fisissorção) de N₂ sobre a superfície de um sólido informam sobre a área específica e a natureza do sistema de poros. As peneiras moleculares sintetizadas e os catalisadores preparados foram caracterizados pela sua área específica BET, diâmetro de poro e volume de poros, empregando o equipamento AUTOSORB 1C da Quantachrome. As amostras foram pré-tratadas a vácuo, a 573 K, durante 1 h, sendo posteriormente realizada a fisissorção de nitrogênio, à temperatura de 77 K.

3.4.4 – Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX) é uma das técnicas mais importantes para a determinação das estruturas de cristais, fornecendo informações sobre o grau de organização e o tipo de estrutura da rede e, conseqüentemente, a distância entre os centros dos átomos ou íons.

Os raios X têm comprimento de onda comparável aos espaçamentos dos átomos em cristais (aproximadamente 100 pm). Desta forma, é possível observar o fenômeno de difração quando estas radiações incidem em sólidos com estrutura regular.

Os difratogramas foram obtidos com um aparelho Shimadzu, modelo XRD 7000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, monocromatizada com filtro de Ni. A varredura foi realizada com passo de $0,02^\circ$, numa taxa de 2 s por passo.

3.5 – A UNIDADE DE TESTE CATALÍTICO

A unidade utilizada nos testes de avaliação da atividade catalítica (Figura 16) consiste em um reator tubular que opera de forma contínua (conhecido como PFR). À montante do reator, há duas linhas, uma onde a carga-modelo é introduzida na forma de líquido, e outra de hidrogênio.

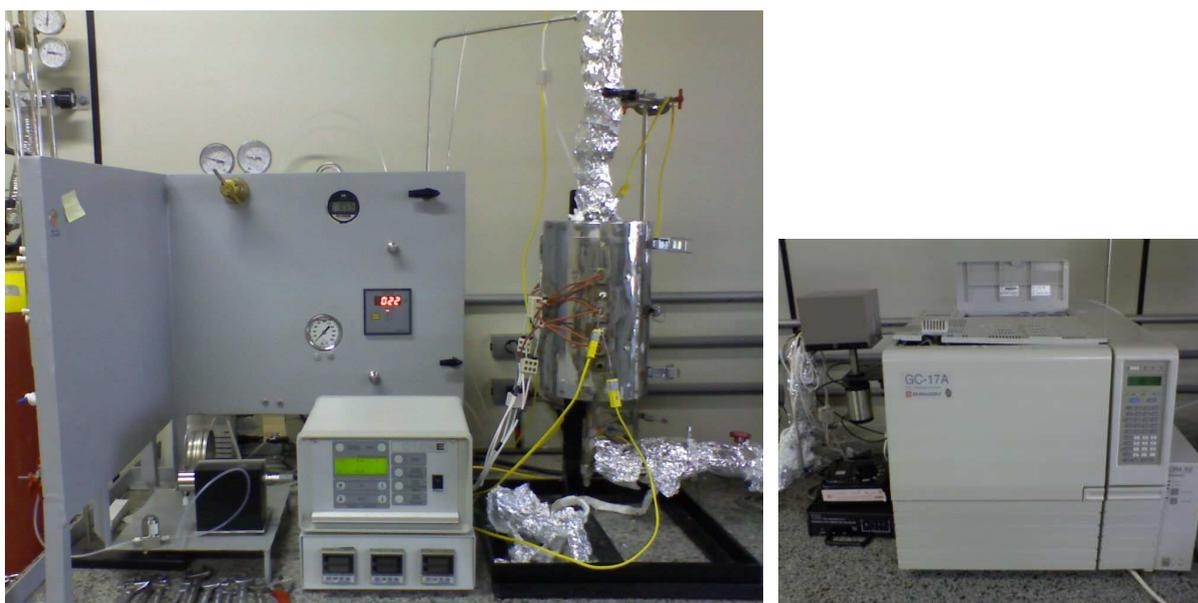


Figura 16 – Unidade de teste catalítico instalado em bancada.

A linha de líquido começa nos reservatórios (buretas) onde ficam as cargas de sulfetação e de reação. A carga, após passar por um filtro para partículas sólidas (7 μm), é introduzida na seção de alta pressão por meio de uma bomba de pistão (Hurst, 60 rpm), do mesmo tipo empregado em cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). A pressão nesta linha é medida por um manômetro mecânico (ASHCROFT). Há uma válvula de alívio, para evitar riscos de ruptura por excesso de pressão, e uma válvula anti-retorno, para garantir que o escoamento ocorra apenas no sentido desejado.

O hidrogênio, utilizado como gás de arraste e reagente, passa através de uma linha com um regulador de pressão mecânico (UL HPS4 – 1500) e um regulador de vazão digital (BROOKS 0152 E). A pressão é medida por um manômetro digital (PSI-Tronix). Esta linha também conta com uma válvula de alívio e uma anti-retorno como medidas de segurança.

As linha de carga líquida e de gás se unem no vaporizador, que é aquecido por uma resistência (fita de aquecimento Fisatom, modelo 5), onde o líquido é vaporizado e misturado com o H_2 . A mistura entra no reator, que é aquecido por um forno circular, que apresenta três zonas de aquecimento, cada uma delas controlada de forma independente por um controlador/programador digital de temperatura (Therma, modelo TH2031P-201). Ao sair do reator, a mistura segue por uma linha, que é aquecida (fita de aquecimento Fisatom, modelo 5) para evitar condensação dos produtos, onde há uma válvula micrométrica, usada para regular a pressão no reator. Esta linha de saída passa por uma válvula de amostragem de seis vias (aquecida por um controlador de temperatura digital VICI), que é usada para injetar periodicamente uma amostra do efluente do reator num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A, equipado com uma coluna capilar (J&W Scientific, modelo DB-1, 30 m \times 0,250 mm \times 0,25 μm) e um detector de ionização de chama.

O reator consiste de um tubo de aço inoxidável 316L de ½” de diâmetro externo e cerca de 50 cm de comprimento. O catalisador (0,50 g) é colocado entre duas camadas de lã de vidro de cerca de 1 cm de espessura, a aproximadamente 26 cm da entrada. Os espaços vazios são preenchidos com pérolas de vidro.

A Figura 39 (Capítulo 7 - Anexos) apresenta a unidade de teste catalítico com a descrição de todos os seus componentes, aqui comentados.

3.6 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO TIOFENO

Para a determinação do fator de resposta da molécula-modelo no equipamento utilizado para a análise da eficiência dos catalisadores, foram preparadas e analisadas soluções com concentrações conhecidas, através do procedimento descrito a seguir.

Em uma balança analítica, foi pesada, dentro de um balão volumétrico de 10 mL, a massa de tiofeno (Fluka, p.a.) que corresponde à concentração desejada. Para isto, foi utilizada uma pipeta de Pasteur ou uma micropipeta. Em seguida, o balão volumétrico foi completado com n-hexano 99% (Vetec, p.a.) até a massa de 5,9 g, também utilizando uma pipeta de Pasteur.

Todos os valores das soluções preparadas foram anotados com uma precisão de 0,0001 g, pois a concentração de enxofre utilizada nos testes é bem pequena e qualquer variação pode alterar consideravelmente o resultado final.

Cada solução preparada foi injetada 3 vezes no cromatógrafo GC-17A, e foi obtida a média aritmética da concentração de cada uma delas. A Tabela 2 descreve as soluções de tiofeno preparadas e as concentrações reais de enxofre em cada.

Tabela 2 – Concentrações reais de enxofre nas soluções e seus respectivos tempos de retenção no cromatógrafo.

Solução	ppm S	Tempo de Retenção (TR)
Solução A	2077,8	4min 23s
Solução B	1097,2	4min 15s
Solução C	548,2	4min 19s
Solução D	275,2	4min 27s

3.7 – TESTE DE ATIVIDADE DOS CATALISADORES PREPARADOS

Após a etapa de montagem do sistema de bancada e realizadas as caracterizações das peneiras moleculares e catalisadores, foi realizado o teste catalítico. A unidade de teste utilizada nas análises é um reator tubular que opera de forma contínua (PFR), como descrito anteriormente.

O teste catalítico começa com uma etapa de sulfetação, na qual o catalisador é colocado em contato com uma carga modelo contendo uma fonte de enxofre (dissulfeto de carbono– CS_2 - por exemplo, cuja decomposição térmica gera H_2S), a fim de promover a sulfetação dos metais da fase ativa.

Após a ativação, vem a etapa de reação, na qual se emprega uma carga contendo um composto sulfurado mais refratário (no caso, tiofeno) para avaliar a atividade de HDS do catalisador. O H_2S gerado nesta etapa garante que o catalisador permaneça em sua forma sulfetada.

A carga líquida entra em contato com o hidrogênio em uma câmara de pré-aquecimento, onde é vaporizada. Em seguida, a mistura vaporizada segue para o reator, que é mantido na temperatura desejada. Após a passagem pelo reator, o efluente segue para o cromatógrafo a gás. A injeção periódica de amostras no cromatógrafo foi feita automaticamente por uma válvula de seis vias, permitindo uma maior reprodutibilidade nas injeções.

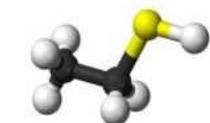
Tabela 3 – Condições de análise do teste catalítico.

<u>Carga de Sulfetação</u>	1,5% p/p de CS_2 em n-hexano ($11,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
	Vazão de $\text{H}_2 = 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
	Pressão do reator = 450 psi
	Temperatura = 400°C ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
<u>Carga de Reação</u>	2,5% p/p de tiofeno em n-hexano ($11,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
	Vazão de $\text{H}_2 = 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
	Pressão do reator = 450 psi
	Temperatura = 270°C

Os catalisadores foram testados sob as condições de análise informadas na Tabela 3. O desempenho dos catalisadores foi determinado através da comparação das áreas do pico do tiofeno obtidas nos cromatogramas do efluente com as obtidas na análise da carga de reação.

Capítulo

4



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos durante a realização deste trabalho, de forma clara e objetiva. Também serão discutidos estes resultados em relação ao esperado e observado pela literatura.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para efeito comparativo entre os dois métodos de impregnação utilizados, os materiais sintetizados foram identificados de duas formas diferentes, para a impregnação sucessiva ao ponto úmido, e para a impregnação simultânea com uréia.

No método convencional, pela impregnação sucessiva ao ponto úmido, os catalisadores foram identificados pela letra “A”, e, para os impregnados pelo método alternativo, com uréia, pela letra “B”, como indicado na Tabela 4.

Tabela 4 – Identificação das amostras, de acordo com o método de impregnação.

Peneira Molecular (PM)	PM + Fase Ativa
	Nb(16)-MCM-41-A CoMo
	Nb(32)-MCM-41-A CoMo
Nb(16)-MCM-41	Nb(52)-MCM-41-A CoMo
Nb(32)-MCM-41	MCM-41-A CoMo
Nb(52)-MCM-41	Nb(16)-MCM-41-B CoMo
MCM-41	Nb(32)-MCM-41-B CoMo
	Nb(52)-MCM-41-B CoMo
	MCM-41-B CoMo

4.1 – CARACTERIZAÇÃO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Através da identificação da composição elementar das amostras, pode-se começar a avaliar se o nióbio foi realmente incorporado à estrutura do suporte e, também, se a fração incorporada condiz com o cálculo teórico, segundo as razões de Si/Nb de 16, 32 e 52.

A Tabela 5 apresenta os teores dos elementos encontrados em cada peneira molecular sintetizada, em percentuais mássicos.

Tabela 5 – Composição elementar das amostras sintetizadas (porcentagem em massa).

Suporte	% p/p		
	Nb	O	Si
MCM-41	0	53,26	46,74
Nb(16)-MCM-41	1,22	52,85	45,93
Nb(32)-MCM-41	0,81	53,02	46,17
Nb(52)-MCM-41	0,52	53,15	46,33

O resultado da composição elementar obtida pela análise de FRX nos apresenta a porcentagem em massa dos elementos indicados. Desta forma, para relacionar com a fração de nióbio que deveria ter sido incorporada, foi necessária a elaboração de alguns cálculos para a conversão deste valor.

Para a obtenção dos valores em mol, foi calculada a razão entre o percentual mássico obtido pelo método de ensaio e a massa atômica de cada elemento. Desta forma, a composição elementar foi convertida em mol/100g.

Os resultados dos cálculos realizados para cada elemento se encontram na Tabela 6, a seguir:

Tabela 6 – Composição elementar das amostras sintetizadas (mol / 100 g).

Suporte	Mol / 100g		
	Nb	O	Si
MCM-41	0	3,329	1,667
Nb(16)-MCM-41	$1,313 \times 10^{-2}$	3,303	1,635
Nb(32)-MCM-41	$8,718 \times 10^{-3}$	3,314	1,644
Nb(52)-MCM-41	$5,597 \times 10^{-3}$	3,322	1,649

Analisando estes resultados, é possível perceber que a proporção entre os elementos O e Si foi a esperada para a estrutura de um silicato (SiO_2). Todas as amostras apresentaram a proporção de 2 mol de oxigênio para cada 1 mol de silício.

A partir destes dados, as razões Si/Nb das peneiras moleculares foram calculadas. A comparação dos valores reais obtidos com os teóricos encontra-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Razões atômicas Si/Nb teórica e real nas peneiras moleculares sintetizadas.

Suporte	Razão Si/Nb TEÓRICA	Razão Si/Nb REAL
Nb(16)-MCM-41	16	125
Nb(32)-MCM-41	32	189
Nb(52)-MCM-41	52	295

Desta forma, é comprovada a presença do nióbio na estrutura das peneiras moleculares preparadas, porém com um teor bem inferior ao planejado. De acordo com estes resultados, as razões Si/Nb reais seriam de 125, 189 e 295, para as razões teóricas Si/Nb de 16, 32 e 52, respectivamente.

4.2 – ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os resultados da análise por FTIR das peneiras moleculares se apresentaram condizentes com o relatado na literatura (Cedeño *et al.*, 2003). A figura 17 apresenta os espectros obtidos com os suportes sintetizados.

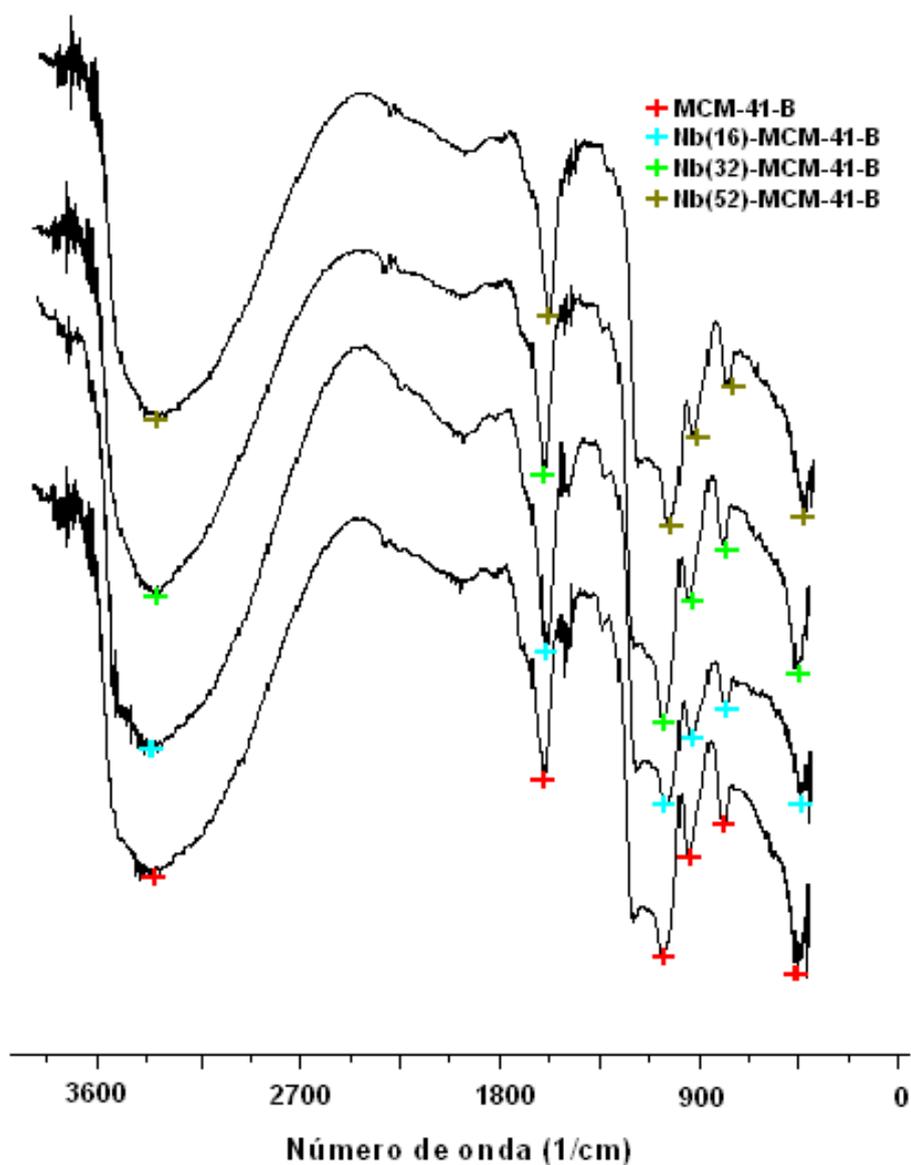


Figura 17 – Espectros de FTIR para as peneiras moleculares sintetizadas.

De acordo com a Figura 17, foi identificado que, embora com intensidades diferentes, todos os suportes preparados apresentaram bandas em regiões próximas de 3400, 1600, 1050, 950, 780 e 470 cm^{-1} .

Analisando o resultado dos espectros dos suportes, é possível identificar que todos apresentaram as bandas características dos estiramentos assimétricos e simétricos da estrutura Si-O-Si, em torno de 1080, 790 e 470 cm^{-1} , sendo esta última referente à estrutura tetraédrica TO_4 . Já as bandas observadas em torno de 3480 e 1650 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos OH, podendo indicar presença de umidade.

Em relação à incorporação do nióbio à estrutura da peneira molecular, foram observadas em todas as amostras bandas em torno de 950 cm^{-1} , características de pequenos deslocamentos devido à grande sensibilidade das vibrações da unidade TO_4 aos ângulos de ligação.

A banda do espectro característica da incorporação de metais à estrutura da MCM-41 ($\sim 950 \text{ cm}^{-1}$) gera grande discussão, pois ela é identificada até mesmo nas peneiras moleculares sem metais em sua estrutura. Porém, alguns pesquisadores atribuem esta banda à substituição isomórfica de metais na estrutura da MCM-41, através da ligação M=O (Navarro, 1994; Sayari, 1995).

Conforme ocorre a substituição isomórfica do nióbio na estrutura da MCM-41, em tese deverá ocorrer uma diminuição das absorções referentes aos estiramentos da estrutura Si-O-Si. Desta forma, uma maneira de verificar a presença do nióbio na estrutura é comparando a diferença da absorção da banda próxima a 950 cm^{-1} com a absorção de alguma banda referente ao estiramento da rede do silicato, como a banda em torno de 1080 cm^{-1} .

A figura 18 mostra a comparação, em mesma escala, dos espectros dos suportes MCM-41 e Nb(16)-MCM-41, com detalhe nas duas bandas de interesse, a 950 e 1080 cm^{-1} .

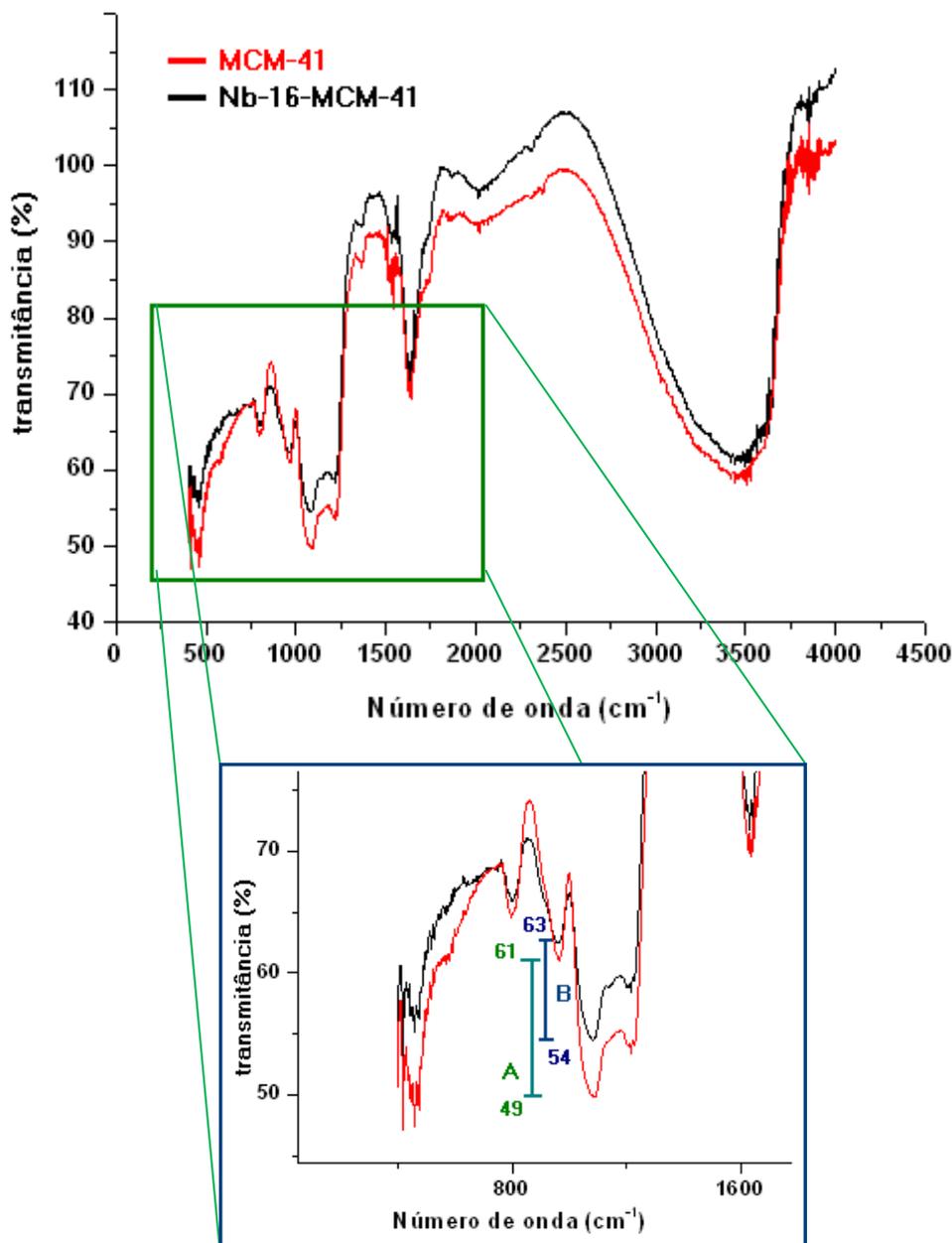


Figura 18 – Comparação das bandas nos espectros dos suportes MCM-41 (vermelho) e Nb(16)-MCM-41 (preto)

A diferença de transmitância das duas bandas citadas no suporte MCM-41 é representada pela letra A e a diferença de transmitância das duas bandas no suporte com nióbio incorporado é representada pela letra B.

Ao comparar a diferença de transmitância nos dois suportes, foi identificado que ela é menor na peneira molecular com nióbio incorporado. O mesmo ocorreu ao comparar as outras duas peneiras moleculares, de razão 32 e 52 (Tabela 8).

Tabela 8 – Diferença de transmitância entre as bandas de interesse, nos suportes sintetizados.

SUPORTE	transmitância (%)		
	950 cm ⁻¹	1080 cm ⁻¹	diferença
MCM-41	61	49	12
Nb(16)-MCM-41	63	54	9
Nb(32)-MCM-41	72	61	11
Nb(52)-MCM-41	80	68	12

Comparando os valores apresentados na Tabela 8, podemos comprovar que houve uma variação sutil na transmitância entre os suportes com nióbio incorporado em relação à MCM-41 pura. Esta pequena diferença pode estar associada à baixa concentração de nióbio que efetivamente se incorporou à estrutura do suporte, como verificado pela análise de FRX.

O resultado desta técnica, associada à caracterização de FRX, comprovam que o metal de interesse foi efetivamente incorporado à peneira molecular MCM-41, embora com um teor menor do que o esperado.

As figuras com a comparação dos espectros dos demais suportes se encontram no capítulo 7, Anexos.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES E CATALISADORES POR FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A análise realizada no equipamento AUTOSORB 1C forneceu alguns dados a respeito da estrutura porosa das peneiras moleculares sintetizadas e dos catalisadores preparados. A isoterma de adsorção-dessorção de N₂ característica de materiais mesoporosos apresenta um perfil do tipo IV, segundo nomenclatura da IUPAC (1972). As figuras 19 e 20 mostram as isotermas obtidas para as peneiras moleculares Nb(52)-MCM-41 e Nb(32)-MCM-41-B CoMo, as quais se enquadram neste perfil de tipo IV.

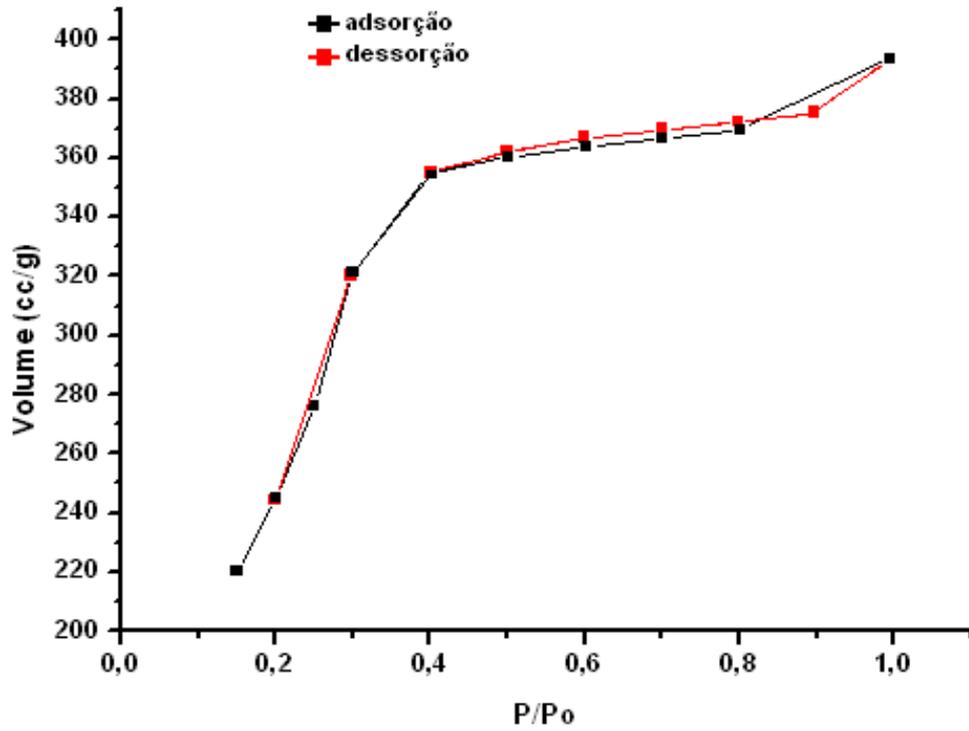


Figura 19 – Isoterma de adsorção-dessorção da Nb(52)-MCM-41.

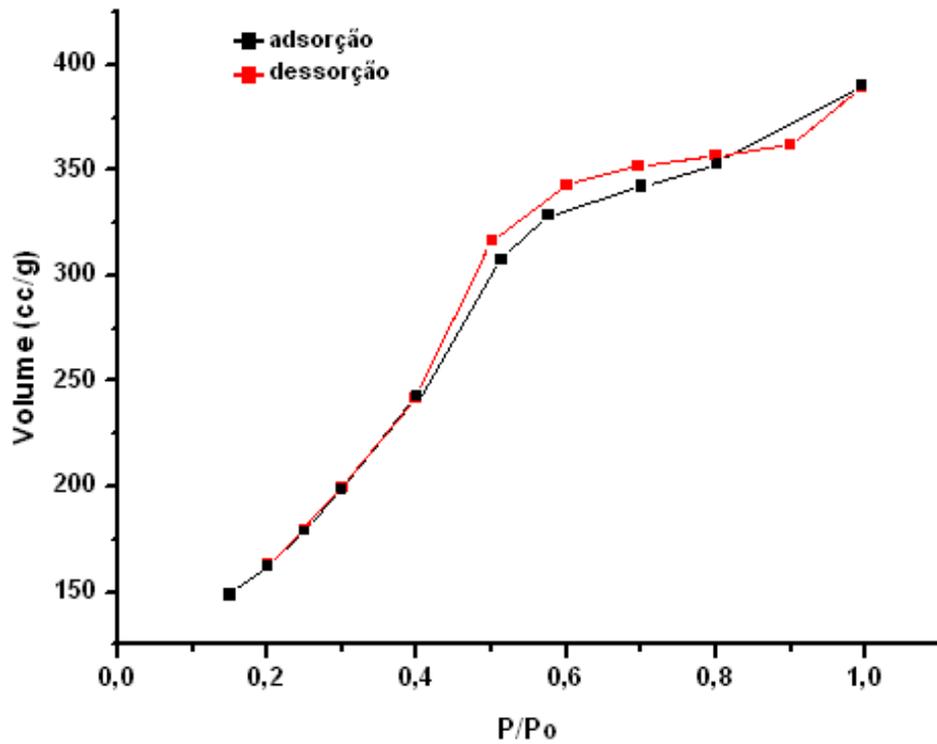


Figura 20 – Isoterma de adsorção-dessorção da Nb(52)-MCM-41-B CoMo

Além das amostras mencionadas, todas as demais peneiras moleculares e catalisadores preparados apresentaram isotermas características de materiais mesoporosos, como nas figuras 19 e 20. As demais isotermas se encontram no capítulo 7, Anexos.

O processo de adsorção se inicia e prossegue, formando uma monocamada de adsorvato a baixas pressões relativas (P/P_0 , razão entre a pressão absoluta, P , e a pressão de vapor, P_0 , do adsorvato), e depois evoluindo para a adsorção em multicamadas. Observa-se o aparecimento de um ponto de inflexão em pressões relativas intermediárias (P/P_0 na faixa de 0,25-0,40), associado ao início da condensação capilar nos mesoporos. A partir deste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com uma pequena variação de pressão, devido à condensação das moléculas do adsorvato em pressões abaixo de sua pressão de vapor. O adsorvato no estado líquido preenche os mesoporos até o ponto em que a inclinação da curva diminui, formando um patamar quase horizontal (BRANTON *et al.*, 1996).

As áreas específicas obtidas para os catalisadores e suportes, calculadas pelo método BET, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Área BET das peneiras moleculares e catalisadores.

Peneiras moleculares	Área BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Catalisador	Área BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Nb(16)-MCM-41	974	Nb(16)-MCM-41-A CoMo	239
Nb(32)-MCM-41	1128	Nb(32)-MCM-41-A CoMo	168
Nb(52)-MCM-41	1357	Nb(52)-MCM-41-A CoMo	374
MCM-41	1465	MCM-41-A CoMo	578
		Nb(16)-MCM-41-B CoMo	402
		Nb(32)-MCM-41-B CoMo	554
		Nb(52)-MCM-41-B CoMo	637
		MCM-41-B CoMo	1024

Os resultados do diâmetro médio e volume de poros foram obtidos pelo método BJH (Barret-Joyner-Hallenda) aplicado ao ramo de dessorção da isoterma. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Diâmetro e volume de poros das peneiras moleculares e catalisadores.

Amostra	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume de poros (cm³.g⁻¹)
MCM-41	23	0,70
Nb(16)-MCM-41	23	0,80
Nb(32)-MCM-41	29	0,93
Nb(52)-MCM-41	23	0,93
MCM-41-A CoMo	18	0,73
Nb(16)-MCM-41-A CoMo	18	0,07
Nb(32)-MCM-41-A CoMo	18	0,04
Nb(52)-MCM-41-A CoMo	18	0,18
MCM-41-B CoMo	24	0,58
Nb(16)-MCM-41-B CoMo	18	0,14
Nb(32)-MCM-41-B CoMo	22	0,19
Nb(52)-MCM-41-B CoMo	36	0,62

Analisando os dados apresentados pela Tabela 9, vemos que houve uma diferença considerável entre as áreas específicas das peneiras moleculares e dos catalisadores. A área específica dos catalisadores é sempre inferior à dos suportes correspondentes, por um fator sempre superior ao que poderia ser explicado pela simples introdução da fase ativa. A Tabela 11 apresenta o percentual de perda da área específica em cada um dos catalisadores preparados.

Tabela 11 – Percentual de perda de área específica no preparo dos catalisadores.

Amostra	Área BET (m².g⁻¹)	Perda de Área Específica
MCM-41	1465	
MCM-41-A CoMo	578	60,5%
MCM-41-B CoMo	1024	30,1%
Nb-16-MCM-41	974	
Nb-16-MCM-41-A CoMo	239	75,5%
Nb-16-MCM-41-B CoMo	402	58,7%
Nb-32-MCM-41	1128	
Nb-32-MCM-41-A CoMo	168	85,1%
Nb-32-MCM-41-B CoMo	554	50,9%
Nb-52-MCM-41	1357	
Nb-52-MCM-41-A CoMo	374	72,4%
Nb-52-MCM-41-B CoMo	637	53,1%

Uma vez que a fase ativa é constituída por óxidos de baixa área, sua deposição no suporte já seria responsável por uma redução de cerca de 14% na área específica (proporcional à massa dos óxidos impregnados). Mas as reduções observadas são consideravelmente superiores, variando de 30% a 85%. Isso pode ter sido causado pelo bloqueio da entrada de parte dos poros pela impregnação da fase ativa, e/ou pela destruição parcial da estrutura porosa do suporte durante a etapa de impregnação.

Também é observado que os catalisadores preparados através do método de impregnação sucessiva ao ponto úmido apresentaram uma queda muito mais acentuada, tanto em suas áreas específicas quanto em seus volumes médios de poros, do que os preparados pelo método de impregnação com uréia. Isso nos leva a crer que o método de impregnação com uréia provavelmente foi menos agressivo à integridade estrutural das peneiras moleculares.

A Figura 21 nos mostra a distribuição dos diâmetros de poros na estrutura da peneira molecular Nb(52)-MCM-41, cuja isoterma está representada na Figura 19, antes da etapa de impregnação.

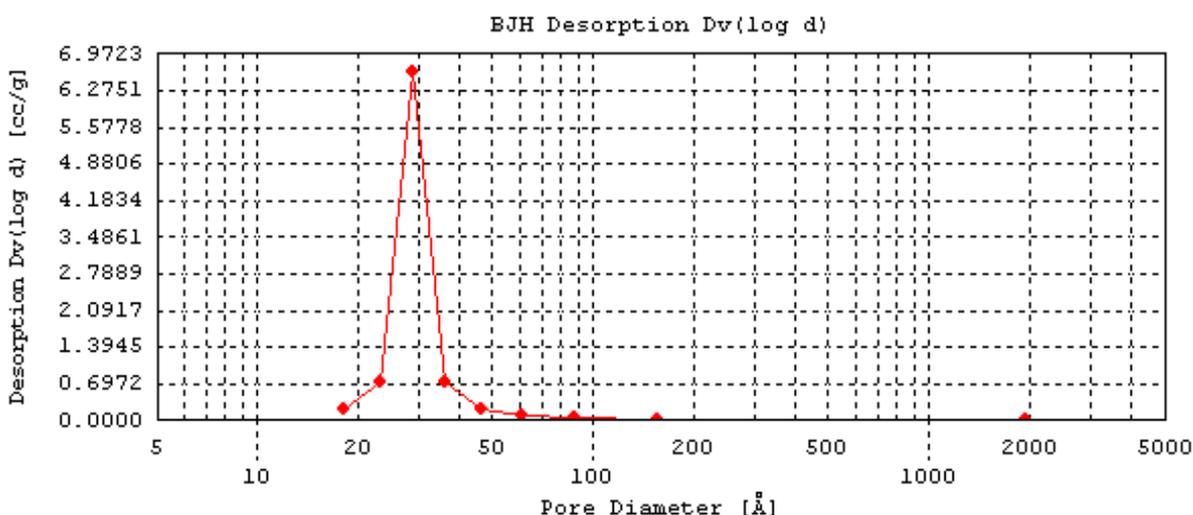


Figura 21 – Distribuição de diâmetros de poros do suporte Nb(52)-MCM-41.

Analisando a figura, percebemos que esta peneira molecular apresentou os mesoporos característicos do MCM-41, com uma distribuição de poros estreita, centrada em torno do valor médio de 30 Å, sugerindo uma estrutura com um certo grau de organização.

Ao analisarmos a Figura 22, que representa o catalisador preparado com esta peneira molecular, Nb(52)-MCM-41-B CoMo, vemos que este apresenta algumas diferenças quando comparado com a Figura 21.

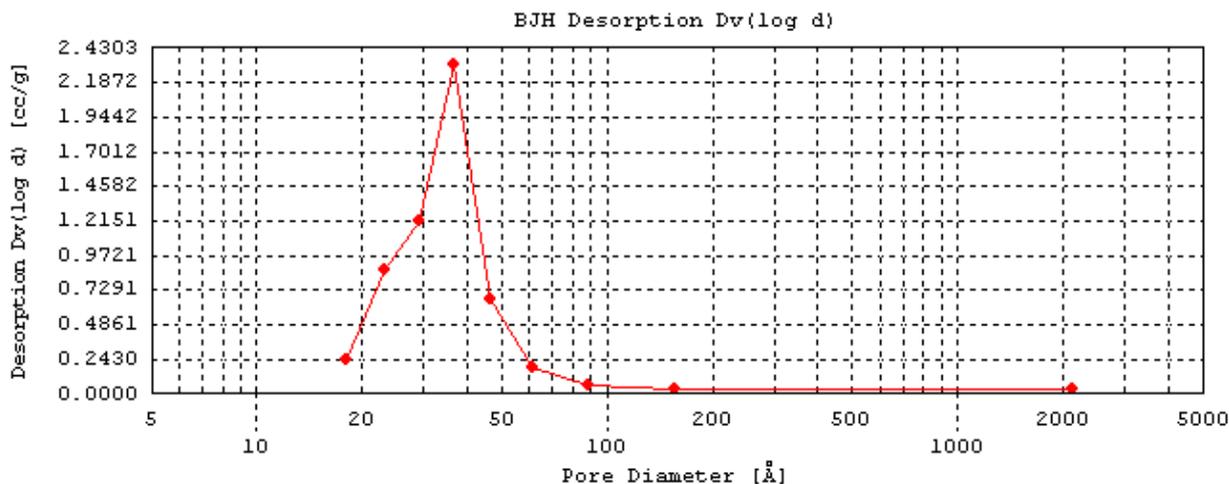


Figura 22 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(52)-MCM-41-B CoMo.

Após a impregnação da fase ativa, observa-se um alargamento da distribuição de diâmetros de poros, indicando tanto a formação de mesoporos de diâmetros maiores, acima de 50 Å, que quase não existiam anteriormente, quanto o aumento da fração de poros menores que a média, de diâmetros próximos a 20 Å, no limite entre mesoporos e microporos. Este resultado pode ser explicado pelo colapso parcial da estrutura porosa da peneira molecular durante o procedimento de impregnação, hipótese já levantada para explicar a diminuição observada na área específica e no volume de poros após a impregnação. As partes da estrutura que foram danificadas dariam origem aos poros mais largos, e o material proveniente deste colapso parcial ainda poderia apresentar porosidade, mas com poros de diâmetros menores. Em ambos os casos, os novos poros não teriam a uniformidade da estrutura original da peneira, resultando no alargamento observado na distribuição de diâmetros de poros.

As demais peneiras moleculares e os catalisadores correspondentes preparados pelo método alternativo, à base de uréia, apresentaram alterações nas distribuições de diâmetros de poros similares às mostradas nas figuras 21 e 22. As figuras com seus resultados se encontram no capítulo 7, Anexos.

Quando comparamos os suportes com os catalisadores preparados pelo método de impregnação sucessiva ao ponto úmido, percebemos que este procedimento de impregnação teve um efeito similar, porém mais pronunciado, sobre as distribuições de diâmetros de poros, como pode ser observado na Figura 23.

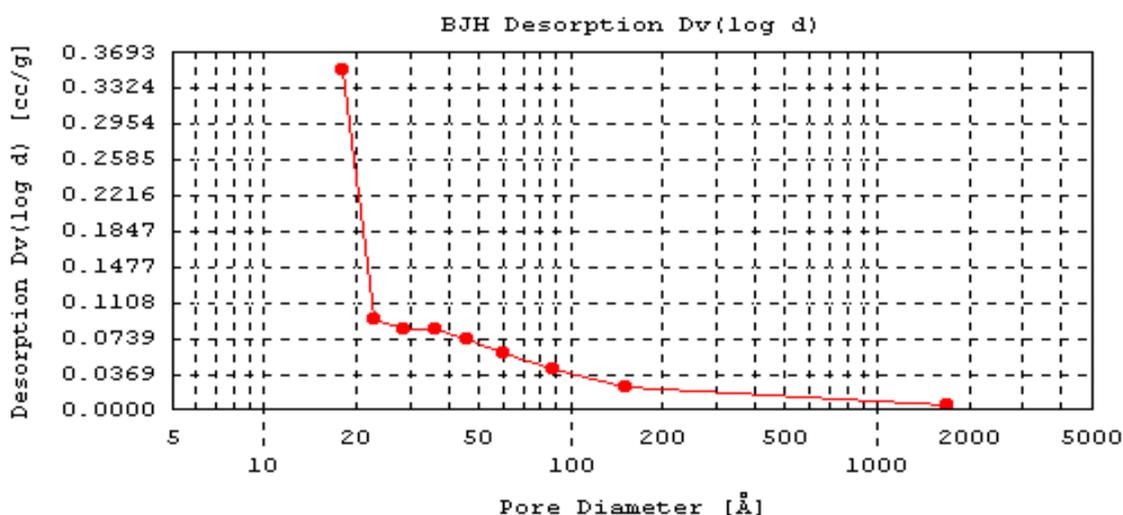


Figura 23 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(52)-MCM-41-A CoMo.

A Figura 23 mostra o catalisador preparado pelo método de impregnação sucessiva ao ponto úmido, sendo seu precursor a mesma peneira molecular de distribuição de poros da Figura 21. Comparando o efeito deste método de impregnação com o apresentado pela Figura 22, percebemos que houve uma destruição bem mais acentuada da estrutura do material, fato constatado pela queda brusca do número de poros acima de 20 Å e um aumento dos mesmos na faixa dos microporos.

Este mesmo efeito não foi observado apenas no catalisador apresentado, mas nos demais também. A Figura 24 apresenta a distribuição de poros da peneira molecular Nb(32)-MCM-41, e as Figuras 25 e 26 mostram a mesma distribuição de poros para os catalisadores preparados pelos dois métodos de impregnação.

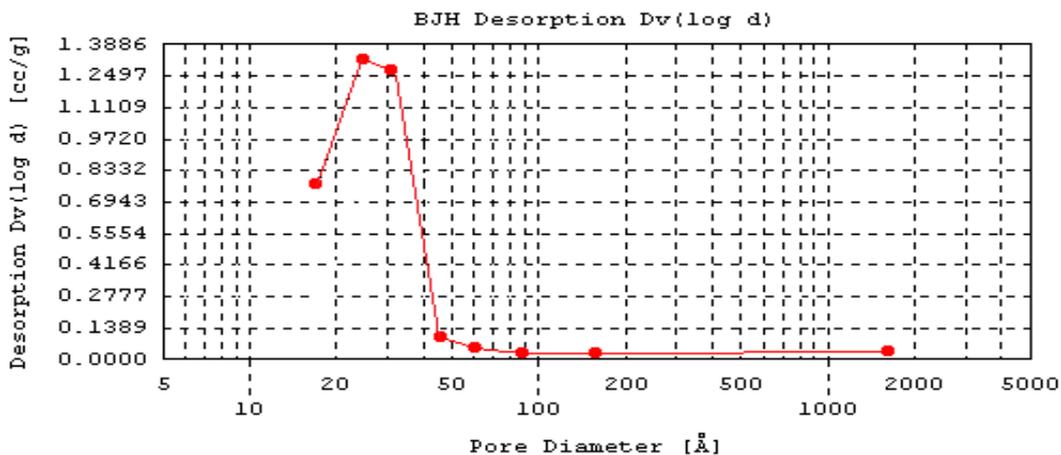


Figura 24 – Distribuição de diâmetros de poros do suporte Nb(32)-MCM-41.

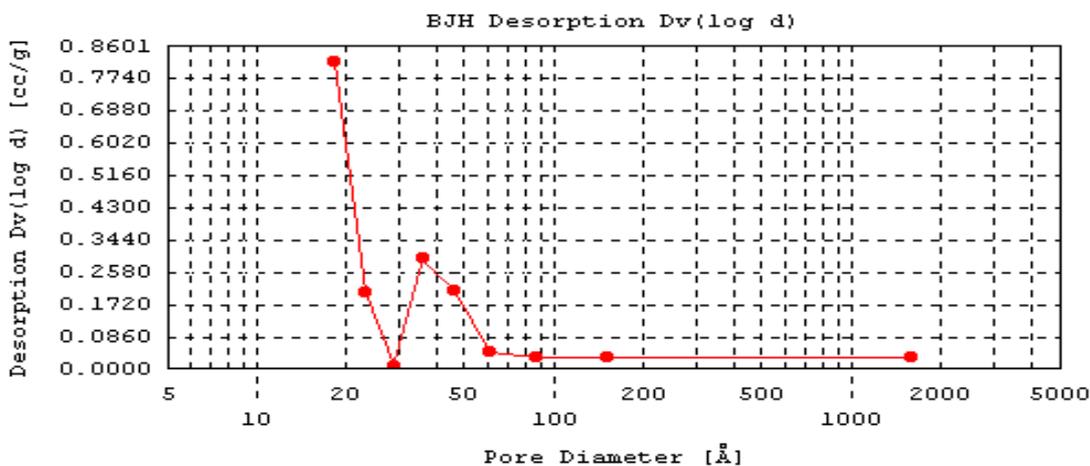


Figura 25 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(32)-MCM-41-A CoMo.

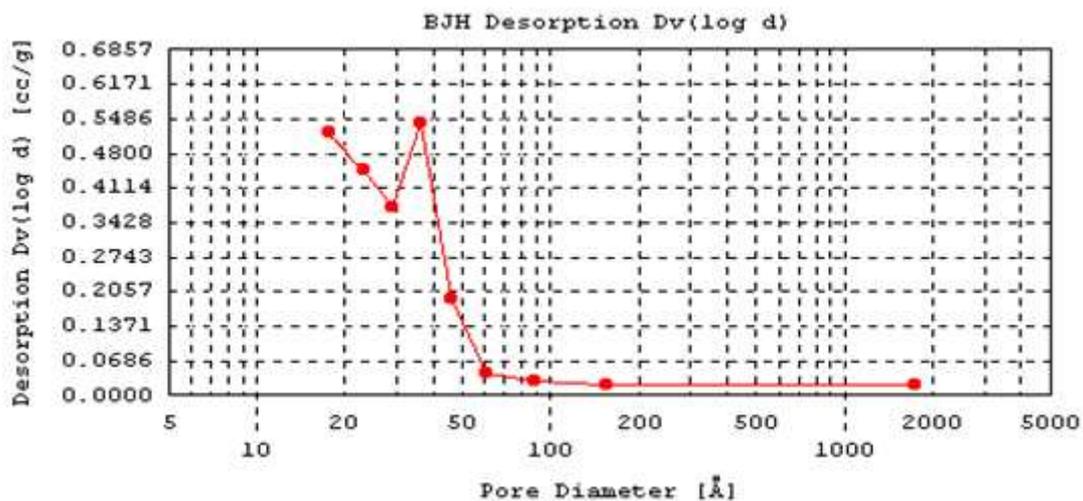


Figura 26 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(32)-MCM-41-B CoMo.

Após a impregnação ao ponto úmido, a distribuição de diâmetros de poros monomodal do suporte dá lugar a uma distribuição praticamente bimodal, com um máximo na região de mesoporos com diâmetro médio maior que o anterior, mas com área bem menor. Também se observa uma fração muito maior de microporos, indicando danos muito mais intensos à estrutura de poros do suporte que no outro método, o que é coerente com a diminuição mais acentuada da área específica e do volume de poros mostrada na Tabela 11.

Embora um efeito similar tenha sido observado na Figura 26, pelo método com uréia, percebe-se que a estrutura do mesmo apresenta uma concentração máxima de poros com diâmetros na região de mesoporos de mesma intensidade que o máximo na região de microporos.

O mesmo efeito ocorreu com as demais peneiras moleculares e catalisadores, sempre com intensidade maior do que a observada com o método de impregnação com uréia.

4.4 – CARACTERIZAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES E CATALISADORES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Para complementar os resultados de caracterização textural obtidos pela fisissorção de nitrogênio a respeito da textura dos catalisadores, foi realizada a difratometria de raios X (DRX) de todas as amostras.

A estrutura da MCM-41 pura, embora não seja cristalina, apresenta uma banda de difração de alta intensidade em baixo ângulo, a qual corresponde ao plano (100), além de duas bandas secundárias, de menor intensidade, próximas aos ângulos 3 e 4°, representando os planos (110) e (200). Um exemplo de difratograma característico da MCM-41 é apresentado na Figura 27.

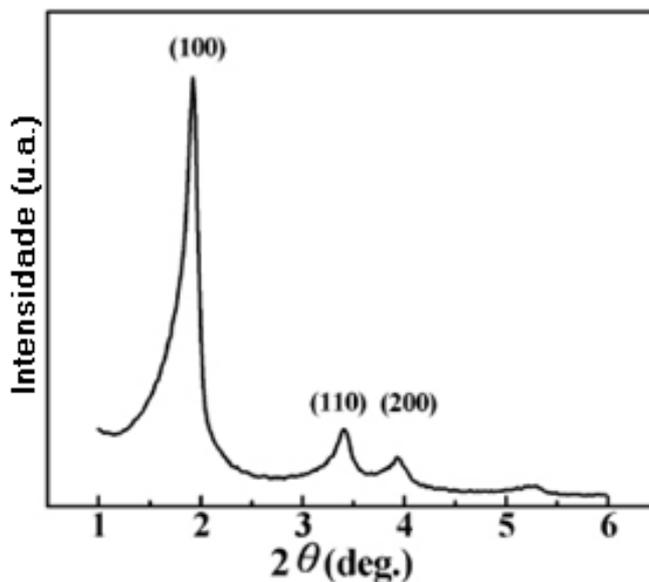


Figura 27 – Exemplo de difratograma padrão das MCM-41 (SHEN, 2003).

Segundo alguns estudos, o nióbio incorporado à estrutura da MCM-41 provoca uma diminuição na intensidade das bandas observadas e, em alguns casos, as duas bandas secundárias chegam a desaparecer (ZIOLEK, 1996; GALLO *et al.*, 2003).

As peneiras moleculares e catalisadores preparados foram caracterizados por DRX e seus difratogramas comparados com o padrão da MCM-41 e com os registros encontrados na literatura. A Figura 28 mostra o difratograma obtido para a peneira molecular sem nióbio incorporado à estrutura.

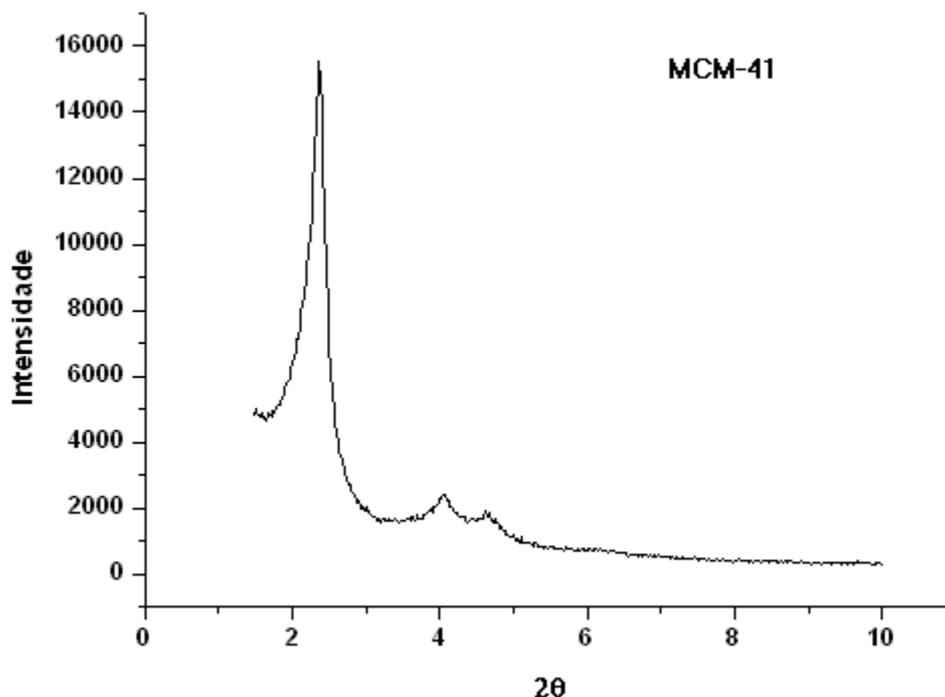


Figura 28 – Difração de raios X para a amostra MCM-41.

A peneira molecular apresentou um pico de difração mais intenso em baixo ângulo (2θ de aproximadamente $2,5^\circ$), o qual é característico de materiais da família M41S, correspondendo às reflexões dos planos (100) na MCM-41. Além desse pico, outras duas bandas também foram observadas em ângulos (2θ) de 4° e 5° , correspondentes aos planos (110) e (200), respectivamente (CEDEÑO *et al.*, 2003). Este resultado comprova que a estrutura da peneira molecular está bem organizada, e de acordo com o resultado esperado.

Para identificar o efeito da incorporação do nióbio à estrutura do suporte, os difratogramas das amostras Nb(16)-MCM-41, Nb(32)-MCM-41 e Nb(52)-MCM-41 foram avaliados.

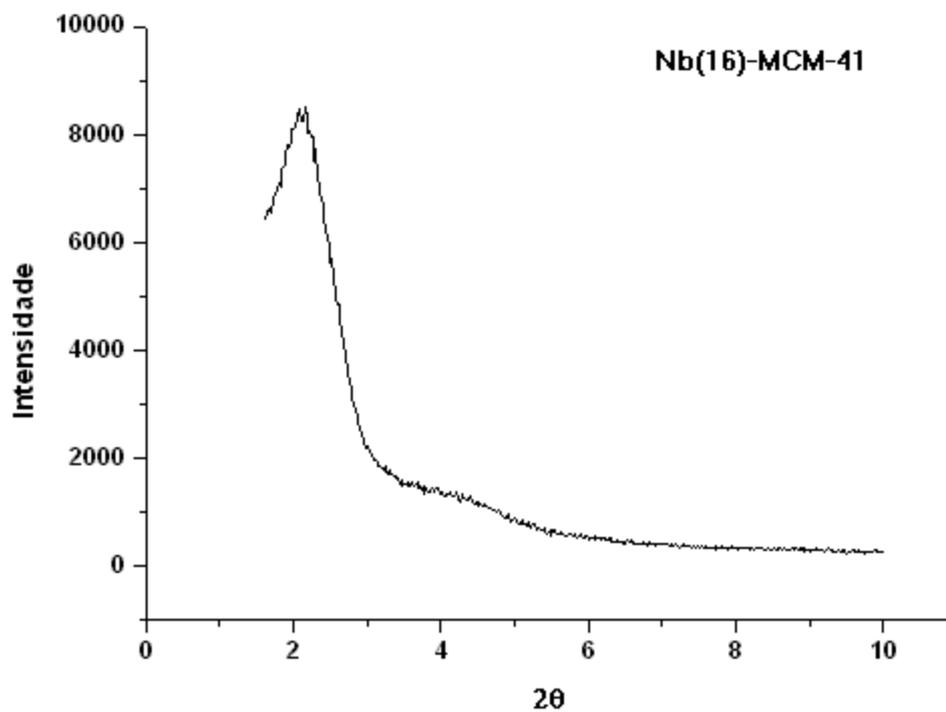


Figura 29 – Difração de raios X para a amostra Nb(16)-MCM-41.

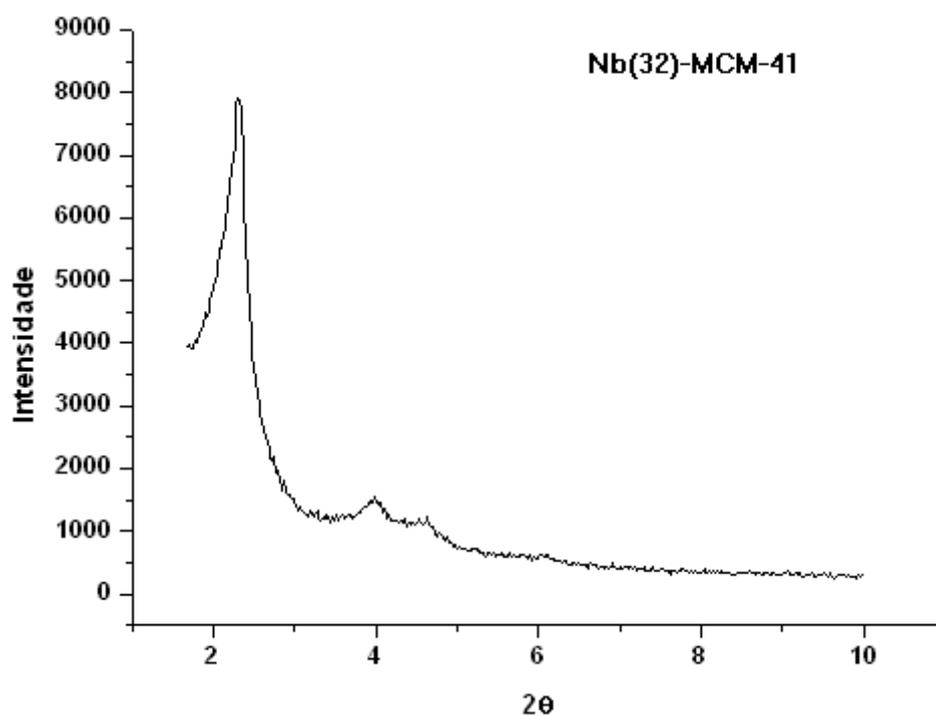


Figura 30 – Difração de raios x para a amostra Nb(32)-MCM-41

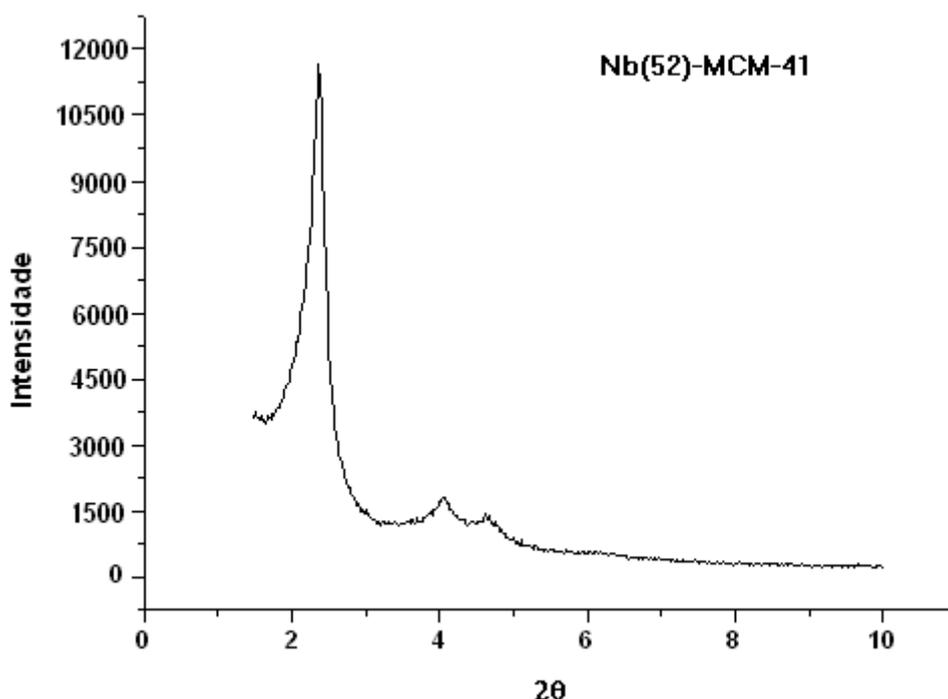


Figura 31 – Difração de raios X para a amostra Nb(52)-MCM-41

Dos três suportes preparados com nióbio, apenas um apresentou um difratograma diferente do esperado para o material. A peneira molecular Nb-16-MCM-41 (Figura 29) apresentou apenas uma banda de difração que representa o plano (100), próxima ao ângulo $2,5^\circ$. As bandas secundárias não ficaram bem resolvidas, apresentando-se na forma de um ombro entre 4° e 5° .

Já os demais suportes apresentaram todas as bandas de difração características da MCM-41, sendo que a peneira molecular de razão Si/Nb 52 apresentou bandas mais bem definidas e de maior intensidade.

A diferença encontrada na estrutura do suporte Nb(16)-MCM-41 pode ter surgido devido à incorporação do metal à estrutura do sólido, na etapa de síntese, pois dentre os suportes preparados esta é a que possui a maior concentração do metal. A incorporação do nióbio à estrutura da peneira molecular, por substituição isomórfica do Si, causa um certo grau de deformação na estrutura, devido à diferença de comprimento das ligações Si-O e Nb-O, o que provoca a diminuição da intensidade e o alargamento das bandas de difração.

Após a análise dos suportes sintetizados, foi realizada a comparação com os difratogramas dos catalisadores preparados. A figura 31 nos mostra os difratogramas obtidos pelos catalisadores MCM-41-A CoMo e MCM-41-B CoMo (ambos sem Nb incorporado).

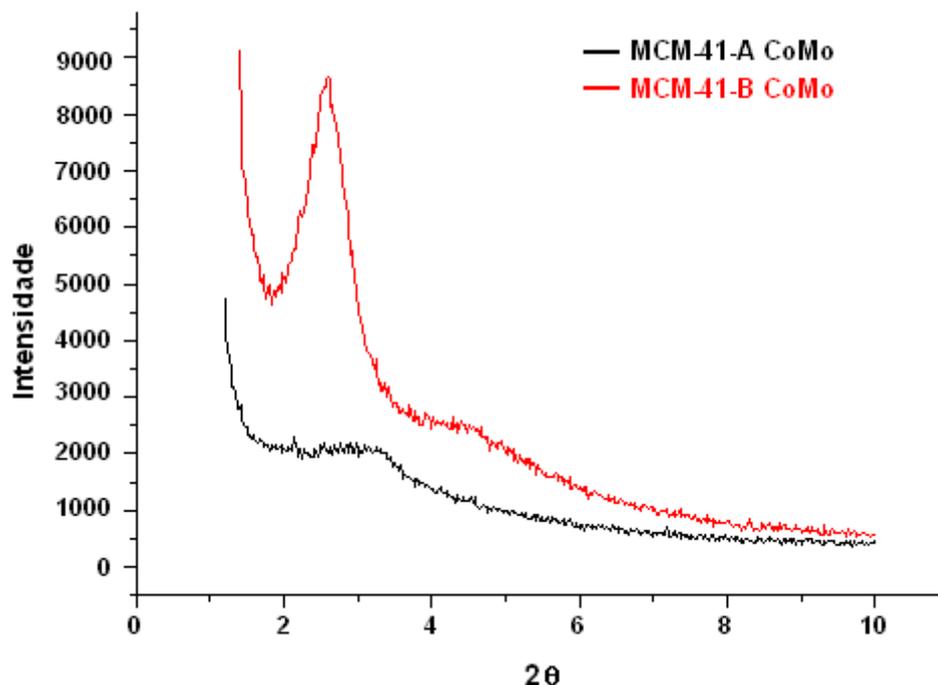


Figura 32 – Difração de raios X para os catalisadores MCM-41-A CoMo (preto) e MCM-41-B CoMo (vermelho).

O catalisador preparado pelo método de impregnação sucessiva ao ponto úmido (*em preto*) não apresentou nenhuma das bandas características do MCM-41, restando apenas um ombro próximo ao ângulo 3,0°. Isto demonstra que, após a etapa de impregnação, a estrutura do suporte entrou em colapso, resultando em um material praticamente amorfo.

Já o catalisador preparado pelo método alternativo de impregnação, com uréia, apresentou uma banda principal de difração em baixo ângulo, a qual representa o plano (100) da estrutura da MCM-41. A banda observada apresentou intensidade inferior à do suporte puro e também é menos definida (mais larga). As duas bandas secundárias (3,0° - 4,5°) não foram encontradas de forma resolvidas, porém em seu lugar observa-se uma banda larga e de baixa intensidade. Isso comprova que ocorreu destruição parcial na estrutura do suporte.

A comparação dos difratogramas destes dois catalisadores comprova que a estrutura do suporte não se manteve íntegra após a etapa de impregnação, como suspeitado pelos resultados obtidos pela técnica de fisissorção de nitrogênio. Também é percebido que a destruição da estrutura do suporte foi muito mais severa no catalisador preparado pelo método de impregnação ao ponto úmido.

Um resultado semelhante foi observado nos outros catalisadores preparados. As Figuras 33 e 34 mostram a comparação dos difratogramas obtidos pelos catalisadores Nb(32)-MCM-41-A CoMo e Nb(32)-MCM-41-B CoMo; e do Nb(52)-MCM-41-A CoMo e Nb(52)-MCM-41-B CoMo, respectivamente.

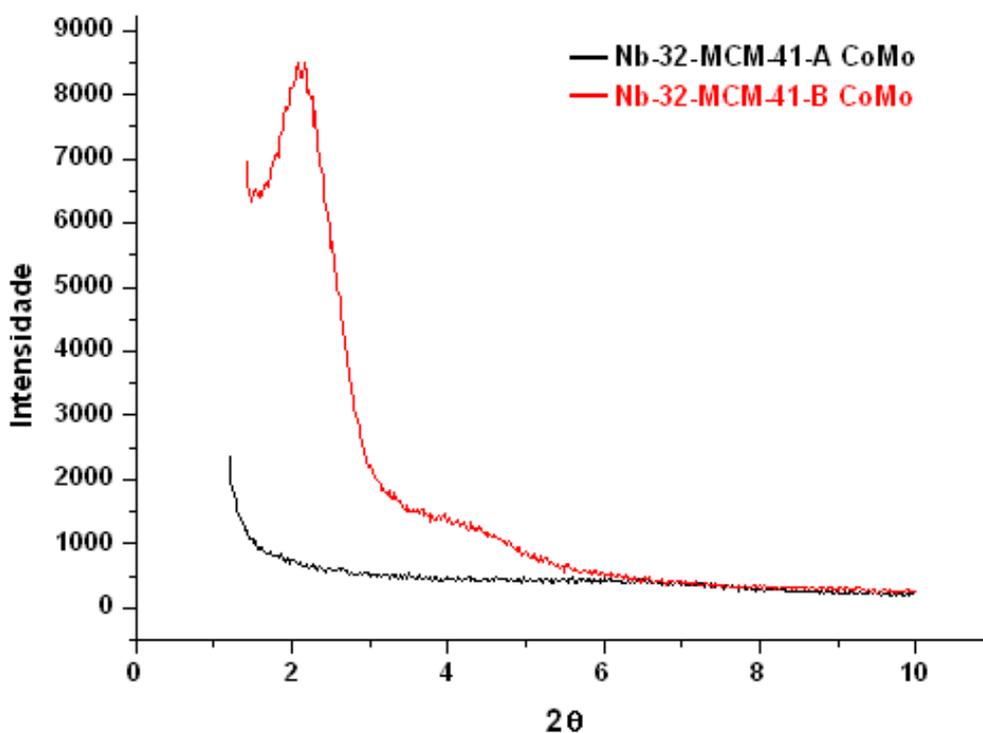


Figura 33 – Difração de raios X para os catalisadores Nb-32-MCM-41-A CoMo (preto) e Nb-32-MCM-41-B CoMo (vermelho).

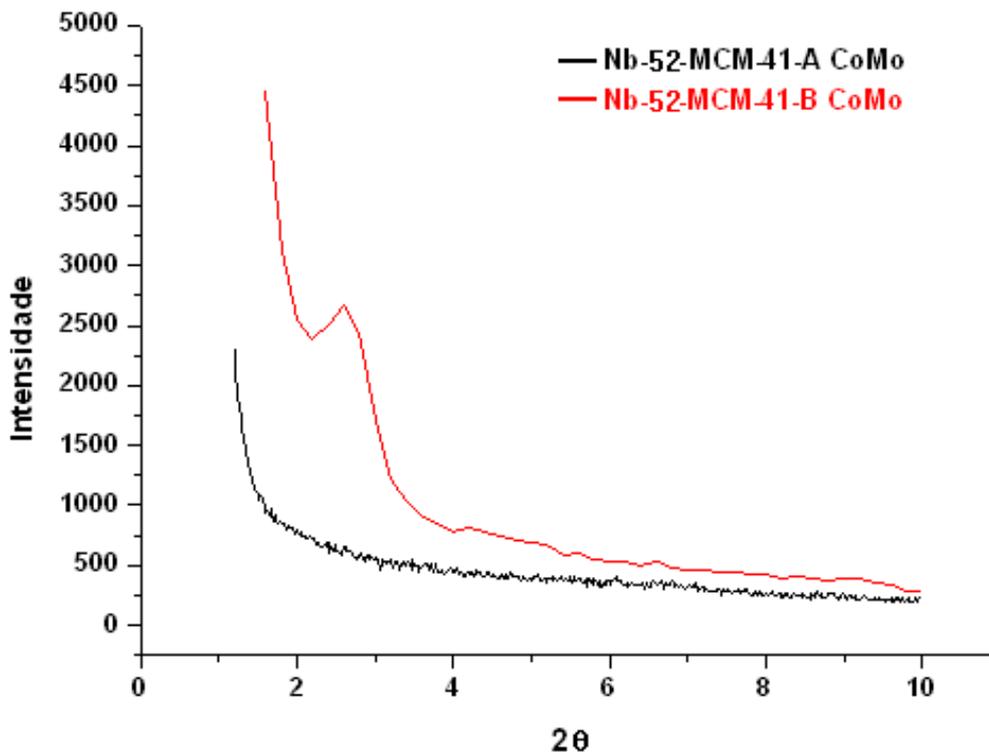


Figura 34 – Difração de raios X para os catalisadores Nb-52-MCM-41-A CoMo (preto) e Nb-52-MCM-41-B CoMo (vermelho).

Os catalisadores preparados pela impregnação sucessiva ao ponto úmido mostraram um padrão de difração característico de materiais amorfos, nos dois exemplos apresentados. Os catalisadores preparados pelo método de impregnação com uréia apresentaram apenas uma banda discreta próximo do ângulo $2,5^\circ$, característica da estrutura da MCM-41.

O único catalisador que saiu do padrão até agora observado foi o preparado com o suporte Nb(16)-MCM-41, utilizando o método de impregnação com uréia. O catalisador preparado por este método apresentou um padrão de difração bem diferente dos demais (Figura 35). Já através do método de impregnação sucessiva ao ponto úmido, o padrão de difração permaneceu igual.

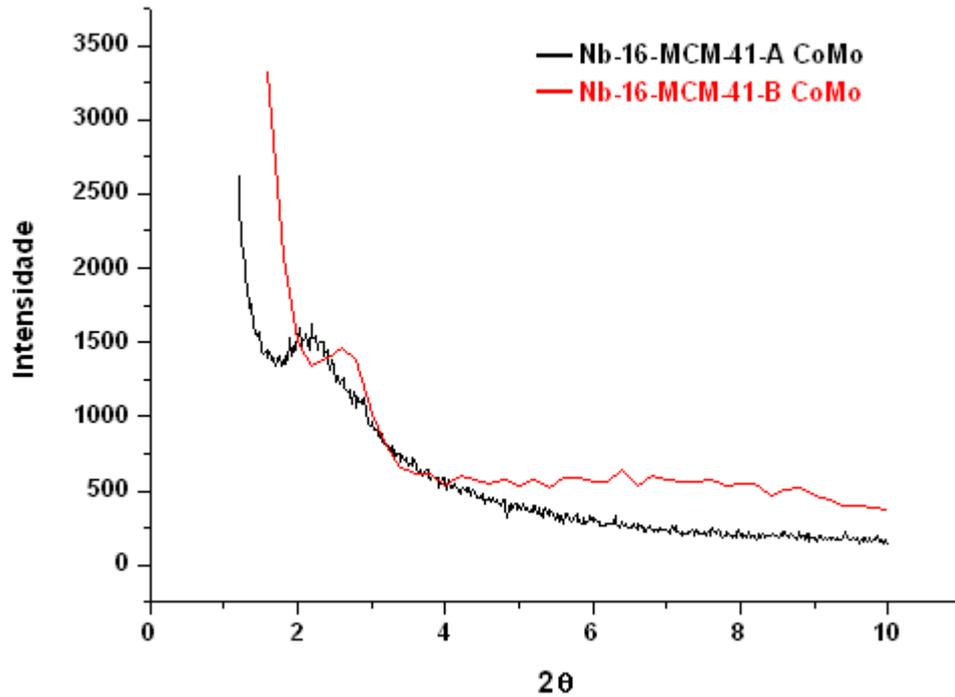


Figura 35 – Difração de raios X para os catalisadores Nb-16-MCM-41-A CoMo (preto) e Nb-16-MCM-41-B CoMo (vermelho).

A estrutura da peneira molecular de razão Si/Nb 16 já apresentava certa deformação em relação às demais, fato comprovado pela técnica de fissorção de nitrogênio e pelo difratograma mostrado na Figura 29. Desta forma, foi identificado que, após a impregnação da fase ativa, a estrutura do suporte sofreu grande destruição, fazendo com que fosse registrado uma banda muito pequena de difração nos catalisadores preparados pelos dois métodos ($\sim 2,5^\circ$).

Através destes resultados, foi comprovada a eficácia do método de impregnação com uréia para a deposição da fase ativa de CoMo sobre as peneiras moleculares Nb-MCM-41.

4.5 – TESTE CATALÍTICO DOS CATALISADORES PREPARADOS

4.5.1 – Determinação do fator de resposta do tiofeno

A Tabela 12 mostra a composição obtida por cromatografia gasosa para as diversas misturas analisadas, comparada com a composição real. Esses resultados são referentes ao processo de calibração do cromatógrafo GC 17A, o qual foi utilizado para avaliar a eficiência dos catalisadores preparados.

Tabela 12 – Dados obtidos na análise cromatográfica.

ppm S	% peso tiofeno real (balança)	% peso tiofeno determinada por cromatografia
2077,8	0,6762	0,545
1097,2	0,3385	0,288
548,2	0,1678	0,143
275,2	0,0860	0,072

O fator de resposta do tiofeno foi determinado colocando-se estes dois conjuntos de dados na forma de um gráfico (Figura 36) e considerando-se que o fator de resposta do n-hexano é igual a um. O coeficiente angular da reta obtida é o fator de resposta.

$$\% \text{ p/p tiofeno real} = [\% \text{ p/p tiofeno obtida por cromatografia}] \times 1,2234$$

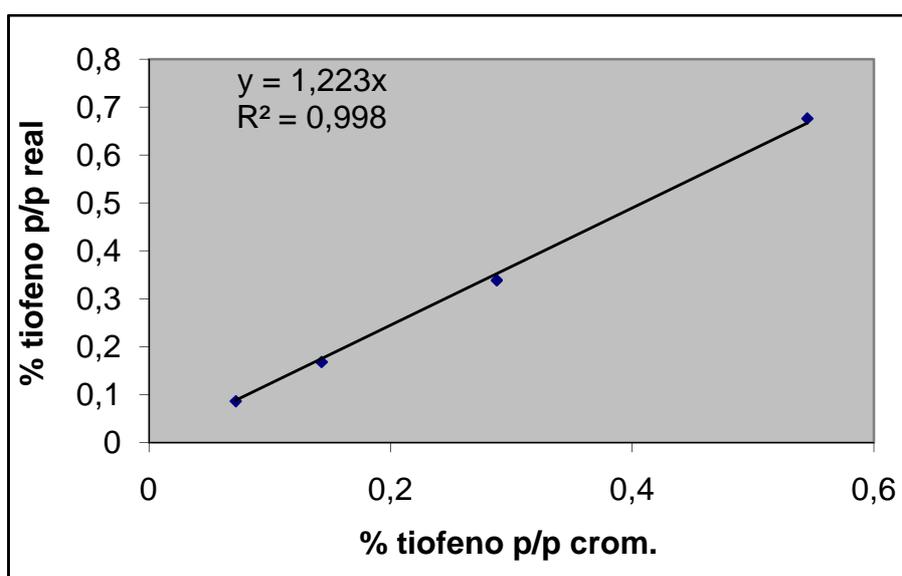


Figura 36 - % p/p de tiofeno real versus % p/p determinada por cromatografia.

4.5.2 – Resultado dos testes catalíticos

Após a determinação do fator de resposta para o tiofeno no cromatógrafo, pode ser iniciada a análise dos catalisadores produzidos. Os resultados obtidos com os catalisadores preparados através dos dois métodos de impregnação foram comparados com os de um catalisador comercial (CoMo/ γ -Al₂O₃), com os mesmos teores de CoO e MoO₃ dos catalisadores preparados.

Para avaliar a atividade dos catalisadores, foram feitas injeções do efluente do reator no cromatógrafo em intervalos de 30 minutos, sendo cada catalisador testado por duas vezes. Os resultados em ambos os ensaios se mostraram bem próximos, em todos os catalisadores; as médias aritméticas das conversões obtidas são apresentadas nas tabelas e figuras a seguir.

A Figura 36 apresenta o resultado do teste catalítico dos catalisadores preparados pelo método de *impregnação sucessiva ao ponto úmido*.

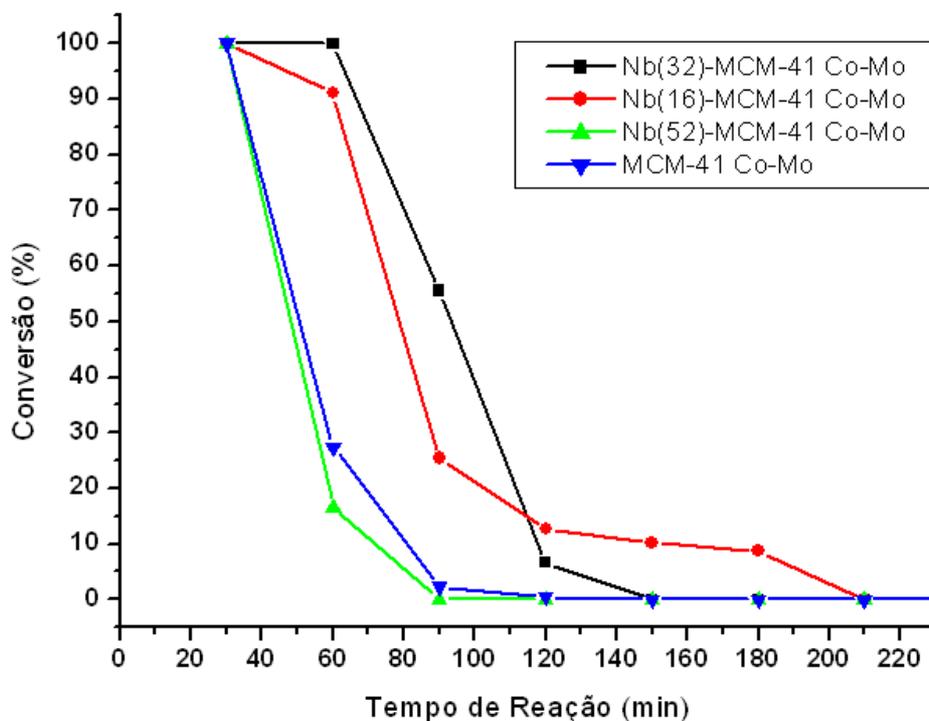


Figura 37 – Conversão do tiofeno nos catalisadores preparados através do método de impregnação sucessiva ao ponto úmido em função do tempo.

A partir destes dados, vemos que os catalisadores preparados pelo método de *impregnação sucessiva ao ponto úmido* mostraram uma boa atividade inicial, porém, após pouco tempo decorrido de reação, suas atividades catalíticas apresentaram uma forte queda, até a desativação total, em torno de 120 a 150 minutos após o início dos testes, exceto pelo catalisador Nb(16)-MCM-41 CoMo, que desativou-se completamente após cerca de 210 minutos de teste. Vemos também que o catalisador preparado com MCM-41 sem Nb incorporado apresentou atividade catalítica igual ou inferior à dos catalisadores com suporte contendo o heteroátomo, indicando que a presença deste metal aumentou a atividade de HDS.

Foi realizada uma comparação dos resultados obtidos anteriormente com os dos catalisadores preparados através do método de *impregnação simultânea com uréia*, cujas conversões são mostradas na Figura 38, e na Tabela 13.

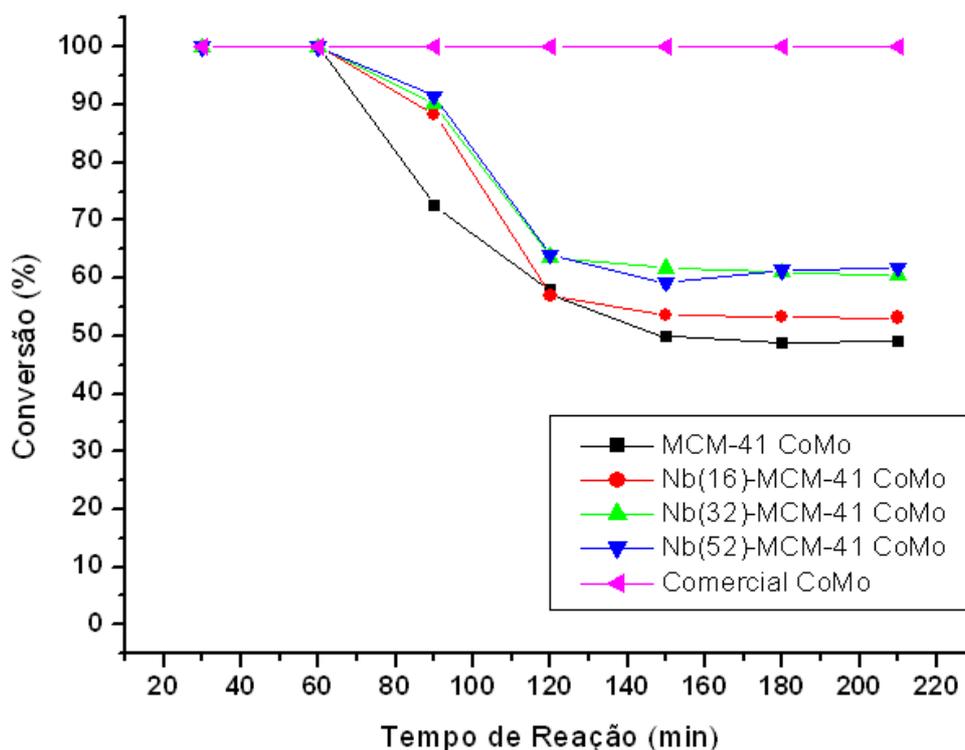


Figura 38 – Conversão do tiofeno nos catalisadores preparados por impregnação simultânea com uréia em função do tempo, comparados com a de um catalisador comercial de HDS.

Tabela 13 – Conversão do tiofeno no estado estacionário para os catalisadores preparados por impregnação simultânea com uréia.

Catalisadores	% Conversão após 210 minutos
MCM-41 CoMo	49,7
Nb(16)-MCM-41 CoMo	53,2
Nb(32)-MCM-41 CoMo	60,6
Nb(52)-MCM-41 CoMo	61,8

Observando os dados obtidos e o gráfico com as conversões dos catalisadores (Figura 38), percebemos que os catalisadores preparados com nióbio incorporado à estrutura da MCM-41 apresentaram conversões ligeiramente superiores à do catalisador com suporte sem o heterátomo. Embora a razão de nióbio incorporado tenha sido menor do que a teórica, como visto nas análises de FRX, percebe-se que mesmo o teor limitado alcançado já foi suficiente para promover uma melhora no desempenho dos catalisadores. As atividades de todos os catalisadores testados se tornavam estáveis após 150 minutos. Já o catalisador comercial, nas mesmas condições de teste, permaneceu com atividade constante, além de converter totalmente o tiofeno da carga modelo utilizada.

Foi percebido, também, que a eficiência dos catalisadores preparados se apresentou muito semelhante, provavelmente devido à pequena quantidade de nióbio que foi efetivamente incorporada à estrutura da MCM-41 e pela estrutura dos mesmos. O catalisador Nb(16)-MCM-41-B apresentou uma pequena queda em relação aos demais, provavelmente devido à destruição mais acentuada em sua estrutura, como comentada durante a análise das caracterizações efetuadas de DRX e fissiorção de nitrogênio.

Relacionando os resultados obtidos durante o teste catalítico com as caracterizações efetuadas, percebe-se que os catalisadores preparados pelo método de impregnação sucessiva ao ponto úmido foram os que apresentaram maior destruição em sua estrutura após a etapa de impregnação, chegando a quase 90% de queda em sua área específica. Este fato foi comprovado, também, pelas análises de DRX.

Comparando os dados obtidos em ambos os métodos de impregnação, observou-se que os catalisadores preparados a partir da *impregnação simultânea com uréia* apresentaram uma conversão superior aos obtidos por impregnação sucessiva ao ponto úmido. Vemos também que os catalisadores preparados pelo método de impregnação com uréia não sofreram desativação completa, o que ocorreu com os catalisadores preparados por impregnação ao ponto úmido, mas apresentaram conversões estáveis, na faixa de 50% a 60%.

Embora os catalisadores preparados ainda apresentem conversões inferiores ao comercial, vemos que os obtidos através do método de impregnação com uréia apresentaram uma conversão razoável no estado estacionário.

Capítulo

5



CONCLUSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas através dos resultados previamente expostos, além de uma avaliação crítica de todo o projeto.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Foi constatado que os catalisadores preparados pelo método de *impregnação simultânea com uréia* mostraram resultados muito superiores na conversão do tiofeno (menor grau de desativação e conversão mais elevada no estado estacionário) quando comparados aos catalisadores obtidos pelo método de *impregnação sucessiva ao ponto úmido*, embora tenham sido inferiores aos de um catalisador comercial testado nas mesmas condições.

Constatou-se também que não foi mantida a integridade estrutural dos suportes dos catalisadores testados, ocorrendo a destruição parcial de suas estruturas porosas durante a etapa de impregnação da fase ativa (indicada pela redução acentuada da área específica e do volume de poros, pelas alterações na distribuição do diâmetro de poros e pela diminuição da intensidade das bandas de difração de raios X), o que pode explicar os resultados dos testes de atividade catalítica. Os catalisadores preparados pelo método de *impregnação sucessiva ao ponto úmido*, menos estáveis e menos ativos, foram aqueles cujos suportes sofreram danos estruturais mais severos, quando comparados com os demais.

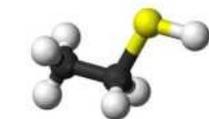
O teor de nióbio encontrado nos suportes foi muito inferior ao planejado, indicando que o procedimento de síntese deve ser revisto, de modo a alcançar os teores de heteroátomo desejados.

A incorporação do nióbio, mesmo em quantidades limitadas, mostrou efeitos benéficos, pois os catalisadores preparados com estes suportes, por ambos os métodos testados, apresentaram atividades de HDS superiores aos catalisadores sintetizados com a peneira molecular sem o heteroátomo.

Desta forma, podemos afirmar que há indícios de que o nióbio pode promover uma melhora em catalisadores para HDS utilizando como suporte a MCM-41, justificando estudos adicionais.

Capítulo

6



REFERÊNCIAS

Este capítulo contém informações referentes às fontes de pesquisa utilizadas no decorrer deste trabalho.

6 – REFERÊNCIAS

- ANP, Dados Estatísticos Mensais (www.anp.gov.br/?pg=14685) <acesso em 12 de agosto de 2011>
- BECK, J. S.; CHU, C.; JOHNSON, Z. D.; KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; RPTH, W. J.; VARTULI, J. C. *A new family of mesoporous sieves prepared with liquid crystal templates*. **Journal American Chemical Society**. 114, 10834-10843, 1992.
- BECK, J. S.; CHU, C.; JOHNSON, Z. D.; KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; RPTH, W. J.; VARTULI, J. C. **World Patent WO**. 1991. V. 91, p. 11390.
- BRANTON, P. J.; SING, K. S. W.; KANEMO, K.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y. *Physisorption of nitrogen by mesoporous modified kanemite*. **Langmuir**, 12, 599-600, 1996.
- BREYSSE, M.; BLANCHÉ, J.; ZENG, S.; SHI, Y.; SU, X.; NIE, H.; LI, D. *Mesoporous materials from zeolite seeds as supports for nickel-tungsten sulfide active phases: part 2. Catalytic properties for deep hydrodesulfurization reactions*. **Applied Catalysis A**, 298, 88-93, 2006.
- CASCI, J., L. *The preparation and potencial applications of ultra-large pore molecular sieves: A review*. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 85, 329-356, 1994.
- CEDEÑO, L.; HERNANDEZ, D.; KLIMOVA, T.; RAMIREZ, J. *Synthesis of Nb-containing mesoporous silica molecular sieves analysis of its potential use in HDS catalysts*. **Applied Catalysis A**. 241, 39-50, 2003.
- CIELSA, U.; FRÖBA, M.; STUCKY, G.; SCHÜTH, F. *Highly Ordered Porous Zirconias from Surfactant-Controlled Syntheses: Zirconium Oxide-Sulfate and Zirconium Oxo Phosphate*. **Chemical Materials**. 11, 227-234, 1999.

CORMA, A. *Preparation and catalytic properties of new mesoporous materials. Topics in Catalysis*. 4, 249-260, 1997.

CSICSERY, S. M. *The reactions of 1-methyl-2-ethylbenzene. I. Exploring the structure of intra crystalline void space and catalytic properties of molecular sieves and other catalysts. Journal of Catalysis*, 108, 433-443, 1987.

DAVIS, B. H.; TAN, L. M., BAO, S. *Conversion of [14C]methanol and propane mixtures with H-25M-5. Journal of Catalysis*, 114, 190-195, 1988.

GALLO J. M. R.; PULINO, I. S.; SCHUCHARDT, U. *Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature. Applied Catalysis A*. 266, 223-227, 2004.

GONZÁLEZ-CORTÉZ, S. L.; TIAN-CUN XIAO, COSTA, P. M. F. J.; FONTAL, B.; GREEN, M. L. H. *Urea-organic matrix method: an alternative approach to prepare Co-MoS₂/Al₂O₃ HDS catalyst. Applied Catalysis A*. 270, 209-222, 2004.

ICHIKUNI, N.; SHIRAI, M.; IWASAWAM, Y. *Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides. Catalysis Today*. 28, 49, 1996.

ICHIKUNI, N.; SHIRAI, M.; IWASAWAM, Y. *Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides Catalysis Today*. 1993. V. 16, p. 427.

IUPAC – *Manual of Symbols and Terminology Pure and Appl. Chem.*, 31, 578, 1972.

JACOBSEN, C. J. H.; T'ORNQVISTM E.; TOPSOE, H. *HDS, HDN and HYD activities and temperature-programed reduction of unsupported transition metal sulfides. Catalysis Today*. 63, 179-183, 1999.

KANDA, Y.; SENIO, A.; KOBAYASHI, T.; UEMICHI, Y.; SUGIOKA, M. *Catalytic performance of noble metals supported on mesoporous silica MCM-41 for hydrodesulfurization of benzothiophene.* **Journal of Japan Petroleum Institute**, 52, 42-50, 2009.

MORIKAWA, A.; TOGASHI, A. *Stability of niobium oxide catalyst activity emerging in reductive medium.* **Catalysis Today**. 16, 333, 1993.

MORTAHEB, H.; GHAEMMAGHAMI, F.; MOKHTARANI, B.;. *A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation.* **Chemical Engineering Research and Design**. 90, 409-432, 2012.

NAVARRO, M. T.; CORMA A., PARIENTE J. P. *Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons.* **Journal Chemical Society, Chemical Communication** 147, 148, 1995.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. *Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis.* **Chemical Reviews**. 99, 3603-3624, 1999.

NOWAK, I.; FELICZAK, A.; NEKOKSOVA, I.; CEJKA, J.. *Comparison of oxidation properties of Nb and Sn in mesoporous molecular sieves.* **Applied Catalysis A**. 321 40-48, 2007.

OKAMOTO, Y.; BREYSSE, M.; DHAR, G. M.; SONG C. *Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels.* **Catalysis Today**. 2003. V. 86, p. 1.

OCCELLI, M. L.; BIZ, S.; AUROUX, A.; RAY, G. J. *Effects of the nature of the aluminum source on the acidic properties of some mesostructured materials.* **Microporous and Mesoporous Materials**. 26, 193-213, 1998.

RESOLUÇÃO ANP, nº38, de 14 de setembro de 2009.

RESOLUÇÃO ANP, nº65, de 09 de dezembro de 2011.

SCHÜTH, F.; CIESLA, U. *Ordered mesoporous materials*. **Microporous and Mesoporous Materials**, 27, 131-149, 1999.

SILVA, T.; ZOTIN, J.; FARO, A.; ROCCO, M. *Atividade de HDS e HCC do cumeno de catalisadores à base de Mo suportado em nióbia-alumina preparada por ancoragem*. **Trabalhos Técnicos do 9º Congresso Brasileiro de Catálise**. 1, 253, 1998.

SONG, C, TURAGA, U. T. *MCM-41-supported Co-Mo catalyst for deep hydrodesulfurization of light cycle oil*. **Catalysis Today**. 86, 129-140, 2003.

SONG, C. *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. **Catalysis Today**. 86, 211-263, 2003.

STUMBO, A. M.; BARBOSA, F. A.; DOS SANTOS, A. C. B.; DA SILVA, M. I. P. *Desenvolvimento de catalisadores de hidrocraqueamento com resistência ao envenenamento por compostos nitrogenados*. **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise**. 3, 821-826, 2002.

TOPSOE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. **Hydrotreating Catalysis Science and Technology**. Springer-Verlag, Berlin. 11, 1996.

TRONG ON, D.; DESPLANTIER-GISCARD, D.; DANUMAH, C.; KALIAGUINE, S. *Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials*. **Applied Catalysis A**. 222, 299-357, 2001.

TUEL, A. *Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework*. **Microporous and Mesoporous Materials**. 78, 103-116, 2005.

VEDRINE, J. C.; COUDURIER, G.; OUGUOR, A.; OLIVEIRA, P. G. P.; VOLTA, J. C. **Catalysis Today**. 1996. V.28, p. 3.

WACHS, I. E.; JEHNG, J. M.; DEO, G., HU, H.; ARORA, N. *Redox properties of niobium oxide catalysts*. **Catalysis Today**, 28, 199-205, 1996.

WEISSMAN, J. G. *Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: Relationship between activity and support surface acidity*. **Catalysis Today**. 28, 159, 1996.

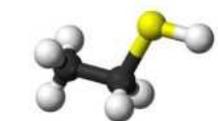
ZIOLEK, M, NOWAK, I.;. *Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis*. **Chemical Reviews**. 99, 3603-3624, 1999.

ZIOLEK, M, SOBCZAK, I.; KIERONCZYK, N.; TREDJA, M.; *Gold, vanadium and niobium containing MCM-41 materials-Catalytic properties in methanol oxidation*. **Catalysis Today**. 139, 188-195, 2008.

ZIOLEK, M, SOBCZAK, I.; NOWACKA, M.; *Preparation and characterization of Pt containing NbMCM-41 mesoporous molecular sieves addressed to catalytic NO reduction by hydrocarbons*. **Microporous and Mesoporous Materials**. 78, 103-116, 2005.

Capítulo

7



ANEXOS

Neste capítulo serão apresentadas algumas informações complementares referentes ao trabalho exposto, como figuras e gráficos.

CAPÍTULO 7: ANEXOS

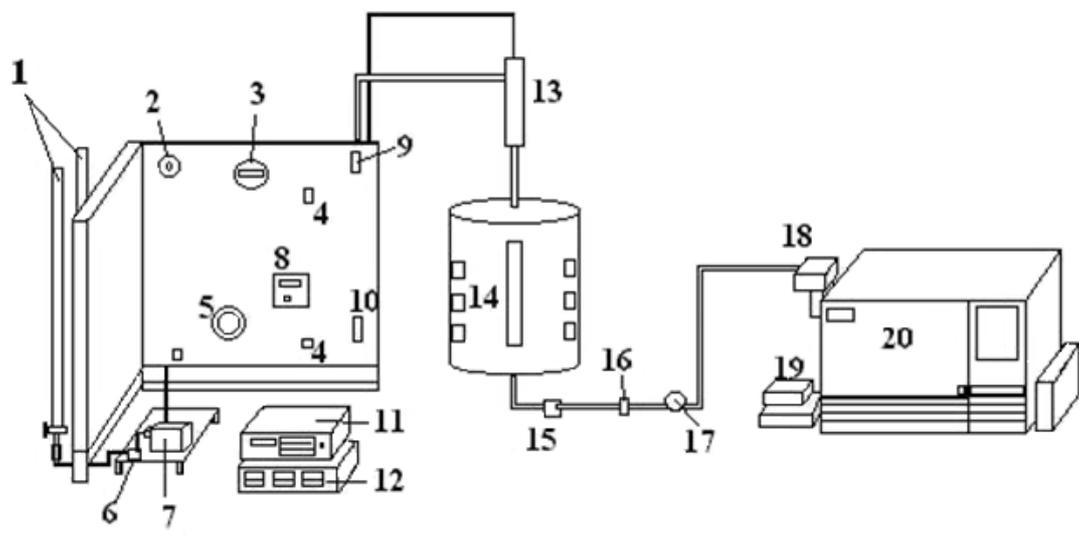


Figura 39 – Esquema do Teste Catalítico.

Onde,

- 1- Reservatórios de carga líquida (buretas)
- 2- Regulador de pressão mecânico UL HPS4 - 1500(gás)
- 3- Manômetro digital PSI-Tronix (linha de gás)
- 4- Válvula de alívio (gás/líquido)
- 5- Manômetro ASHCROFT(linha de líquido)
- 6- Filtro de partículas sólidas
- 7- Bomba de pistão HURST
- 8- Indicador de temperatura Therma
- 9- Válvula de bloqueio (gás)
- 10- Válvula de bloqueio (líquido)
- 11- Controlador de vazão BROOKS 0152 E
- 12- Programadores de temperatura Therma
- 13- Vaporizador
- 14- Forno circular
- 15- Filtro de partículas sólidas
- 16- Válvula micrométrica
- 17- Válvula de bloqueio (geral)
- 18- Válvula de amostragem (6 vias)
- 19- Reguladores de potência Fistom e VICI
- 20- Cromatógrafo GC-17A

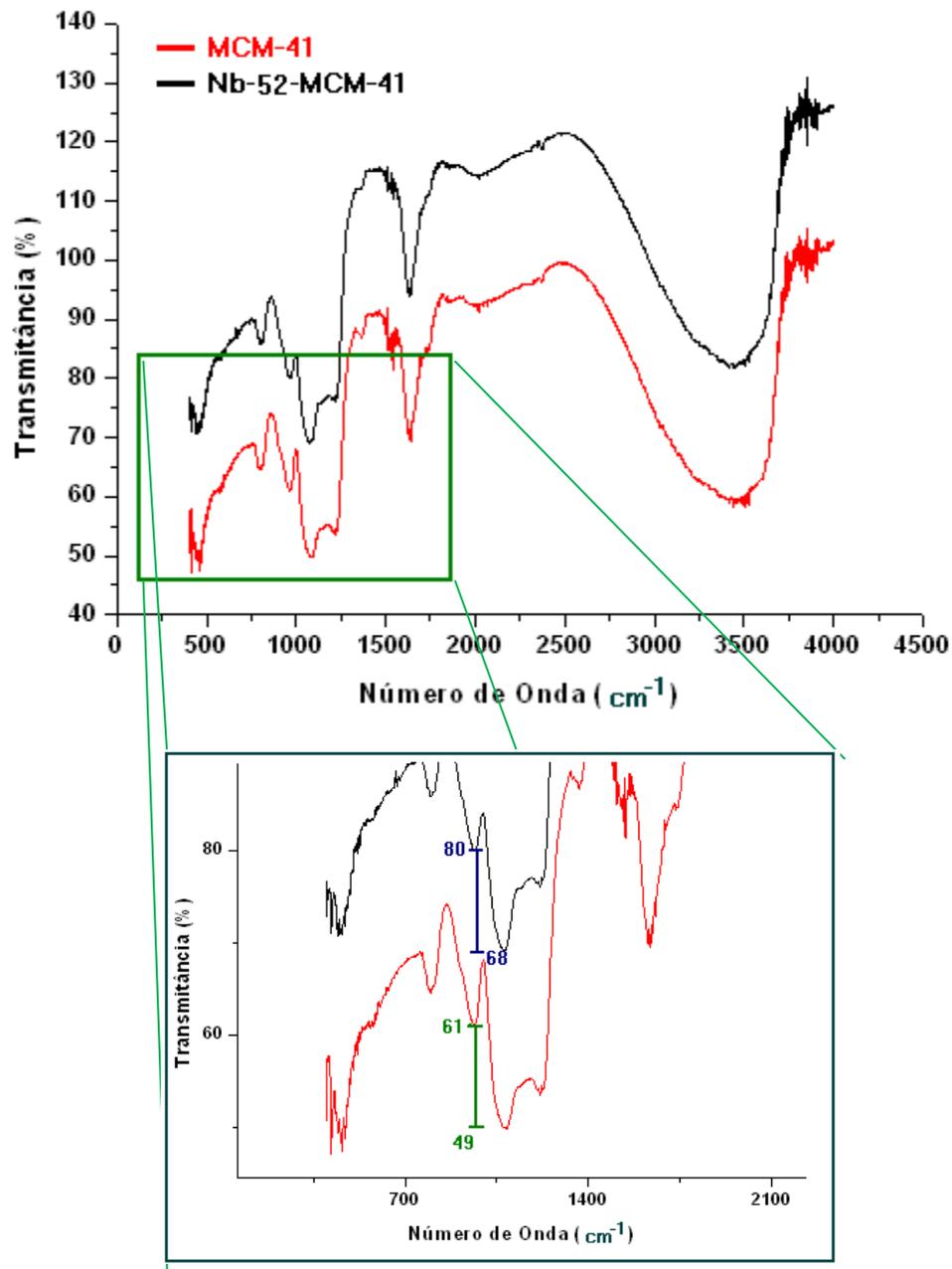


Figura 40 – Comparação das bandas nos espectros dos suportes MCM-41 (vermelho) e Nb-52-MCM-41 (preto)

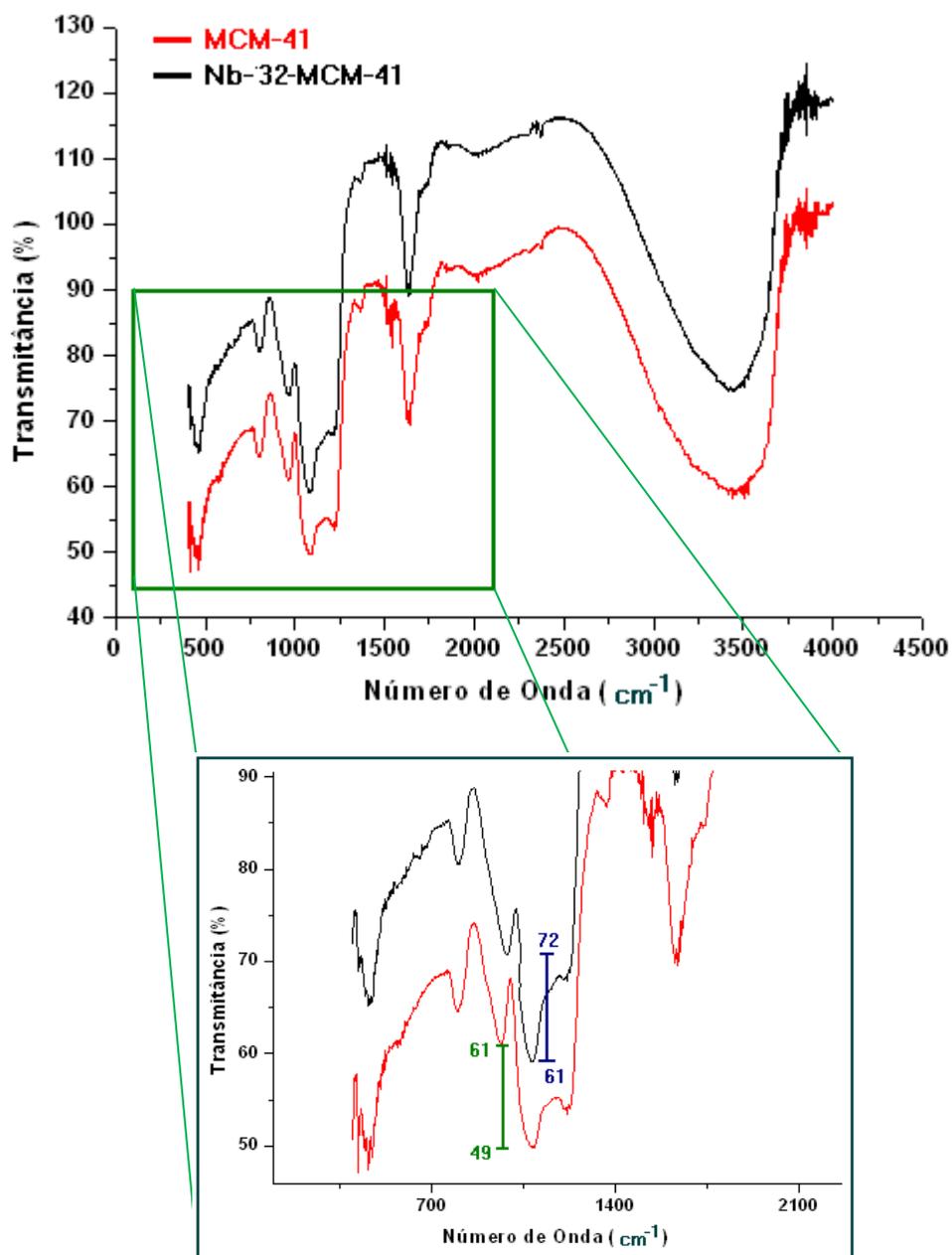


Figura 41 – Comparação das bandas nos espectros dos suportes MCM-41 (vermelho) e Nb-32-MCM-41 (preto)

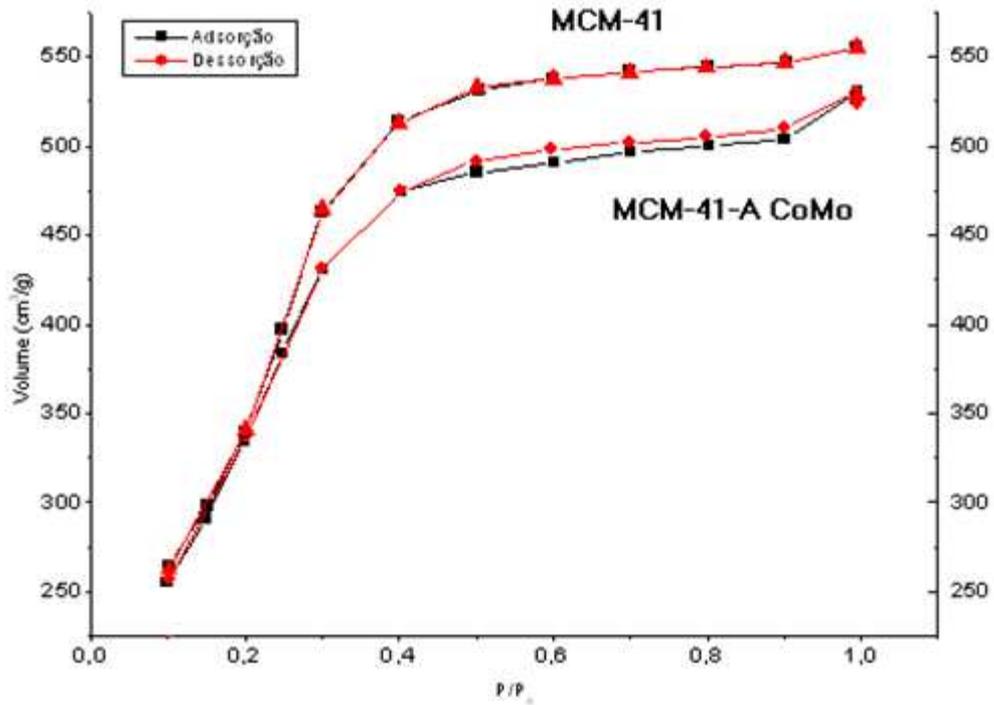


Figura 42 – Isotherma do suporte MCM-41 e do catalisador MCM-41-A CoMo.

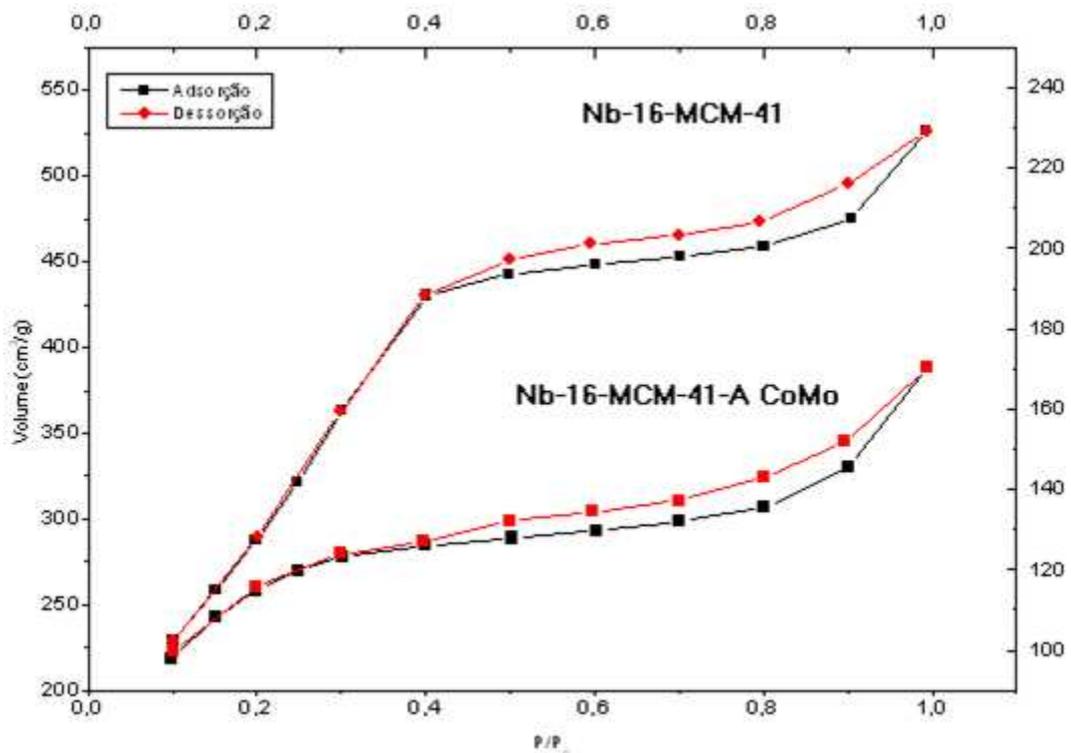


Figura 43 – Isotherma do suporte Nb(16)-MCM-41 e do catalisador Nb(16)-MCM-41-A CoMo.

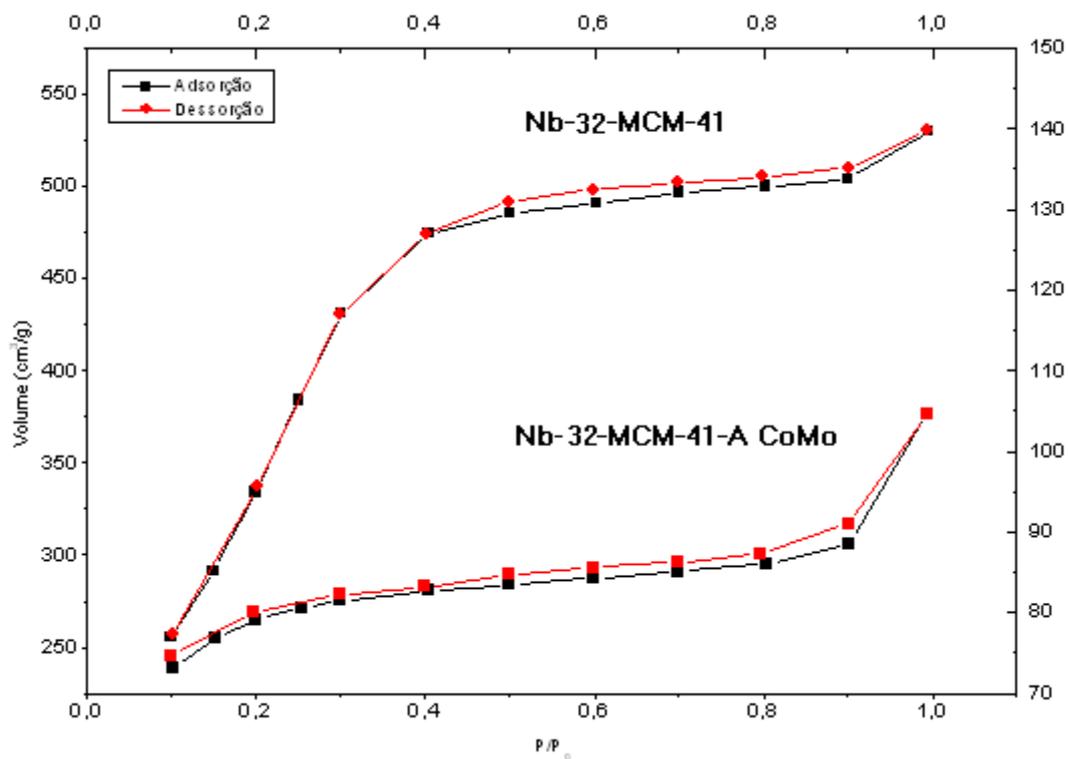


Figura 44 – Isotherma do suporte Nb(32)MCM-41 e do catalisador Nb(32)-MCM-41-A CoMo.

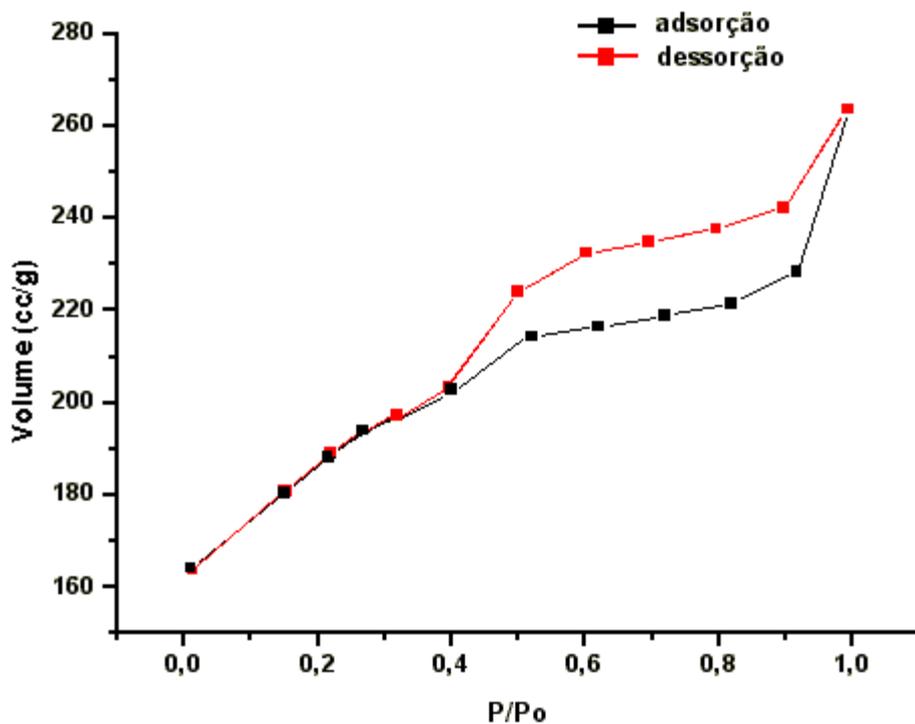


Figura 45 – Isotherma do catalisador MCM-41-B CoMo.

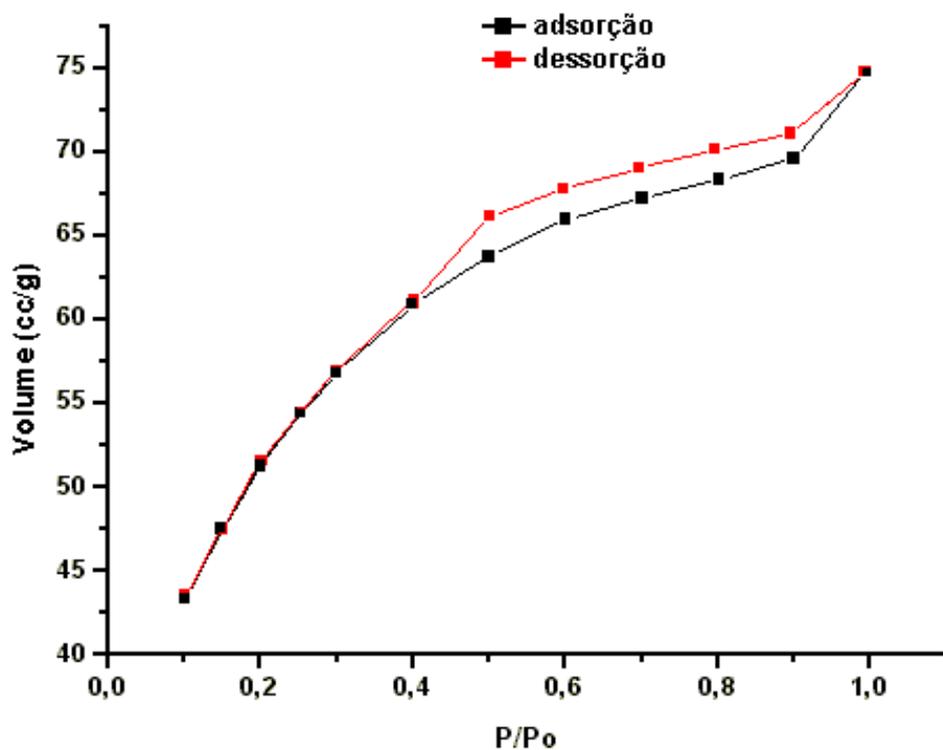


Figura 46 – Isoterma do catalisador Nb(16)-MCM-41-B CoMo.

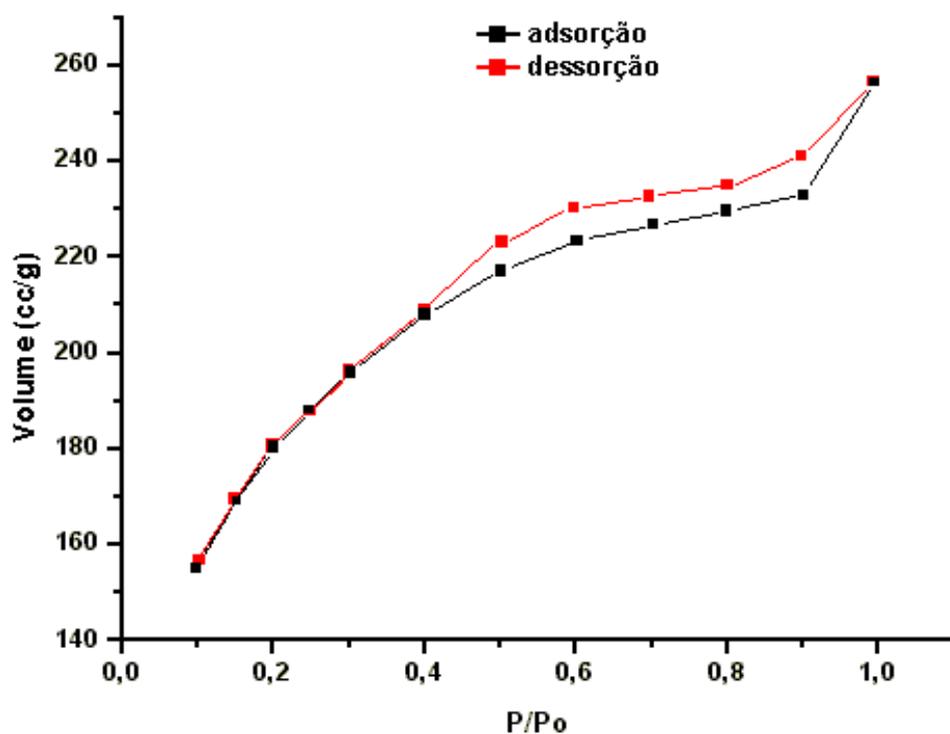


Figura 47 – Isoterma do catalisador Nb(32)-MCM-41-B CoMo.

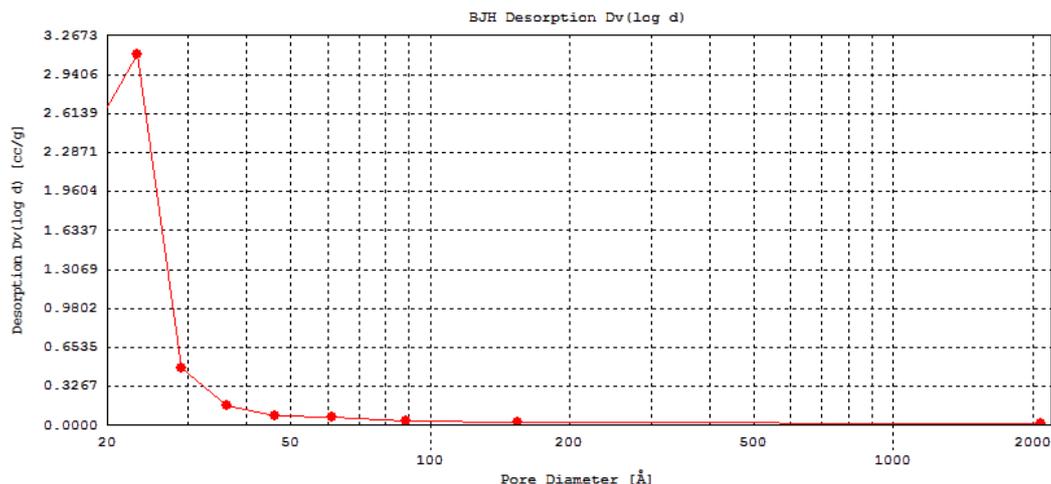


Figura 48 – Distribuição de diâmetros de poros do suporte Nb(16)-MCM-41.

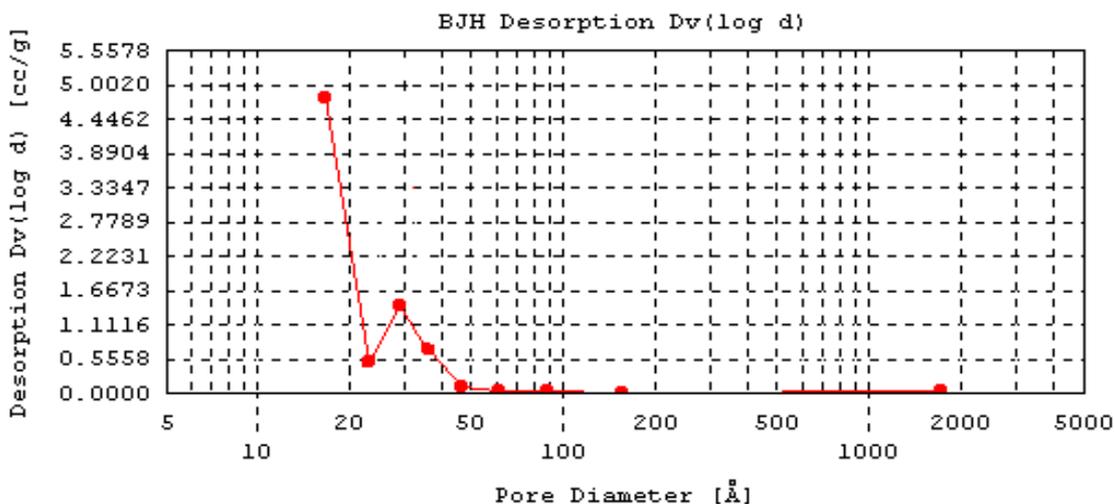


Figura 49 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisado Nb(16)-MCM-41-A CoMo.

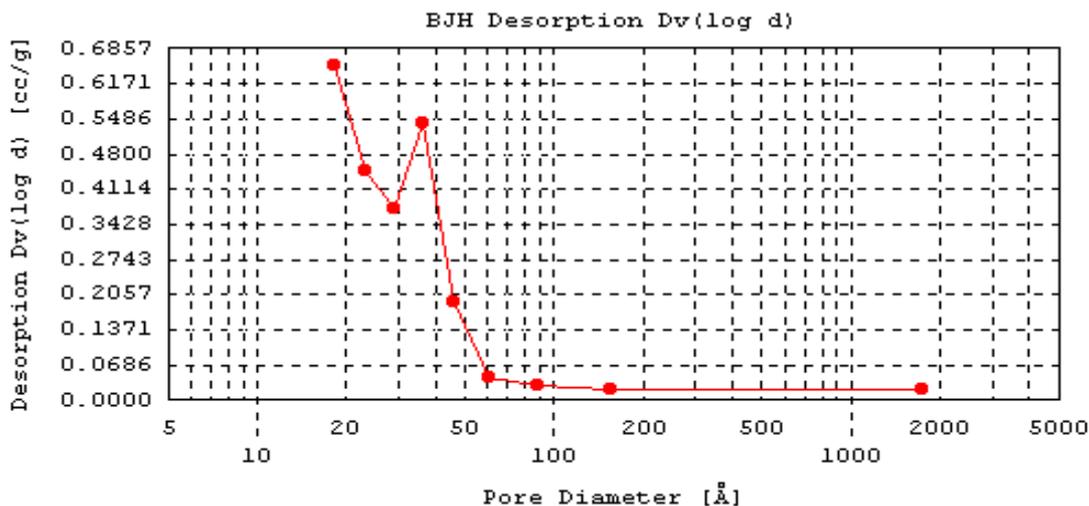


Figura 50 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador Nb(16)-MCM-41-B CoMo.

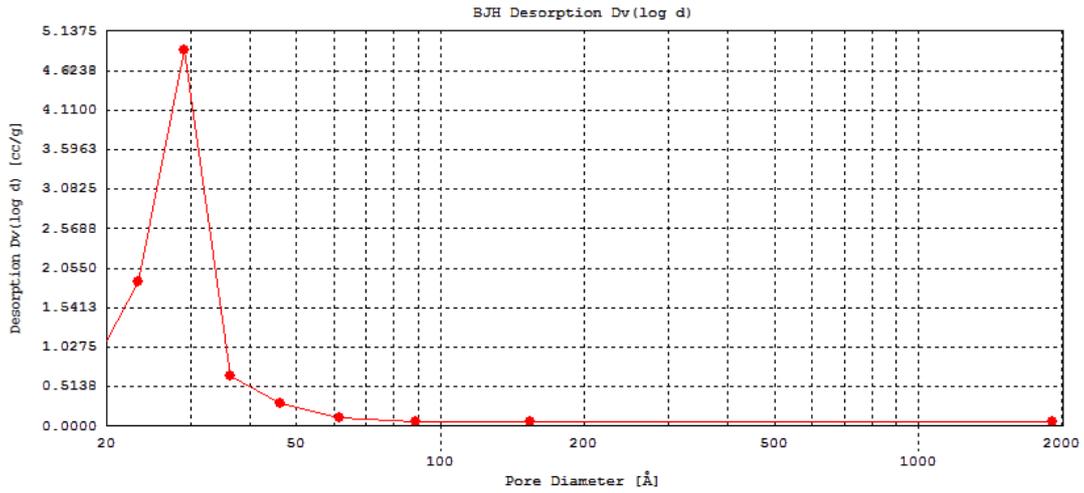


Figura 51 – Distribuição de diâmetros de poros do suporte MCM-41.

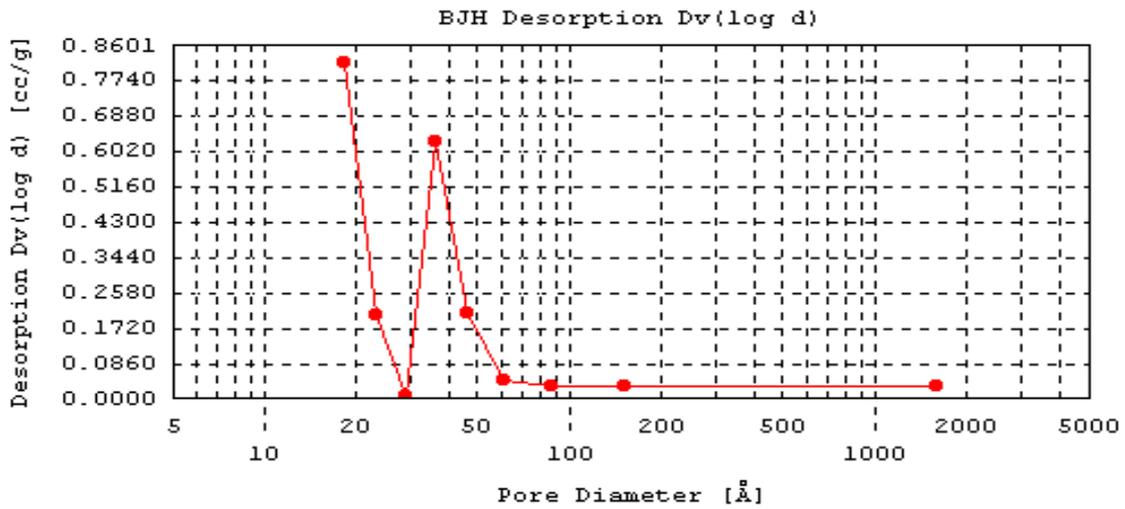


Figura 52 – Distribuição de diâmetros de poros do catalisador MCM-41-B CoMo.