

CATALISADORES PARA HIDRODESSULFURIZAÇÃO
EMPREGANDO A PENEIRA MOLECULAR Nb-MCM-41

GABRIEL RIBEIRO LACAYO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
NOVEMBRO – 2008

CATALISADORES PARA HIDRODESSULFURIZAÇÃO
EMPREGANDO A PENEIRA MOLECULAR Nb-MCM-41

GABRIEL RIBEIRO LACAYO

Monografia apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro, como parte das exigências
para conclusão do curso de graduação
em Licenciatura em Química.

Orientador: Alexandre Moura Stumbo

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
NOVEMBRO – 2008

CATALISADORES PARA HIDRODESSULFURIZAÇÃO
EMPREGANDO A PENEIRA MOLECULAR Nb-MCM-41

GABRIEL RIBEIRO LACAYO

Monografia aprovada em 28 de novembro de 2008.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo (orientador)
UENF / LCQUI

Prof. Dr. Fernando José Luna de Oliveira
UENF / LCQUI

Prof. Dr. Paulo Roberto Nagipe da Silva
UENF / LCQUI

"A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e arte. O homem que desconhece esse encanto, incapaz de sentir admiração e estupefação, esse já está, por assim dizer, morto e tem os olhos extintos." (Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Durante esta longa jornada em que se transformou minha graduação em química, tenho certeza absoluta de que se não fosse pela ajuda e pelo apoio de muitas pessoas eu não teria conseguido chegar aqui.

Primeiramente não posso deixar de agradecer a Deus pelas maravilhosas bênçãos recebidas durante minha graduação. Durante os momentos mais críticos, sei que Ele me deu forças para poder continuar.

Devo agradecimentos generosos também à minha família, que sempre esteve do meu lado em todas as minhas escolhas e, sempre que possível, dando-me o apoio que precisava e educação para me tornar uma pessoa melhor. E um agradecimento especial à minha mãe, Graça, minha tia, Sandra, e meu avô, Jahyr, por terem que suportar, por muitas vezes, meu estresse e nervosismo provenientes desta maravilhosa graduação.

À minha noiva, Marquécilane, que, mesmo não entendendo muito (e talvez nem gostando) de química, me ouviu muito falar dos trabalhos, provas e até mesmo alguns ensaios de seminários. Obrigado pelo grande apoio que me concedeu. Este apoio foi e ainda é muito importante para mim.

Em relação ao meio acadêmico, agradeço pelo suporte concedido pelo meu orientador, Alexandre Stumbo, que me acompanha desde o início de minha graduação. Estamos trabalhando juntos desde minha primeira bolsa na UENF, de Jovens Talentos II, e, hoje, vejo que fiz uma ótima escolha em iniciar minha vida acadêmico-científica na área de catálise. Muito obrigado.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos meus companheiros de tantas batalhas nesta longa jornada. Aos guerreiros que, como eu, mesmo diante das situações mais adversas, conseguiram superá-las e terminar esta graduação em impressionantes 4 anos (que pareceram ser muito mais). Agradeço a este quarteto que me acompanha desde o início desse curso e também a outros que, mesmo perdendo algumas batalhas, ainda assim continuam brigando com todas as suas forças para poder finalmente ter em mãos esse difícil diploma.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 – O Processo de Hidrodessulfurização	17
2.2 – Peneiras Moleculares (suporte)	
2.2.1 – A Influência dos Suportes em HDS	19
2.2.2 – A Peneira Molecular MCM-41	20
2.2.3 – O Nióbio e Suas Aplicações	23
2.2.4 – O Nióbio e a MCM-41	24
CAPÍTULO 3: OBJETIVOS	27
CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 – A Unidade de Teste Catalítico	
4.1.1 – Descrição da Unidade	28
4.1.2 – Teste de Vazamento do Sistema	29
4.2 – Curva de Calibração no GC-17A	30
4.3 – Síntese das Peneiras Moleculares Nb(xx)-MCM-41	31
4.4 – Preparo dos Catalisadores de Co-Mo por impregnação sucessiva ao ponto úmido	33
4.5 - Preparo dos Catalisadores de Co-Mo por impregnação simultânea com uréia	33
4.6 – Teste Catalítico dos Catalisadores Preparados	35
4.7 – Caracterização das Peneiras Moleculares e Catalisadores	36
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES	
5.1 – Determinação do Fator de Resposta do Tiofeno	37
5.2 – Resultado dos Testes Catalíticos	38
5.3 – Caracterização Textural das Peneiras Moleculares e Catalisadores	40
5.4 – Caracterização por TPR	48

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	49
CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
ANEXOS	54

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%p/p	_____	porcentagem peso / peso
°C	_____	grau Celsius
Å	_____	Angstroms (10^{-10} m)
ANP	_____	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATAB	_____	Alquiltrimetilamônio
BET	_____	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	_____	Barret-Joyner-Hallenda
CBMM	_____	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CTMABr	_____	Brometo de Cetiltrimetilamônio
DCT	_____	Detector de Condutividade Térmica
DRX	_____	Difração de Raios-X
GC	_____	Cromatógrafo à Gás
HDN	_____	Hidrodensitometria
HDS	_____	Hidrodessulfurização
HID	_____	Hidrogenação
IUPAC	_____	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	_____	grau Kelvin
LCT	_____	Liquid Crystal Template
MCM	_____	Mobil Composition of Matter
PFR	_____	Plug Flow Reactor
pH	_____	Potencial Hidrogeniônico
ppm	_____	Partes por Milhão
rpm	_____	Rotações por Minuto
TEOS	_____	Tetraetilortossilicato
TMAOH	_____	Hidróxido de Tetrametilamônio
TPR	_____	Redução à Temperatura Programada
TR	_____	Tempo de Retenção

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do MCM-41 com moléculas de metano e etano adsorvidas.	16
Figura 2 – Exemplos simplificados das reações de HDS.	17
Figura 3 – Reatividade dos compostos sulfurados presentes nos combustíveis.	18
Figura 4 – Volume relativo de catalisador necessário para chegar a diversos níveis do teor de enxofre no diesel.	19
Figura 5 – Formação da peneira molecular MCM-41. A rota de síntese A corresponde ao mecanismo LCT e a rota B corresponde ao mecanismo cooperativo dos silicatos.	21
Figura 6 – Difratoograma de raios-X da Zeólita A. Cada pico indica a presença de planos cristalinos na estrutura.	22
Figura 7 – Difratoograma de raios-X do MCM-41.	23
Figura 8 – Estrutura de peneira molecular com uma substituição isomórfica com nióbio, apresentando diferentes estruturas.	24
Figura 9 – Mudanças na esfera de coordenação da ligação nióbio com um grupo hidroxila durante a calcinação.	25
Figura 10 – A: mecanismo de eliminação (E1) e B: mecanismo de substituição nucleofílica (S _N 2) para reações de HDN para metais de transição sulfetados.	26
Figura 11 - Esquema de síntese das peneiras moleculares.	32
Figura 12 - Esquema da preparação dos catalisadores.	34
Figura 13 - % p/p de tiofeno real versus % p/p determinada por cromatografia.	37
Figura 14 – Conversão dos catalisadores preparados em função do tempo.	38

Figura 15 – Conversão dos catalisadores preparados através do método de impregnação sucessiva ao ponto úmido.	39
Figura 16 – Isoterma de adsorção-dessorção da Nb(32)-MCM-41	41
Figura 17 – Diâmetro médio de poro do Nb(32)-MCM-41.	43
Figura 18 – Diâmetro médio de poro do Nb(32)-MCM-41 CoMo.	44
Figura 19 – Diâmetro médio de poro do Nb(52)-MCM-41.	45
Figura 20 – Diâmetro médio de poro do Nb(52)-MCM-41 CoMo.	45
Figura 21 – Diâmetro médio de poro do Nb(16)-MCM-41.	46
Figura 22 – Diâmetro médio de poro do Nb(16)-MCM-41 CoMo.	46
Figura 23 – Diâmetro médio de poro do Nb(80)-MCM-41.	47
Figura 24 – Diâmetro médio de poro do Nb(80)-MCM-41 CoMo.	47
Figura 25 – Esquema do Teste Catalítico	54
Figura 26 – Isoterma do Nb(16)-MCM-41 CoMo.	55
Figura 27 – Isoterma do Nb(32)-MCM-41 CoMo.	55
Figura 28 – Isoterma do Nb(52)-MCM-41.	56
Figura 29 – Isoterma do Nb(52)-MCM-41 CoMo.	56
Figura 30 – Isoterma do Nb(80)-MCM-41.	57
Figura 31 – Isoterma do Nb(80)-MCM-41 CoMo.	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de enxofre no diesel brasileiro (ANP, 2006).___	14
Tabela 2 – Concentrações reais de enxofre nas soluções e seus respectivos tempos de retenção no cromatógrafo. _____	31
Tabela 3 – Condições de análise do teste catalítico. _____	35
Tabela 4 – Dados obtidos na análise cromatográfica. _____	37
Tabela 5 – Valores de conversão no estado estacionário para os catalisadores preparados. _____	38
Tabela 6 – Área BET das peneiras moleculares e catalisadores. _____	42
Tabela 7 – Diâmetro e volume de poro das peneiras moleculares e catalisadores. _____	42

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, será 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 é o desenvolvimento de um novo catalisador para hidrodessulfurização profunda, aumentando a eficiência deste processo e diminuindo o custo operacional, tendo como suporte a peneira molecular Nb-MCM-41 e empregando o tiofeno como composto modelo. As peneiras moleculares foram sintetizadas variando-se as razões de Si/Nb em 16, 32, 52, 80 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 tenha sido ótima nas condições de teste, os catalisadores preparados com base na peneira molecular Nb-MCM-41 mostraram uma atividade relativamente baixa. 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 of a new catalyst for deep hydrodesulfurization, increasing the efficiency of this process and reducing the operational cost, using Nb-MCM-41 molecular sieve as support and thiophene as model feed. The molecular sieves were synthesized varying the Si/Nb ratio: 16, 32, 52, 80 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 was higher in the test conditions, the catalysts prepared using Nb-MCM-41 molecular sieve showed a good activity. 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: INTRODUÇÃO

A hidrodessulfurização (HDS), um dos processos importantes na indústria de refino de petróleo moderna, visa a remoção de substâncias contendo enxofre, através da reação com hidrogênio a alta pressão, para melhorar a qualidade dos produtos obtidos. Nos últimos anos, as especificações de combustíveis como diesel e gasolina vêm ficando cada vez mais exigentes no que se refere a fontes de poluição, como enxofre, nitrogênio e aromáticos.

O diesel é o combustível que apresenta o maior número de compostos refratários de enxofre, benzotiofenos alquilados, e dibenzotiofenos alquilados e não alquilados, o que o torna menos suscetível à dessulfurização. O enxofre contido no diesel é ambientalmente preocupante, porque, após 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).

Novos regulamentos estão cada vez mais rigorosos em relação à concentração máxima permitida de enxofre no diesel. Em alguns países, como o Japão e os EUA, e na Europa, novos regulamentos limitam a quantidade de enxofre permitido no diesel em 50 ppm em peso. No Brasil, a legislação atualmente permite diesel com 500 ppm em peso de enxofre para regiões metropolitanas, porém se estuda baixar esta quantidade para 50 ppm em peso até 2009, como podemos observar na Tabela 1. Para regiões fora dos grandes centros metropolitanos, a concentração de enxofre no diesel já caiu de 3.500 ppm para 2.000 ppm em peso de enxofre e espera-se cair para 500 ppm em 2009 (Resolução ANP, 2006).

Tabela 1 – Concentração de enxofre no diesel brasileiro (ANP, 2006).

DIESEL	2002 (portaria ANP 310 27/12/2001)		2006		2009	
	METRÓPOLE	INTERIOR	METRÓPOLE	INTERIOR	METRÓPOLE	INTERIOR
ENXOFRE (ppm máx)	2000	3500	500	2000	50	500

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 da família do 4-metil-dibenzotiofeno e do 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, cujas ramificações encontram-se em posições que dificultam o acesso destas moléculas aos sítios ativos dos catalisadores (SONG, 2003).

A obtenção de combustíveis ultra-limpos é um tópico de grande interesse para a indústria automotiva e de petróleo. As especificações mais estritas quanto à composição dos combustíveis provocarão 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).

Existem várias abordagens possíveis para se tentar preparar catalisadores de melhor desempenho; como testar novas fases ativas, variar o método de preparação 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 enxofre presente no diesel é usualmente removido pelo processo de hidrodessulfurização, usando catalisadores de CoMo ou NiMo suportados em alumina, porém outros tipos de suportes podem ser utilizados neste processo. Zeólitas mesoporosas e peneiras moleculares são altamente desejáveis como suportes catalíticos em hidrotratamento e hidrocrackeamento de petróleo. Novos materiais mesoporosos, como o MCM-41, que tem arranjo hexagonal de

canais mesoporosos uniformes, cujos diâmetros de poro podem ser por volta de 2 a 10 nm, têm recebido grande atenção no hidrotreamento de petróleo desde a sua invenção.

O MCM-41 (figura 1) é um tipo de peneira molecular mesoporosa com estrutura de poros hexagonais e de tamanho uniforme (BECK *et al.*, 1991, 1992). São silicatos de estrutura eletricamente neutra. Porém, a inclusão de heteroátomos, por substituição isomórfica do Si, pode gerar sítios ativos de diferentes tipos.

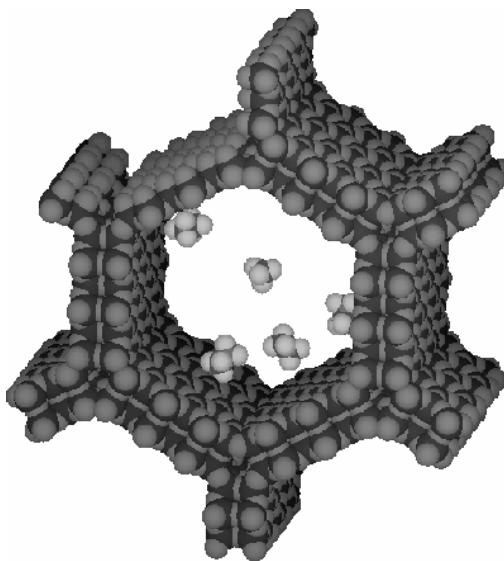


Figura 1 – Estrutura do MCM-41 com moléculas de metano e etano adsorvidas
(www.chm.bris.ac.uk).

Alguns estudos indicam que a introdução de nióbio na estrutura de peneiras moleculares do tipo MCM-41 resulta em um material que é potencialmente interessante como suporte de catalisadores de HDS e bons resultados são esperados (CEDEÑO *et al.*, 2003).

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O PROCESSO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

Hidrotratamento é o nome dado aos processos que ocorrem sob condições de temperatura e pressão elevadas e em atmosfera de hidrogênio. O hidrotratamento, como um processo catalítico, é comumente utilizado em refinarias de petróleo em todo o mundo e representa aproximadamente 10% dos processos utilizados industrialmente (JACOBSEN *et al.*, 1999).

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 apresenta uma representação simplificada das reações de HDS.

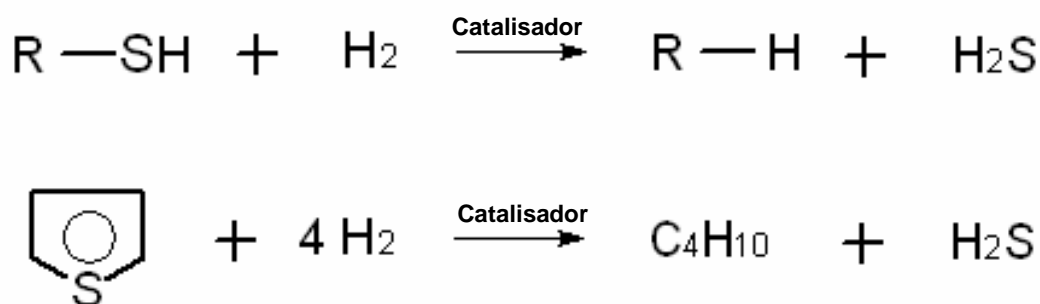


Figura 2 – Exemplos simplificados das reações de HDS.

A remoção do enxofre presente em frações de petróleo se dá na refinaria por meio de reação dos compostos sulfurados com hidrogênio a 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 (TOPOE *et al.*, 1996).

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.

Os termos dessulfurização profunda e dessulfurização ultra-profunda referem-se ao processo de remoção de enxofre para níveis de concentração muito menores (SONG, C, 2003) que os alcançados comumente até alguns anos atrás.

Esse avanço nos níveis de redução do teor de enxofre é necessário, pois entre as moléculas sulfuradas que ainda permanecem após a redução do teor de enxofre a cerca de 500 ppm, há compostos muito pouco reativos, como os da família do 4-metil-dibenzotiofeno e do 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (figura 3).

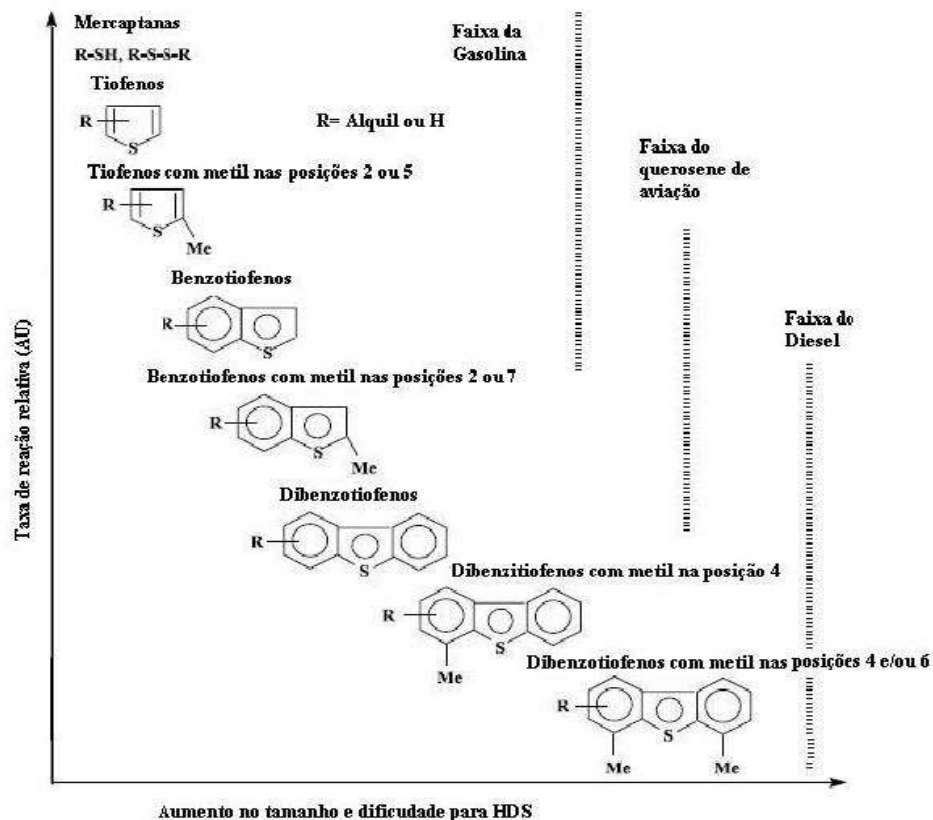


Figura 3 – Reatividade dos compostos sulfurados presentes nos combustíveis (SONG, 2003).

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 é preciso eliminar compostos que são muito pouco reativos como os da família do 4-metil-dibenzotiofeno e do 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (SONG, 2003).

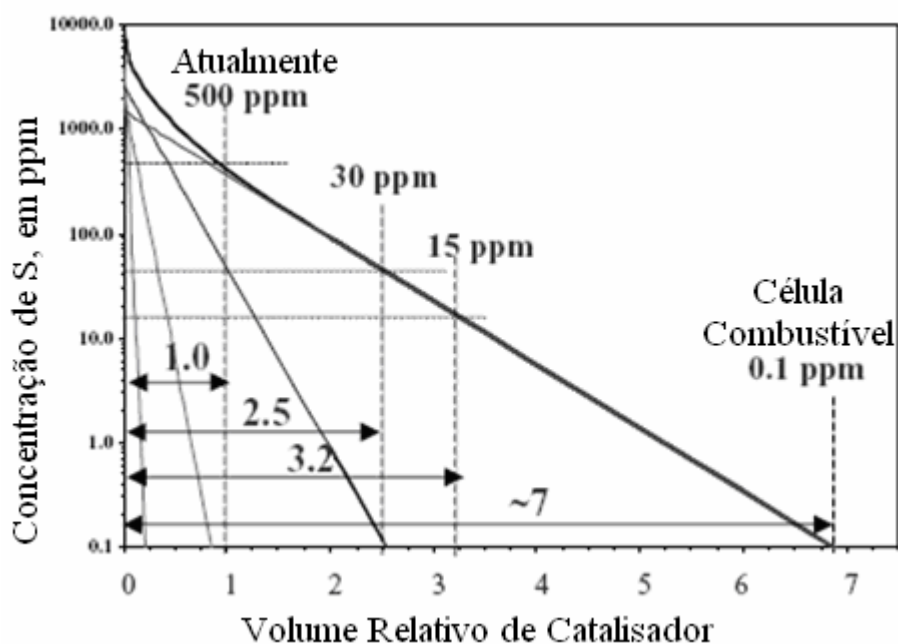


Figura 4 – Volume relativo de catalisador necessário para chegar a diversos níveis do teor de enxofre no diesel (SONG, 2003 - adaptada).

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 totalmente inviável a utilização de um volume tão grande de catalisador nos reatores de refinarias.

2.2 – EMPREGO DE PENEIRAS MOLECULARES COMO SUPORTES

2.2.1 – A INFLUÊNCIA DOS SUPORTES EM HDS

Atualmente, existem diversas abordagens possíveis para a preparação de catalisadores cujo desempenho se torne maior, como variar o método de preparação ou até mesmo mudar o suporte utilizado. 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 esta finalidade.

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).

2.2.2 – A PENEIRA MOLECULAR MCM-41

Por muito tempo a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem sido o suporte tradicional dos catalisadores comerciais de HDS. Antes dos anos 1980, sílica e 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 ZrO_2 , TiO_2 , MgO (motivado pelo desenvolvimento de técnicas de preparo destes materiais com área específica mais elevada) e óxidos mistos ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) 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).

O MCM-41 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 (STUMBO *et al.*, 2002). 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. 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. As sílicas mesoporosas ordenadas podem ser preparadas em temperatura ambiente, sob controle de pH, na presença de uma grande variedade de surfactantes e polímeros. Halletos de alquiltrimetilamônio (ATABs) de cadeia longa são os mais usados como surfactantes.

Sob condições similares, o comprimento da cadeia 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 5 mostra o possível empacotamento para a formação do MCM-41.

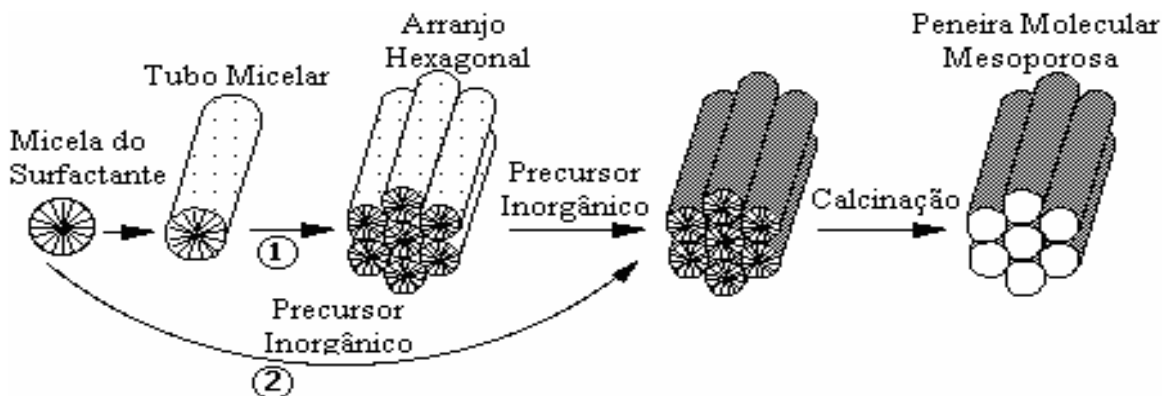


Figura 5 – Formação da peneira molecular MCM-41. A rota de síntese “1” corresponde ao mecanismo LCT e a rota “2” corresponde ao mecanismo cooperativo dos silicatos (BECK, 1992).

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 calcinação obtém-se a peneira molecular desejada. A seguir estão descritas as duas rotas de síntese existentes para a formação da peneira molecular MCM-41.

A rota de síntese representada pelo número “1” explora a região contínua do solvente para criar paredes inorgânicas entre as estruturas de cristal líquido de surfactante. 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 agente direcionador. Esta rota de síntese é denominada LCT, *Liquid Crystal Templating*.

Na rota de síntese alternativa, representada pelo número “2”, as espécies de silicato promovem a formação de fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura. 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 observado pela espectroscopia de raios-X de ambas as estruturas (figuras 6 e 7). Enquanto as zeólitas apresentam um espectro característico de uma estrutura com razoável grau de organização, a peneira molecular MCM-41, ao contrário, apresenta um espectro característico de estruturas amorfas.

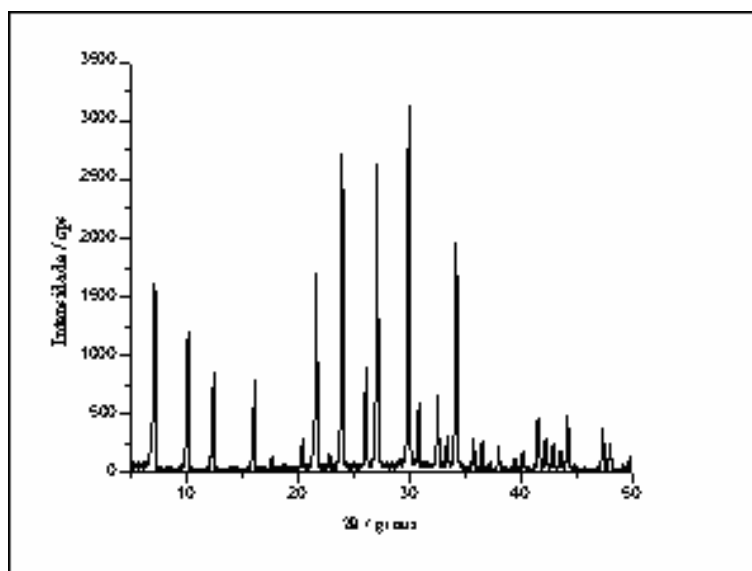


Figura 6 – Difratograma de raios-X da Zeólita A. Cada pico indica a presença de planos cristalinos na estrutura.

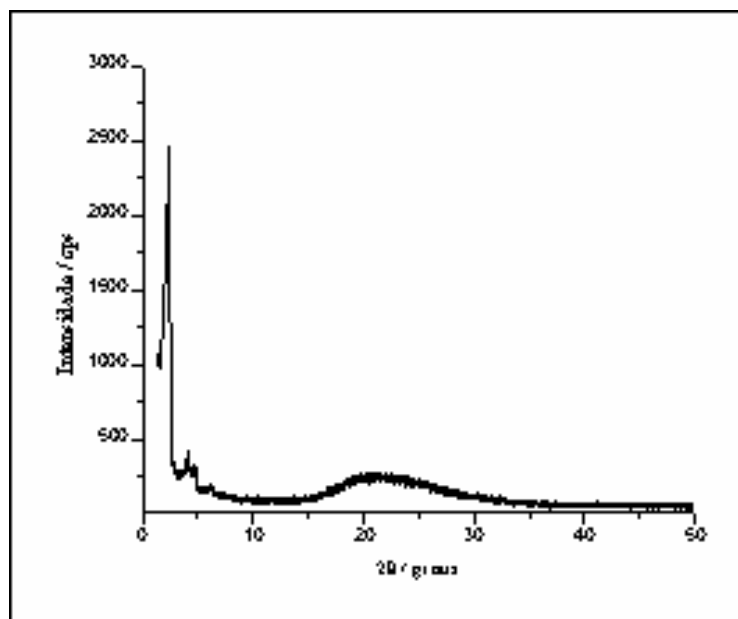


Figura 7 – Difratoograma de raios-X do MCM-41

2.2.3 – O NIÓBIO E SUAS APLICAÇÕES

A abundância do nióbio na crosta terrestre é de aproximadamente 20ppm e apresenta na natureza 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 Zaire (GALLO *et al.*, 2004).

Apesar de o nióbio exibir todos os estados de oxidação, desde +5 até -1, seu estado mais estável é o cátion pentavalente, +5. O estado de oxidação +4 é normalmente representado em compostos halogenados, enquanto os estados +3 e +2 aparecem em compostos baseados em uma estrutura octaédrica, da forma Nb_6X_{12} (NOWAK *et al.*, 1999).

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).

2.2.4 – O NIÓBIO E A MCM-41

A MCM-41 é um silicato de estrutura eletricamente neutra, porém heteroátomos metálicos podem ser introduzidos na estrutura, a partir de substituições isomórficas, gerando sítios ativos de diversos tipos. Por exemplo, a introdução de um alumínio na estrutura da MCM-41 gera um nível de acidez comparável ao das sílicas-aluminas (STUMBO *et al.*, 2002).

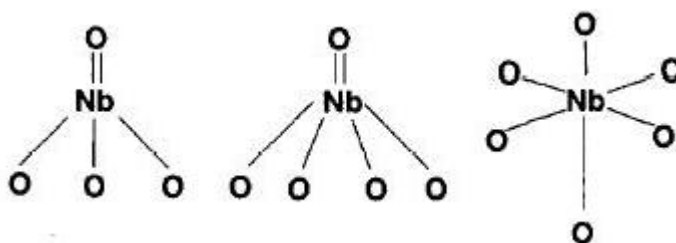


Figura 8 – Estrutura de peneira molecular com uma substituição isomórfica com nióbio, apresentando diferentes estruturas.

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), desidratação ou desidrogenação do etanol (ICHIKUNI *et al.*, 1993, 1996), dimerização e oligomerização do etileno (MORIKAWA *et al.*, 1993), oxidação (VERDINE *et al.*, 1996) e hidrotratamento (WEISSMAN, 2006; SILVA *et al.*, 1998).

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 estimados, 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 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.

Supõe-se que o nióbio com o número de oxidação 5+ é incorporado na estrutura do MCM-41, adquirindo 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 a formação do grupo niobil ($\text{Nb}=\text{O}$), que assume a estrutura tetraédrica. Este processo está exemplificado na figura 9 (GALLO *et al.*, 2004).

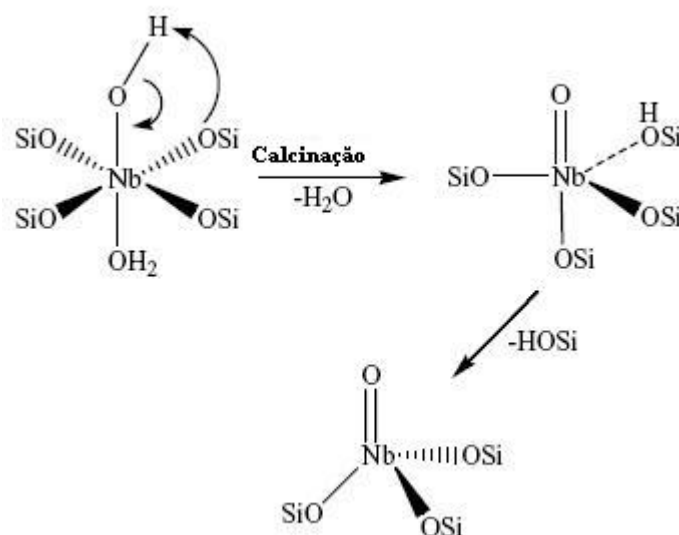


Figura 9 – Mudanças na esfera de coordenação da ligação nióbio com um grupo hidroxila durante a calcinação (GALLO *et al.*, 2004).

Sendo assim, foi constatado que a variação da dispersão do nióbio na estrutura do 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 hidrodesulfurização e hidrogenação (HID) e a adição de Nb_2O_5 como promotor de catalisadores típicos para hidrotratamento resulta em um aumento de

atividades de HDS e HDN (WEISSMAN, 2006).

O nióbio é um dos metais de transição que apresenta uma atividade catalítica consideravelmente alta em sua forma sulfetada, NbS₃. O trissulfeto de nióbio apresenta a mais alta atividade, por exemplo, em reações (HDN) de eliminação do que alguns outros metais sulfetados – como MoS₂, RuS₂ e Rh₂S₃ – devido a sua alta acidez. Porém ele é inativo ao processo de substituição, no mesmo processo (figura 10) (NOWAK *et al.*, 1999).

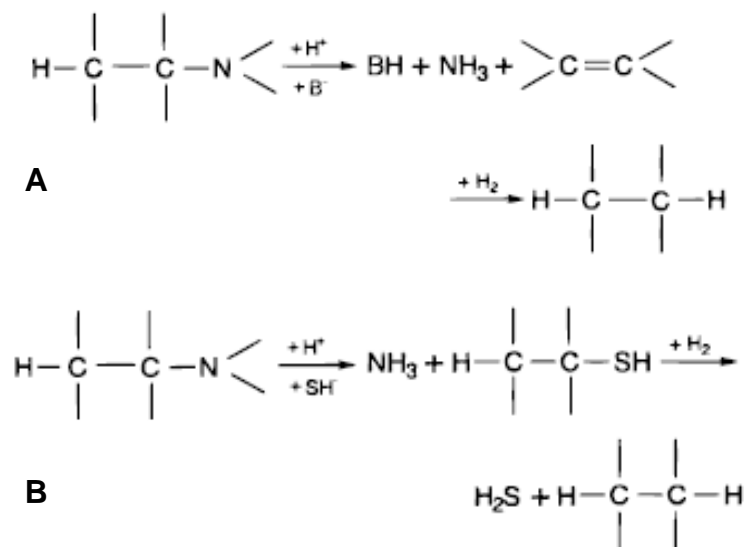


Figura 10 – A: mecanismo de eliminação (E1) e B: mecanismo de substituição nucleofílica (S_N2) para reações de HDN para metais de transição sulfetados (NOWAK *et al.*, 1999).

Como foi constatado por Cedeño *et al.* (2003) que o Nb incorporado na estrutura da MCM-41 sofre sulfetação parcial e que este material apresentou uma pequena atividade catalítica no HDS do tiofeno, isto indica que o suporte Nb-MCM-41 é potencialmente interessante como suporte para catalisadores de hidrodessulfurização.

CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

O presente trabalho faz parte de um projeto mais amplo, que visa testar novos suportes para catalisadores de HDS profundo. Com este intuito, foram preparadas diversas amostras de Nb-MCM-41, variando-se os teores de Nb: razões atômicas Si/Nb de 16, 32, 52, 80 e infinita (sem Nb para comparação). Catalisadores de Co-Mo foram preparados pelo método de impregnação simultânea com uréia, para posterior comparação com catalisadores preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido.

O objetivo principal deste trabalho consistiu na montagem, finalização e operação de uma unidade de bancada para reações com hidrogênio a alta pressão e utilizá-la para testar os catalisadores suportados na peneira Nb-MCM-41 em reações de HDS, empregando um composto modelo, o tiofeno.

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho 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.

Verificou-se o fator de resposta do 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 que foi degradado através da reação de HDS.

E, por fim, foi realizada a síntese das peneiras moleculares com diferentes razões de Si/Nb (16, 32, 52, 80) para posterior impregnação da fase ativa de Co-Mo. O procedimento descrito nesta monografia se refere à preparação de peneiras moleculares cujas impregnações foram feitas a partir de um método alternativo, o de impregnação simultânea com uréia (González-Cortéz *et al.*, 2004), diferente dos que já haviam sido produzidos anteriormente por outro membro da equipe, através do método de impregnação sucessiva ao ponto úmido.

As peneiras moleculares sintetizadas e os catalisadores preparados foram caracterizados pela sua área específica BET (Brunauer, Emmett e Teller), diâmetro de poro, volume de poro e por Redução à Temperatura Programada (TPR).

4.1 – A UNIDADE DE TESTE CATALÍTICO

4.1.1 – DESCRIÇÃO DA UNIDADE

A unidade (figura 25 - ANEXO) utilizada nos testes de avaliação da atividade catalítica 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.

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 gás de arraste e de reação utilizado (H_2) passa através de uma linha com um regulador de pressão (UL HPS4 – 1500) mecânico 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). 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.

O reator consiste de um tubo de aço inoxidável 316 de $\frac{1}{2}$ " 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, a aproximadamente 26 cm da entrada. Os espaços vazios são preenchidos com pérolas de vidro.

4.1.2 – TESTE DE VAZAMENTO DO SISTEMA

Como as análises do HDS do tiofeno são realizadas em atmosfera de hidrogênio a alta pressão (entre 20 e 50 bar), é necessária, antes de iniciar qualquer análise no equipamento, a realização de um teste de vazamento em todas as conexões que foram abertas para preparar o reator. Ao recolocar o

reator de volta do forno circular (ao carregar nova amostra de catalisador), deve-se verificar se há qualquer vazamento, pressurizando o sistema a pressões diferentes e utilizando o detector de gases combustíveis TIF 8800.

Para realizar o teste de vazamento, primeiro deve-se pressurizar a linha de análise até a saída do reator. Para isto, fecha-se a válvula de bloqueio geral da linha (válvula vermelha) e aumenta-se a pressão de forma gradual, utilizando o controlador de vazão (BROOKS 5850 E, mostrado no esquema em anexo). Inicialmente, pressuriza-se o sistema com hidrogênio até 150 psi, acompanhando-se a evolução da pressão pelo manômetro da linha de gás, na parte superior do equipamento. Aproxima-se então o sensor do detector de gases combustíveis das conexões onde se deseja verificar a existência de vazamentos (a verificação deve ser feita em diversas posições ao redor da conexão).

Caso não haja vazamentos (o que seria indicado pelo aumento da cadência dos sinais sonoros emitidos pelo detector), pode-se aumentar a pressão. Porém, caso seja detectado um vazamento, é recomendável despressurizar a linha, abrir a conexão e reapertá-la. Não ocorrendo vazamento, repete-se o mesmo procedimento para as pressões de 300, 450 e 600 psi. Se, após chegar a 600 psi, não houver vazamentos, a análise pode ser feita sem nenhum problema.

4.2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO NO GC-17A

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 que será utilizada nos

testes é bem pequena e uma pequena 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

Além da curva de calibração do cromatógrafo para as soluções utilizadas, um outro dado muito importante para comprovação da eficiência dos catalisadores é o tempo de retenção do tiofeno na coluna cromatográfica.

Para que se tenha um resultado claro e real sobre a análise, é necessário que o pico do tiofeno no cromatograma esteja isolado, ou seja, que nenhum outro composto atravesse a coluna cromatográfica no mesmo tempo que ele. Dessa forma, a área obtida pelo cromatograma para o tiofeno será proporcional à concentração deste na solução.

4.3 – SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES Nb(XX)-MCM-41

Após as etapas de montagem e teste do sistema em que ocorrerão os testes catalíticos, foram preparadas peneiras moleculares da forma Nb(xx)-MCM-41, onde o “xx” corresponde às razões Si/Nb de 16, 32, 52 e 80. A composição molar do meio reacional do preparo foi a seguinte:



onde $x = 0,0313$ (Si/Nb=16), $0,0156$ (Si/Nb=32), $0,0096$ (Si/Nb=52) ou $0,0063$ (Si/Nb=80).

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 rota de síntese das peneiras moleculares, descrita anteriormente, pode ser representada através do fluxograma abaixo:

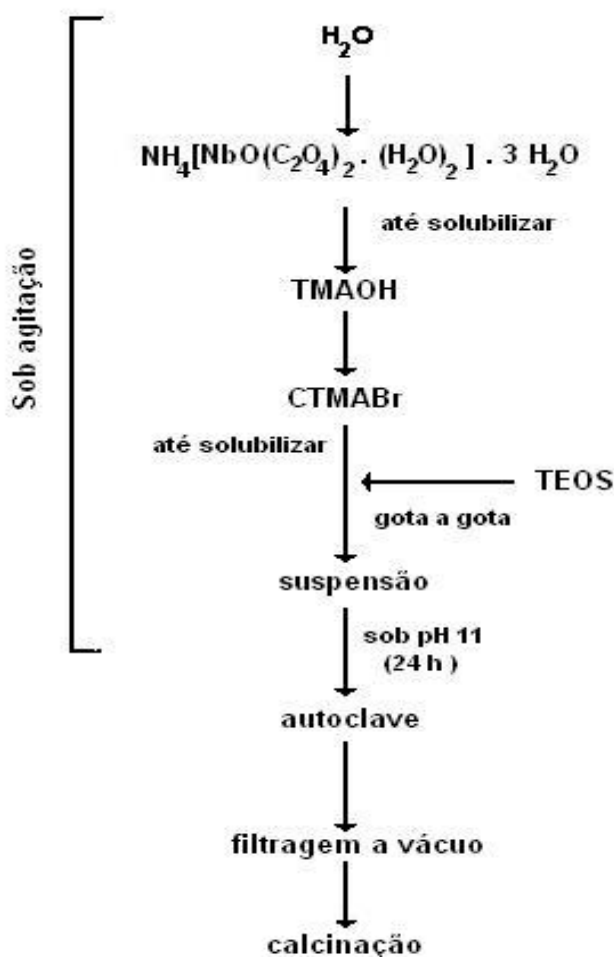


Figura 11 - Esquema de síntese das peneiras moleculares.

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).

4.4 – 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, tendo como etapas intermediárias a secagem e calcinação.

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%. A solução resultante foi gotejada lentamente sobre o suporte, 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 por 24 horas. Após a secagem, o sólido foi colocado em uma mufla e aquecido a uma taxa de 2°C/min até atingir 500°C, sendo em seguida calcinado durante 4 horas. Os procedimentos de impregnação, secagem e calcinação são repetidos para a inserção do cobalto sobre o suporte.

Este procedimento foi realizado por outro membro do grupo e a eficácia deste método foi comparada com outro método de impregnação, descrito a seguir.

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

Foram preparados catalisadores de Co-Mo/Nb-MCM-41 contendo teores de óxido de cobalto (CoO) e de óxido de molibdênio (MoO₃) de 3,4% e 10% em peso, respectivamente.

Os precursores empregados para a obtenção dos óxidos dos metais

mencionados acima foram o heptamolibdato de amônio tetra-hidratado e o nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado (VETEC). 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.

Após a solubilização completa dos reagentes, adicionou-se 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:

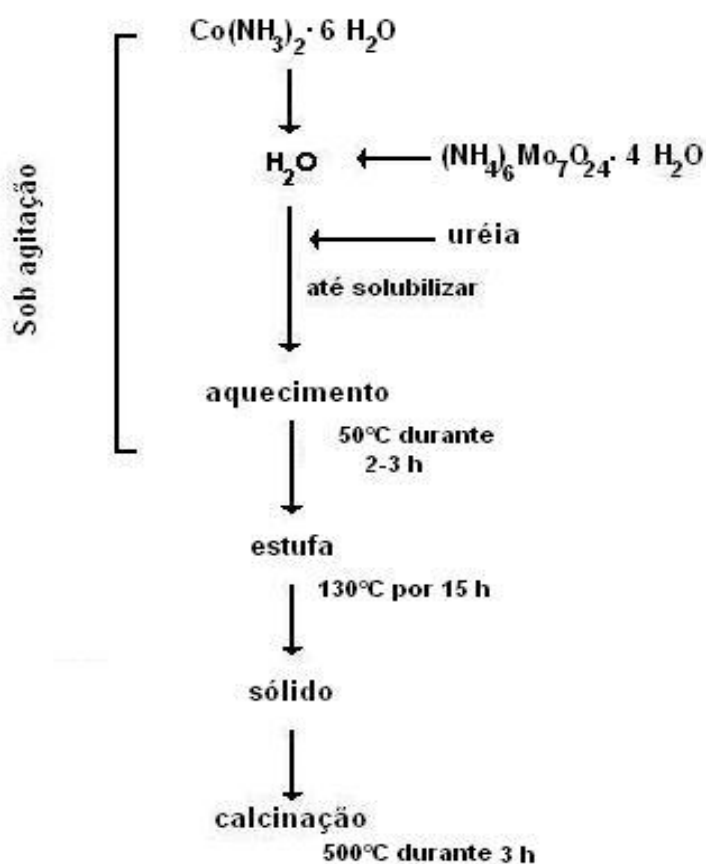


Figura 12 - Esquema da preparação dos catalisadores.

4.6 – TESTE CATALÍTICO DOS CATALISADORES PREPARADOS

Após a síntese das peneiras moleculares e da preparação dos catalisadores, estes foram avaliados na unidade de teste catalítico. A unidade de teste (figura no anexo) utilizada nas análises é um reator tubular que opera de forma contínua, descrito anteriormente.

O teste catalítico começa com uma etapa de sulfetação, na qual a amostra é colocada 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 “ativar” os catalisadores. 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 permanece 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>Etapa 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 = 450psi Temperatura = 400°C ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
<u>Etapa 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 acima. 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.

Após a etapa dos testes catalíticos, foi realizada a caracterização textural das peneiras moleculares e catalisadores, a fim de avaliar as condições em que se encontravam suas estruturas.

4.7 – CARACTERIZAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES E CATALISADORES

Medidas de adsorção física (fisissorção) de N₂ sobre a superfície de um sólido mesoporoso informam sobre 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 poro através do equipamento AUTOSORB 1C da Quantachrome. As amostras foram pré-tratadas a vácuo, a 573K, durante 1h, sendo posteriormente realizada a fisissorção de nitrogênio, à temperatura de 77K.

A caracterização por TPR foi realizada através de um equipamento não comercial, montado em laboratório, o qual utiliza um detector de condutividade térmica (DCT). No ramo de referência do DCT passa apenas N₂ puro e, no de análise, uma mistura de gases (3,1% de H₂ em N₂), ambos com suas vazões mantidas constantes e iguais (30 mL.min⁻¹). O sistema possui um *trap* imerso em isopropanol parcialmente congelado para reter o vapor d'água formado durante o teste pela redução dos óxidos. A amostra é mantida a 100°C durante aproximadamente 1 h e, posteriormente, eleva-se a temperatura até 500°C, a uma taxa de 5°C.min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Para cada teste foi utilizada a massa de 0,200 g de amostra.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – DETERMINAÇÃO DO FATOR DE RESPOSTA DO TIOFENO

A Tabela 4 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 4 – Dados obtidos na análise cromatográfica.

ppm S	% peso tiofeno determinada por cromatografia	% peso tiofeno real (balança)
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 13) 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.

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

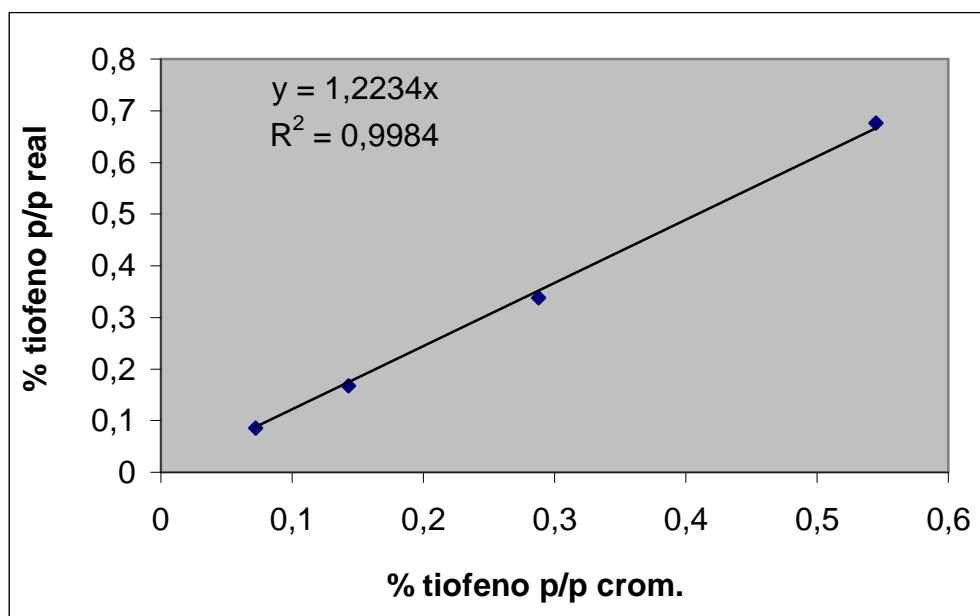


Figura 13 - % p/p de tiofeno real versus % p/p determinada por cromatografia.

5.2 – RESULTADO DOS TESTES CATALÍTICOS

Após a determinação do fator de resposta para o tiofeno obtida no cromatógrafo, pôde ser iniciada a análise dos catalisadores produzidos. Inicialmente, foi feito um teste com um catalisador comercial (padrão) e depois este resultado foi comparado com os resultados obtidos pelos catalisadores preparados através dos dois métodos de impregnação diferentes.

A seguir são apresentados os resultados de conversão dos catalisadores preparados através do método de *impregnação simultânea com uréia*, comparados com um catalisador comercial.

Tabela 5 – Valores de conversão no estado estacionário para os catalisadores preparados.

Catalisadores	Conversão após 210 minutos
MCM-41 CoMo	55,0%
Nb(16)-MCM-41 CoMo	53,2%
Nb(32)-MCM-41 CoMo	60,6%
Nb(52)-MCM-41 CoMo	61,8%
Nb(80)-MCM-41 CoMo	40,7%

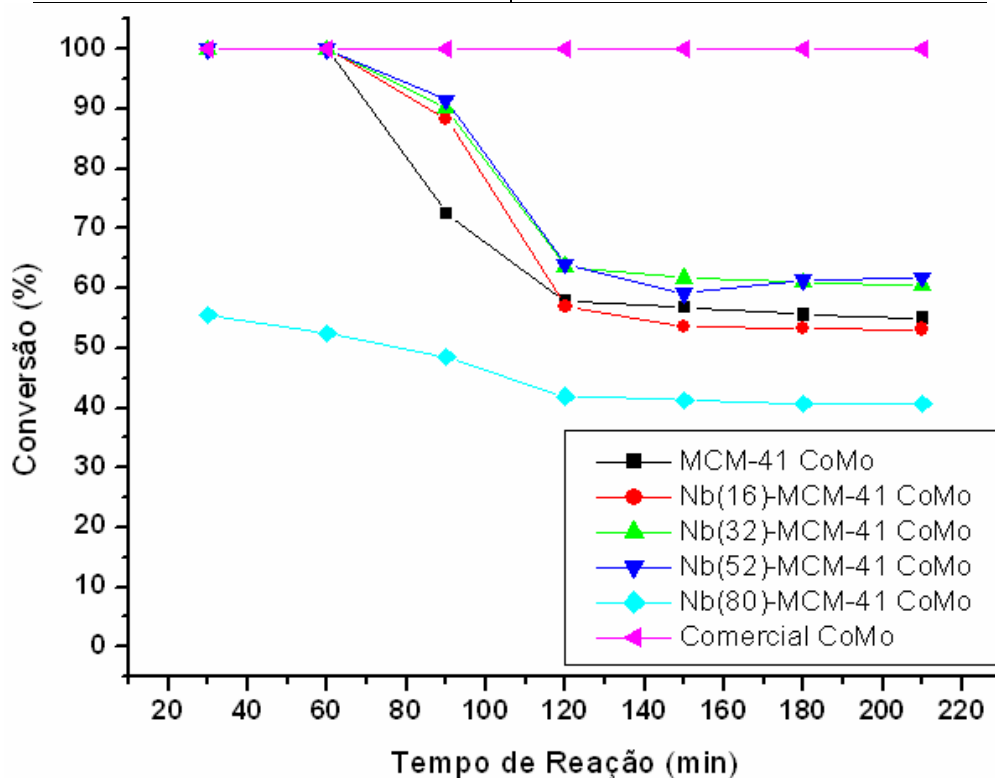


Figura 14 – Conversão dos catalisadores preparados em função do tempo.

Para avaliar a eficiência dos catalisadores, foram feitas injeções do efluente do reator no cromatógrafo em intervalos de 30 minutos.

Observando os dados obtidos e o gráfico com as conversões dos catalisadores, vemos que as atividades, tanto do catalisador preparado com peneira molecular sem Nb como daqueles preparados com peneiras moleculares com Nb incorporado, foram bem próximas, com exceção do catalisador preparado com a peneira Nb(80)-MCM-41, cuja atividade foi bem inferior às demais. Constatamos que, dentre os catalisadores testados, o que apresentou maior índice de conversão foi o Nb(52)-MCM-41 CoMo, com 61,8%, porém, não muito distante do Nb(32)-MCM-41 CoMo, que apresentou 60,6% de conversão.

As atividades de todos os catalisadores testados se tornavam estáveis após 180 minutos, apresentando pequenas variações nas casas decimais (0,1% – 0,5%) tanto para mais, quanto para menos.

A partir destes resultados, podemos realizar uma comparação com os resultados obtidos anteriormente com catalisadores preparados através do método de *impregnação sucessiva ao ponto úmido*, produzidos por outro membro da equipe, cujas conversões são mostradas na figura abaixo.

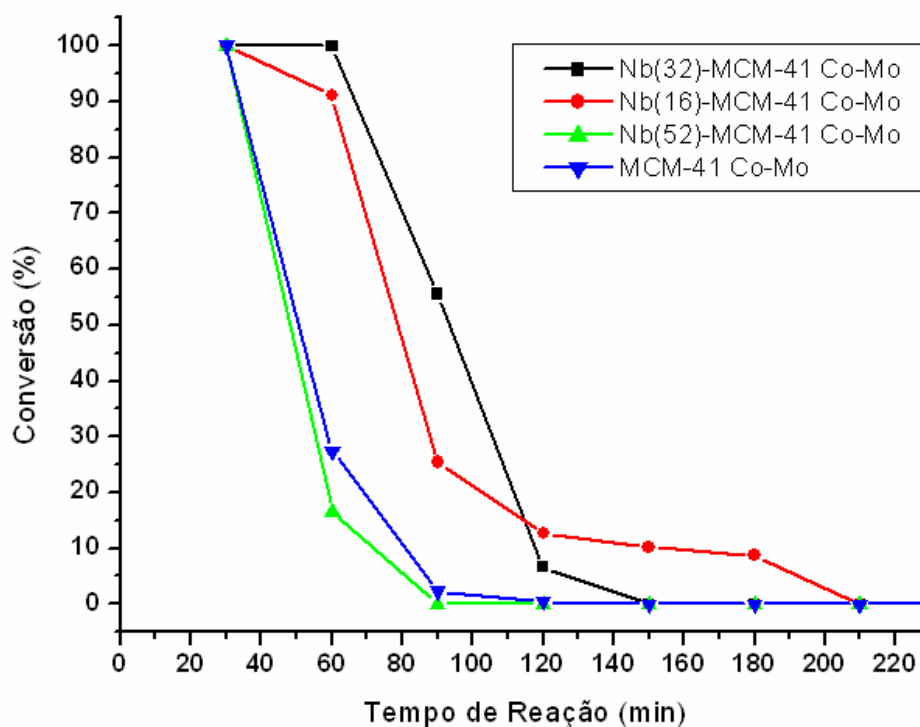


Figura 15 – Conversão dos catalisadores preparados através do método de impregnação sucessiva ao ponto úmido.

A partir destes dados, vemos que os catalisadores preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido mostraram uma boa atividade inicial, porém, após pouco tempo decorrido de reação, sua atividade catalítica apresentou uma forte queda até a desativação total. Vemos também que mesmo o catalisador preparado com MCM-41 sem Nb incorporado apresentou uma péssima atividade catalítica, comprovando que a presença deste metal não foi o fator responsável por esta queda de atividade observada nos catalisadores testados.

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 ao ponto úmido. Vemos também que os catalisadores preparados pelo novo método de impregnação não sofreram desativação completa após 150 minutos de teste, o que ocorreu com os catalisadores preparados por impregnação ao ponto úmido.

Embora os catalisadores preparados ainda apresentem conversões inferiores ao comercial, vemos que os obtidos através do novo método de impregnação apresentaram uma conversão razoável, na faixa de 54%, em média, no estado estacionário. Estes valores de conversão inferiores obtidos com estes catalisadores podem ter sido causados pela destruição parcial da estrutura de poros do suporte durante a etapa de impregnação. Assim, foi realizada a caracterização textural destes catalisadores, a fim de verificar as condições em que se encontravam.

5.3 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DAS PENEIRAS MOLECULARES E CATALISADORES

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). A figura 16 mostra a isoterma obtida para a peneira molecular Nb(32)-MCM-41, a qual se enquadra no perfil de tipo IV, mencionado anteriormente.

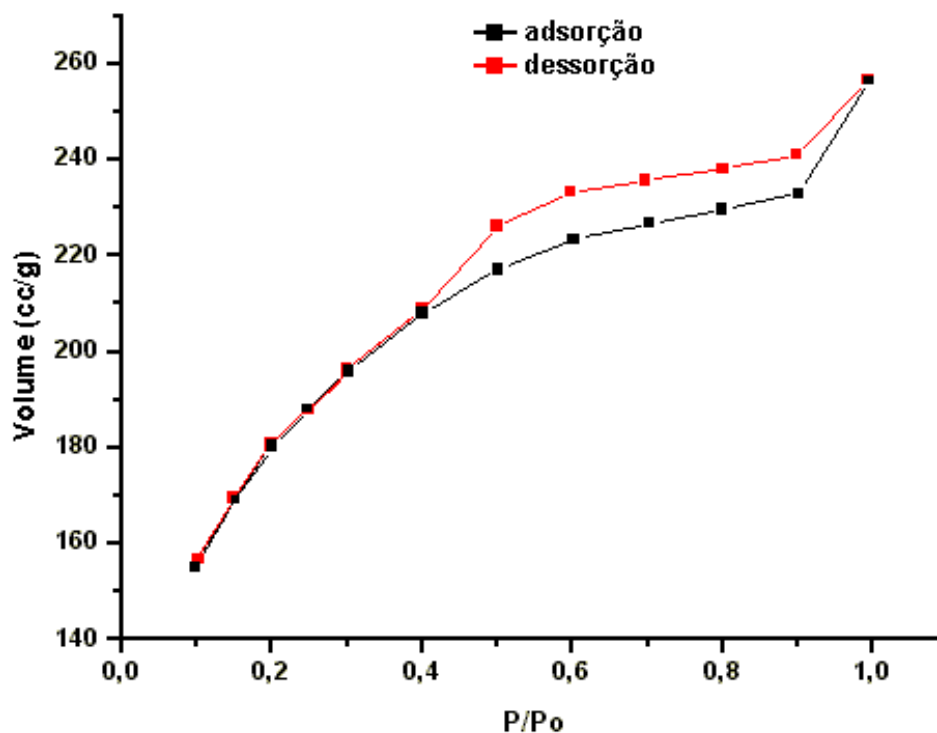


Figura 16 – Isoterma de adsorção-dessorção da Nb(32)-MCM-41

Além da peneira molecular citada, todas as demais peneiras moleculares e catalisadores preparados apresentaram isotermas características de materiais mesoporosos, como na figura 16. As demais isotermas se encontram em anexo a esta monografia.

Os pontos de inflexão observados no processo adsorção-dessorção podem ser relacionados com o volume de poros e o diâmetro médio dos poros. Esse método nos informa sobre área específica, calculada pelo modelo teórico BET, utilizando o equipamento AUTOSORB-1C da QUANTACHROME.

As áreas específicas obtidas para os catalisadores e suportes, calculadas pelo método BET, encontram-se na tabela 6, apresentada a seguir.

Tabela 6 – Área BET das peneiras moleculares e catalisadores.

Amostra	Área BET (m².g⁻¹)
Nb(16)-MCM-41	603,2
Nb(16)-MCM-41 CoMo	225,3
Nb(32)-MCM-41	595,6
Nb(32)-MCM-41 CoMo	409,3
Nb(52)-MCM-41	394,6
Nb(52)-MCM-41 CoMo	175,6
Nb(80)-MCM-41	779,4
Nb(80)-MCM-41 CoMo	494,0

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

Tabela 7 – Diâmetro e volume de poro das peneiras moleculares e catalisadores.

Amostra	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume de poro (cm³.g⁻¹)
Nb(16)-MCM-41	18,2	0,26
Nb(16)-MCM-41 CoMo	18,1	0,14
Nb(32)-MCM-41	18,2	0,27
Nb(32)-MCM-41 CoMo	36,2	0,36
Nb(52)-MCM-41	18,1	0,10
Nb(52)-MCM-41 CoMo	18,2	0,087
Nb(80)-MCM-41 CoMo	29,1	0,42

Analisando os dados mostrados anteriormente, vemos que houve uma diferença considerável entre as áreas específicas das peneiras moleculares e dos catalisadores. Isso pode ter ocorrido pela destruição parcial estrutura interna do suporte durante a etapa de impregnação, como observado anteriormente também com os catalisadores preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido.

Através da tabela 7 vemos que a maioria dos valores relacionados ao diâmetro médio dos poros está próxima de 18 Å. Esse é um valor muito diferente do que seria esperado pela estrutura do MCM-41, que é uma peneira molecular mesoporosa (poros acima de 20Å). Para entender o que provocou estes resultados, podemos analisar os gráficos relacionados ao diâmetro médio dos poros gerados pelo software do equipamento utilizado no teste.

A figura 17 nos mostra o gráfico que representa a distribuição dos diâmetros de poro na estrutura da peneira molecular Nb(32)-MCM-41, antes da etapa de impregnação.

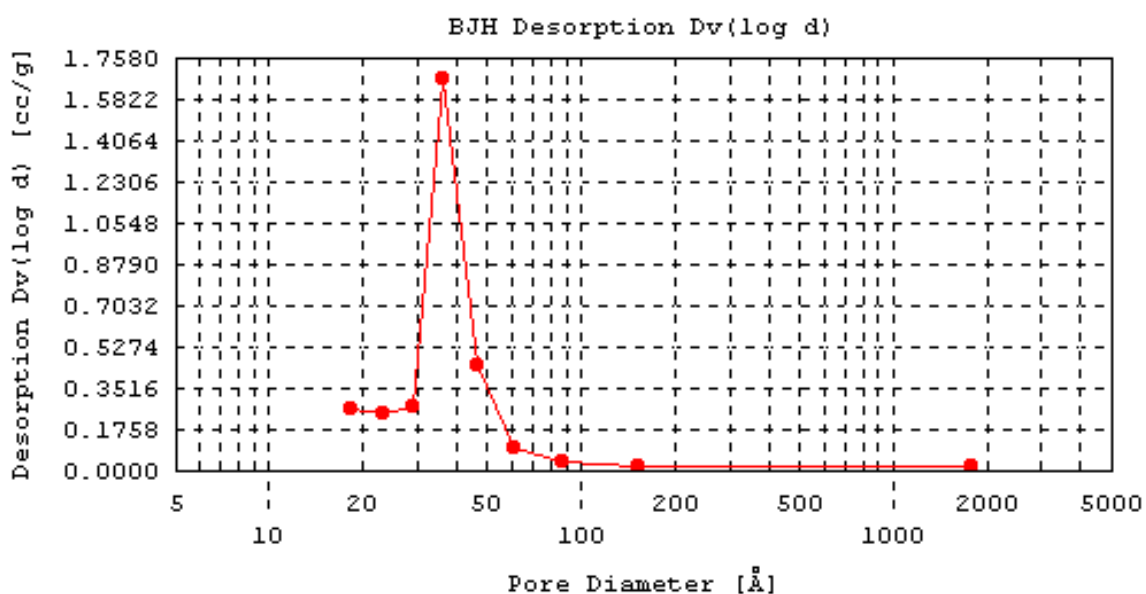


Figura 17 – Diâmetro médio de poro do Nb(32)-MCM-41.

Observando o gráfico, vemos que esta peneira molecular apresentou os mesoporos característicos do MCM-41. Através do gráfico mostrado acima conseguimos observar uma pequena fração de microporos, indicados na parte inicial da curva.

Observa-se que esta peneira molecular apresenta um grau elevado de organização de sua estrutura, representado pelo estreito pico que aparece no gráfico, e que o diâmetro médio de poro está na faixa esperada para peneiras moleculares mesoporosas.

Agora, ao observarmos o gráfico seguinte, que representa o catalisador preparado com esta peneira molecular, Nb(32)-MCM-41 CoMo, vemos que este apresenta diferenças notáveis quando comparado com a figura 17.

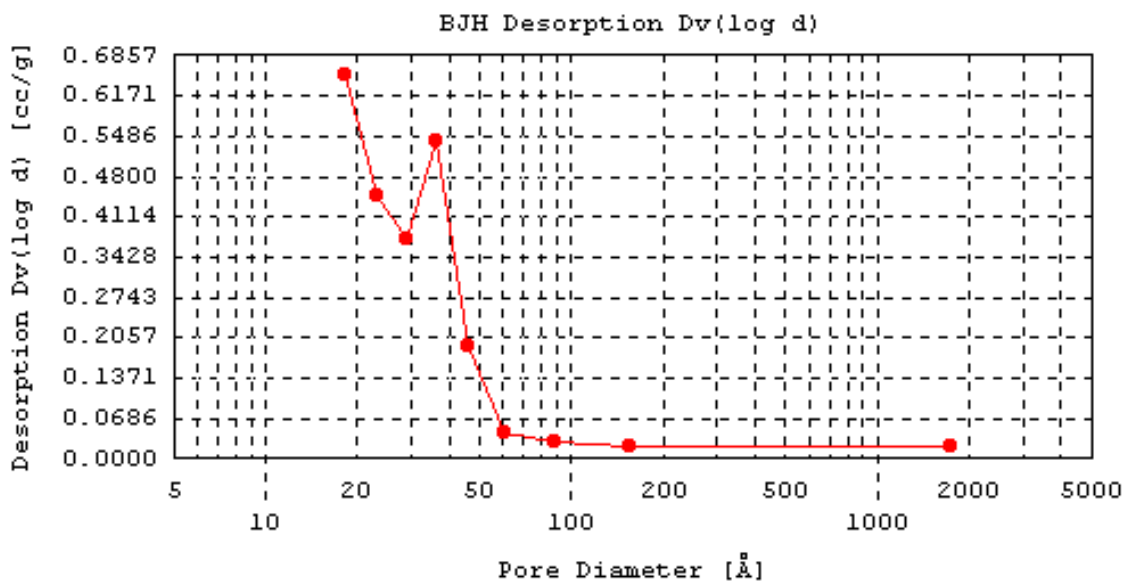


Figura 18 – Diâmetro médio de poro do Nb(32)-MCM-41 CoMo.

Na figura acima observamos uma fração muito maior de microporos, na região mais à esquerda da curva, quando comparado com o seu precursor, a peneira molecular Nb(32)MCM-41.

Os valores obtidos pelo *software* e mostrados na tabela 6 representam o cálculo da média dos diâmetros de poro ao longo da estrutura do catalisador. Como para o catalisador citado observamos uma maior fração de microporos do que o seu precursor, o resultado da média calculada tende a se deslocar para a região dos microporos, ou seja, o resultado acaba se tornando menor.

O aparecimento desta região de microporos nos mostra que houve realmente uma destruição parcial da estrutura do suporte, resultando também na diminuição da sua área específica e do seu diâmetro médio de poro.

O mesmo problema ocorreu com as demais peneiras moleculares e catalisadores, porém com intensidades maiores ou menores para cada uma. Podemos discutir também o caso da peneira molecular Nb(52)-MCM-41, a qual apresentou uma grande diferença entre a sua área específica e a de seu catalisador.

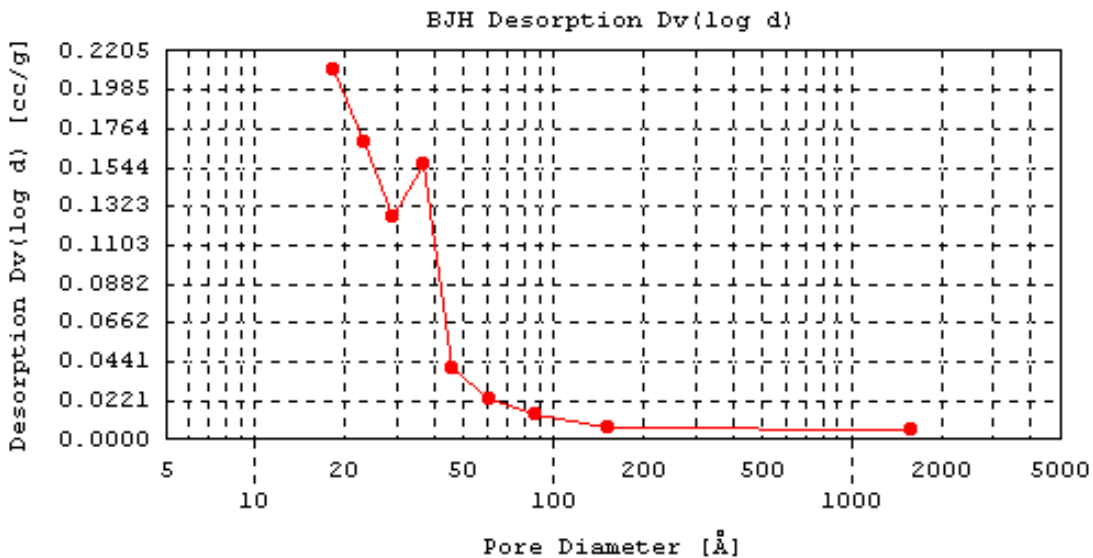


Figura 19 – Diâmetro médio de poro do Nb(52)-MCM-41.

Na figura 19 observamos o mesmo caso comentado a respeito do catalisador Nb(32)-MCM-41 CoMo, porém com uma maior fração de microporos. Agora, a figura 20 mostra o resultado obtido com o catalisador Nb(52)-MCM-41.

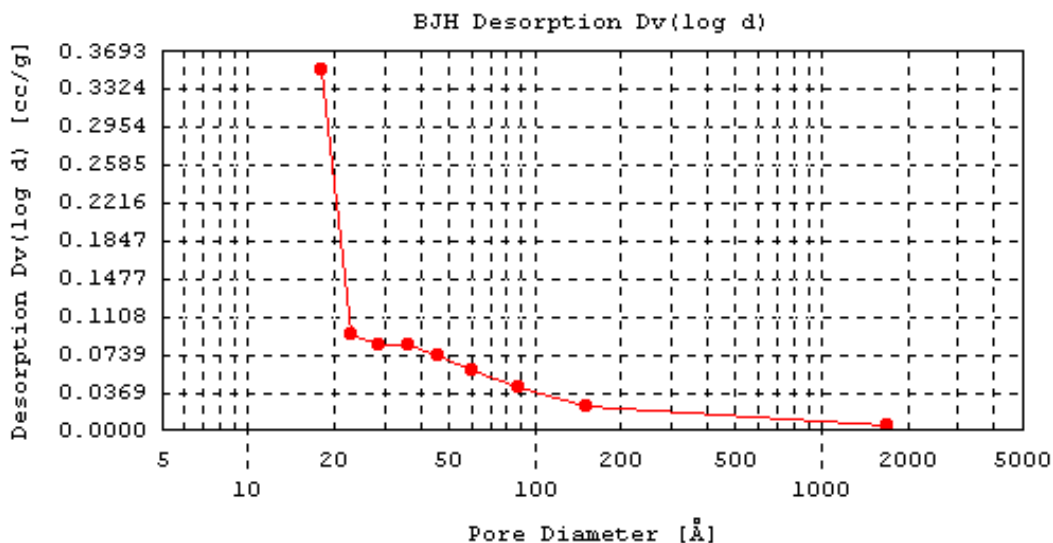


Figura 20 – Diâmetro médio de poro do Nb(52)-MCM-41 CoMo.

Observa-se neste caso uma diferença extremamente grande entre os dois gráficos mostrados. Para o catalisador Nb(52)MCM-41 CoMo, vemos que a grande maioria de sua estrutura apresenta microporos, indicado pelo pico situado na região abaixo de 20 Å. Este fato pode explicar também a grande diminuição da área específica deste catalisador.

Em todas as amostras analisadas houve destruição parcial da estrutura porosa do suporte, sendo que em algumas este dano foi maior e em outras, menor. Os resultados obtidos com os demais catalisadores se encontram nas figuras abaixo, onde podemos comprovar um efeito semelhante, embora menos pronunciado, nas amostras com razão Si/Nb de 16 e 80.

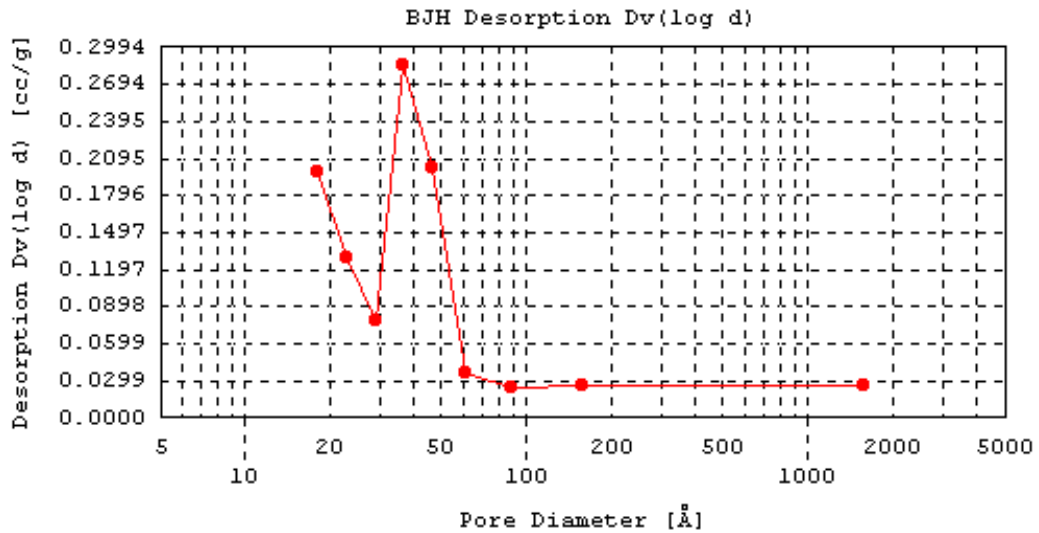


Figura 21 – Diâmetro médio de poro do Nb(16)-MCM-41.

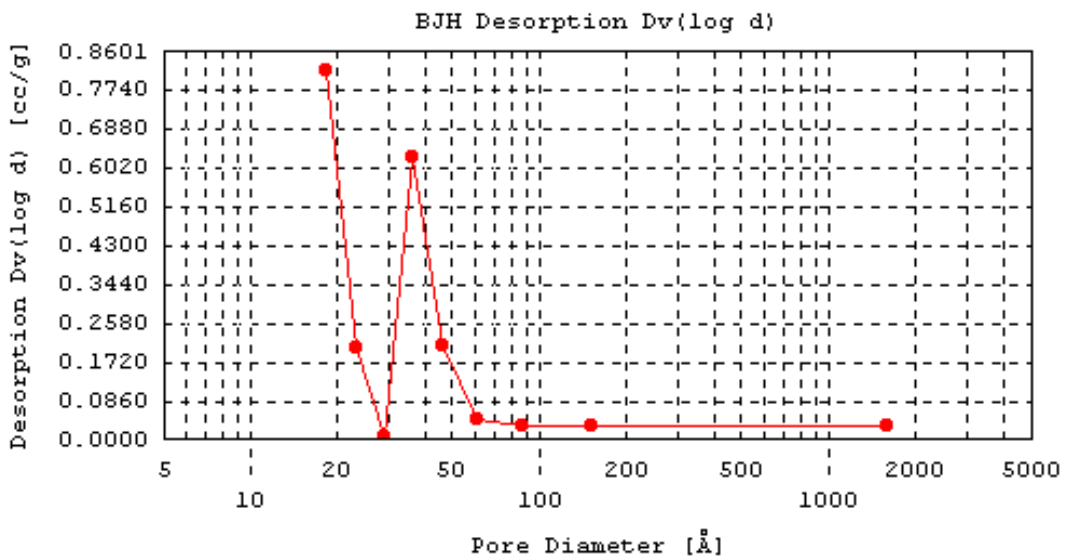


Figura 22 – Diâmetro médio de poro do Nb(16)-MCM-41 CoMo.

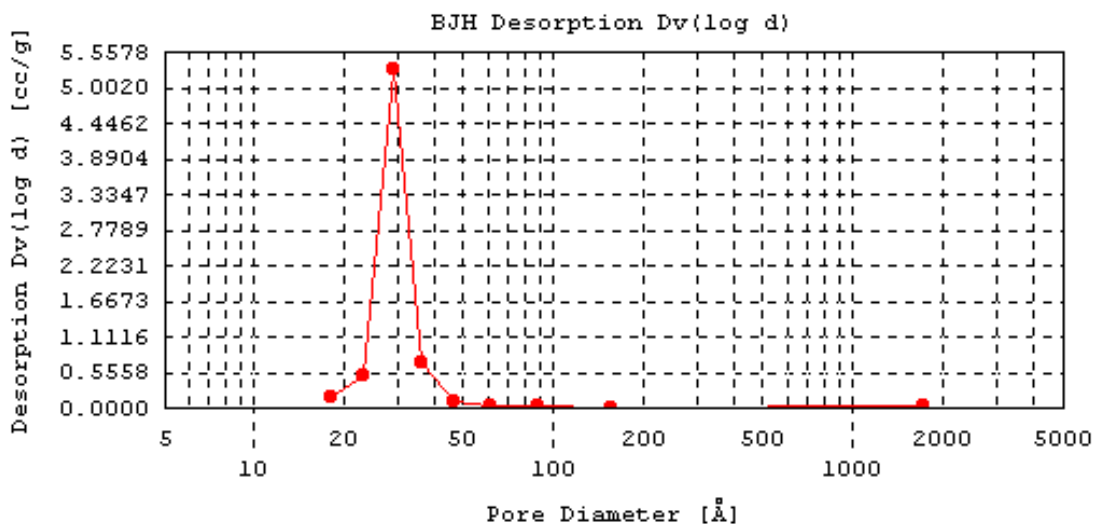


Figura 23 – Diâmetro médio de poro do Nb(80)-MCM-41.

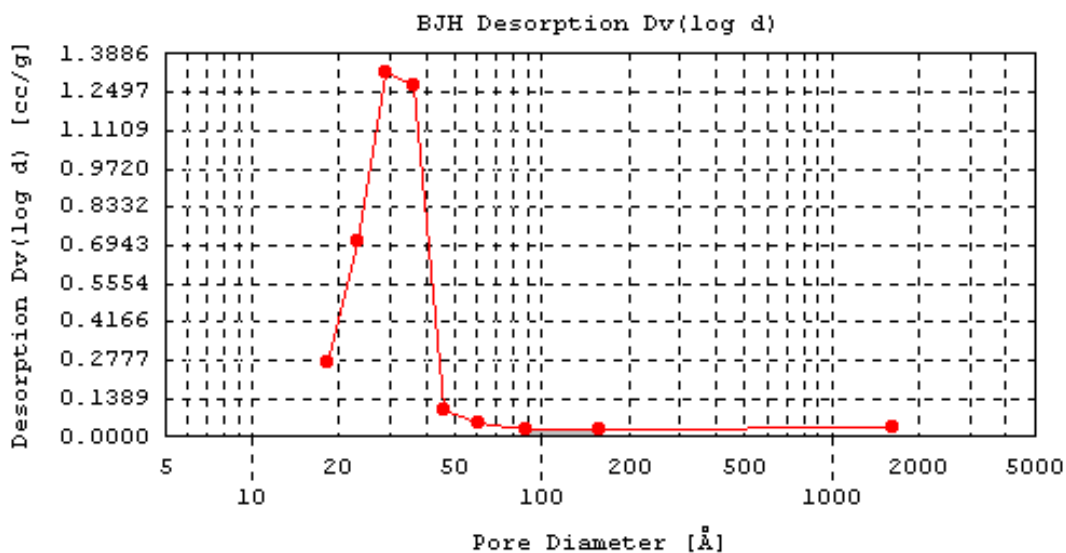


Figura 24 – Diâmetro médio de poro do Nb(80)-MCM-41 CoMo.

Os catalisadores Nb(16)-MCM-41 CoMo e Nb(80)-MCM-41 CoMo e seus precursores foram os que apresentaram uma melhor uniformidade em sua estrutura, em comparação aos demais. Como podemos observar pelas figuras acima, a maior fração dos poros das amostras mencionadas se encontra na região de mesoporos, como é característico deste tipo de material.

Após esta observação, podemos relacionar estes resultados com os testes de conversão efetuados para cada catalisador.

Os melhores resultados de conversão catalítica foram relacionados aos catalisadores Nb(32)-MCM-41 e Nb(52)-MCM-41, como mostrado na tabela 5. Estes catalisadores foram os que sofreram a maior alteração em sua estrutura porosa durante a etapa de impregnação, segundo pôde-se observar pelas curvas de diâmetro médio de poro.

Desta forma podemos inferir que o nióbio que foi incorporado à estrutura dos suportes tem um efeito benéfico sobre a atividade catalítica para HDS que foi mais pronunciado nas amostras em que a estrutura da peneira molecular mais sofreu com o procedimento de impregnação, tendo sido em grande parte destruída (razões Si/Nb de 32 e 52). Isto sugere que melhores resultados na utilização de nióbio seriam obtidos com estruturas amorfas, como a de óxidos mistos, em vez de empregar peneiras moleculares.

Porém, esta conclusão sobre as estruturas só poderá ser confirmada com os resultados da difratometria de raios-x destas amostras (DRX), os quais ainda estão sendo aguardados, pois são realizados em outra instituição.

5.4 – CARACTERIZAÇÃO POR TPR

Foi realizada a análise por TPR de todos os quatro catalisadores preparados, segundo os parâmetros descritos anteriormente no texto.

Em todos os resultados obtidos, constatou-se que até a temperatura de 500°C nenhum catalisador originou espécies reduzidas. Isto sugere que os óxidos dos metais se encontram bem dispersos em toda a estrutura do suporte na forma de pequenos aglomerados com uma forte interação com a superfície do mesmo.

Esta dispersão dos óxidos na superfície do suporte dificulta sua redução, deslocando a temperatura em que este formaria espécies reduzidas para valores elevados. Como para esta análise não foi possível utilizar um reator de quartzo, o qual suporta temperaturas superiores a 500°C, não se tem conhecimento da temperatura de redução dos óxidos, porém sabe-se que é superior à mencionada.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização aplicadas não foram suficientes para confirmarmos as estruturas de nossas peneiras moleculares. Porém, analisando os resultados obtidos, constatamos que o método de impregnação simultânea com uréia mostrou resultados muito superiores na conversão do tiofeno quando comparado aos do método de impregnação ao ponto úmido.

Constatou-se também que não foi mantida a integridade estrutural dos suportes dos catalisadores testados, ocorrendo a destruição parcial de suas estruturas porosas.

Foi observado que nenhum dos catalisadores originou espécies reduzidas até 500°C durante sua caracterização por TPR, o que sugere uma boa dispersão dos óxidos sobre a superfície do suporte.

CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE

Para se obter uma resposta definitiva quanto à eficiência da utilização de peneiras moleculares para o HDS do tiofeno, pode-se alterar algumas condições de síntese e do teste catalítico, como a utilização de etóxido de nióbio como o precursor do metal – utilizado por Cedeño *et al* (2003).

Os resultados obtidos sugerem que o efeito benéfico do nióbio sobre a atividade de HDS seria mais pronunciado em estruturas amorfas do que em estruturas organizadas como a das peneiras moleculares. Assim, após a variação nas condições de síntese mencionadas, a etapa lógica seguinte seria preparar e testar catalisadores suportados em óxidos mistos, $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Inicialmente, teríamos a preparação e caracterização dos óxidos mistos supracitados, variando-se o teor de nióbio (razões Si/Nb e Si/Al de 16 e 52).

A etapa seguinte seria o preparo e caracterização de catalisadores, utilizando os suportes produzidos, segundo o método de impregnação simultânea com uréia, que mostrou melhores resultados nas etapas anteriores.

Finalmente, teríamos a avaliação da atividade para HDS dos catalisadores preparados, inicialmente com tiofeno como molécula-modelo. Numa etapa posterior, caso os resultados preliminares sejam comparáveis com os do catalisador comercial empregado como referência, seria utilizada uma molécula-modelo mais refratária, o 4-metil-dibenzotiofeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

- MORIKAWA, A.; TOGASHI, A. *Stability of niobium oxide catalyst activity emerging in reductive medium. Catalysis Today.* 16, 333, 1993.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. *Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. Chemical Reviews.* 99, 3603-3624, 1999.
- 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.
- 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.
- TOPOE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. **Hydrotreating Catalysis Science and Technology.** Springer-Verlag, Berlin. 11, 1996.
- VERDINE, J. C.; COUDURIER, G.; OUGUOR, A.; OLIVEIRA, P. G. P.; VOLTA, J. C. **Catalysis Today.** 1996. V.28, p. 3.

WEISSMAN, J. G. *Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: Relationship between activity and support surface acidity*. **Catalysis Today**. 28, 159, 2006.

ZOTIN, J.; SANTOS, A. B. C.; MOURE, G. T., FONSECA, D. L.; LIRA, A. A.; DA SILVA, T. **Trabalhos Técnicos do 9º Cngresso Brasileiro de Catálise**. 1998. V. 1, p. 261.

ANEXOS

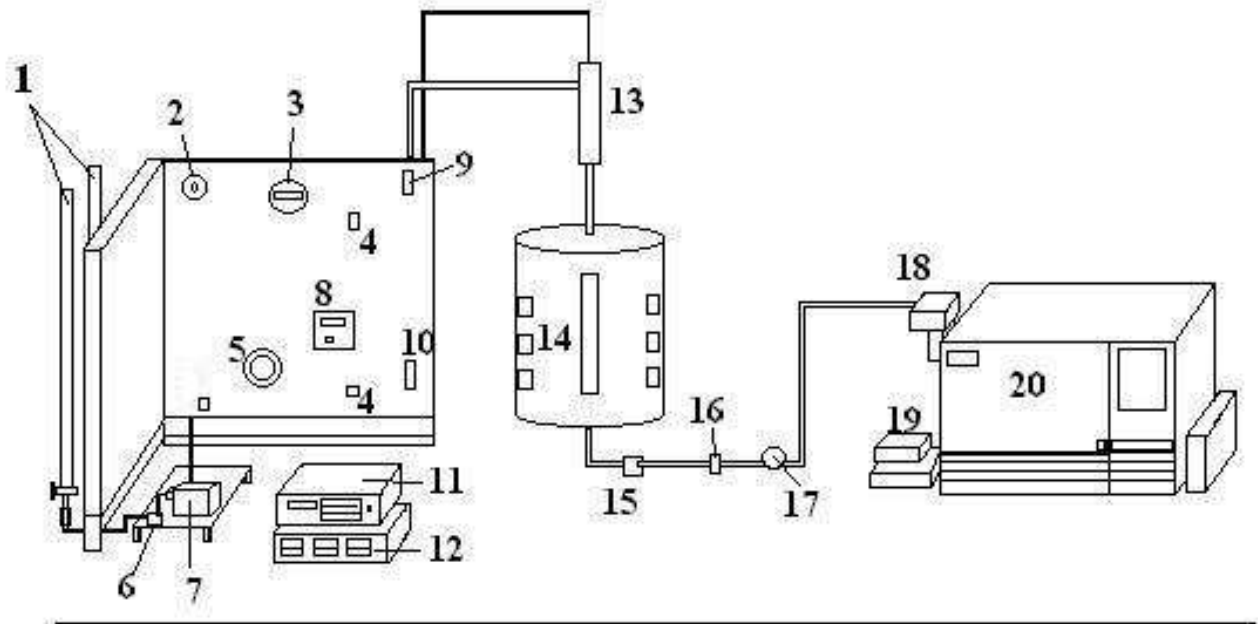


Figura 25 – Esquema do Teste Catalítico.

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 Therna
- 9- Válvula de bloqueio (gás)
- 10- Válvula de bloqueio (líquido)
- 11- Controlador de vazão BROOKS 0152 E
- 12- Programadores de temperatura Therna
- 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

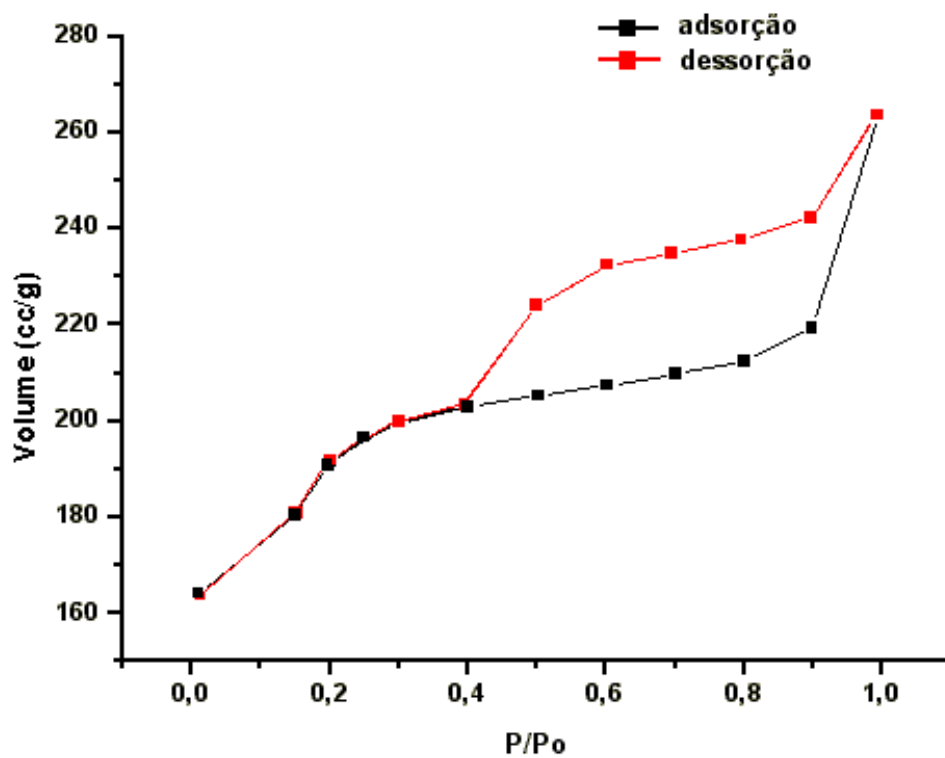


Figura 26 – Isotherma do Nb(16)-MCM-41 CoMo.

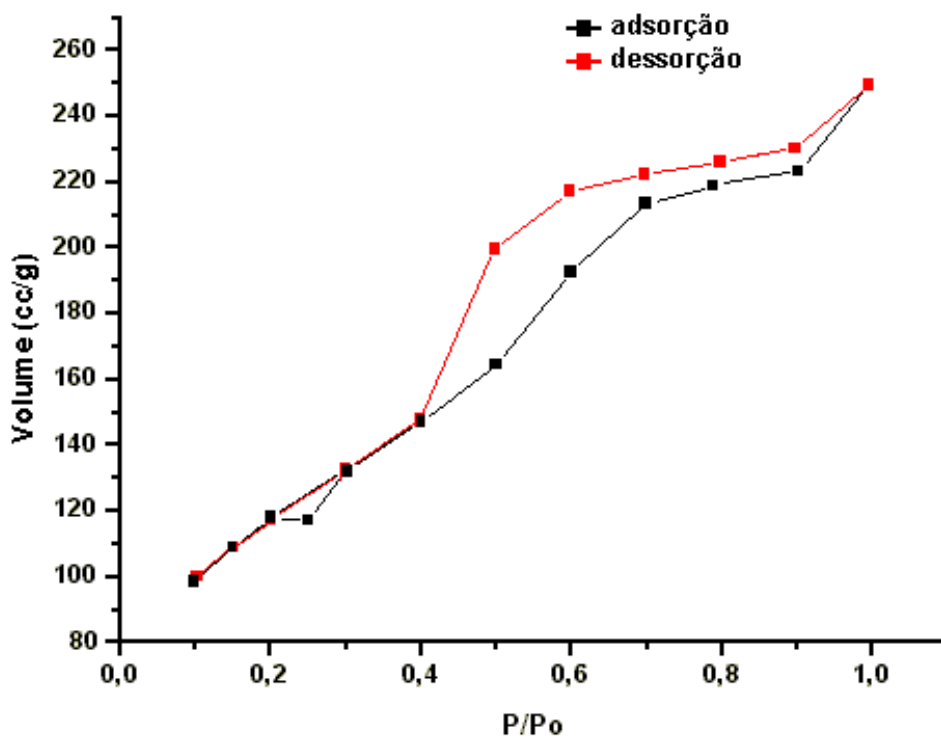


Figura 27 – Isotherma do Nb(32)-MCM-41 CoMo.

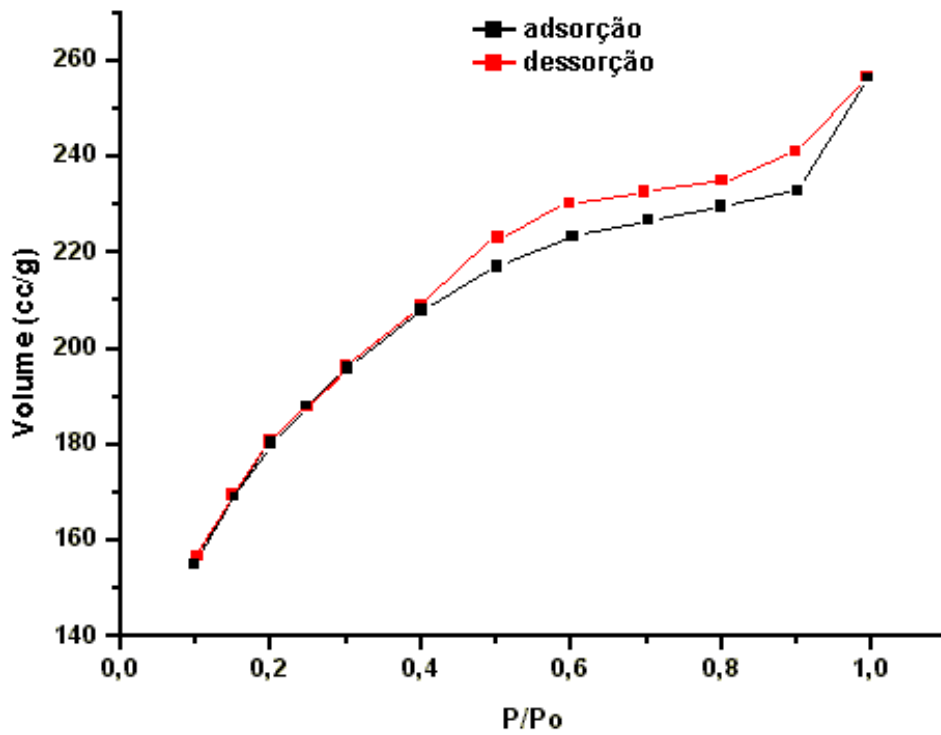


Figura 28 – Isotherma do Nb(52)-MCM-41.

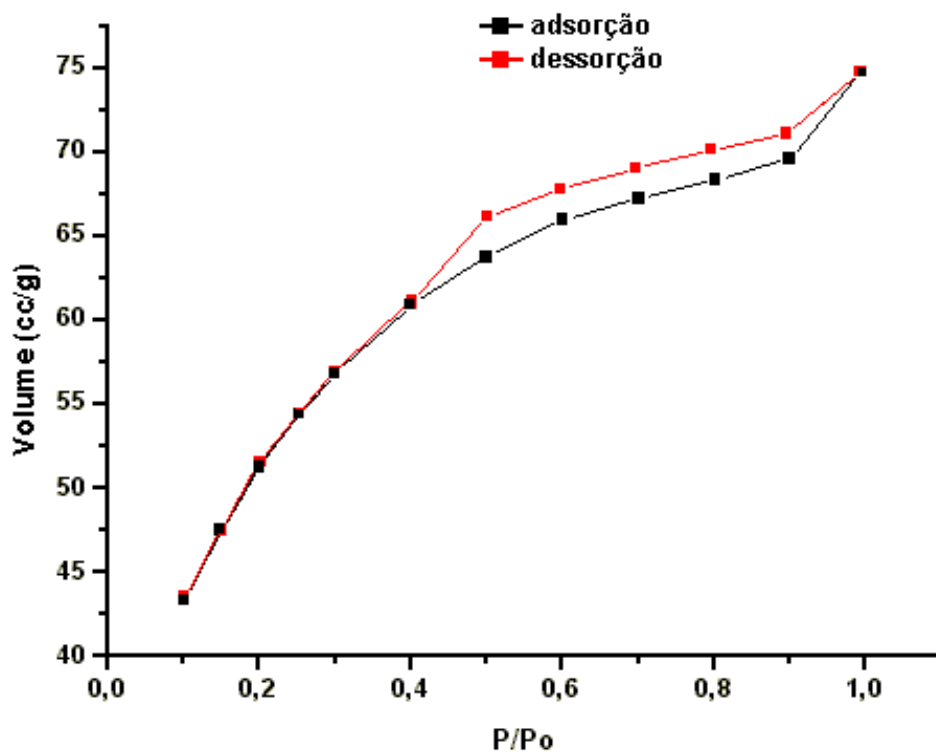


Figura 29 – Isotherma do Nb(52)-MCM-41 CoMo.

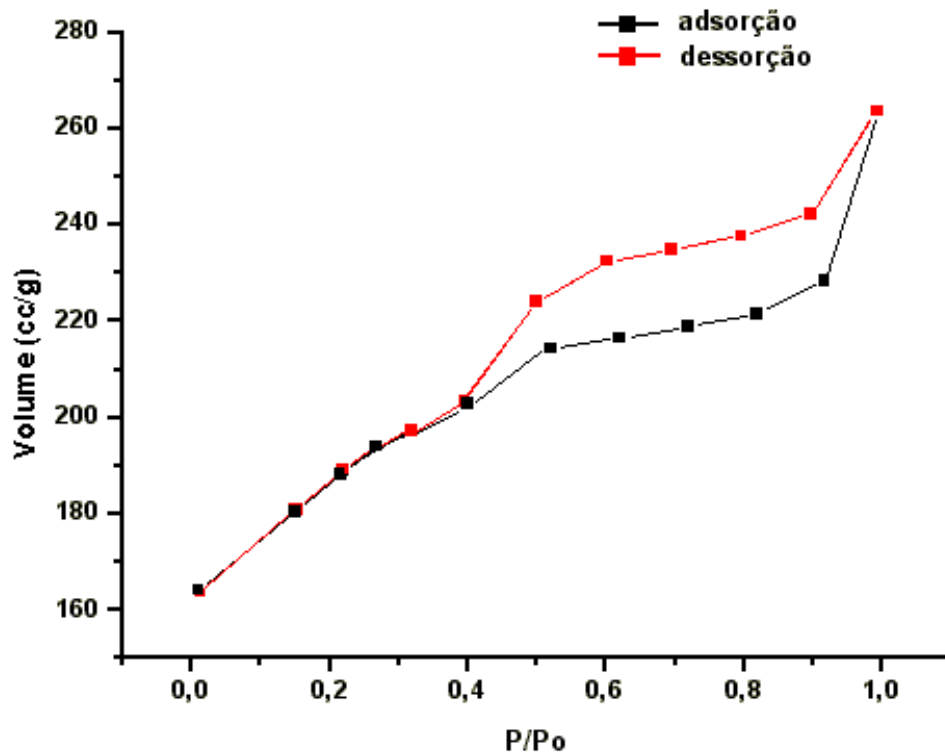


Figura 30 – Isotherma do Nb(80)-MCM-41.

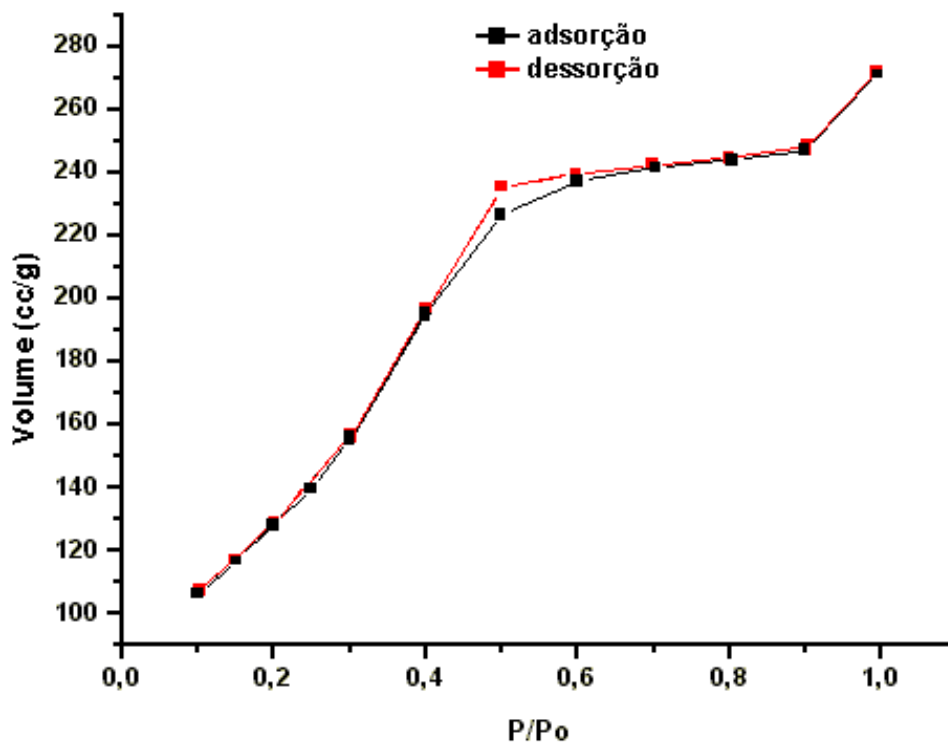


Figura 31 – Isotherma do Nb(80)-MCM-41 CoMo.