JOSIANE DOS SANTOS RAMOS

SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS PARA REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES
MAIO – 2008

SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS PARA REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

JOSIANE DOS SANTOS RAMOS

Monografia apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
MAIO - 2008

SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS PARA REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

JOSIANE DOS SANTOS RAMOS

Monografia apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense - Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciado em Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fernando José Luna de Oliveira

Prof. Dr. Paulo Roberto Nagipe da Silva

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo
(Orientador)

Aos meus pais, José Carlos da Silva Ramos e Josélia Gomes dos Santos Ramos pela dedicação e incentivo em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me ajudar a enfrentar os momentos difíceis, me indicando sempre os melhores caminhos a seguir.

Ao professor Alexandre pela orientação e ajuda na realização deste trabalho.

A amiga Carla pela amizade e companheirismo.

As amigas Larissa e Karla pela amizade durante os quatro longos anos do curso.

A todos os professores e colegas da graduação em Licenciatura em Química.

Ao meu namorado Leonardo por sua dedicação e companheirismo.

A minha irmã, Raquel pela compreensão e ajuda.

As minhas tias e as minhas avós pela convivência agradável.

Aos meus pais por estarem ao meu lado em todos os momentos.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....5

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....9

2.1 - Novos métodos para a hidrodessulfurização da gasolina e do diesel.....9

2.2 - O efeito do suporte em catalisadores de hidrotratamento.....12

2.3 - Peneiras moleculares mesoporosas.....17

2.4 - Peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 contendo nióbio.....22

3- CONCLUSÃO.....25

4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....,.....27

Resumo

Nesta monografia buscou-se fazer uma revisão sobre o desenvolvimento das pesquisas sobre suportes de catalisadores e catalisadores nanoestruturados para reações de hidrotratamento, tendo como objetivo principal o estudo das propriedades de novos suportes, tais como as peneiras moleculares mesoporosas contendo nióbio.

Os gases produzidos pela queima de combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, contêm diversos poluentes, sendo que os compostos sulfurados estão entre os que mais provocam malefícios à saúde e ao meio ambiente.

Nos últimos dez anos, a legislação relativa aos poluentes atmosféricos tem se tornado progressivamente mais restritiva, em especial com relação à emissão de enxofre pelos veículos. Em resposta a essa crescente restrição, tem-se implantado algumas medidas que podem ajudar a reduzir ainda mais os níveis atuais. Entre as medidas que têm ajudado na diminuição dos índices de dióxido de enxofre no ar está o investimento em pesquisas para melhorar a qualidade dos combustíveis, principalmente o diesel, que produz seis vezes mais dióxido de enxofre do que a gasolina.

Diversos materiais foram estudados e apresentaram desempenho insatisfatório, devido à baixa reatividade dos compostos sulfurados que ainda permanecem nos combustíveis após os tratamentos convencionais. Os materiais do tipo Nb-MCM-41 foram testados recentemente e apresentaram resultados promissores nas reações de hidrodessulfurização profunda da gasolina e do diesel, destacando-se por sua atividade e estabilidade nesta reação.

Assim, espera-se que, utilizando novos catalisadores, sejam obtidos combustíveis com baixos índices de enxofre, atendendo às exigências de órgãos ambientais.

Palavras-chave: hidrodessulfurização; peneiras moleculares mesoporosas; nióbio.

1- INTRODUÇÃO

A emissão de gases tóxicos e de material particulado na atmosfera tem crescido em quase todas as grandes aglomerações urbanas e industriais do mundo, afetando não só a qualidade local do ar, mas produzindo efeitos que se manifestam a grandes distâncias e a longo prazo.

Embora progressos importantes tenham sido alcançados no controle das emissões veiculares, nas cidades e também nas áreas rurais os automóveis são responsáveis por uma parcela considerável da poluição do ar.

Os gases produzidos pelos motores na queima dos combustíveis contêm poluentes diversos tais como óxidos de nitrogênio (NO e NO_2), monóxido de carbono, derivados oxigenados de hidrocarbonetos, como aldeídos e peróxidos, óxidos de enxofre, além de chumbo, até há pouco adicionado como antidetonante à gasolina.

Os NO_x são formados a partir de moléculas orgânicas nitrogenadas presentes no combustível e também pela interação do nitrogênio e oxigênio atmosféricos durante o processo de combustão nos motores. Além de serem prejudiciais à saúde, são causadores de chuva ácida. Assim, o controle destas emissões requer não só a limitação dos teores de nitrogênio nos combustíveis, como também melhorias no projeto dos motores e o uso de catalisadores dos veículos. Os gases expelidos pelos automóveis podem conter até 1.000 ppm de óxidos de nitrogênio, mas, com o uso de catalisadores, o NO presente nos combustíveis é transformado em N_2, um gás pouco reativo e um importante componente da atmosfera.

Já no caso dos óxidos de enxofre (SO_x), sua produção resulta basicamente da queima de combustíveis fósseis, como o carvão, o petróleo e seus derivados, como por exemplo, a gasolina e o diesel. O principal poluente contendo enxofre é o dióxido de enxofre (SO_2), o qual, em altas concentrações, é um gás irritante e altamente corrosivo. Nos seres vivos, níveis elevados do gás causam desconforto na respiração e o agravamento de

problemas respiratórios e cardiovasculares. Na atmosfera, podem levar à formação de chuva ácida, provocando malefícios diversos ao meio ambiente. As frações pesadas provenientes da destilação de petróleo contêm de 1 a 2% de enxofre. No Brasil esse teor chega a 5%. Um teor de 0,1 a 0,2 ppm já causa danos às pessoas com doenças respiratórias; 0,3 ppm de dióxido de enxofre (SO_2) causam sérios danos aos vegetais. Portanto, o controle destas emissões passa fundamentalmente pela limitação dos teores deste elemento nos combustíveis [1].

Uma característica importante do diesel é o seu alto teor de enxofre. Comercialmente, a composição do diesel varia muito, devido a diferentes origens do petróleo utilizado como matéria-prima e diferentes processos de refino.

Os motores diesel são utilizados em veículos como ônibus, caminhões e tratores, entre outros. Atualmente, as máquinas a diesel vêm ocupando uma fatia crescente do mercado mundial de veículos de carga leve. Na Europa, por exemplo, 100% dos veículos de carga pesada e cerca de 60% dos de carga leve são movidos a diesel.

As vantagens oferecidas pelos motores a diesel, tais como durabilidade, segurança e eficiência, justificam sua utilização em vários tipos de máquinas, apesar dos problemas relacionados com a composição de suas emissões e ainda, com os níveis de poluentes contidos na mesma [2].

Em diversos países, a legislação tem se tornado mais restritiva, exigindo teores progressivamente menores, em especial com relação à emissão de enxofre pelos veículos.

Desde 2005 os limites na Europa e nos Estados Unidos foram reduzidos para 30 a 50 ppm. Em 2006, o teor de enxofre no diesel foi reduzido a 15 ppm nos Estados Unidos e 10 ppm na Alemanha. Além disso, os combustíveis para novas tecnologias, como, por exemplo, as células a combustível, necessitam de teores de enxofre próximos de zero. A médio e longo prazo, o objetivo final é zerar as emissões de SO_x provenientes de motores de combustão interna [3,4].

No Brasil, os veículos a diesel, apesar de representarem cerca de 10% da frota, são responsáveis por 45% da emissão de um dos poluentes mais perigosos à saúde: as partículas finas. O diesel consumido em áreas rurais é ainda mais poluente, podendo conter até 3500 ppm de enxofre. O empregado nas áreas metropolitanas apresenta teores de até 2000 ppm.

Em maio de 2005, a Petrobrás lançou o diesel S500, com apenas 500 ppm de enxofre, para uso nas metrópoles mais populosas, como São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte. Com 75% menos enxofre do que o diesel tradicional, ele atende à legislação atual, que estabelece um teto de 500 ppm de enxofre. A empresa anunciou investimentos da ordem de 4,3 bilhões, até 2009, em programas visando a redução do teor de enxofre no diesel para 50 ppm nas regiões urbanas e assim, se igualar, em termos ambientais, a países desenvolvidos da Europa e aos Estados Unidos. O nível de emissões de enxofre no Brasil está próximo do patamar de alguns estados americanos, mas está um pouco mais distante de países europeus [5,3,6].

Muitas pesquisas já vêm sendo realizadas a fim de melhorar a qualidade do combustível, principalmente o diesel, que, apesar de mais econômico do que a gasolina produz duas vezes mais óxido de nitrogênio (NO) e seis vezes mais SO_2 [6].

A obtenção de combustíveis ultralimpos 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 "upgrades" da tecnologia existente e no desenvolvimento de novas tecnologias, no que diz respeito a catalisadores, reatores e processos [5,3].

O petróleo pesado é caracterizado por apresentar concentrações elevadas de moléculas orgânicas contendo heteroátomos, por exemplo, enxofre, nitrogênio, metais pesados e asfaltenos, os quais dificultam o seu processamento.

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 (aproximadamente 50-150 atm) e temperatura (aproximadamente 320-400 ºC), na presença de um catalisador, processo conhecido como hidrodessulfurização (HDS). 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 [7].

É difícil alcançar as reduções desejadas nos teores de enxofre simplesmente tentando melhorar o desempenho dos catalisadores disponíveis atualmente no mercado. Alguns estudos indicam que, para reduzir os teores de enxofre de 500 para 0,1 ppm seriam necessários catalisadores de hidrodessulfurização 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, cujas ramificações encontram-se em posições que dificultam o acesso destas moléculas aos sítios ativos dos catalisadores. Atividades ainda mais elevadas deverão ser atingidas caso se pretenda alcançar simultaneamente as especificações de densidade e teores de aromáticos [5].

Catalisadores ácidos têm sido largamente estudados, devido à sua grande aplicabilidade e a variedade das suas propriedades catalíticas em função de sua estrutura e composição.

O presente trabalho busca fazer uma revisão sobre o desenvolvimento das pesquisas feitas sobre suportes de catalisadores e catalisadores nanoestruturados para reações de hidrotratamento a fim de melhorar a qualidade de combustíveis derivados do petróleo, tais como a gasolina e, principalmente, o diesel, com o objetivo de diminuir a concentração de compostos de enxofre nestes produtos finais, abordando os principais problemas encontrados e o progresso que tem sido feito nesta área. Outro ponto de grande interesse reside na investigação de materiais contendo nióbio como suportes para catalisadores de HDR (HDR: hidrorrefino – conjunto de processos de refino de petróleo que empregam hidrogênio a alta pressão). Estes materiais têm sido pouco explorados com esta finalidade,

devendo-se salientar que as aplicações do nióbio são de especial interesse para nosso país, que detém mais de 90% de suas reservas mundiais e 75% de sua produção mundial [8].

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- NOVOS MÉTODOS PARA A HIDRODESSULFURIZAÇÃO DA GASOLINA E DO DIESEL.

O crescente rigor de novas legislações ambientais e a pressão da sociedade por combustíveis de melhor desempenho tem gerado uma grande demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores para o processo de hidrorefino, superiores aos empregados até o momento.

O desenvolvimento e aplicação de novos 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.

Dentro deste contexto podemos enfatizar os problemas encontrados na remoção de enxofre. Tal problema tem se tornado muito sério e muito discutido devido aos menores limites de enxofre exigidos na gasolina e no diesel por novas especificações mais rígidas.

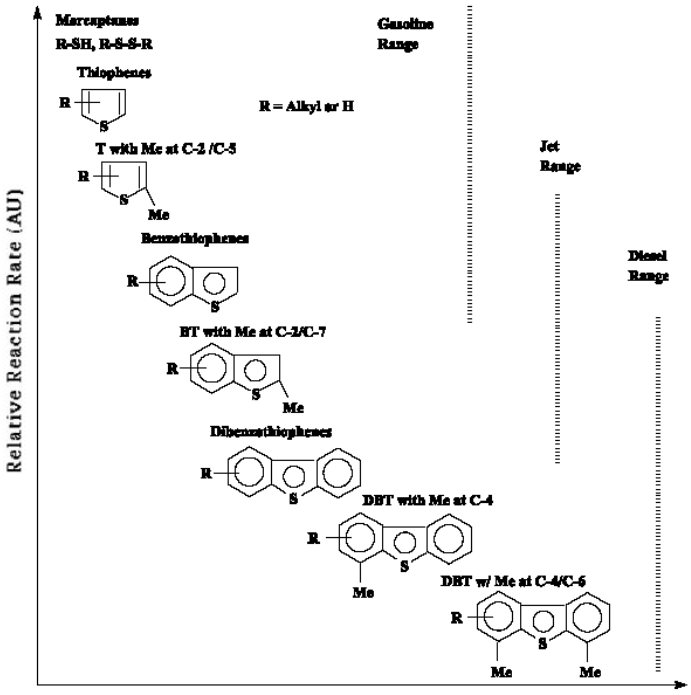

Figura 1 – Reatividade de vários compostos orgânicos sulfurados em função do tamanho e posição dos grupos alquil

A figura 1 apresenta uma relação qualitativa entre o tipo e tamanho de moléculas contendo enxofre em várias frações destiladas de combustíveis e suas reatividades relativas. A escala de reatividade na figura 1 está baseada em observações experimentais bem conhecidas e em várias informações encontradas na literatura. Para os compostos de enxofre sem conjugação entre os pares de elétrons isolados do átomo de enxofre e os elétrons π do anel aromático, inclusive disulfetos, sulfetos, tióis, e tetrahidrotiofeno, o processo de HDS acontece diretamente através de reações de hidrogenólise. Estes compostos de enxofre exibem reatividade para HDS mais alta do que o tiofeno porque eles têm maior densidade eletrônica no átomo de S e ligação C-S mais fraca. Para cada uma das frações, observa-se que os compostos contendo enxofre que possuem menores reatividades permanecem no produto final. O problema das reações de HDS no diesel é causado pela baixa reatividade do 4,6-dibenzotiofeno di-substituído, representado por 4,6-DMDBT, que tem uma reatividade muito menor do que quaisquer outros compostos de enxofre presentes no diesel. O fato do grupo metil se colocar nas posições 4 e 6 cria um obstáculo estérico, impedindo a interação entre o enxofre e os sítios ativos dos catalisadores. Resultados experimentais mostram que os poliaromáticos competem com compostos sulfurados na superfície do

catalisador de hidrotratamento, influenciando na hidrogenação e assim na reação de HDS subseqüente, enquanto que o H_2S compete com os compostos sulfurados, afetando mais a hidrogenólise direta da ligação C-S [5].

As reatividades do 4-metildibenzotiofeno e do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) alquil-substituídos são muito menores do que os outros compostos contendo enxofre. Estes compostos são portanto, os mais apropriados para as investigações das atividades dos catalisadores e mecanismos de reação de HDS. Os métodos para hidrodessulfurização profunda incluem: aperfeiçoamento da atividade catalítica através de formulação de novos catalisadores para HDS do 4,6-DMDBT; ajuste das reações e condições de processo; projetos de novas configurações de reator; e desenvolvimento de novos processos. Os métodos abordados para HDS profundo focalizam uma remoção mais efetiva do 4,6-DMDBT. Um ou mais métodos podem ser empregados por uma refinaria para enfrentar os desafios de produzir combustíveis ultralimpos a um custo mais acessível.

Os métodos para o aperfeiçoamento da atividade catalítica para reações de HDS profundo focalizam a questão da remoção do 4,6-DMDBT mais efetivamente. Para isso é necessário modificar a formulação dos catalisadores para: aumentar a capacidade de hidrogenação do catalisador, a fim de obter uma melhor hidrogenação do anel aromático no 4,6-DMDBT; incorporar características ácidas no catalisador a fim de induzir a isomerização de grupamentos metilas, afastando-os das posições 4 e 6; e remover substâncias inibidoras (tais como espécies de nitrogênio e H_2S no gás) e ajustar as condições de reação para funções catalíticas específicas.

As formulações para preparar catalisadores de CoMo, NiMo e de NiW podem ser desenvolvidas para uma melhor seletividade e/ou atividade através de diversos métodos, como a utilização de diferentes suportes (MCM-41, carbono, HY, TiO2, TiO_2-Al_2O_3, etc.), aumentando-se a carga do metal ativo (Mo, W, etc.), modificando o procedimento de preparação (por exemplo, usando um precursor diferente, usando aditivos ou usando etapas diferentes), usando promotores adicionais (tais como P, B, F, etc.), adicionando um metal

mais básico (por exemplo, Ni-CoMo ou Co-NiMo, Nb, etc.) e através da incorporação de um metal nobre (Pt, Pd, Ru, etc.).

Diferentes esquemas de processo e catalisadores novos e melhores estão entre os assuntos das pesquisas no campo das reações de HDS profundo. Por exemplo, alguns estudos recentes examinaram catalisadores de CoMo suportados em carbono. Suportes de óxidos binários, tais como TiO_2-Al_2O_3 foram examinados para produzir catalisadores mais efetivos nas reações de HDS [5].

Catalisadores de Ni-Mo têm geralmente capacidade de hidrogenação mais alta, saturando o anel aromático a que está ligado a enxofre do tiofeno antes de romper a ligação C-S, enquanto que os catalisadores de Co-Mo geralmente têm seletividade mais alta para clivagem da ligação C-S sem hidrogenação de anéis aromáticos vizinhos. Os catalisadores de Ni-Mo tendem a ser mais ativos que os catalisadores de Co-Mo quando as reações de HDS são realizadas em pressões de H_2 mais elevadas. Esta vantagem fica mais evidente na hidrodessulfurização profunda do diesel. Uma combinação de Ni, Co e Mo (como Ni-Co-Mo) também é um modo prático para melhorar a atividade de catalisadores Ni-Mo e Co-Mo [5].

Há varias abordagens possíveis para 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 estes fatores.

2.2 - O EFEITO DO SUPORTE EM CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO

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. Para que um material possa ser empregado comercialmente como suporte, não basta 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, mesmo em presença de vapor d'água) empregados em reatores industriais [5, 9].

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 e morfologia 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, que nos catalisadores de HDS é a forma sulfetada. O conhecimento mais detalhado sobre a estrutura dos sítios ativos, natureza do efeito de promotores e das forças que ligam 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 [9].

No suporte, o estado inicial é composto por espécies de molibdato (por exemplo, Mo_7O_{24}) dispersadas na superfície e o estado final é composto de largas partículas de MoS_2.

Estudos mostram que para catalisadores de Co-Mo, o cobalto pode estar presente na estrutura do MoS_2. Esta fase é denominada Co-Mo-S. Na estrutura do Co-Mo-S o cobalto está localizado na borda dos cristais de MoS_2.

Para a maioria dos catalisadores promovidos, o comportamento da atividade catalítica pode estar relacionado à concentração de promotores localizados na borda da estrutura.

São conhecidos dois tipos de estrutura Co-Mo-S: a fase Co-Mo-S I, existente sob baixas temperaturas de sulfetação e composta de uma única camada S-Mo-S (MoS_2) que possui forte interação com o suporte; e a fase Co-Mo-S II, existente sob altas temperaturas de sulfetação, que consiste em várias

camadas S-Mo-S. A fase Co-Mo-S II apresenta sítios ativos mais acessíveis do que a fase Co-Mo-S I.

Antes dos anos de 1980, a sílica e a sílica-alumina foram praticamente os únicos suportes alternativos investigados. Devido à suas propriedades mecânicas, sua excelente textura e seu custo relativamente baixo, a alumina tem sido utilizada quase que exclusivamente como suporte de catalisadores para hidrotratamento. Um fator importante também é a possibilidade de regenerar a atividade catalítica depois de uso intensivo sob condições de hidrotratamento. Contudo, foi reconhecido em muitos estudos iniciais relacionados a catalisadores de CoMo ou de NiMo/Al_2O_3, que a alumina não é um suporte inerte e que os íons promotores, Co e Ni, podem reagir com o suporte, ocupando sítios octaédricos ou tetraédricos nas camadas externas ou até mesmo formar $CoAl_2O_4$ (ou $NiAl_2O_4$), dependendo das condições de preparação. Foi mostrado por Carrier e colaboradores [10] que, quando o heptamolibdato era depositado em γ-Al_2O_3 pelo método de adsorção, o heteropolimolibdato formado [$Al(OH)_6Mo_6O_{18}$] era depositado na superfície, fornecendo uma forte interação metal-suporte nas etapas iniciais da preparação do catalisador.

Candia e colaboradores [10] constataram que, aumentando a temperatura de sulfetação, a natureza da estrutura do CoMoS muda de sua forma a baixa temperatura, CoMoS I (nesta fase tem-se a formação da estrutura Mo-O-Al em que o Mo está ligado ao oxigênio na superfície) para a de alta temperatura, formando o CoMoS II. Nesta fase não há ligação do Mo com o oxigênio. A fase CoMos II apresentou uma atividade muito mais alta do que a fase CoMoS I. Sabe-se que a estrutura tipo II está ligada ao suporte por acoplamentos de Mo-O-Al e tem menos empilhamento, enquanto que a estrutura tipo II tem empilhamento mais alto e poucos acoplamentos com suporte. Devido a efeitos estéricos, o acoplamento catalisador-suporte em Co-Mo-S I provavelmente impede que as moléculas do reagente se aproximem dos sítios cataliticamente ativos e assim Co-Mo-S II são mais ativo que Co-Mo-S I, embora as estruturas de tipos I e II sejam as mesmas. Esta evidência de interação entre a fase ativa e a alumina tem enfatizado numerosas pesquisas dedicadas a outros suportes [10].

Foi observado que usando carbono, titânia, zircônia, por exemplo, foram alcançadas atividades maiores do que aquelas obtidas com alumina.

Dois artigos publicados no começo dos anos 1990 resumiam a função do suporte em catalisadores de hidrotratamento, analisando as propriedades de fases sulfetadas suportadas em carbono, óxidos simples (TiO_2, ZrO_2), zeólitas, sílica-alumina, óxidos binários e argilas. As diferentes interpretações do efeito do suporte, tais como a modificação da morfologia da fase ativa sulfetada, a existência de ligações químicas entre fase ativa e suporte e a função dos sítios ácidos, também foram examinadas.

A composição básica de catalisadores de hidrotratamento é representada por sulfeto de molibdênio promovido por cobalto ou níquel e suportado nos poros da γ-alumina, Co-Mo/Al_2O_3, Ni-Mo/Al_2O_3, com várias modificações, usando aditivos (por exemplo, boro, fósforo ou sílica) ou mais promotores (por exemplo, Ni-Co-Mo/Al_2O_3) ou aperfeiçoando os métodos de preparação. A atividade e seletividade dos catalisadores de hidrotratamento foram melhoradas significativamente, como resultado de pesquisas contínuas [10].

Nos últimos anos, materiais como ZrO_2, TiO_2, MgO e óxidos mistos foram testados com algum sucesso em escala de laboratório. Catalisadores de MoS_2 suportados em TiO_2 e ZrO_2 possuem atividade de três a cinco vezes maiores na hidrodessulfurização e hidrogenação do que quando suportados em alumina. Entretanto, antes de 1991, a área específica de tais óxidos permanecia abaixo de 100 m^2/g (após calcinação a 773K), limitando a participação de tais suportes. A porosidade também não era adaptada para aplicações de hidrotratamento. Na última década, muitas melhorias na preparação desses óxidos foram alcançadas e suportes com maiores áreas específicas e poros com diâmetros mais largos foram obtidos.

Vários métodos foram testados a fim de melhorar as propriedades texturais desses óxidos. O método de preparação do sal fundido fornece boas propriedades texturais com maior área específica, como 120 m^2/g para o TiO_2, mas com um ponto negativo, a presença de sulfatos (provenientes do sal). Similarmente, numerosos esforços foram dedicados à preparação do ZrO_2

para aplicações em hidrotratamento (HDT). A área específica desses suportes era, quando muito, da ordem de 100 m^2/g, ou seja, duas vezes menor do que a de uma alumina comercial. Buscou-se, então, outros métodos de preparação do ZrO_2. Aplicando o método do sal fundido, foram obtidas áreas acima de 120 m^2/g para zircônias puras ou mistas. As desvantagens do método do sal fundido estão relacionadas à sua relativa complexidade e à produção de gases poluentes (NO e NO_2). Esta produção de gases poluentes pode ser diminuída pela adição de carbonatos de metais alcalinos. O método de síntese utilizando surfactantes foi aplicado com relativo sucesso para estes materiais. Mesmo sendo possível preparar vários arranjos de fases orgânicas-inorgânicas era difícil conseguir remover o surfactante e preservar a estrutura da zircônia intacta. No entanto, foram descritas várias sínteses bem sucedidas, levando a materiais de poros ordenados com arranjo de estrutura do tipo colméia e áreas específicas tão altas como 350m^2/g, após calcinação a 773K em ar. O melhor resultado obtido, tanto para a área específica como para a porosidade, foi usando o método de digestão, que permitiu obter zircônia com uma área específica de 300 m^2/g e volume elevado de poros [10].

Os suportes básicos, apesar de não serem muito explorados nas reações de hidrotratamento, são interessantes por duas razões principais. Primeiro, a interação ácido-base entre MoO_3 ácido e um suporte básico deveria promover uma dispersão estável e elevada das espécies de Mo. Segundo, o caráter básico do suporte deveria inibir a formação de coque que ocorre na superfície do catalisador convencional de Al_2O_3. Os catalisadores Co(Ni)Mo/MgO foram de 1,5 a 2,3 vezes mais ativos para a hidrodessulfurização do tiofeno do que quando suportados em Al_2O_3. Porém, a preparação desses catalisadores ainda pode ser melhorada.

Desde 1991, os suportes ácidos têm sido o objeto de inúmeros estudos em relação ao desenvolvimento da hidrodessulfurização profundo. Esforços foram feitos para aumentar a conversão do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), transformando-o em um composto mais reativo, através da demetilação ou isomerização. Essas reações são catalisadas em condições ácidas e, conseqüentemente, foram empregados catalisadores bifuncionais, tais como misturas mecânicas de catalisadores sulfetados suportados em

alumina com um componente ácido, como sílica-alumina ou zeólitas, ou pela associação de um catalisador de hidrotratamento como CoMo/alumina com um catalisador Ni/HY. Em tais catalisadores mistos, a conversão do 4,6-DMDBT foi significativamente aumentada, mas uma rápida desativação na função ácida foi observada no início da reação, o que não foi o caso dos catalisadores sulfetados, tendo como suporte misturas de alumina-zeólita. Para a conversão do 4,6-DMDBT, o catalisador de CoMo suportado em zeólita foi muito mais eficiente que o suportado em alumina. Isso pode ser atribuído a uma melhor dispersão do sulfeto de molibdênio no suporte zeolítico do que na alumina [10].

O interesse no uso de zeólitas não é só fornecer acidez, mas também oferecer uma estrutura de poros bem definidos e ordenados em um nível molecular. É comprovado que a acidez de Brönsted da zeólita tem uma influência marcante nas propriedades catalíticas e eletrônicas da fase sulfetada. Assim, foi observado que os prótons têm um papel ativo na reação de HDS ou agem como um promotor, aumentando o caráter deficiente de elétrons no sulfeto do metal.

O suporte de carbono apresenta muitas vantagens, como interação metal-suporte minimizada, o que facilita a sulfetação e dispersão, grande área específica e volume de poro controlado. Devido a estas propriedades, o carbono foi freqüentemente usado para a elaboração de suportes para catalisadores de hidrotratamento. Os catalisadores Co-Mo suportados em carbono foram mais ativos para hidrodessulfurização que catalisadores suportados em alumina [10].

A etapa de ativação, que transforma o catalisador do estado de óxido para o estado sulfetado ativo, é de extrema importância para o desempenho dos catalisadores. O próprio suporte pode desempenhar uma função significativa no processo de sulfetação. Na realidade, o suporte pode acelerar ou reduzir a velocidade do processo de sulfetação e determinar o estado de dispersão final. Sua textura também pode influenciar significativamente na sulfetação e nas espécies resultantes. É admitido que CoMoS suportados em carbono são mais fracamente ligados ao suporte do

que no caso dos suportes de óxidos de metal. Devido a esta fraca interação, foi observada uma atividade catalítica mais alta nestes suportes.

Materiais mesoporosos também foram estudados como suportes para molibdênio e cobalto-molibdênio. De fato, a alta área específica destes materiais permite alcançar altos teores de Co e Mo. Os poros poderiam agir como micro-reatores, nos quais o reagente e os produtos intermediários estarão em contato prolongado com a fase ativa [10].

Dentre os materiais mesoporosos estudados, foi descoberta recentemente uma nova linha de materiais usados como suportes de catalisadores em reações de hidrotratamento denominada peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41, que é membro de uma família de silicatos denominados M41S [11,12].

2.3 - PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS

O conceito de peneira molecular foi criado por McBain e se aplica a sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos poros. De acordo com a IUPAC, os materiais porosos, incluindo as peneiras moleculares, são divididos em três classes: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (>50 nm). As zeólitas são membros bem conhecidos da primeira classe. Zeólitas fornecem excelentes propriedades catalíticas para o refino de óleo, petroquímica e síntese orgânica. Entretanto, as aplicações das zeólitas estão limitadas pelos poros relativamente pequenos. Como uma solução à limitação imposta pelos microporos das zeólitas, foi criada em 1992 a MCM-41 pela Mobil.

A MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa que possui um sistema de poros ordenados de tamanho ajustável entre 15 e 100 Å e área específica muito alta (>700 m^2 g^{-1}) [13]. Estes materiais são silicatos de estrutura eletricamente neutra e o diâmetro de seus poros pode ser ajustado pela simples variação das condições de síntese (natureza e concentração dos reagentes, pH e temperatura) [11,12].

A descoberta da peneira molecular mesoporosa MCM-41 gerou muito expectativa com relação a suas aplicações na indústria petroquímica, principalmente no processo de hidrocraqueamento, no qual transformam-se frações mais pesadas do petróleo, gasóleos pesados e resíduos em frações mais leves como a nafta, querosene e diesel [13].

Uma das vantagens da utilização deste material como suporte de catalisadores é o fácil acesso das moléculas mais volumosas, presentes em quantidades significativas nas frações mais pesadas do petróleo, aos sítios ativos, dada a grande largura dos poros [14].

A partir de esforços consideráveis, foram testadas várias rotas de síntese. Utilizando diferentes tipos de agentes direcionadores, a família dos materiais mesoporosos denominados M41S foi ampliada [15]. No preparo da peneira molecular emprega-se uma fonte de silício, um componente para o ajuste do pH, um solvente (geralmente água) e um agente direcionador, fundamental para a formação da estrutura mesoporosa, comumente constituído por um composto do tipo haleto ou hidróxido de alquiltrimetilamônio (cadeias em torno de 12 a 16 carbonos) [16]. Durante a síntese da peneira molecular mesoporosa, o surfactante forma micelas, organizando-se em bastões. Esses bastões arranjam-se em uma geometria hexagonal de corpo centrado. As paredes da peneira molecular se formam em torno dessa estrutura gerada pela associação das moléculas do agente direcionador, que devem ser eliminadas após a síntese por meio de lavagem e/ou calcinação, para liberar os poros e assim obter a peneira molecular desejada. Os subprodutos gerados na eliminação do agente direcionador constituem uma mistura complexa de compostos nitrogenados, que além de serem poluentes e apresentarem odor desagradável, são muitas vezes tóxicos [15, 17,18].

Com a finalidade de resolver este problema, pode ser empregados como agente direcionador os derivados etoxilados de ésteres do sorbitol com ácidos graxos. Comparados aos sais de amônio quaternários, esses compostos são mais baratos, além de serem atóxicos e biodegradáveis, o que elimina as preocupações em relação à contaminação ambiental, já tendo sido

empregados com sucesso na síntese de silicatos mesoporosos com textura adequada para servir de suporte para catalisadores.

Recentemente, um novo grupo de silicatos mesoporosos chamado MSU-4 foram descobertos. Os materiais mesoporosos do tipo MSU-4 são sintetizados usando derivados etoxilados de ésteres do sorbitol com ácidos graxos denominados "Tween" (nome comercial dado pela Cia. Atlas) como agentes direcionadores. Estes compostos são empregados como aditivos em alimentos e também são usados em cosméticos e produtos farmacêuticos.

São conhecidos quatro tipos desse surfactante, denominados Tween-20, Tween-40, Tween-60 e Tween-80. Esses quatro surfactantes diferem um do outro pelo número de carbonos presentes em sua estrutura.

O material sintetizado com Tw-20 exibe uma estrutura com agregados grandes de cerca de 500 nm formados por partículas menores e mal definidas. Ao contrário do Tw-20, os outros surfactantes, especialmente Tw-40 e Tw-80, fornecem silicatos com partículas esféricas bem definidas, com tamanho médio de 60 nm para o Tw-40, 30 nm para o Tw-60 e 45 nm para o Tw-80. Estas partículas são muito menores do que normalmente se esperava obter com materiais do tipo MCM-41 (tamanho médio de aproximadamente 2 µm). Conseqüentemente, é esperado que eles forneçam uma porosidade significativa dentro da mesma escala de tamanho. O aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica, de Tw-20 (R = $C_{11}H_{23}$), para Tw-60 (R = $C_{17}H_{23}$) é aparentemente marcado por um aumento do espaçamento d de 5,2 a 6,5 nm. Surpreendentemente, o uso do Tw-80 que possui uma cadeia insaturada ($C_{17}H_{33}$), resulta em uma redução de tamanho de poro quando comparado ao Tw-60. Desta forma, pode-se perceber que a correlação normalmente observada entre o comprimento da cadeia hidrofóbica e o espaçamento d não se aplica neste caso.

As áreas específicas obtidas estão na faixa de 600 m^2g^{-1} a 700 m^2g^{-1} para todas as amostras. Uma comparação mais próxima da distribuição dos poros mostra que, com exceção da amostra de Tw-20, que exibe um tamanho de poro menor (aproximadamente 3,4 nm), a distribuição do tamanho de poros

é a mesma para os outros três compostos mesoporosos, com tamanho médio de 4,1nm [15].

Geralmente, é esperado que, quando se varia o comprimento da cadeia hidrofóbica no surfactante, modifica-se também o tamanho de poro na mesoestrutura final. De acordo com os resultados obtidos, esta tendência, que é observada tipicamente para a maioria das sínteses de mesoestruturas, parece não ser rigorosamente aplicada para os materiais do tipo MCM-41. Análises mostram que do Tw-20 para o Tw-40, os 6Á de comprimento da cadeia hidrofóbica (C11 - C15) deveriam induzir poros com diâmetro de 12 Á, enquanto que é observado apenas 7 Á. Além disso, Tw-40, Tw-60 e Tw-80 exibem estruturas com o mesmo tamanho de poro (4,1 nm). Do Tw-20 para Tw-40, o aumento do espaçamento *d* é devido ao aumento de tamanho de poro, como esperado para um aumento no comprimento da cadeia hidrofóbica, mas o aumento do espaçamento *d* entre Tw-40 e Tw-60 surge de uma espessura mais larga da parede (2,4 nm em vez de 1,8 nm). Do Tw-40 para Tw-60, a estrutura porosa permanece inalterada (mesmo tamanho de poro, área superficial e volume poroso), mas a estrutura do silicato fica mais espessa. Finalmente, os mesmos diâmetros de poro e do espaçamento *d* são encontrados tanto para o Tw-80 como para o Tw-40, embora os comprimentos da cadeia hidrofóbicos sejam diferentes. Assim, acredita-se que o comprimento de cadeia hidrofóbica não tem nenhum efeito na porosidade final. Porém, observou-se que o Tw-80 é um material fundamentalmente diferente dos outros membros da série MSU-4. [15].

As isotermas de adsorção de nitrogênio mostram que três das mesoestruturas de MSU-4 (Tw-40, 60, e 80) apresentam uma porosidade apreciável entre 10 e 40 nm, embora a real estrutura do Tw-80 permaneça questionável. Foi observado também que a porosidade entre as partículas está bastante coerente com a distribuição do tamanho de poros encontrada. Esta comparação nos permite esperar que silicatos sintetizados a partir de materiais MSU-4, particularmente aqueles obtidos com o Tw-40, 60 e 80, possuem partículas pequenas que fornecem porosidade significativa entre as partículas, facilitando o acesso às estruturas para aplicações catalíticas.

As propriedades catalíticas das peneiras moleculares estão relacionadas à presença de sítios ativos em sua estrutura. No caso de MCM-41, a incorporação de heteroátomos na sua estrutura eletricamente neutra contendo apenas silício gera sítios ativos. Quando modificada pela incorporação de diferentes metais, a MCM-41 apresenta estabilidade térmica e hidrotérmica, bem como boas atividades em reações de oxidação catalíticas. Vários estudos têm sido feitos no sentido de se obter novos materiais que possuam metais de transição incorporados nas peneiras moleculares, com poros grandes o suficiente para permitir o acesso a moléculas volumosas presentes nas frações mais pesadas do petróleo [19,20]. Para aumentar o potencial catalítico da MCM-41, o silício tem sido isomorficamente substituído por diversos íons metálicos, tais como o titânio, platina, ferro, cobalto, boro, vanádio e nióbio, podendo conferir ao material sítios ativos de diferentes naturezas, além de exibir interessantes propriedades catalíticas redox [20,13].

É conhecido que a incorporação de alumínio nas estruturas neutras da peneira mesoporosa gera sítios ácidos. A acidez moderada da MCM-41contendo alumínio (Al–MCM-41) facilita a dispersão do metal e leva a uma possível isomerização. A Al–MCM-41 foi sintetizada através da incorporação de alumínio na estrutura da peneira molecular, melhorando assim a atividade catalítica destes materiais. Este método foi aplicado na preparação de catalisadores de Co-Mo/MCM-41 para reações de HDS profunda do diesel e de resíduos de petróleo. Porém, materiais com a estrutura da MCM-41 mostram apenas uma baixa acidez, que pode ser comparada com a acidez de aluminossilicatos amorfos. Tais materiais são, portanto, promissores para reações que não requerem uma acidez muito forte.

Entre os diferentes elementos de transição incorporados à estrutura do MCM-41, o nióbio é particularmente interessante, visto que materiais contendo este metal demonstraram propriedades catalíticas em várias reações como hidrocraqueamento, desidratação ou desidrogenação do etanol, dimerização e oligomerização do etileno, oxidação e hidrotratamento [20].

2.4 - PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS DO TIPO MCM-41 CONTENDO NIÓBIO

O sucesso da incorporação do nióbio à estrutura mesoporosa dos silicatos foi relatada recentemente. Desde então, vem se estudando as propriedades catalíticas de peneiras moleculares do tipo Nb-MCM-41. A inserção de nióbio tem mostrado melhorias nas propriedades catalíticas quando este elemento é usado como componente de catalisadores ou quando uma pequena quantidade é adicionada aos catalisadores. A comparação das propriedades físico-químicas das peneiras moleculares mesoporosas do tipo Nb-MCM-41 e Al-MCM-41 indica uma diferença fundamental entre ambos os tipos de material. Portanto, pode-se esperar que suas aplicações como matrizes para cátions de metais de transição poderiam revelar várias propriedades catalíticas.

Catalisadores contendo nióbio podem exibir uma grande variedade de atividades catalíticas que dependem da localização do nióbio e seus ambientes. Nos catalisadores, os compostos de nióbio podem ter várias funções, tais como: promotor, suporte, catalisadores ácidos sólidos ou materiais redox. As peneiras moleculares mesoporosas podem conter nióbio posicionado na parte externa da estrutura ou no esqueleto das peneiras. Assim, dependendo da localização do nióbio e das condições de ativação, os catalisadores podem revelar acidez de Brønsted, acidez de Lewis ou propriedades redox. A acidez de Brønsted é mais forte se ácido nióbico ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) é formado durante a preparação e calcinação do material. O nióbio localizado na estrutura das peneiras mesoporosas MCM-41 provoca acidez de Lewis e propriedades de oxidação [22].

Observa-se que nos silicatos mesoporosos contendo nióbio a estrutura dos poros desse sistema pode ser ajustada “sob medida” até certo limite, controlando-se os parâmetros de síntese, tais como concentração do

dopante, pH e temperatura. No entanto, devido à velocidade de polimerização das espécies de silício e de nióbio serem diferentes, o tempo de envelhecimento da síntese pode ser um parâmetro importante, que pode afetar a textura, a estrutura e as propriedades ácidas do sólido final.

Cedeño e colaboradores [21] prepararam materiais do tipo Nb-MCM-41 com razão atômica Nb/Si (31 e 52) e diferentes temps de síntese (2, 3, 4 e 8 dias), obtendo materiais com algumas propriedades distintas.

Os resultados obtidos indicam que sínteses realizadas entre 3 e 4 dias levam a estruturas mais ordenadas, enquanto que sínteses realizadas além de 4 dias resultam numa estrutura desordenada. Para todas as amostras, exceto 52-Nb-2d-MCM, foi possível observar que os poros apresentavam estrutura hexagonal típica de materiais MCM-41. Porém, as amostras sintetizadas num tempo prolongado (8 dias) apresentaram uma modificação na estrutura, passando da forma hexagonal para a forma cúbica típica de materiais MCM-48. Estes resultados mostram que estendendo o tempo de reação é possível mudar o arranjo da estrutura mesoporosa de hexagonal para cúbica.

As sínteses realizadas num tempo curto (< 2 dias) não apresentaram uma incorporação apropriada do nióbio na estrutura do silicato. Em amostras sintetizadas num tempo intermediário de 3 e 4 dias, uma grande quantidade de nióbio foi incorporada na estrutura do silicato, levando a uma estrutura com menos defeitos e pequena concentração de sítios ácidos de Lewis [20].

Também foram constatadas algumas mudanças na acidez das amostras de acordo com o tempo de envelhecimento da síntese. Observou-se que, aumentando o tempo de síntese, há um aumento de sítios ácidos de Brønsted.

As áreas específicas obtidas para esses materiais estão em torno de 1000 m^2/g, exceto para amostras sintetizadas durante 3 dias, que apresentaram área específica bem inferior (683 m^2/g).

A variação na dispersão e no tipo de espécies de nióbio depositada na superfície do suporte depende de mudanças no tempo de envelhecimento

da síntese e na razão Nb/Si, que afetam o comportamento dos sólidos sob condições de sulfetação e redução. Essas mudanças são refletidas nas atividades das diferentes amostras nas reações de HDS.

Sabe-se que a atividade dessas espécies nas reações de HDS está relacionada à forma sulfetada do nióbio. Dois efeitos opostos foram observados nas amostras sintetizadas durante quatro dias e de razão atômica 31 e 52. Para a amostra de razão atômica 52, onde o nióbio foi melhor incorporado, a sulfetação ocorre em menor extensão. Porém, as espécies de nióbio sulfetadas presentes na superfície permanecem altamente dispersadas, gerando mais sítios ativos disponíveis para reação. Ao contrário, na amostra de razão atômica 31, as espécies de nióbio encontram-se mais separadas na estrutura do silicato e, portanto, elas são mais facilmente sulfetadas, mas apresentam menor dispersão.

Assim sendo, a atividade catalítica é o resultado de um compromisso entre a dispersão e a sulfetabilidade das espécies de nióbio na superfície. A partir das medidas da atividade catalítica obtida para as amostras sintetizadas, Cedeño e colaboradores concluíram que esses materiais possuem pequena, porém significativa, atividade catalítica na reação de HDS do tiofeno, sendo, portanto, promissores como suportes em catalisadores para reações de HDS [20].

Quando peneiras mesoporosas do tipo Nb-MCM-41 foram usadas como suportes para espécies óxidas de metais de transição, pôde-se observar uma forte interação metal-suporte, como no caso do Nb_2O_5 usado como um suporte. Tal interação afeta a atividade catalítica dos materiais (principalmente suas propriedades redox) [22].

Os sulfetos de nióbio têm sido apresentados como bons catalisadores para reações hidrodessulfurização e desidrogenação e a adição de nióbia como promotor em catalisadores tradicionais de hidrotratamento resulta em um aumento das atividades de hidrodessulfurização.

Assim, espera-se que, utilizando os novos catalisadores propostos, sejam obtidos gasolina e diesel a partir do hidroprocessamento do óleo

pesado com baixos índices de enxofre, atendendo à exigência dos órgãos ambientais.

3- CONCLUSÃO

No presente trabalho, buscou-se fazer uma revisão das pesquisas sobre materiais que são potencialmente úteis para o preparo de catalisadores e suportes usados em reações de hidrotratamento do petróleo, sendo, portanto de grande interesse para a indústria nacional.

Os problemas encontrados nesses processos, tais como desativação dos sítios ativos dos catalisadores, interações metal-suporte, resíduos poluentes gerados na síntese de suportes, área especifica reduzida, compostos pouco reativos, entre outros, levaram a investigar materiais que apresentassem melhores atividades catalíticas a fim de se obter combustíveis cada vez mais limpos.

O progresso que tem sido alcançado referente a novos catalisadores baseados em suportes não convencionais é muito importante em diversas áreas e está freqüentemente relacionado a novos métodos de preparação de suportes para se obter melhorias nas propriedades texturais ou a novos métodos de deposição da fase ativa. Foi mostrado no presente trabalho que os efeitos do suporte incluem diferentes aspectos, isto é, modificação das propriedades eletrônicas ou a morfologia da fase ativa, reações bifuncionais

com sítios ácidos, ausência ou presença de ligações entre a fase sulfetada e o suporte.

Os resultados obtidos nos estudos realizados em diferentes catalisadores, variando o método de preparação e utilizando diferentes tipos de suportes, mostraram que, devido às vantagens de baixo custo, facilidade de controle de suas propriedades texturais e boa resistência mecânica e térmica, o que é importante no que concerne à regenerabilidade do catalisador, a γ-alumina é o suporte mais tradicional para catalisadores de HDR. No entanto, resultados de estudos mais avançados demonstraram que outros tipos de suportes, tais como os óxidos de titânio e zircônio ou óxidos mistos contendo estes elementos, podem levar a catalisadores que apresentem melhores atividades catalíticas em relação aos suportados em □-alumina. Atribui-se esta melhoria a efeitos tais como aumento na dispersão das fases ativas, interação mais adequada entre a fase ativa e o suporte e efeitos de acidez, todos eles com implicações sobre a atividade catalítica.

Os catalisadores estudados até o momento apresentaram algumas limitações no que diz respeito à reatividade dos compostos presentes na gasolina e no óleo diesel. Por isso, foi necessário obter catalisadores mais efetivos para as reações de HDS. Nesse sentido, foi possível expandir as pesquisas no campo de materiais mesoporosos usando surfactantes não iônicos a fim de produzir novos derivados do MSU-X, membros de uma família de silicatos cuja síntese emprega como agente direcionador os derivados etoxilados de ésteres do sorbitol com ácidos graxos. Foi confirmado que estes materiais fornecem área específica e porosidade significativa, além de serem pouco agressivos ao meio ambiente, pois não geram resíduos tóxicos durante sua síntese.

Foi demonstrado também que a adição de heteroátomos na estrutura mesoporosa implica na melhoria da atividade catalítica em reações de HDS. De todos os materiais contendo heteroátomos em sua estrutura, os materiais contendo nióbio destacaram-se por sua excelente atividade e estabilidade nesta reação, devido à formação de sulfetos superficiais de nióbio de elevada acidez. Portanto, estes materiais demonstraram resultados promissores no

que diz respeito às limitações apresentadas pelos compostos sulfurados presentes na gasolina e principalmente no óleo diesel.

A partir do exposto, verifica-se que a intensa pesquisa para o desenvolvimento de novos sistemas para o tratamento desses compostos através de catalisadores e suportes de catalisadores mais seletivos conduz a um progresso significativo, reduzindo as emissões de poluentes, melhorando assim a qualidade dos combustíveis derivados do petróleo.

O desafio para hidrodessulfurização profunda do diesel depende de grandes investimentos e, nesse sentido, vários sistemas vêm sendo estudados a fim de minimizar esses problemas. Isso permitirá o uso difundido de motores a diesel, reduzindo seu impacto negativo ao meio ambiente e à saúde, para que, a médio e longo prazo, seja alcançado o objetivo final de zerar as emissões de SO_x provenientes de motores de combustão através do uso de combustíveis de melhor qualidade.

4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

[1] Poluentes inorgânicos do ar. Conteúdo disponível em: http://www.uenf.br/uenf/centros/cct/gambiental/ar_polinorg.html. Acesso em: 10 out. 2007.

[2] Braun, S; Appel, L.G; Schmal, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel: a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. Química Nova vol.27 n° 3, São Paulo Maio/ Junho 2004. Conteúdo disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n3/20176.pdf>. Acesso em: 25 out. 2007.

[3] C.S. Song and X. Ma, New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41 (1-2), 207-238

[4] Babich, I.V.; Moulijin,J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. Fuel, 82 (2003) 607. [Referência 3 do projeto de monografia]

[5] Song, C. An overview of new approaches to deep dessulfurization for ultra clean gasoline, diesel and fuel jet. Catalysis Today, 86 (2003), p. 211-263.

[6] As perdas causadas pela poluição atmosférica: Conheça o tamanho dos prejuízos causados pela má qualidade do ar. Conteúdo disponível em: <https://www.conpet.gov.br/poluicao/index.php?segmento=corporativo#inicio>. Acesso em: 29 nov. 2007.

[7] H. Topsøe, B.S. Clausen and F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysts, Springer-Verlag, Berlin (1996). [Referência 4 do projeto de monografia]

[8] da Silva, C.L.T; Zotin, J.L; Camorim, V.L.L; Faro Jr, A.C; Rocco, M.L.M. Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. Química Nova vol.21 nº.2 São Paulo Mar/Abr 1998. Conteúdo disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000200010&lng=in&nrm=iso&tlng=in> Acesso em: 03 nov. 2007.

[9] Okamoto, Y.; Breysse, M.; Dhar, G.M.; Song, C. Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels. Catal. Today, 86 (2003) 1. [Referência 5 do projeto de monografia]

[10]Breysse, M; Afanasiev, P; Geantet, C; Vrinat, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. Catal. Today, 86 (2003), p. 5-16.

[11] J.S. Beck, C. Chu, Z.D. Jonhson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth e J.C. Vartuli, World Patent WO 91/11390, 1991. [Referência 1 do relatório]

[12] Beck, J.S. et al., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834-10843. [Referência 2 do relatório]

[13] Carvalho, W.A. Oxidação de ciclohexano em fase gasosa catalisada por argilas pilarizadas com ferro e cromo. São Paulo, 2002. Conteúdo disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000200029&lng=es&nrm=iso&tlng=es>. Acesso em: 20 out. 2007.

[14] Zhao, X.S; Lu, G.Q; Millar, G.J. REVIEWS Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996) 2075-2090. [Referência 3 do relatório]

[15] Prouzet, E; Cot, F; Nabias, G; Labort, A; Kooyman e Pinnavaia, T.J. Assembly of mesoporous silica molecular sieves based on nonionic ethoxylated sorbitan esters as structure directors. Chem. Mater., 11 (1999) p.1498-1503.

[16] Sayari, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. Stud. Surf. Sci. Catal., 102 (1996) 1-46. [Referência 7 do relatório]

[17] Bagshaw, S.A; Prouzet, E; Pinnavaia, T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. Science, 269 (1995) 1242-1244. [Referência 9 do relatório]

[18] Ferreira, J.F.M; Oliveira, R.B; Silva, T.R; Arroyo, P.A. Síntese de Peneiras Moleculares Micro-Mesoporosas. Conteúdo disponível em: <http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/oral/j5.pdf) >. Acesso em: 10 out. 2007.

[19] Gallo, J.M.R; Paulino, I.S; Schuchardt, U. Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature. Applied Catalysis A: General 266 (2004) p.223-227.

[20] Cedeño, L; Hernandez, D; Klimova, T; Ramirez, J. Synthesis of Nb-containing mesoporous sílica molecular sieves: Analysis of its potential use in HDS catalysts. Applied Catalysis A, 241 (2003) p.39-50.

[21] Ziolek, M; Nowak, I. Synthesis and characterization of niobium-containig MCM-41. Zeolites 18 (1997) p. 356-360. [Referência do artigo nº. 3]

[22] Ziolek, M; Sobczak, I; Nowak, I; Decyk, P; Lewandowska, A; Kujawa, J. Nb-containing mesoporous molecular sieves – a possible application in the catalytic process. Microporous and Mesoporous Materials, 35-36 (2000) p. 195-207.