

Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
Programa de Pós-Graduação em
Processamento de Materiais e Catálise

EDUARDO HABERBECK BRANDÃO

**SÍNTESE DO CATALISADOR MÁSSICO NiMoW
E SUA AVALIAÇÃO EM REAÇÃO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO**

São José dos Campos, SP
2014

EDUARDO HABERBECK BRANDÃO

**SÍNTESE DO CATALISADOR MÁSSICO NiMoW
E SUA AVALIAÇÃO EM REAÇÃO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado Profissional apresentada no Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de Mestre em Processamento de Materiais e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Liu Yao Cho
Co-orientador: Prof. Dr. José Augusto Jorge Rodrigues

São José dos Campos, SP

2014

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Brandão, Eduardo Haberbeck

Síntese do catalisador mássico NiMoW e sua avaliação em reação de hidrodessulfurização / Eduardo Haberbeck Brandão; orientador, Dr. Rodrigo Sávio Pessoa; co-orientador Dr. José Augusto Jorge Rodrigues. - São José dos Campos, SP, 2014.

1 CD-ROM, 87 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. Catalisador Não Suportado. 3. Catalisador Mássico. 4. NiMoW. 5. Hidrodessulfurização. I. Pessoa, Dr. Rodrigo Sávio, orient. II. Rodrigues, Dr. José Augusto Jorge, co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. IV. Título.

Eu, Eduardo Haberbeck Brandão, autor(a) da obra acima referenciada.

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 26 de Novembro de 2014.



Autor(a) do Obra

Data da defesa: 03,07,2014

EDUARDO HABERBECK BRANDÃO

“SÍNTESE DO CATALISADOR MÁSSICO NiMoW E SUA AVALIAÇÃO EM REAÇÃO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO.”

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Processamento de Materiais e Catálise, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. **RODRIGO SÁVIO PESSOA** (UNIVAP)

Prof. Dr. **LIU YAO CHO** (UNIVAP)

Prof. Dr. **JOSÉ AUGUSTO JORGE RODRIGUES** (INPES)

Prof. Dr. **GILBERTO MARQUES DA CRUZ** (PUC-RJ)

Prof^a. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa

Diretor do IP&D – UniVap

São José dos Campos, 03 de julho de 2014.

Antes de tudo a DEUS,

Por ter me criado um ser consciente, inteligente, sensível, forte para aceitar desafios, capaz de pensar e escolher caminhos iluminados pela sua luz.

Orei sim, por ombros mais fortes e nunca por cargas mais leves!

A minha esposa, meus pais, irmãos, amigos e família,

Pelo amor incondicional, apoio, orientação e conselhos,

Que foram de suma importância em minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

A meus pais:

Por seu amor incondicional.

Pela educação que me deram.

Pela criação de liberdades conquistadas, negociadas e argumentadas e não simplesmente cedidas.

Pela vivência democrática construída em nosso lar, que espero poder instalar em meu lar.

Por suas atitudes e empenho que fizeram de mim um HOMEM, MARIDO e PAI responsável, capaz, honesto e ciente de meus direitos e deveres.

A minha esposa:

Por sua paciência, compreensão, apoio e amor incondicional, que me deram forças para seguir lutando.

Por sua orientação pedagógica, que foi de suma importância para definir os objetivos e foco do trabalho em questão.

A meu querido filho:

Por seu amor incondicional!

Tu és um pequeno anjo ainda, e pouco compreende. Ainda assim, soubeste quando devia me dar um abraço mais apertado e sorrir para me dar forças. O brilho em teus olhos dizem mais do que mil palavras!

FAÇO ISSO POR VOCÊ MEU AMADO FILHO!

A minha mãe:

Por sua orientação, conselhos, colaboração, paciência e carinho que foram de suma importância em minha caminhada na vida e na produção do presente trabalho.

A meu orientador, Prof. Dr. Liu Yao Cho:

Por sua confiança, orientação, paciência e tato nas situações mais adversas.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. José Augusto Jorge Rodrigues:

Por sua confiança, orientação, paciência e tato nas situações mais adversas.

Por sua postura formal e, ao mesmo tempo, amigável. Postura essa que me ensinou uma nova forma de como ser um profissional e me fez amadurecer para novos desafios.

A meus grandes amigos Jorge D. de Souza e Caio Pinheiro:

Grandes parceiros com quem dividi alegrias e preocupações durante essa árdua caminhada!

Agradeço a vocês acima de tudo pela paciência e parceria! Pela companhia, orientação, conselhos e confiança em momentos difíceis e alegres!

Na verdade não há palavras em meu vocabulário para expressar o quanto sou grato a vocês meus queridos amigos!

Jorge e Caio e respectivas famílias estarão sempre em minhas orações. Espero que Deus lhes devolva mil vezes o bem que fazem as pessoas que lhes cercam!

A Dra Daniela, Engenheira Amanda e Dra. Marisa Zacharias:

Por sua orientação e conhecimento.

Por sua ajuda, paciência e orientações durante a execução de análises e procedimentos.

Por sua paciência e tato nas situações difíceis.

MUITO OBRIGADO A TODOS.

“Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança ou proximidade. E começa a aprender que beijos não são contratos, tampouco promessas de amor eterno. Começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos radiantes, com a graça de um adulto – e não com a tristeza de uma criança. E aprende a construir todas as suas estradas no hoje, pois o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, ao passo que o futuro tem o costume de cair em meio ao vão.

Depois de um tempo você aprende que o sol pode queimar se ficarmos expostos a ele durante muito tempo. E aprende que não importa o quanto você se importe: algumas pessoas simplesmente não se importam... E aceita que não importa o quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e, por isto, você precisa estar sempre disposto a perdoá-la.

Aprende que falar pode aliviar dores emocionais. Descobre que se leva um certo tempo para construir confiança e apenas alguns segundos para destruí-la; e que você, em um instante, pode fazer coisas das quais se arrependerá para o resto da vida. Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias, e que, de fato, os bons e verdadeiros amigos foram a nossa própria família que nos permitiu conhecer. Aprende que não temos que mudar de amigos: se compreender que os amigos mudam (assim como você) perceberá que seu melhor amigo e você podem fazer qualquer coisa, ou até coisa alguma, tendo, assim mesmo, bons momentos juntos.

Descobre que as pessoas com quem você mais se importa na vida são tomadas de você muito cedo, ou muito depressa. Por isso, sempre devemos deixar as pessoas que verdadeiramente amamos com palavras brandas, amorosas, pois cada instante que passa carrega a possibilidade de ser a última vez que as veremos; aprende que as circunstâncias e os ambientes possuem influência sobre nós, mas somente nós somos responsáveis por nós mesmos; começa a compreender que não deve comparar-se com os outros, mas com o melhor que se pode ser.

Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que deseja se tornar, e que o tempo é curto. Aprende que não importa o ponto até onde já chegamos, mas para onde estamos, de fato, indo – mas, se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar servirá.

Aprende que: ou você controla seus atos e temperamento, ou acabará escravo de si mesmo, pois eles acabarão por controlá-lo; e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa o quão delicada ou frágil seja uma situação, sempre existem dois lados a serem considerados, ou analisados.

Aprende que heróis são pessoas que foram suficientemente corajosas para fazer o que era necessário fazer, enfrentando as consequências de seus atos. Aprende que paciência requer muita persistência e prática. Descobre que, algumas vezes, a pessoa que você espera que o chute quando você cai, poderá ser uma das poucas que o ajudará a levantar-se. (...) Aprende que não importa em quantos pedaços o seu coração foi partido: simplesmente o mundo não irá parar para que você possa consertá-lo. Aprende que o tempo não é algo que possa voltar atrás. Portanto, plante você mesmo seu jardim e decore sua alma – ao invés de esperar eternamente que alguém lhe traga flores. E você aprende que, realmente, tudo pode suportar; que realmente é forte e que pode ir muito mais longe – mesmo após ter pensado não ser capaz. E que realmente a vida tem seu valor, e, você, o seu próprio e inquestionável valor perante a vida.”

(Veronica A. Shoffstall, 2014, tradução do autor)

RESUMO

Legislações ambientais nacionais e internacionais rigorosas exigem níveis cada vez mais baixos de enxofre e nitrogênio nos combustíveis em geral para controlar a poluição ambiental. Portanto, é de suma importância desenvolver processos e materiais que tornem possível produzir combustíveis com baixo teor desses e de outros contaminantes, independentemente da qualidade do petróleo utilizado. Nesse contexto, são de fundamental importância no hidrorrefino de petróleo os processos de hidrodessulfurização (HDS) e de hidrogenitrogenação (HDN). Eles consistem em tratamento de frações de petróleo utilizando catalisadores em condições de controle de temperatura e pressão. Catalisadores trimetálicos não suportados vêm sendo desenvolvidos e, alguns estudos comprovaram que são mais eficientes e economicamente viáveis do que os catalisadores suportados. O objetivo do presente trabalho foi sintetizar um catalisador mássico NiMoW e avaliar sua atividade catalítica no processo de HDS. Este catalisador foi sintetizado por meio de um método de co-precipitação em meio alcalino, adaptado a partir de um dos exemplos das metodologias descritas na Patente Internacional número WO0042124. O catalisador sintetizado foi analisado por difratometria de raios-X, por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e por volumetria de nitrogênio (BET). Foi possível sintetizar o precursor do catalisador mássico NiMoW, havendo um desvio máximo menor que 8,5 % dentre todas as variáveis controladas no processo de síntese, comprovando um alto grau de repetitividade no processo. Os difratogramas de raios-X dos materiais testados para síntese de precursor do catalisador comprovaram que há uma relação entre interrupções no processo de sínteses e a conformação cristalina do material. A comparação com as curvas A e B apresentadas no difratograma de raios-X da Patente Internacional número WO0042124 sugere que possa haver também uma relação entre interrupções no processo de síntese e as proporções Mo:W. A decomposição do precursor do catalisador sob pressão de aproximadamente 200 mmHg (calcinação a vácuo) se mostrou mais eficiente que sob fluxo de N₂, fato não relatado por outros autores. Apesar dos esforços para obter um material com proporção Ni:Mo:W de 2:1:1 respectivamente, as análises de ICP apontaram uma proporção Ni:Mo:W de aproximadamente 1,5:0,3:0,7, equivalente a 2,0:0,4:0,9, esta última indicando uma deficiência na incorporação de Mo no óxido trimetálico. Obteve-se uma visível semelhança entre os difratogramas de raios-X do material das oito sínteses de catalisador e do lote das sínteses (LOTE1MC) com a curva D apresentada no difratograma de raios-X mostrado na Patente Internacional número WO0042124, onde as proporções de Mo:W são de 0,3:0,7 respectivamente. A atividade catalítica no processo de HDS do material sintetizado LOTE1MC e do catalisador comercial padrão (BR 257 R) apresentou a mesma porcentagem de conversão de DBT e HDS em temperaturas de 320°C. Porém, em temperaturas de 280°C e 300°C, o material sintetizado do LOTE1MC apresentou menor taxa de conversão de DBT e HDS.

Palavras-chave: Catalisador Não Suportado. Catalisador Mássico. NiMoW. Enxofre. Hidrodessulfurização. Co-precipitação em Meio Alcalino.

ABSTRACT

National and international environmental strict regulations demand for the production of clean fuels, with lower levels of sulfur and nitrogen in diesel and gasoline, in order to control air pollution. So, it is very important to develop processes and materials to manage the possible production of clean fuels, with ultralow levels of sulfur, nitrogen and other pollutants independently of the oil origin. In this context, during oil refining, the hydrodesulphurization (HDS) and hydro denitrification (HDN) processes are very important. They consist in treating oil fractions in the presence of a catalyst under controlled temperature and pressure. Unsupported tri-metallic catalysts are being developed and improved and, some studies proved them to be more efficient and economically better than the supported catalysts. The aim of this study was to synthesize an unsupported catalyst NiMoW and to evaluate its catalyst activity in the HDS process. This catalyst was synthesized by a co-precipitation method in alkaline media, partially based in one of the examples cited in the methodology of the International Patent number WO0042124. The synthesized catalyst was analyzed by X-Ray Diffraction, Inductively Coupled Plasma (ICP) and Specific Area of Nitrogen Volume (BET). It was possible to synthesize the NiMoW catalyst precursor with a deviation lower than 8.5 % among all the controlled issues in the synthesis process, signifying the process is reproducible. The X-Ray patterns of the tested synthesized catalysts precursors showed a relationship between interruption in the synthesis process and a crystalline conformation of the material. Comparing with the A and B curves of the X-Ray patterns of the International Patent number WO0042124 also suggests a possible relationship between interruption in the synthesis process and the Mo:W proportion. The catalyst precursor decomposition under ~200 mmHg pressures (vacuum calcination) showed it to be more efficient than under N₂ flux, information not reported by other authors. Despite the efforts to obtain a material with Ni:Mo:W proportion of 2:1:1 respectively, the ICP analyses showed a Ni:Mo:W proportion near 2,0:0,4:0,9, indicating a deficient incorporation of Mo in the trimetallic oxide. There was a great similarity between the X-Ray patterns of the material of the eight catalysts synthesized and of the blend of these catalysts (LOTE1MC) with the X-Ray Diffraction of the International Patent number WO0042124, where the Mo:W proportions are 0.3 and 0.7, respectively. The catalytic activity in the HDS process of the catalyst synthesized LOTE1MC and of the standard commercial Catalyst (BR 257 R) showed the same % of HDS and DBT conversion at 320°C. However, the catalyst synthesized LOTE1MC showed a lower % of HDS and DBT conversion at 280°C and 300°C.

Keywords: Unsupported Catalyst. NiMoW. Sulphur. Hydrodesulphurization. Co-precipitation in Alkaline Media.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Teor médio de enxofre da gasolina brasileira.	23
Figura 2: Evolução do limite máximo do teor de enxofre especificado pela ANP desde o ano de 1998.....	23
Figura 3: Gráfico da distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo em 2011	24
Figura 4: Mecanismos reacionais representativos da HDS da molécula de DBT.....	28
Figura 5: Esquema da síntese e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW, conforme descrito na patente internacional número WO0042124.....	32
Figura 6: Difratoograma de raios-x do composto $NH_4-Ni-Mo_{1-x}W_x$, ONDE: A= $Mo_{0,9}W_{0,1}$; B = $Mo_{0,7}W_{0,3}$; C = $Mo_{0,5}W_{0,5}$; D = $Mo_{0,3}W_{0,7}$; E = $Mo_{0,1}W_{0,9}$; F = Mo_0W_1	33
Figura 7: Esquema de moldagem do precursor do catalisador mássico NiMoW conforme descrito na patente internacional número WO0042124.....	33
Figura 8: Esquema de sulfetação do catalisador mássico NiMoW conforme descrito na patente internacional número WO0042124	35
Figura 9: Esquema da síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método de co-precipitação em meio alcalino adaptado a partir das metodologias e considerações descritas na patente internacional número WO0042124 (exemplos 2, 11 e 12).....	40
Figura 10: Esquema da síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método de co-precipitação em meio alcalino adaptado a partir das metodologias e considerações descritas na patente internacional número WO0042124 (exemplos 2, 11 e 12). Etapa de evaporação.....	41
Figura 11: Forno túnel da marca EDG.	42
Figura 12: Barquete de borosilicato dentro do tubo de borosilicato acoplado ao forno túnel.	42
Figura 13: Esquema da calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método a vácuo.....	43
Figura 14: Esquema da calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW com fluxo de N_2	44
Figura 15: Esquema da moldagem e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW	45
Figura 16: Extrusora manual utilizada para a produção da moldagem	45
Figura 17: Equipamento de análise BET da marca QUANTA CHROME modelo NOVA e1200	47
Figura 18: Equipamento PID Eng&Tech Microactivity-Reference	49
Figura 19: Reator do equipamento PID Eng&Tech Microactivity-Reference	50
Figura 20: Equipamento de cromatografia gasosa da marca SHIMADZU modelo GC-2014.....	52
Figura 21: Difratoograma de raios-x do material TP01.....	54
Figura 22: Difratoograma de raios-x do material TP02..... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
Figura 23: Difratoograma de raios-x do material TP03.....	55
Figura 24: Difratoograma de raios-x do material TP04.....	55
Figura 25: Difratoograma de raios-x do material TP05.....	55

Figura 26: Difratoograma de raios-x do material TP06.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
Figura 27: Barquete com catalisador não moldado após calcinação a vácuo ..	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
Figura 28: Catalisador não moldado após calcinação com fluxo de N ₂	60
Figura 29: Alíquotas de material do LOTE1 + hidróxido precursor de alumina (selecionados $\phi \leq 0.038\text{mm}$) na proporção 80% e 20% antes da maceração.....	62
Figura 30: Alíquotas de material do LOTE1 + hidróxido precursor de alumina (selecionados $\phi \leq 0.038\text{mm}$) na proporção 80% e 20% após a maceração.....	62
Figura 31: Pellets do material moldado do LOTE1M.....	63
Figura 32: Pellets do material moldado e calcinado a vácuo do LOTE1MC.....	63
Figura 33: Difratoogramas de raios-x do material das sínteses teste do precursor do catalisador mássico NiMoW obtidas pelo método de co-precipitação em meio alcalino (T01 a T08) e do do LOTE1 formado pela mistura das 08 sínteses teste.....	65
Figura 34: Difratoogramas de raios-x das sínteses teste do precursor do catalisador mássico NiMoW obtidas pelo método de co-precipitação em meio alcalino, após calcinação (T01c a T08c) e do do LOTE1C formado pela mistura das 08 sínteses teste	66
Figura 35: Seletividade catalítica do catalisador padrão (Br 257 R). Teste 1.....	72
Figura 36: Conversão de DBT e HDS do catalisador padrão (BR 257 R). Teste 1. .	72
Figura 37: Seletividade catalítica do catalisador padrão (Br 257 R). Teste 2... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
Figura 38: Conversão de DBT e HDS do catalisador padrão (Br 257 R). Teste 2	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
Figura 39: Seletividade catalítica do catalisador do LOTE1MC. Teste 1.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
Figura 40: Conversão de DBT e HDS do catalisador do LOTE1MC. Teste1 ...	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
Figura 41: Seletividade catalítica do catalisador do LOTE1MC. Teste 2.....	76
Figura 42: Conversão de DBT e HDS do catalisador do LOTE1MC. Teste 2.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do catalisador NiMoW.....	36
Tabela 2: Resultados numéricos obtidos nas sínteses de T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07, T08.....	59
Tabela 3: Resultados da análise de volumetria de nitrogênio (Método BET) dos materiais T01C, T02C, T04C, T05C, T06C, T07C, T08C, após calcinação a vácuo.....	68
Tabela 4: Resultados da análise de volumetria de nitrogênio (Método BET) dos materiais LOTE1C, LOTE1MC, após calcinação a vácuo.....	68
Tabela 5: Resultados da análise de volumetria de nitrogênio (Método BET) dos materiais, LOTE1MC, após calcinação a vácuo.....	69
Tabela 6: Resultados da análise de ICP-AES dos materiais, LOTE1, LOTE1C, LOTE1M, LOTE1MC e do catalisador comercial padrão (BR 257 R).....	70
Tabela 7: Seletividade do catalisador comercial padrão BR 257 R	71
Tabela 8: Seletividade do catalisador LOTE1MC	74

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVO GERAL	20
2.1	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Poluição atmosférica por enxofre e nitrogênio (SO_x e NO_x)	21
3.2	Consumo e produção de derivados de petróleo	23
3.3	Hidrorrefino (HDR) de derivados de petróleo	25
3.3.1	Processo de hidrodessulfurização (HDS)	26
3.3.2	Mecanismos e esquemas reacionais de HDS do DBT	28
3.4	Principais catalisadores utilizados na reação de hidrodessulfurização (HDS)	29
3.5	Síntese, moldagem e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW, conforme descrita na patente internacional número WO0042124	30
3.5.1	Ativação dos catalisadores – sulfetação	34
3.5.2	Sulfetação do catalisador mássico NiMoW conforme descrita na patente internacional número WO0042124	34
4	METODOLOGIA	36
4.1	Reagentes	36
4.2	Síntese do ácido túngstico	37
4.3	Síntese do hidróxido de alumínio empregado na moldagem do catalisador trimetálico	38
4.4	Síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método de co-precipitação em meio alcalino	39
4.5	Moldagem e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW	41
4.6	Moldagem e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW	44
4.7	Técnicas de caracterização	46
4.7.1	Difratometria de raios-X	46

4.7.2	Volumetria de nitrogênio (Método BET)	46
4.7.3	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)	47
4.8	Avaliação de atividade catalítica.....	49
4.8.1	Reação de hidrodessulfurização (HDS).....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método de co-precipitação em meio alcalino	53
5.1.1	Testes de procedimento da síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW	53
5.1.2	Sínteses teste do precursor do catalisador mássico NiMoW.....	56
5.1.3	Calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW	60
5.1.4	Moldagem do precursor do catalisador mássico NiMoW	61
5.2	Caracterização	63
5.2.1	Difratometria de raios-x	63
5.2.2	Volumetria de nitrogênio (Método BET)	67
5.2.3	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente	69
5.3	Avaliação de atividade catalítica.....	71
6	CONCLUSÕES	78
6.1	Trabalhos futuros	79
	REFERÊNCIAS.....	80
	REFERÊNCIAS CONSULTADAS	82

1 INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis derivados do petróleo apresenta um crescimento exponencial e inevitável no mundo inteiro e sua queima é uma das importantes causas de poluição do meio ambiente.

Isso ocorre por que os gases de exaustão de unidades industriais e de veículos movidos a derivados energéticos de petróleo com alta concentração de enxofre e nitrogênio contêm, conseqüentemente, altos teores dos contaminantes NO_x e SO_x , que contribuem largamente para a poluição atmosférica (RILEY et al, 2000; BASTON, 2007; BRUNET et al., 2005; BABICH; MOULIJIN, 2003; BRASIL, 2006).

Por isso, ao longo dos últimos anos as legislações ambientais nacionais e internacionais exigem níveis cada vez mais baixos de enxofre, nitrogênio e outros contaminantes nocivos ao meio ambiente nos produtos derivados de petróleo (RILEY et al, 2000; SONG et al., 2006; BASTON, 2007).

A qualidade dos combustíveis precisa ser melhorada e novas tecnologias para esse fim precisam ser desenvolvidas. Conseqüentemente, a demanda por produtos e processos que promovam a remoção de enxofre e nitrogênio dos destilados de petróleo, denominados de dessulfurização e denitrogenação, vem aumentando exponencialmente nas últimas décadas (BRASIL, 2013).

Dentre os produtos produzidos nas refinarias brasileiras, os maiores responsáveis pela emissão de gases com altos teores dos contaminantes NO_x e SO_x são a gasolina e o óleo diesel. Assim, seguindo as especificações ambientais, as refinarias têm como foco a redução de teores de enxofre desses combustíveis. Este fato pode ser facilmente observado na mídia e em postos de gasolina, com o surgimento do Diesel S-50 e posteriormente do Diesel S-10 e S-5 (BRASIL, 2013).

No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), órgão técnico conveniado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) para assuntos de homologação de veículos em âmbito nacional, adaptou as metodologias internacionais às necessidades brasileiras e desenvolveu os fundamentos técnicos para combater a poluição gerada pelos veículos automotores, que serviu de base para que o Conselho Nacional do Meio

Ambiente (CONAMA) criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) que foi implantado em 1986 (SÃO PAULO, 2013).

O Programa reduziu a emissão de poluentes de veículos novos em aproximadamente 97%, por meio da limitação progressiva da emissão de poluentes, através da introdução de tecnologias como catalisador, injeção eletrônica de combustível e melhorias nos combustíveis automotivos (SÃO PAULO, 2013).

Para tornar possível produzir combustíveis com menores teores de nitrogênio e enxofre, as refinarias aplicam o processo de hidrorrefino (HDR) que consiste basicamente no tratamento de frações do petróleo utilizando gás hidrogênio em presença de um catalisador, em condições controladas de temperatura e pressão, que podem variar de acordo com o destilado a ser tratado e o catalisador empregado (BASTON, 2007).

O processo de HDR vem sendo cada vez mais utilizado uma vez que permite, de forma barata, um melhor aproveitamento de diversos tipos de petróleo, torna economicamente viável a produção dos destilados de petróleo dentro das especificações ambientais internacionais, reduz significativamente os teores de enxofre e nitrogênio dos destilados de petróleo e, conseqüentemente, reduz sua toxicidade (BASTON, 2007).

O termo hidrorrefino (HDR) engloba uma variedade de processos que são classificados de acordo com seu objetivo. O hidrotreamento (HDT) se refere ao processo cujo objetivo é a melhoria de qualidade de produtos, através da remoção de componentes indesejáveis ou da modificação do produto. Este compreende uma série de processos diferentes de acordo com o componente a ser removido. Alguns destes processos são tão utilizados que recebem denominações específicas como, hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessoxigenação (HDO), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodessmetalização (HDM), hidrocraqueamento catalítico (HCC), e outras. Os processos de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodennitrogenação (HDN) promovem a remoção dos heteroátomos de enxofre e nitrogênio, respectivamente (POLCK, 2010).

Para os processos de HDS e HDN utilizam-se catalisadores suportados e mássicos. Os catalisadores mássicos podem ser utilizados teoricamente em todos os processos de HDT para tratar uma grande variedade de matérias primas. Pesquisas no campo de desenvolvimento de catalisadores mais eficientes são de

suma importância do ponto de vista econômico e ambiental (RILEY et al., 2000; SONG et al., 2006; BASTON, 2007).

Atualmente, existem vários estudos sobre catalisadores mássicos multimetálicos. A maioria dos catalisadores é constituída por pelo menos um metal não nobre da família 6 e por um metal das famílias 8, 9 e 10. No entanto, é mais comum usar pelo menos dois metais da família 6. Alguns metais são mais utilizados; dentre as formas pesquisadas de síntese dos catalisadores em questão, o metal não nobre das famílias 8, 9 e 10 é o Ni e os metais da família 6 são o Mo e o W.

O processo no qual são mais utilizados é o de hidrodessulfurização (HDS) porque é o mais economicamente factível uma vez que os sulfetos de metais de transição (TMS) são catalisadores ótimos para desempenhar as numerosas reações de hidrogenação e hidrogenólise. Preparar catalisadores com melhor atividade catalítica e estabilidade que os já comercializados representa um grande desafio para as refinarias e a pesquisa de novos modos de preparo é uma área de interesse constante. Os TMS, particularmente sulfetos de molibdênio e tungstênio, são cataliticamente ativos no hidrotreamento (RILEY et al., 2000).

Em 2001, a Exxon Mobil, Akzo Nobel e Nippon Ketjen introduziram no mercado uma nova classe de catalisadores não suportados. Estes catalisadores, geralmente trimetálicos como, por exemplo, o NiMoW, apresentam atividade pelo menos três vezes maior que qualquer outro catalisador para HDT até então disponível. São especialmente adequados para produção de combustíveis com teor ultrabaixo de enxofre (ULSC) (~10ppm), para eliminação de nitrogênio e para saturação aromática de compostos aromáticos em diesel. A patente WO0042124 descreve mais de um método de fabricação de um catalisador mássico NiMoW (RILEY et al., 2000).

Frente a essa importante área emergente de pesquisa, este estudo busca investigar a síntese e a atividade catalítica de um catalisador trimetálico NiMoW no processo de hidrodessulfurização (HDS) de uma carga modelo de fração de petróleo (RILEY et al., 2000).

2 OBJETIVO GERAL

Tomando-se como base as informações apresentadas na revisão bibliográfica, e diante dessa importante área que os novos catalisadores mássicos representam, o presente trabalho busca investigar a síntese de um catalisador trimetálico NiMoW, e sua avaliação na reação de hidrodessulfurização (HDS) de uma carga modelo de fração de petróleo.

2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar um precursor do catalisador NiMoW (com razão atômica aproximada de Ni:Mo:W = 2:1:1), por meio do método de co-precipitação em meio alcalino, conforme descrito na patente WO0042124.
- Caracterizar o precursor sintetizado por meio de: difratometria de raios-X, por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) e por Volumetria de Nitrogênio (Método BET). Caracterizar o catalisador comercial padrão (BR 257 R) por Volumetria de Nitrogênio (Método BET) e por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).
- Obter extrudados, a partir do pó do precursor do catalisador NiMoW, utilizando hidróxido de alumínio como agente ligante.
- Avaliar e comparar a atividade catalítica do catalisador sintetizado com a do catalisador comercial padrão (BR 257 R), em uma unidade de alta pressão, na reação de HDS do dibenzotiofeno (DBT).
- Avaliar e comparar as taxas de conversão de DBT e percentual de HDS em diferentes temperaturas obtidas com o emprego do catalisador sintetizado e do catalisador comercial padrão (BR 257 R), por meio de caracterização dos produtos reacionais utilizando cromatografia gasosa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A queima de combustíveis é uma das importantes causas de poluição do meio ambiente, principalmente associada à liberação de enxofre e nitrogênio. Por isso novas legislações determinam que a qualidade dos combustíveis seja melhorada e nova tecnologia para esse fim precisa ser desenvolvida.

Catalisadores trimetálicos têm atividade promissora no processo de dessulfurização de derivados do petróleo.

Uma breve revisão da literatura será apresentada.

3.1. Poluição atmosférica por enxofre e nitrogênio (SO_x e NO_x).

Ao longo dos últimos anos o suprimento de petróleo com baixo teor de enxofre e nitrogênio vem sendo cada vez menor, portanto, as refinarias estão processando petróleos com teor cada vez maior de enxofre, nitrogênio e outros contaminantes nocivos ao meio ambiente.

Os gases de exaustão de unidades industriais e veículos movidos a destilados de petróleo contêm, conseqüentemente, altos teores dos contaminantes SO_x e NO_x. Na combustão, entre outros gases nocivos, são produzidos o dióxido e o trióxido de enxofre (SO₂ e SO₃), gases incolores e não inflamáveis.

Esses contaminantes contribuem largamente para a poluição atmosférica. Provocam danos diretos e indiretos à saúde das pessoas e animais, atingindo o aparelho respiratório, a pele, o sistema imunológico e outros. Contribuem para a chuva ácida que prejudica a fauna e a flora e deteriora construções e estruturas em geral.

Por isso, os regulamentos ambientais nacionais e internacionais estão exigindo níveis cada vez mais baixos de enxofre e nitrogênio nos destilados de petróleo (RILEY et al., 2000; BABICH; MOULIJIN, 2003; SONG et al., 2006; BRUNET et al., 2005; BASTON, 2007; BRASIL, 2013).

No Brasil, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) foi implantado em 1986. A resolução complementar do Programa, em 1993, estabeleceu limites de emissões para motores e veículos. Foram propostas metas para redução de enxofre na gasolina e no diesel no Brasil, em comparação a outros países do mundo (SÃO PAULO, 2013).

O PROCONVE através dessas metas pretende reduzir a emissão de poluentes de veículos novos em aproximadamente 97%, por meio da limitação progressiva da emissão de poluentes, através da introdução de tecnologias como catalisadores, injeção eletrônica de combustível e melhorias nos combustíveis automotivos (SÃO PAULO, 2013).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) já se posicionou e estabeleceu normas para tal propósito desde a Resolução ANP N° 38, de 09/12/2009, que foi revogada pela Resolução ANP N° 40 de 25/10/2013. Entre as normas, esta última cita no artigo 15 que a partir de 1° de janeiro de 2014, toda a gasolina comercializada em território nacional deve atender à especificação contida no Regulamento Técnico n° 3/2013, parte integrante desta Resolução.

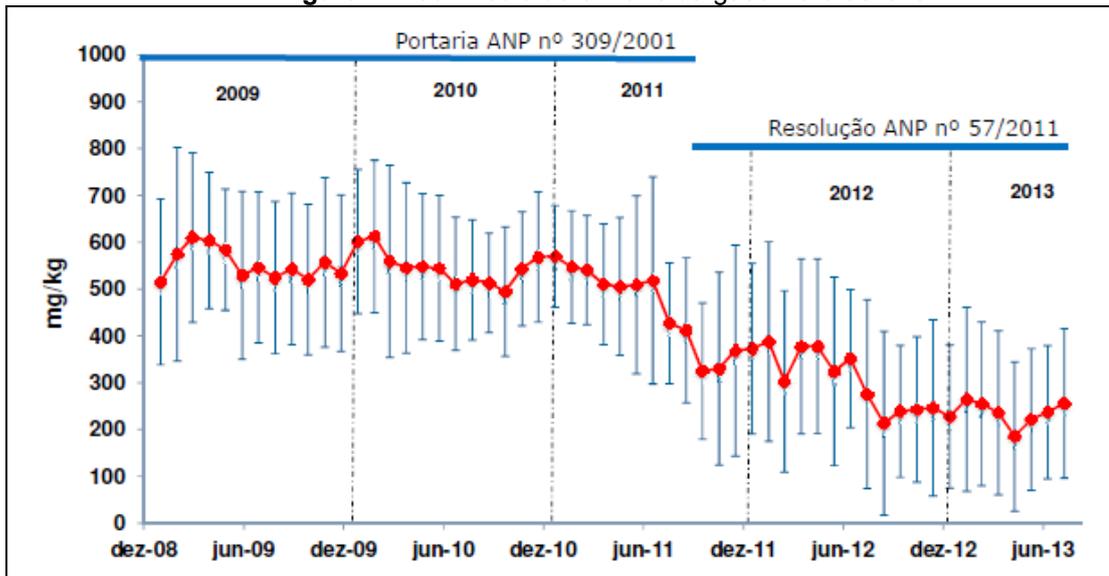
O REGULAMENTO TÉCNICO ANP N° 3/2013 aplica-se às gasolinas A e C, de uso automotivo, comercializadas em todo o território nacional e estabelece suas especificações. Em uma tabela estabelece que o teor de Enxofre, deve ser no máximo 50 mg/kg e sugere alguns métodos de avaliação para verificar o teor de enxofre pelas normas ASTM.

A ASTM International (ASTM), originalmente conhecida como *American Society for Testing and Materials*, é um órgão estadunidense de normalização. A ASTM desenvolve e publica normas técnicas para uma ampla gama de materiais e produtos.

Além disso, a partir de 1° de julho de 2015, a exemplo do que ocorre nos Estados Unidos e México, a gasolina comum receberá a adição de detergentes dispersantes, o que reduzirá a formação de depósitos nas válvulas de admissão dos motores.

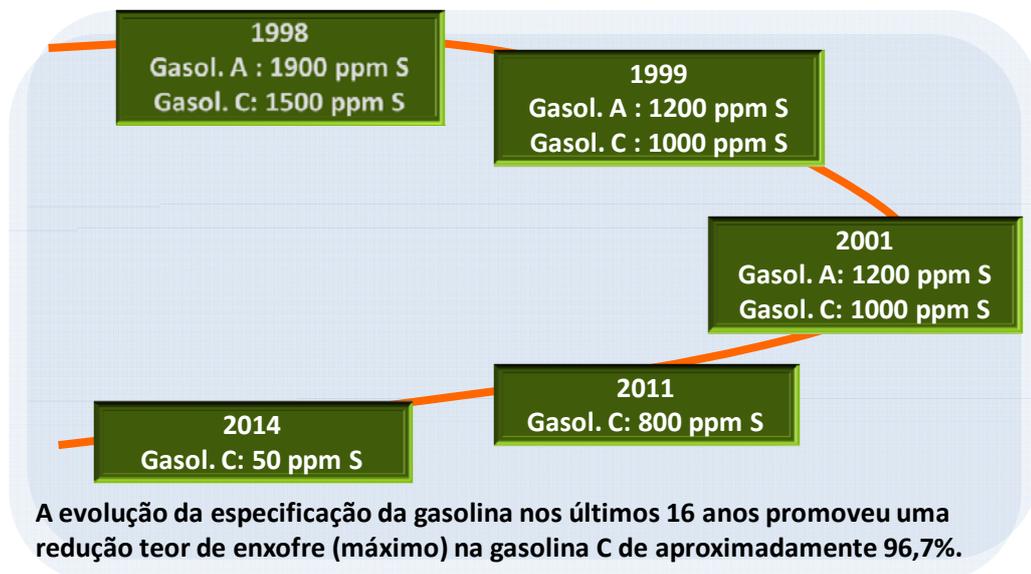
As Figuras 1 e 2 mostram a evolução do teor médio e do limite máximo de enxofre na gasolina brasileira ao longo dos últimos anos (BRASIL, 2013).

Figura 1: Teor médio de enxofre da gasolina brasileira.



Fonte: (BRASIL, 2013).

Figura 2: Evolução do limite máximo do teor de enxofre especificado pela ANP desde o ano de 1998.



Fonte: (BRASIL, 2013).

3.2 Consumo e produção de derivados de petróleo

Segundo levantamento da Agência Nacional de Petróleo (ANP), o consumo de combustíveis no Brasil em 2012 cresceu 6,1% em relação ao ano anterior, somando 129,677 bilhões de litros. O combustível com maior crescimento nas

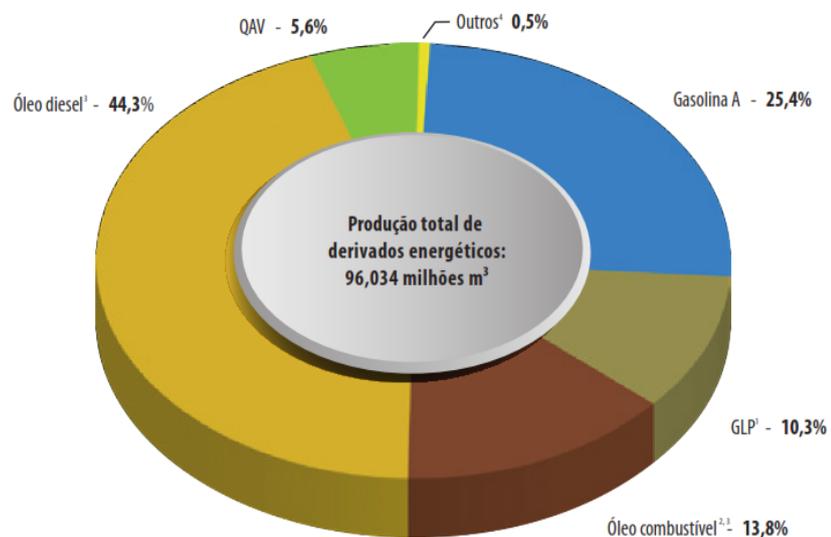
vendas foi gasolina aditivada, com aumento de 17% em relação a 2011. Já a gasolina comum registrou aumento de consumo de 11,9% em 2012, comparando com 2011, quando somou 35,4 bilhões e em 2012, o consumo chegou a 39,6 bilhões de litros. Houve aumento de 7% no consumo de óleo diesel, de 52,2 bilhões de litros em 2011 para 55,9 bilhões de litros em 2012. A mesma variação foi encontrada no consumo de biodiesel, de 2,580 bilhões de litros em 2011, para 2,762 bilhões de litros em 2012. O consumo de etanol hidratado, que havia sido 10,899 bilhões de litros em 2011, caiu para 9,850 bilhões de litros em 2012, o equivalente a uma diminuição de 9,6%. O etanol total (soma de anidro e hidratado) teve redução de 5,6% em 2012 frente a 2011, de 18,851 bilhões de litros para 17,790 bilhões de litros (BRASIL, 2013).

Florival de Carvalho, diretor da ANP, afirmou na abertura do Seminário de Avaliação do Mercado de Derivados de Petróleo e Biocombustíveis que “O setor cresceu 6% em 2012 e que este segmento passou ao largo da crise mundial” e também anunciou que a ANP estuda uma nova regulamentação para aumentar o estoque de combustíveis (BRASIL, 2013).

O aumento do consumo de combustíveis é crescente e inevitável.

Conforme pode ser observado na Figura 3, a maior parte da produção das refinarias de petróleo brasileiras, aproximadamente 70%, corresponde à produção de gasolina e óleo diesel (BRASIL, 2013).

Figura 3: Gráfico da distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo em 2011.



Fonte: (BRASIL, 2013).

Sendo assim, dentre os produtos produzidos nas refinarias brasileiras, os maiores responsáveis pela emissão de gases com altos teores dos contaminantes NO_x e SO_x são a gasolina e o óleo diesel. Portanto as especificações ambientais e, conseqüentemente as refinarias, focaram na redução de teores de enxofre desses combustíveis. Este fato pode ser observado na mídia e em postos de gasolina pelo surgimento do Diesel S-50 e posteriormente Diesel S-10 e S-5 (BRASIL, 2013).

3.3 Hidrorrefino (HDR) de derivados de petróleo

A demanda por produtos e/ou processos que promovam a remoção de enxofre e nitrogênio (processos de dessulfurização e denitrogenação) de destilados de petróleo, principalmente dos combustíveis, vem aumentando exponencialmente nas últimas décadas (RILEY et al., 2000; SONG et al., 2006; BASTON, 2007).

Os compostos sulfurados e nitrogenados estão sempre presentes no petróleo em quantidades variadas, dependendo da origem do petróleo e da fração considerada. A maioria do petróleo oriundo do Oriente Médio apresenta mais enxofre e nitrogênio do que o da Indonésia e da África do Norte (POLCK, 2010).

Para tornar possível produzir combustíveis com teores de nitrogênio e enxofre dentro das exigidas especificações nacionais e internacionais, as refinarias aplicam o processo de hidrorrefino (HDR), que consiste basicamente no tratamento de frações do petróleo utilizando gás hidrogênio em presença de um catalisador, em condições controladas de pressão e temperatura, que podem variar de acordo com o destilado a ser tratado e o catalisador empregado (BASTON, 2007).

Com isso, pesquisas no campo de desenvolvimento de catalisadores mais eficientes são de suma importância do ponto de vista econômico e ambiental (RILEY et al., 2000; SONG et al., 2006; BASTON, 2007).

O termo hidrorrefino (HDR) engloba uma variedade de processos que são classificados de acordo com seu objetivo. A hidroconversão ou hidrocraqueamento catalítico (HCC) se refere ao processo cujo objetivo é a conversão de frações hidrocarbônicas pesadas, como gasóleos e resíduos do petróleo, em frações de menor peso molecular e maior valor agregado, como o óleo diesel e a nafta. O hidrotreatamento (HDT) se refere aos processos cujo objetivo é a melhoria de

qualidade de produtos, por meio da remoção de componentes indesejáveis (RILEY et al., 2000; BASTON, 2007).

O HDT compreende uma série de processos de hidrogenação catalítica tais como os processos de:

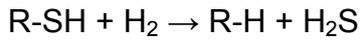
- hidrodessulfurização (HDS): promovem a remoção de heteroátomos de enxofre formando compostos sulfurados que são convertidos em H_2S ;
- hidrodenitrogenação (HDN): promovem a remoção de heteroátomos de nitrogênio formando compostos nitrogenados que são convertidos em amônia;
- hidrodesaromatização (HDA): satura compostos aromáticos, que são convertidos em compostos naftênicos e não aromáticos;
- hidrodessoxigenação (HDO): promovem a remoção de heteroátomos de oxigênio, em que ocorre a formação de água;
- hidrodessmetalização (HDM): removem compostos organo-metálicos presentes na matéria-prima a ser processada, que são convertidos nos seus respectivos sulfetos metálicos;
- saturação de hidrocarbonetos olefínicos, onde compostos orgânicos contendo dupla ligação são convertidos nos seus homólogos saturados, e
- remoção de halogenetos, que são convertidos em halogenetos de hidrogênio.

3.3.1 Processo de hidrodessulfurização (HDS)

Conforme dito acima o processo de hidrodessulfurização (HDS) promove a remoção de heteroátomos de enxofre formando compostos sulfurados que são convertidos em H_2S . O enxofre pode ser encontrado nas frações de petróleo sob a forma de diferentes compostos orgânicos, classificados como mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos (T), benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT).

O processo de HDS está baseado no fato de que as ligações C-C e C-H são mais estáveis que as ligações C-S e, portanto, as ligações C-S são atacadas mais rapidamente pelo hidrogênio. A seguir estão representadas de forma geral as reações típicas de cada composto sulfurado ocorridas na HDS (POLCK, 2010).

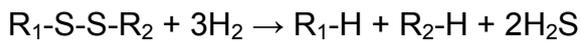
Mercaptanas



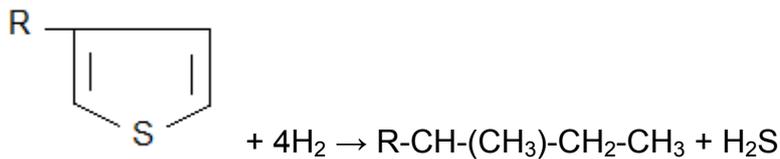
Sulfetos



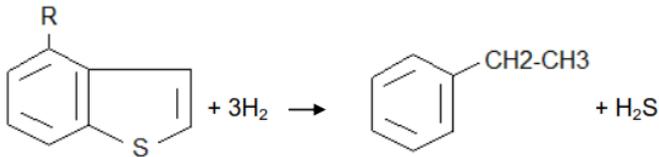
Dissulfetos



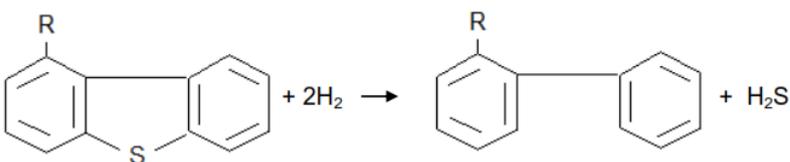
Tiofenos



Benzotiofenos



Dibenzotiofenos



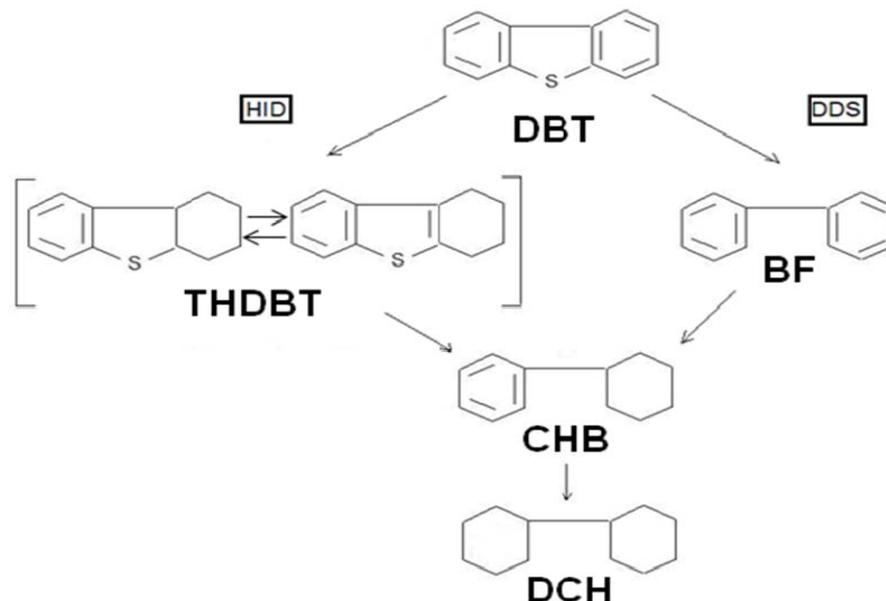
Dentre os grupos de compostos mencionados, as mercaptanas são os mais fáceis de serem removidos, seguidos pelos sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e por último os dibenzotiofenos (DBT). Por essa razão, para se verificar e/ou testar experimentalmente o processo de HDS, os DBT são utilizados como composto modelo representativo das frações de petróleo (BEJ; MAITY; TURAGA, 2004; BATAILLE et al., 2000; POLCK, 2010).

3.3.2 Mecanismos e esquemas reacionais de HDS do DBT

Basicamente, as reações de hidrodessulfurização da molécula modelo DBT ocorrem por duas possíveis rotas: a rota de dessulfurização direta (DDS) que envolve o rompimento direto da ligação C-S e a rota de dessulfurização com hidrogenação prévia (HID) onde ocorre a hidrogenação do anel aromático, seguida do rompimento da ligação C-S (BATAILLE et al., 2000; KIM; MA; SONG, 2005; LIU; NG, 2009).

Alguns autores reivindicam também a isomerização das substituições alquílicas próximas ao átomo de enxofre, de forma que a molécula possa ser transformada pela rota DDS. Com exceção desta, todas as demais apresentam uma etapa intermediária de redução do impedimento estérico causado pelos grupamentos alquila, ainda que o façam de forma diferenciada a fim de aumentar a reatividade da molécula sulfurada. A Figura 4 ilustra os mecanismos reacionais representativos da HDS da molécula de DBT, adaptado de Polck (2010).

Figura 4: Mecanismos reacionais representativos da HDS da molécula de DBT.



Fonte: Adaptado de Polck (2010).

Nota-se que, na HDS do DBT, pela rota DDS forma-se como produto o bifenil (BF) e, em seguida, o ciclohexilbenzeno (CHB) e o diciclohexil (DCH). Já pela rota HID forma-se o composto sulfurado intermediário Tetrahidro Dibenzotiofeno

(THDBT) e, conseqüentemente, os compostos CHB e DCH são formados em menor quantidade, (BATAILLE et al., 2000; KIM; MA; SONG, 2005; RICHARD; BOITA; PEROT, 2007; LI et al., 2007).

3.4 Principais catalisadores utilizados na reação de hidrodessulfurização (HDS)

Diante do cenário de demanda por combustíveis mais limpos até aqui discutido, espera-se um crescimento sensível no mercado de catalisadores, impulsionando os fabricantes a desenvolver produtos que atendam as demandas de maior atividade, seletividade e estabilidade (PACHECO, 2008).

O hidrotreatamento (HDT) das frações de petróleo visa promover reações de hidrogenação catalítica e remover compostos indesejáveis existentes. Na presença de compostos sulfurados, a remoção de enxofre é geralmente um dos objetivos principais destes processos. Por este motivo, catalisadores à base de sulfetos são empregados desde a década 50 até os dias atuais, uma vez que catalisadores metálicos são fortemente envenenados por compostos sulfurados (RILEY et al., 2000; POLCK, 2010).

No caso dos catalisadores suportados a fase ativa é basicamente constituída de sulfetos mistos de um metal da família 6 (Mo ou W) e de um metal das famílias 8, 9 e 10 (Ni ou Co). Os catalisadores mais comuns para o processo de HDS são Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W e o suporte mais empregado é uma alumina de transição, em geral, uma gama/eta Al_2O_3 .

Em um catalisador suportado (ou seja, com a fase ativa depositada sobre um suporte) os componentes ativos encontram-se dispersos sob a forma de pequenas partículas e o suporte oferece resistência mecânica e estabilidade térmica, além de uma área específica elevada (POLCK, 2010).

Apesar da maior parte dos catalisadores serem do tipo suportado, os catalisadores mássicos vêm ganhando espaço nos últimos anos. Para suprir as necessidades do mercado, além dos estudos sobre catalisadores suportados existem atualmente vários estudos sobre catalisadores mássicos multimetálicos. A grande maioria é constituída por pelo menos um metal não nobre das famílias 8, 9 e 10 e um metal da família 6. No entanto, é mais comum haver pelo menos dois metais da família 6 (RILEY et al., 2000).

Dentre os novos catalisadores mássicos desenvolvidos cabe ressaltar as metodologias descritas em Riley et al. (2000). Neste caso o metal não nobre das famílias 8, 9 e 10 é o Ni e os metais da família 6 são o Mo e o W. Teses, artigos e patentes citam proporções entre os metais da família 6 e das famílias 8, 9 e 10 que variam entre 10:1 a 1:10.

Riley et al. (2000) cita que o catalisador de fórmula geral $(\text{Ni})_b(\text{Mo})_c(\text{W})_d\text{O}_z$ pode apresentar uma razão molar $b:(c+d)$ de 0,5/1 a 3/1, preferencialmente de 0,75/1 a 1,25/1.

Segundo os diferentes exemplos da patente internacional número WO0042124, a razão molar de $c:d$ é $>0,01/1$, mais preferencialmente quantidades sensivelmente equimolares de Mo e W.

Ex: $2/3$ a $3/2$ e $z=[2b+6(c+d)]/2$.

Ou seja, $c + d = 1$ e, enquanto c diminui d aumenta na mesma proporção e vice e versa.

E a razão molar de $b:(c+d)$ deve estar mais preferencialmente entre 0,75/1 e 1,25/1 (valor médio 1/1), então b pode variar de 1.5 a 2.5 se $c + d = 2$.

Considerando $b = 2$, tem-se:

$$z = [2b+6(c+d)]/2$$

$$z = [2 \times 2 + 6(2)]/2$$

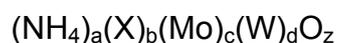
$$z = [4+12]/2$$

$$z = 8$$

Portanto, $(\text{Ni})_{1,5}(\text{Mo})_1(\text{W})_1\text{O}_8$, $(\text{Ni})_2(\text{Mo})_1(\text{W})_1\text{O}_8$ e $(\text{Ni})_{2,5}(\text{Mo})_1(\text{W})_1\text{O}_8$ são fórmulas aceitáveis, conforme descrito por RILEY et al. (2000).

3.5 Síntese, moldagem e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW, conforme descrita na patente internacional número WO0042124

A mistura de óxidos que dará origem ao catalisador pode ser produzida prontamente a partir da decomposição de um precursor de fórmula geral:



A decomposição do precursor pode ser realizada entre 300°C e 450°C em atmosferas inertes como nitrogênio, argônio ou vapor, até que a decomposição esteja substancialmente completa e a amônia seja substancialmente removida.

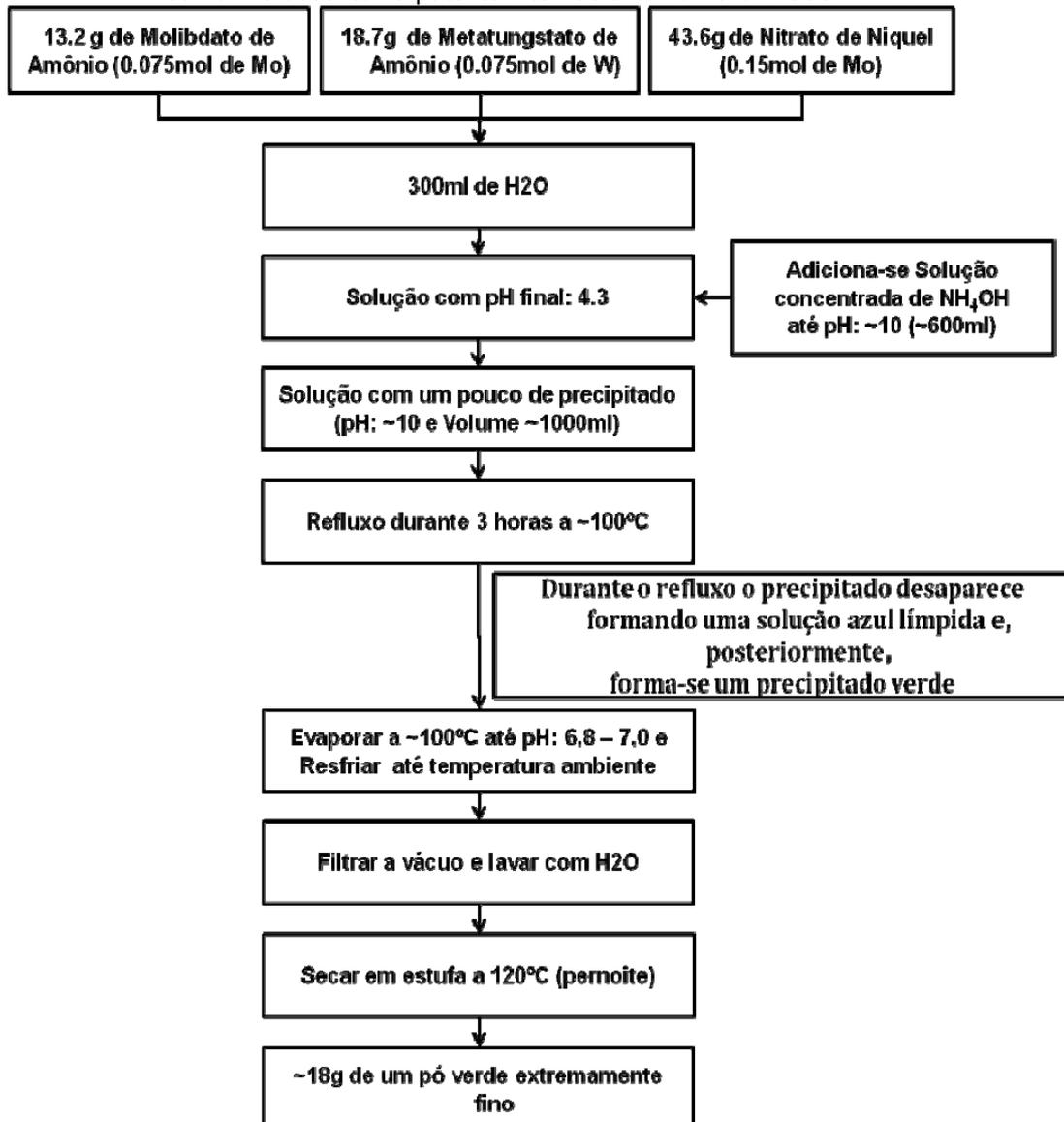
Apresenta-se a seguir a metodologia do exemplo 2 descrita em Riley et al. (2000) para o preparo do catalisador $\text{NH}_4\text{-Ni-Mo}_{0,5}\text{-W}_{0,5}\text{-O}$.

Em um frasco de 1 litro contendo 300mL de água destilada (pH inicial ~7,0) adiciona-se 13,2g de molibdato de amônio (0,075mols de Mo), 18,7g de metatungstato de amônio (0,075mols de W) e 43,6g de nitrato de níquel hexahidratado (0,15mols de Ni) que são dissolvidos até a solução atingir pH 4,3.

A essa solução, adiciona-se uma solução concentrada de NH_4OH (~ 600mL) até a solução atingir pH 10. Nesse ponto verifica-se a permanência de algum precipitado formado. A solução é submetida a refluxo à ~100°C por 3 horas. Durante este processo com aquecimento, o precipitado dissolve-se e obtém-se uma solução límpida de coloração azul. Em aquecimento subsequente um precipitado de coloração verde clara se forma. O aquecimento é mantido até o pH alcançar nível entre 6,8 e 7.

A suspensão é resfriada até temperatura ambiente, filtrada, lavada com água e depois seca a 120°C por ~12h (pernoite). Obtém-se aproximadamente 18g de material. Ver esquema a seguir (Figura 5).

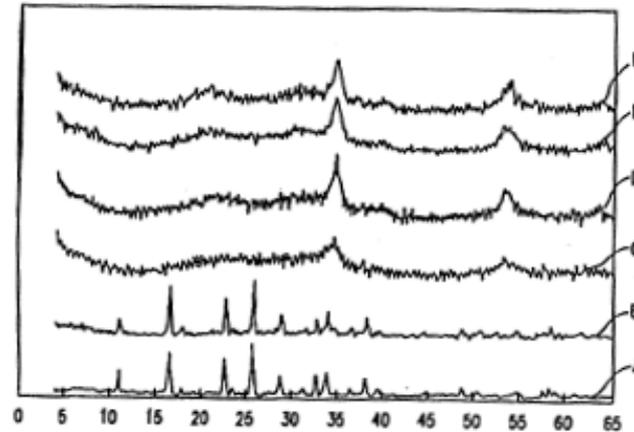
Figura 5: Esquema da síntese e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW, conforme descrito na patente internacional número WO0042124.



Fonte: O autor.

O difratograma de raios-X do material mostra uma fase amorfa de base com dois picos maiores em $d=2,58$ e $1,70$ Å (Figura 6).

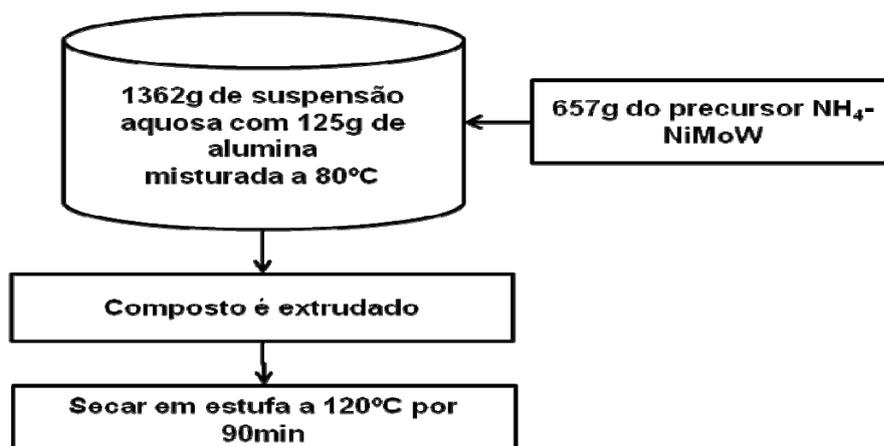
Figura 6: Difratoograma de raios-x do composto $\text{NH}_4\text{-Ni-Mo}_{1-x}\text{W}_x$ onde: A = $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}$; B = $\text{Mo}_{0,7}\text{W}_{0,3}$; C = $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}$; D = $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}$; E = $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,9}$; F = Mo_0W_1 .



Fonte: (RILEY et al., 2000).

Por meio do procedimento descrito, 657g do material obtido são adicionados à 1362g de uma suspensão aquosa, a qual continha 125g de alumina (preparada por precipitação de aluminato de sódio e sulfato de alumínio). Tal composição é misturada a 80°C até apresentar uma perda por ignição de 31%. A composição resultante é extrudada e, os extrudados são secos a 120°C por 90 minutos e posteriormente calcinados a 385°C por 60 minutos, sob fluxo de ar. Ver esquema a seguir (Figura 7).

Figura 7: Esquema de moldagem do precursor do catalisador mássico NiMoW conforme descrito na patente internacional número WO0042124.



Fonte: O autor.

3.5.1 Ativação dos catalisadores – sulfetação

Na grande maioria das aplicações, os catalisadores necessitam sofrer uma etapa de ativação antes de serem empregados nos processos industriais. No caso das reações de HDT, HDS e HDN, os catalisadores precisam ser previamente sulfetados a fim de formar a fase ativa da reação.

De acordo com Polck (2010) e Faro Junior (1994), um catalisador do processo de HDS deve possuir pelo menos uma de duas importantes propriedades: atividade de hidrogenação e acidez. Os catalisadores que possuem uma maior capacidade de hidrogenação promovem de forma mais eficiente a saturação de um dos anéis aromáticos da molécula sulfurada, diminuindo o impedimento estérico e tornando o átomo de enxofre mais acessível ao sítio ativo do catalisador. Uma acidez moderada do catalisador pode promover a isomerização de posição das substituições alquila próximas ao átomo de enxofre da molécula de DBT.

Durante muito tempo, os catalisadores foram utilizados sem que se conhecesse a real natureza da fase ativa. Somente com o trabalho de Richardson (1964) a atividade catalítica foi relacionada com a formação da estrutura de um complexo, altamente ativo, na forma de óxido (BALDANZA, 1991; SILVA, 1992). Posteriormente, após os estudos de Schuit e Gates (1973), a ideia de que a fase ativa do catalisador encontra-se na forma sulfetada foi mais aceita.

Durante a etapa de sulfetação o catalisador é exposto a uma mistura de H_2 e de um composto sulfurado (H_2S , CS_2 , dimetil dissulfeto (DMDS), etc.). A temperatura é elevada (300-400°C) conduzindo à transformação total ou parcial dos óxidos metálicos em sulfetos. Devem-se tomar certos cuidados durante a sulfetação e o uso do catalisador evitando sua exposição ao hidrogênio, em temperaturas elevadas, na ausência de H_2S . Se isso ocorre com o catalisador sob a forma óxida, os metais podem ser reduzidos a formas menos ativas (Mo^{4+} em Mo^{2+} e Ni^+ em Ni^0) (POLCK, 2010).

3.5.2 Sulfetação do catalisador mássico NiMoW conforme descrita na patente internacional número WO0042124

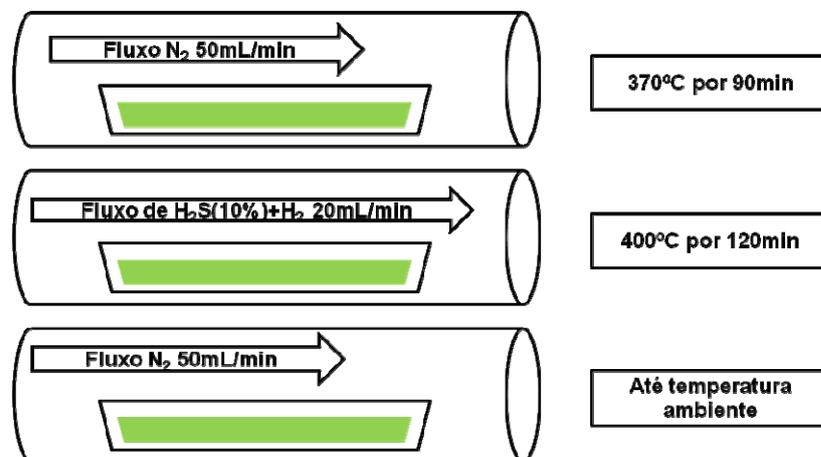
Levando em conta que os catalisadores precisam ser ativados, RILEY et al. (2000) citam em seu trabalho o procedimento no qual a calcinação é efetuada juntamente com a sulfetação de acordo com a metodologia que segue:

De 1,5 a 2g do precursor do catalisador são colocados em um barco de quartzo que, por sua vez, foi inserido em um tubo horizontal e colocado em forno de Lindberg (forno tubular). A temperatura foi elevada a 370°C no espaço de aproximadamente uma hora com fluxo de N₂ de 50mL/min. O fluxo de N₂ e a temperatura foram mantidos por uma hora e meia, o fluxo de N₂ foi então substituído por um fluxo de 20mL/min de uma mistura de H₂S e H₂ contendo 10% de H₂S.

A temperatura foi elevada a 400°C e manteve-se o fluxo de H₂S e a temperatura por 2 horas. O aquecimento foi então desligado e o catalisador foi resfriado até 70°C mantendo-se o fluxo de H₂S. O fluxo de gás foi então substituído pelo fluxo de N₂ até que o catalisador atingisse temperatura ambiente (~25°C).

Ver esquema a seguir (Figura 8).

Figura 8: Esquema de sulfetação do catalisador mássico NiMoW, conforme descrita na patente internacional número WO0042124.



Fonte: O autor.

O tubo de quartzo é então levado a uma câmara hermética com atmosfera de N₂, e seu material é transferido para um reator por batelada tipo Carberry com fluxo de H₂ constante.

4 METODOLOGIA

Foram realizados vários procedimentos para a síntese do catalisador mássico NiMoW, incluindo preparo de reagentes, síntese de alguns reagentes e do agente ligante, síntese do precursor do catalisador, moldagem e calcinação. Alguns dos reagentes, como o ácido túngstico (H_2WO_4) e o hidróxido de alumínio precursor da alumina, foram sintetizados no laboratório de catálise da UNIVAP (LABCAT).

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese do catalisador mássico NiMoW e sua origem estão citados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do catalisador NiMoW.

Reagentes	Origem
Ácido túngstico (H_2WO_4) (peneirado 0,106mm)	LabCat
Molibdato de amônio tetra hidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) (peneirado 0,062mm)	Sigma
Hidróxido de amônio concentrado (27% de NH_3)	Vetec
Nitrato de níquel hexa hidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	Vetec
Água deionizada (H_2O)	LabCat
Alumina	LabCat
Hidróxido de alumínio	LabCat
Cloreto de alumínio ($AlCl_3$)	Vetec
Hidróxido de sódio ($NaOH$)	Vetec
Ácido nítrico (HNO_3)	Vetec
Ácido clorídrico (HCl) 12N	Vetec
Tungstato de sódio di hidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)	Vetec

Fonte: O autor.

A maioria dos reagentes foi adquirida no mercado, porém, o reagente ácido túngstico (H_2WO_4) e o hidróxido de alumínio precursor da alumina para moldagem

foram preparados no laboratório de catálise da UNIVAP, de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

4.2 Síntese do ácido túngstico

Com o auxílio de um balão volumétrico de 1L e uma proveta de 500mL foram preparados 1000mL de uma solução 6mol/L de ácido clorídrico (HCl), a qual foi colocada em um béquer de 2000mL.

Pesou-se 100 gramas de tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) peneirado ($\phi < 0.062\text{mm}$).

Além da agitação mecânica manteve-se a temperatura durante o tempo de adição do tungstato e também por mais 4 horas. É importante ressaltar que a reação de síntese do ácido túngstico deve ocorrer em temperatura de $\sim 25^\circ\text{C}$ e, por se tratar de uma reação exotérmica, foi necessário montar um aparato para controlar a temperatura durante o processo.

Em um suporte universal montou-se um agitador mecânico com haste de teflon ao qual foi acoplado o béquer de 2000mL contendo 1000mL da solução 6mol/L de ácido clorídrico (HCl) mergulhado em um banho de água gelada. Colocaram-se dois termômetros, um para controlar a temperatura da reação e outro a do banho. A temperatura da reação foi mantida em $\sim 25^\circ\text{C}$ controlando-se a temperatura da água do banho.

Adicionou-se lentamente (tempo de adição 40-60 minutos) o tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à solução 6mol/L de ácido clorídrico (HCl) sob agitação mecânica ($\sim 350\text{ rpm}$) contínua.

Vale lembrar que tal reação também é afetada pela luz e, portanto, a última etapa da reação (com duração de 4 horas) foi realizada ao abrigo da luz.

A suspensão obtida foi filtrada a vácuo e em seguida lavada com dois litros de solução aquosa 0.1mol/L de HCl seguidos de cinco litros de água deionizada gelada ($\sim 2^\circ\text{C}$) e obteve-se um pó de coloração amarela que foi seco a temperatura ambiente por 48 horas ao abrigo da luz.

4.3 Síntese do hidróxido de alumínio empregado na moldagem do catalisador trimetálico

O hidróxido de alumínio precursor da alumina $\text{AlO}(\text{OH})$ foi obtido pela reação de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com hidróxido de sódio (NaOH) em quantidades estequiométricas, com controle de temperatura e de pH, sob agitação mecânica.

Em um béquer de 2000mL foram pesados 415,0g de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em seguida adicionou-se 700mL de água deionizada, sob agitação mecânica (300rpm) em temperatura ambiente, mantendo-se essas condições até dissolução completa do sal. Após dissolução do sal a solução foi filtrada em funil com placa porosa para remoção de impurezas. Essa solução foi transferida para uma proveta e o volume foi completado para 1000mL. A solução de cloreto de alumínio apresentou pH 0,80 a 27°C.

Paralelamente preparou-se 1200mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 20% (m/v) dissolvido em água deionizada.

A solução de cloreto de alumínio foi transferida para um reator encamisado com capacidade de 2000mL, sob agitação mecânica inicial em torno de 700rpm e com a temperatura do banho ajustada em 65°C. A leitura da temperatura do meio reacional foi realizada com auxílio de um sensor PT100. Iniciou-se a adição da solução de hidróxido de sódio a 20%, com auxílio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 30mL/min. O pH subiu até 7,75 em 40 minutos de reação. A temperatura da suspensão permaneceu sob controle em ~60°C (oscilando até a temperatura máxima de 62°C) e o consumo da solução de hidróxido de sódio a 20% foi de 1000mL.

A solução foi então envelhecida por 24 horas. Durante o envelhecimento manteve-se a temperatura em torno de 60°C e o pH estabilizado em ~7,6, através da adição da solução de hidróxido de sódio a 20% quando necessário.

Após as 24 horas o produto apresentou aspecto de um precipitado gelatinoso, que foi filtrado a vácuo em funil de Buchner grande. A filtração do precipitado gelatinoso demorou 120 minutos para ser concluída. Após a filtração obteve-se 1800mL de água mãe com pH de 7,65 e o filtrado foi lavado com 6000mL de solução de carbonato de amônio a 2% a temperatura de 50°C. Esse procedimento levou 20 horas para ser concluído.

O material foi seco em estufa a 120°C/12 horas e, após a secagem obteve-se cerca de 80 gramas de um material branco que foi pulverizado com auxílio de um almofariz e peneirado até atingir a granulometria de $\phi < 0,038\text{mm}$.

Foram feitas análises de raios-X do material antes e depois da calcinação e análise de área específica, tamanho e distribuição de poros do material calcinado.

4.4 Síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método de co-precipitação em meio alcalino

O método de síntese do composto trimetálico em meio alcalino foi adaptado a partir da metodologia e das considerações descritas na patente internacional número WO0042124 (segundo os exemplos 2, 11 e 12).

Em 300mL de solução a 0,5% (v/v) de hidróxido de amônio, mantida sob agitação de 200rpm e com a temperatura entre 30°C e 40°C, adicionou-se lentamente uma quantidade de ácido túngstico (H_2WO_4) recém-preparado suficiente para conter $\sim 0,0375\text{mol}$ de W obtendo-se uma solução ligeiramente turva com $\sim\text{pH}$ 8,0.

Em seguida adicionou-se uma quantidade de molibdato de amônio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) suficiente para conter $\sim 0,0375\text{mol}$ de Mo obtendo-se uma solução ligeiramente turva com $\sim\text{pH}$ 6,7.

Logo após adicionou-se uma quantidade de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suficiente para conter $\sim 0,075\text{mol}$ de Ni previamente dissolvido em 10mL de água deionizada. Imediatamente após a adição da solução do sal de níquel, formou-se uma suspensão leitosa de coloração esverdeada com $\sim\text{pH}$ 5,7.

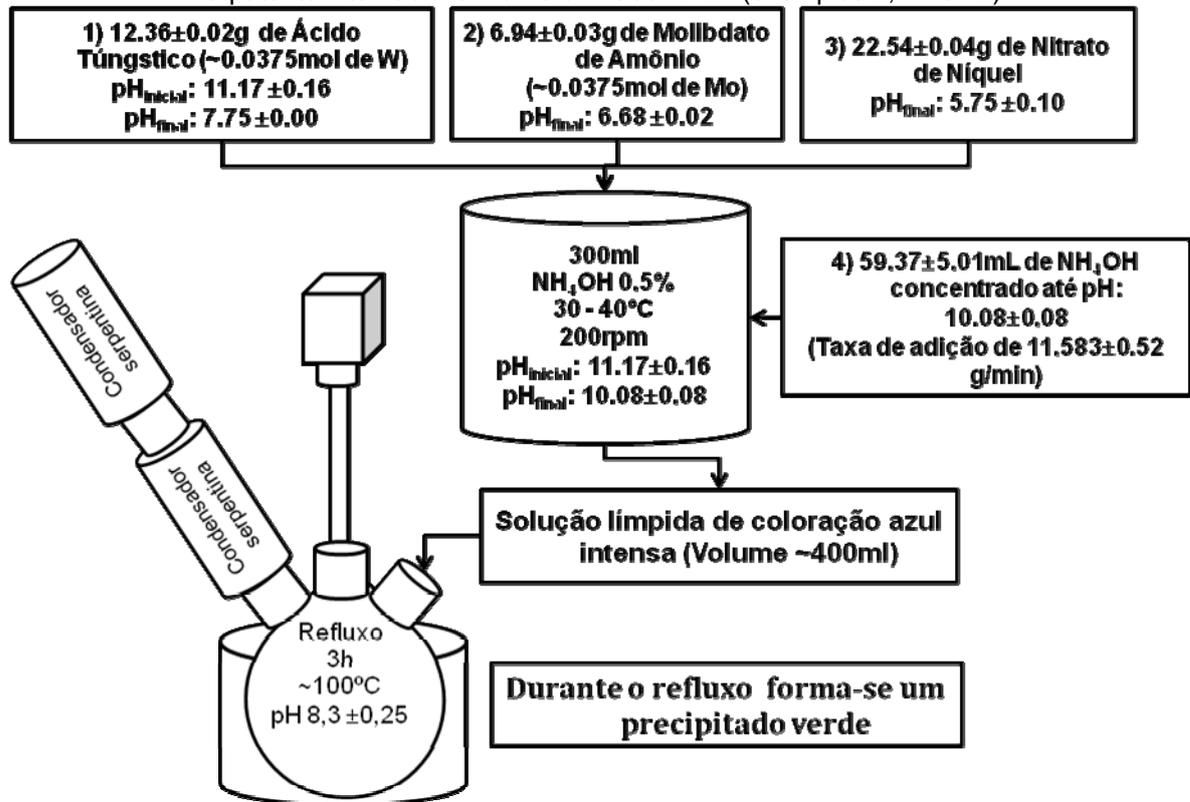
Acrescentou-se então hidróxido de amônio 37%, de forma lenta e contínua, até alcançar $\sim\text{pH}$ 10,0 e obteve-se uma solução límpida de coloração azul intensa.

Esta solução foi então transferida para um balão de fundo redondo com 3 bocas submerso em um banho de glicerina em um béquer que estava apoiado em uma chapa de aquecimento da marca IKA modelo RCT Basic Safety Control. O sensor de temperatura da chapa foi colocado dentro do banho de glicerina para controlar a temperatura do banho em 100°C.

Em uma das bocas laterais do balão foram conectados dois condensadores de serpentina de tamanho médio ligados em série, na outra boca lateral foi conectado um termômetro para acompanhar a temperatura da reação e na boca

central foi acoplado um agitador mecânico da marca IKA modelo RW20 Digital conectado a uma haste de vidro com ponteira de teflon. A solução foi, então, submetida a um refluxo de 3 horas, durante o qual se manteve a agitação mecânica de $\sim 200\text{rpm}$, a temperatura do banho em $\sim 100^\circ\text{C}$ e a temperatura reacional entre 90°C e 100°C . Ver esquema a seguir (Figura 9).

Figura 9: Esquema da síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método de co-precipitação em meio alcalino adaptado a partir das metodologias e considerações descritas na patente internacional número WO0042124 (exemplos 2, 11 e 12).



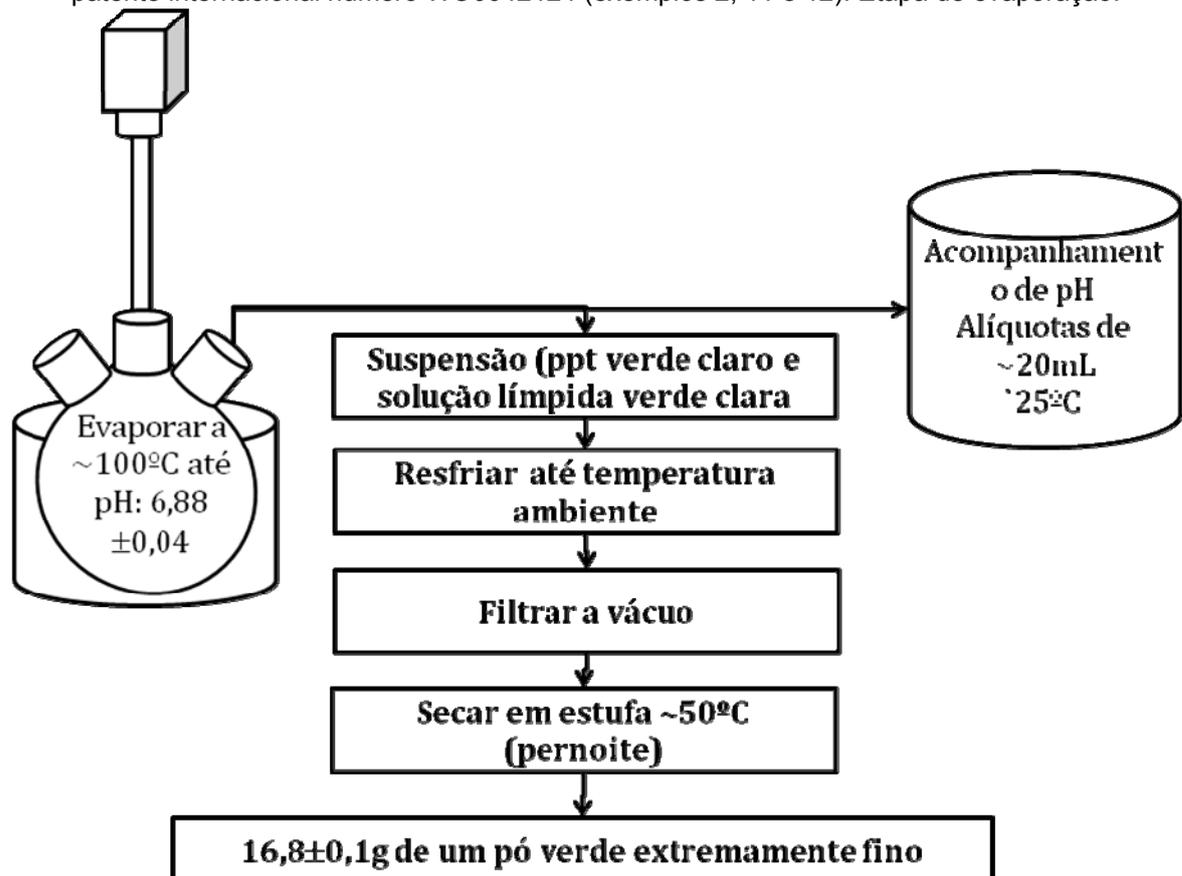
Fonte: O autor.

Após o refluxo, retiraram-se os condensadores e manteve-se a temperatura reacional entre 90°C e 100°C de forma a evaporar o excesso de hidróxido de amônio até o pH ficar entre 6.8 e 7.0. Durante esse processo de evaporação, a variação do pH foi acompanhada por meio da retirada de alíquotas de $\sim 20\text{ml}$ que foram resfriadas a temperatura entre 20°C e 25°C antes de aferir o pH. Após atingir o pH desejado, a suspensão foi então resfriada em geladeira convencional até atingir a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e o sólido suspenso foi separado do sobrenadante por filtração a vácuo. Obteve-se um sólido de coloração verde e uma água mãe límpida de coloração levemente verde clara.

O sólido isolado na filtração foi seco em estufa a 50°C por ~12 horas (ou até peso constante). Obteve-se um pó muito fino de coloração verde.

Ver esquema a seguir (Figura 10).

Figura 10: Esquema da síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método de co-precipitação em meio alcalino adaptado a partir das metodologias e considerações descritas na patente internacional número WO0042124 (exemplos 2, 11 e 12). Etapa de evaporação.



Fonte: O autor.

4.5 Moldagem e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW

Inicialmente, duas pequenas alíquotas do material obtido foram então calcinadas em forno túnel da marca EDG (Figura 11) acoplado a um tubo de borossilicato (Figura 12). Foram utilizados dois procedimentos de calcinação diferentes, visando testar qual o método mais adequado para posteriormente fazer a calcinação do precursor do catalisador sintetizado.

Figura 11: Forno túnel da marca EDG.**Figura 12:** Barquete de borosilicato acoplado ao forno túnel.

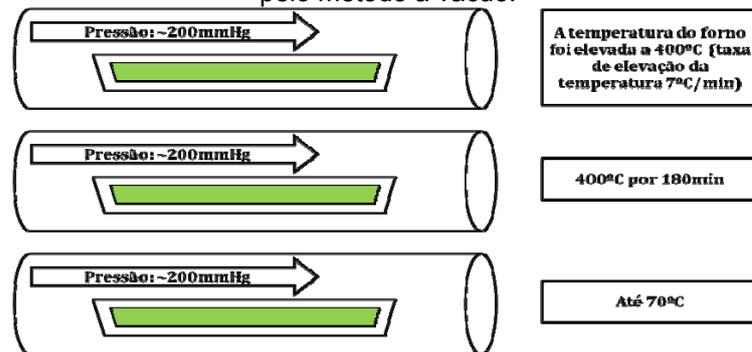
Fonte: O autor.

No primeiro procedimento, denominado calcinação a vácuo, uma pequena alíquota do material obtido (~1g) foi acondicionada em um barquete de borosilicato dentro do tubo de borosilicato acoplado ao forno túnel (Figura 11). O tubo foi fechado em uma das extremidades e na outra extremidade foi acoplada uma bomba de vácuo com trap (lavador de gases que visava acompanhar a retirada de amônia) mantendo a pressão em ~200mmHg.

A temperatura do forno foi elevada a 400°C (taxa de elevação da temperatura 7°C/min) e manteve-se a pressão e a temperatura por 3 horas. O forno foi então desligado e a pressão foi mantida em ~200mmHg até que a temperatura atingisse ~70°C.

Ver esquema de calcinação apresentado na figura 13, cujo resultado apresentado na Figura 27, apresenta uma uniformidade do material obtido durante este processo de calcinação.

Figura 13: Esquema da calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método a vácuo.

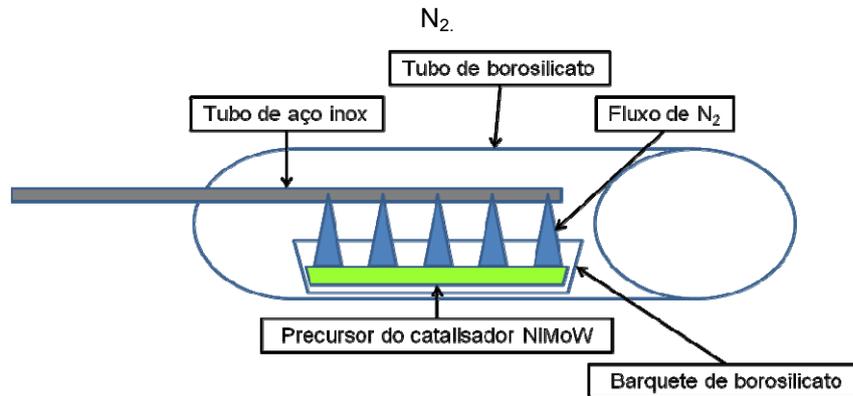


Fonte: O autor.

No segundo procedimento, denominado calcinação com fluxo de N_2 , uma pequena alíquota do material obtido (~1g) foi acondicionada em um barquete de borosilicato dentro do tubo de borosilicato acoplado ao forno túnel (Figura 11). Uma das extremidades do tubo foi acoplada a um trap (lavador de gases) visando acompanhar a retirada de amônia. A outra extremidade foi fechada com uma rolha pela qual passava um tubo de aço inox com 05 perfurações laterais que visavam garantir que o fluxo de gás inerte atingisse todo o material (Figura 14). A esse tubo foi ligado um cilindro de N_2 que foi aberto de forma a manter um fluxo de 100mL de N_2 /min.

A temperatura do forno foi elevada a 400°C (taxa de elevação da temperatura: 7°C/min) e manteve-se o fluxo de N_2 e a temperatura por 3 horas. O forno foi então desligado e o fluxo N_2 foi mantido até que a temperatura atingisse ~70°C. Ver esquema de calcinação apresentado na figura 14, cujo resultado, apresentado na Figura 28, apresenta uma não uniformidade do material obtido durante este processo de calcinação.

Figura 14: Esquema da calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW com fluxo de



Fonte: O autor.

As figuras 27 e 28 mostram que o catalisador calcinado a vácuo apresentasse homogêneo, enquanto que aquele calcinado sob fluxo de N₂ mostrasse composto por um material não uniforme.

Após definido o procedimento mais adequado para realizar a calcinação, calcinação a vácuo, os materiais obtidos nas sínteses foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP– AES) e volumetria de nitrogênio (Método BET).

É importante ressaltar que a análise de BET só pode ser realizada com o material calcinado, uma vez que o material não calcinado possui área abaixo do limite mínimo de detecção do equipamento. Além disso, durante o pré-tratamento para a análise de BET o material não calcinado se degrada fazendo com que sua massa apresente variações.

4.6 Moldagem e calcinação do precursor do catalisador mássico

NiMoW

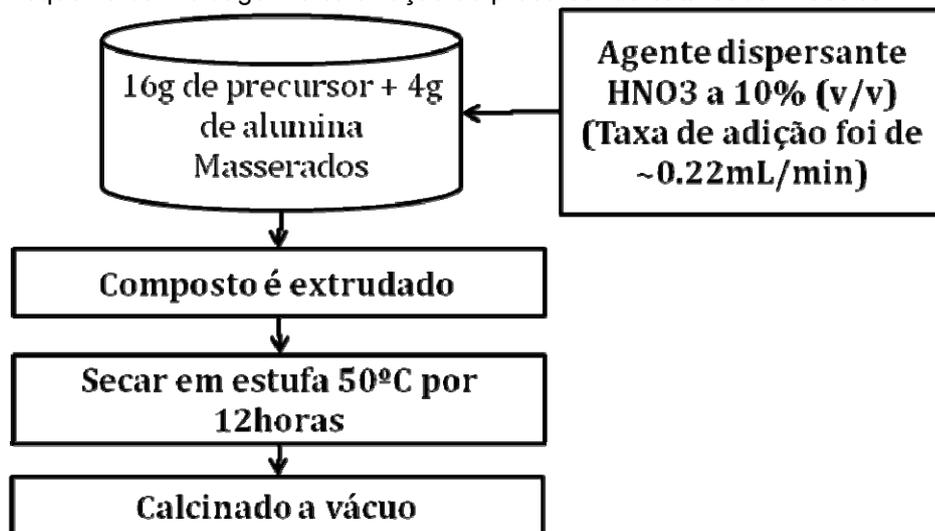
Os catalisadores comerciais são empregados em uma forma moldada. Neste trabalho empregou-se um hidróxido de alumínio como agente ligante cuja metodologia é apresentada a seguir.

Em um almofariz foram adicionadas uma alíquota do material não calcinado e uma alíquota do hidróxido precursor de alumina (selecionados = $\phi < 0.038\text{mm}$), na proporção de 80% e 20% respectivamente.

Estes foram, então, macerados com o auxílio de um pistilo e em seguida adicionou-se lentamente o agente dispersante HNO_3 a 10% (v/v). A adição do HNO_3 foi realizada até a obtenção de uma pasta homogênea com propriedade adequada à moldagem por extrusão.

O material obtido foi transferido para uma extrusora manual (Figura 15) e moldado em formato trilobo. Ver esquema a seguir (Figura 15).

Figura 15: Esquema da moldagem e calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW.



Fonte: O autor.

Figura 16: Extrusora manual utilizada para a produção da moldagem.



Fonte: O autor.

Os extrudados foram secos em uma estufa com circulação forçada de ar, durante 12h, em temperatura de 50°C. Após secagem, o material moldado foi cortado manualmente obtendo-se os “pellets” que foram então calcinados.

4.7 Técnicas de caracterização

Os produtos da síntese foram caracterizados por difratometria de raios-X, por volumetria de nitrogênio (Método BET) e por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) antes e depois de passarem pelo processo de calcinação.

4.7.1 Difratometria de raios-X

Dentre as análises mais utilizadas, por ser a mais acessível, está a difratometria de raios-X (DRX). O emprego do difratômetro torna possível a identificação e caracterização da estrutura cristalina e do tamanho das partículas dos materiais em questão. As fases cristalinas são obtidas por comparação dos difratogramas com o banco de dados e/ou difratogramas obtidos em outros estudos.

A DRX consiste em incidir um feixe colimado e monocromático de raios-X sobre a amostra cristalina, sendo que isso ocorre com um comprimento de onda λ , bem definido. As ondas difratadas pelos planos de elevada concentração atômica num ângulo de refração igual ao de incidência θ , devem obedecer à relação de Bragg, onde d é distância interplanar.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios-X) pelos materiais, em particular nos catalisadores, podem informar sobre as estruturas superficiais e o tamanho de partículas.

4.7.2 Volumetria de nitrogênio (Método BET)

A determinação do tamanho e distribuição dos poros é de suma importância na avaliação e caracterização de um catalisador, pois está relacionada à avaliação da área total do sólido.

A análise BET (volumetria de nitrogênio) torna possível determinar a área específica e volume dos poros. Basicamente, esta técnica de adsorção de gases consiste na determinação da quantidade de adsorvato necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida.

Este método foi desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller. A partir da equação de uma isoterma, o número de moléculas necessário para formar a monocamada pode ser avaliado e, como a área ocupada por uma molécula gasosa pode ser estimada, calcula-se a área específica exposta do material.

Utilizou-se neste trabalho para este fim, um equipamento de isoterma BET da marca QUANTA CHROME modelo NOVA e1200 (Figura 17).

Figura 17: Equipamento de análise BET da marca QUANTA CHROME modelo NOVA e1200.



Fonte: (QUANTACHROME, 2013).

4.7.3 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)

A análise ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry), ou seja, espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, é uma técnica de análise química instrumental que faz uso de uma fonte de excitação da queima de etileno em argônio formando plasma à alta temperatura (7.000-10.000 K) para produzir, em uma amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos excitados que emitem radiação em

comprimentos de onda na faixa de 125 a 950nm, característicos dos elementos nela presentes.

Um equipamento de ICP é, portanto, constituído basicamente por um sistema de vaporização e nebulização (como em um equipamento de análise por absorção atômica), uma fonte de geração de plasma, um sistema óptico de detecção da resposta do átomo à excitação e um microcomputador para comando do conjunto e tratamento dos dados.

O plasma é formado por mecanismos de colisão entre moléculas e íons de argônio em um campo magnético induzido por radiofrequência. A tocha que sustenta o plasma é formada por 3 tubos de quartzo concêntricos, circundados e por uma bobina de indução por meio da qual energia de 2 a 3 KW é fornecida. O fluxo de argônio passa através da tocha e é ionizado pelo campo magnético produzido pela bobina de indução. O campo magnético tem linhas de força axiais e as partículas de argônio encontram resistência, produzindo aquecimento e mais ionização. O fluxo de gás é semeado de elétrons livres que interagem com o campo magnético, adquirindo energia suficiente para ionizar mais o fluxo de gás. Um plasma em forma de chama de vela aparece sobre a tocha de quartzo e se autosustenta pela continuidade do processo. Nos três tubos de quartzo da tocha flui argônio: entre o mais externo e o intermediário escoam cerca de 15L/min e sua função é de resfriamento e pequena ionização; entre o intermediário e o central passa 1L/min e este fluxo, chamado auxiliar, é semeado com íons e elétrons por meio da bobina de indução. O tubo central é o que arrasta a amostra em forma de aerossol, a partir do nebulizador (0.7 a 1.5L de argônio/min). A temperatura obtida no plasma, perto da bobina indutora, é de 10.000 K.

A amostra em solução é levada até o plasma da tocha por uma bomba peristáltica, cujo controle do fluxo pode ser regulado e deve ser mantido constante durante as etapas de calibração e análise, para não gerar erros.

A absorção e a emissão atômica dependem da fonte de energização. A combustão de ar e gás liquefeito de petróleo (GLP) (bico de Bunsen) pode atingir 1973 K, a combustão de acetileno gera 2373 K a 2673 K, a de acetileno e óxido nitroso chega a 2873 K – 3073 K, enquanto a centelha de um arco voltaico pode chegar os 5000 K. A técnica do ICP, com seus 10000 K atuando sobre os elementos, produz uma quantidade de linhas de emissão muito maior que em outros sistemas,

sendo essa energia suficiente para excitar não só os átomos, mas também os íons que chegam ao plasma.

Existem atualmente ICPs sequenciais e/ou simultâneos, tanto para análises de amostras líquidas como sólidas. Nos equipamentos sequenciais um monocromador desloca-se até o ponto do espectro em que se encontra a linha escolhida para dosagem, varrendo um pequeno intervalo de 0.1nm ou fixando-se sobre o pico para a quantificação. Nos equipamentos simultâneos, há canais fixos colocados no circuito de Rowland. E existem equipamentos simultâneos e sequenciais: a parte simultânea é útil para ganhar tempo e a sequencial pode trazer a versatilidade necessária em pesquisa de outros elementos.

4.8 Avaliação de atividade catalítica

A avaliação de atividade catalítica no processo de HDS do catalisador sintetizado e do catalisador comercial padrão (BR 257 R) foi realizada em um reator de leito fixo com fluxo contínuo, utilizando o DBT como molécula modelo em uma unidade de avaliação de alta de pressão (UAP) (Figura 18).

Figura 18: Equipamento PID Eng&Tech Microactivity-Reference.



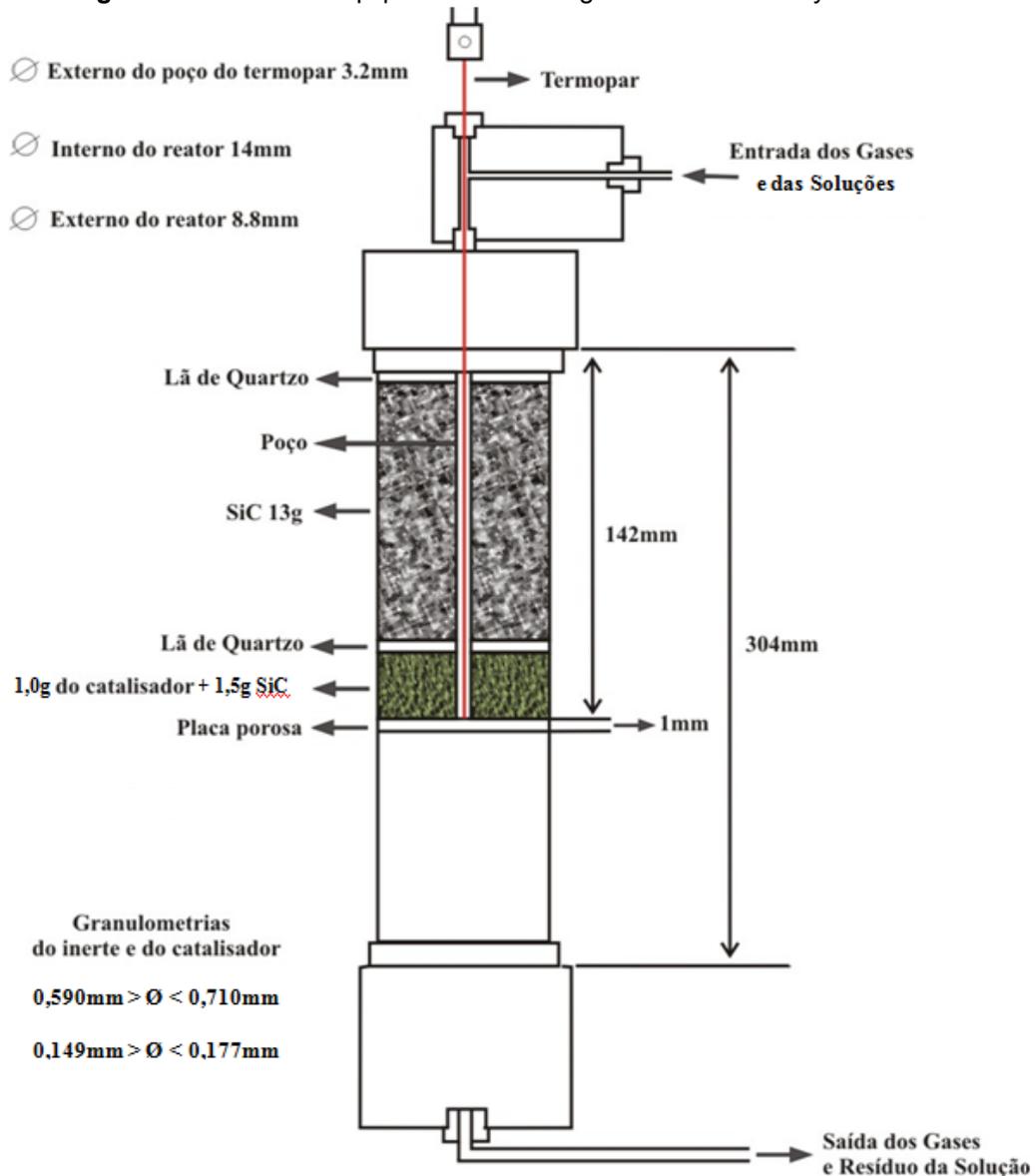
Fonte: (PID ENG&TECH, 2013).

O material referente ao catalisador sintetizado e ao comercial padrão (BR 257 R) após ser calcinado foi cuidadosamente triturado em almofariz. Depois, o material foi selecionado de forma a se obter partículas com granulometria na faixa de 80 a 100 mesh.

O material selecionado e um material inerte (SiC que é utilizado para preencher o reator) foram secos em estufa com recirculação de ar a 100°C por 2 horas.

Após a secagem ~ 1.0g do respectivo catalisador e ~1,5 g do SiC foram pesados e homogeneizados. O carregamento do reator com o material foi realizado conforme a Figura 19.

Figura 18: Reator do equipamento PID Eng&Tech Microactivity-Reference.



Fonte: O autor.

Após carregamento do reator, esse foi conectado a unidade de avaliação de alta pressão (UAP) e então foi realizado o teste de pressão na unidade.

Para o teste de pressão a unidade foi purgada com fluxo de 30mL/minuto de N_2 por 15 minutos para remoção de ar e depois pressurizada com fluxo de 30mL/minuto de H_2 a uma pressão de 6bar por 30 minutos.

Anteriormente à etapa de sulfetação o reator passa pela etapa de saturação com CS_2 . Em tal etapa, sob fluxo de 30mL/minuto de H_2 , a pressão do sistema foi elevada para 40bar e a temperatura do reator elevada de 25°C até 100°C com taxa de 1,6°C/minuto. Foi introduzida, então, a carga de sulfetação com vazão de 0,03mL/min de CS_2 . Esperou-se o tempo necessário (aprox. 180 minutos) para que o sistema saturasse com a solução de CS_2 , o que é observado quando na saída do separador líquido/gás inicia-se o gotejamento da solução de CS_2 .

Após a saturação a temperatura do reator foi elevada de 100°C até 240°C com taxa de 1,6°C/min e mantida a 240°C por 60 minutos. A temperatura foi então elevada de 240°C até 320°C com taxa de 1,6°C/minuto e mantida por 120 minutos, mantendo-se as mesmas condições de pressão (40bar), fluxo (30mL H_2) e vazão (0,03mL/min de CS_2), em todas as etapas de aquecimento.

Em seguida iniciou-se o processo de resfriamento. Assim que a temperatura atingiu 180°C, a alimentação da carga de sulfetação foi fechada, permanecendo somente o fluxo de H_2 e foi mantida a pressão do reator em 40bar até atingir 30°C até o início da reação de HDS.

4.8.1 Reação de hidrodessulfurização (HDS)

A reação de HDS tem início com a saturação do sistema com solução de DBT (2% em hexadecano). Nessa etapa a temperatura do reator foi mantida em 30°C sob fluxo de 30mL/min de H_2 , a pressão foi elevada para 30bar e a vazão da solução de DBT foi de 0,1mL/min.

Esperou-se o tempo necessário (~2 horas) para a saturação do sistema, o que é observado quando na saída do separador líquido/gás inicia-se o gotejamento da solução de DBT. Mantendo as condições de pressão, vazão da solução de DBT e fluxo de hidrogênio, elevou-se a temperatura do reator até 280°C com taxa de 5°C/min. Ao atingir 280°C começou a contagem do tempo zero da reação de HDS.

Ao atingir 280°C, mantiveram-se as condições de pressão, vazão da solução de DBT, fluxo de hidrogênio e temperatura por 5 horas. Passado esse tempo elevou-se a temperatura do reator até 300°C com taxa de 5°C/min, e mantiveram-se as mesmas condições por 4 horas.

Finalmente elevou-se a temperatura do reator até 320°C com taxa de 5°C/min; ao atingir 320°C mantiveram-se as condições de pressão, vazão da solução de DBT, fluxo de hidrogênio e temperatura por mais 4 horas.

A taxa de conversão de DBT foi acompanhada coletando amostras a cada 1 hora e analisando-as em cromatografia gasosa no equipamento da marca SHIMADZU modelo GC-2014 (Figura 20).

Figura 19: Equipamento de cromatografia gasosa da marca SHIMADZU modelo GC-2014.



Fonte: (SHIMADZU, 2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados, os resultados obtidos nas sínteses e caracterizações dos precursores do catalisador mássico NiMoW produzidos pelo método de co-precipitação em meio alcalino e do catalisador comercial padrão (BR 257 R). Além disso, são também apresentados os desempenhos dos mesmos na reação de HDS utilizando o DBT como molécula modelo.

5.1 Síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW pelo método de co-precipitação em meio alcalino

As quantidades de reagentes utilizados foram calculadas de forma a manter uma proporção atômica Ni:Mo:W de 2:1:1 levando em conta a pureza e a umidade dos reagentes.

Considerando os reagentes utilizados e o tamanho dos recipientes disponíveis, verificou-se que as sínteses a serem realizadas poderiam conter apenas porções de aproximadamente de 0,0375mols de W, 0,0375mols de Mo e 0,075mols de Ni.

Os cálculos mostraram que a quantidade de ácido túngstico (H_2WO_4) suficiente para conter 0,0375mols de W seria 9,87g, porém o mesmo apresentou 20% de umidade e, portanto, sua quantidade foi corrigida de 9,87g para 12,34g.

No caso do molibdato de amônio tetrahidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) os cálculos mostraram que a quantidade de tal composto suficiente para conter 0,0375mols de Mo seria 6,6g. No entanto, o rótulo do mesmo indicava 5% de impurezas, portanto sua quantidade foi corrigida de 6,6g para 6,95g.

No caso do nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) os cálculos mostraram que a quantidade de tal composto suficiente para conter 0,075mols de Ni seria 21,80g. No entanto, o rótulo do mesmo indicava 3% de impurezas, portanto sua quantidade foi corrigida de 21,8 g para 22.47g.

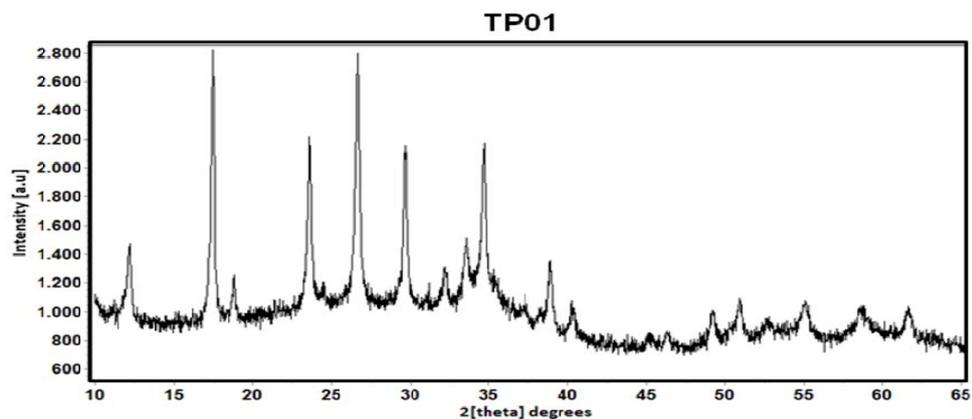
5.1.1 Testes de procedimento da síntese do precursor do catalisador mássico NiMoW

Primeiramente foram realizados seis testes de procedimento da síntese do precursor do catalisador NiMoW, introduzindo pequenas variações no processo, para determinar qual seria a melhor forma de conduzir o procedimento de síntese e para avaliar possíveis interferências no processo. Esses testes de síntese foram denominados TESTES DE PROCEDIMENTO: TP01, TP02, TP03, TP04, TP05 e TP06.

Nos testes de síntese TP01 e TP02 o processo foi interrompido logo após o refluxo de 3 horas e foi retomado 12 horas depois. Nos testes TP03 e TP04 o processo foi interrompido logo após o processo de evaporação e foi retomado 12 horas depois. Nos testes TP05 e TP06 o processo foi feito sem ser interrompido.

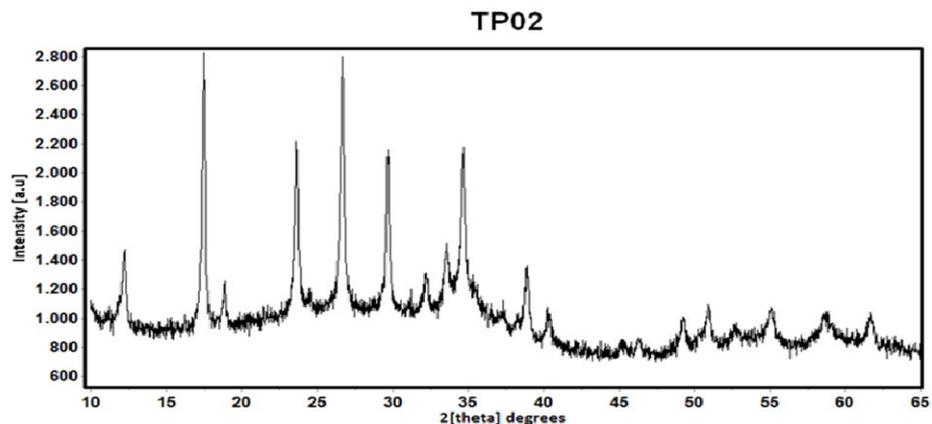
As Figuras de 21 a 26 mostram os difratogramas de raios-X dos testes de síntese TP01 a TP06 do precursor do Catalisador Mássico NiMoW obtidos pelo método de co-precipitação em meio alcalino.

Figura 20: Difratograma de raios-x do material TP01.

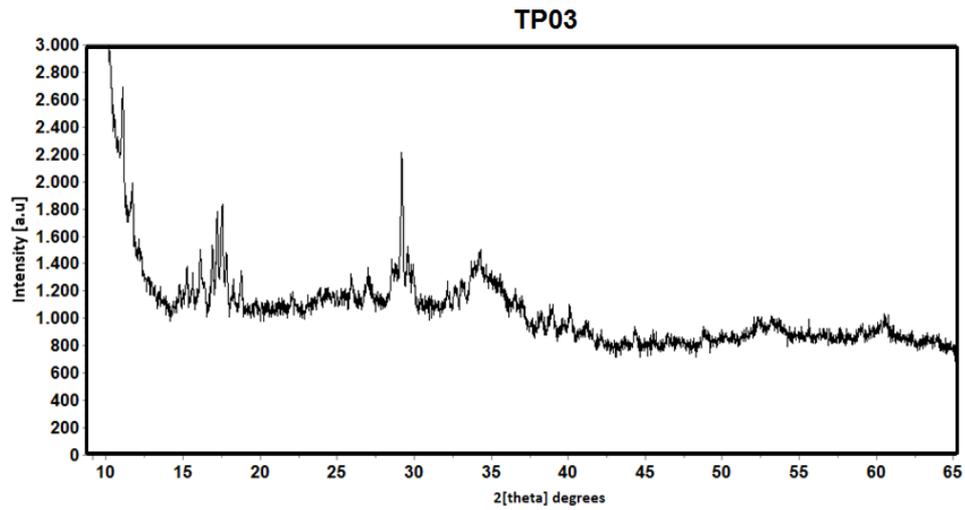


Fonte: O autor.

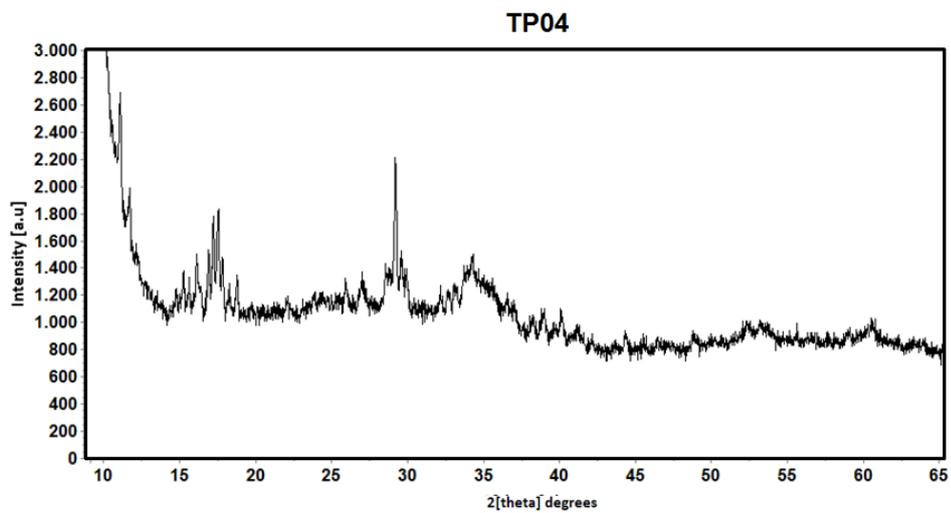
Figura 22: Difratograma de raios-x do material TP02.



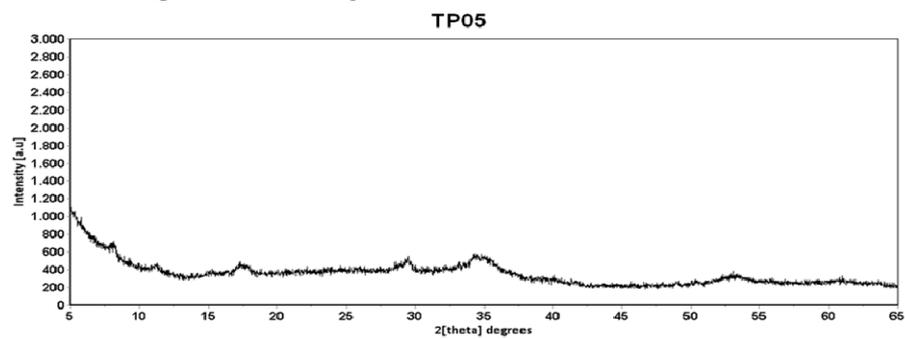
Fonte: O autor.

Figura 21: Difratoograma de raios-x do material TP03.

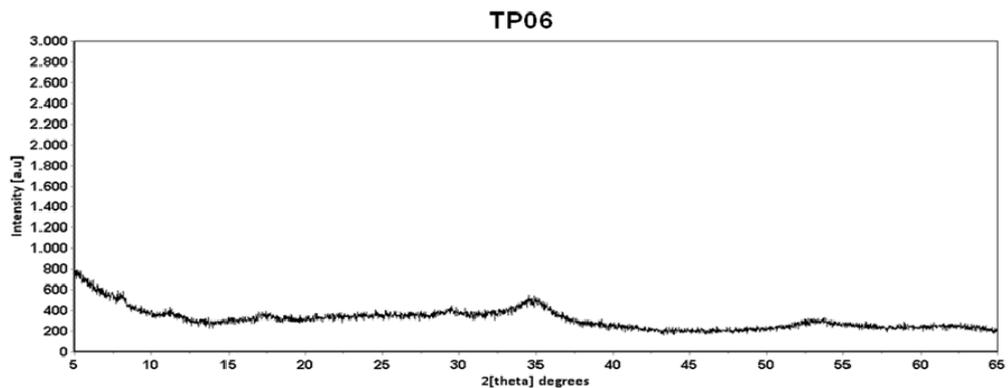
Fonte: O autor.

Figura 22: Difratoograma de raios-x do material TP04.

Fonte: O autor.

Figura 23: Difratoograma de raios-x do material TP05.

Fonte: O autor.

Figura 26: Difratograma de raios-x do material TP06.

Fonte: O autor.

Conforme pode ser observado nos difratogramas de raios-X, nos testes de procedimento de síntese do precursor do catalisador NiMoW de TP01 a TP04, em que houve interrupções durante o processo de síntese, o material obtido apresentou picos cristalinos. No entanto, os difratogramas de raios-X dos testes de procedimento de síntese TP05 e TP06 apresentaram características de materiais essencialmente amorfos.

Comparando-se os difratogramas de raios-X dos testes de procedimento de síntese TP01, TP02, TP03, TP04, TP05 e TP06 com o das curvas do difratograma de raios-X apresentado em Riley et al. (2000) (Figura 6) nota-se que há uma grande semelhança entre os mesmos. Os difratogramas de TP01, TP02, TP03 e TP04 se assemelham com as curvas A e B onde a proporção de Mo e W varia da seguinte forma: A = $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}$ e B = $\text{Mo}_{0,7}\text{W}_{0,3}$. Já os difratogramas de TP05 e TP06 se assemelham com as curvas C, D, E e F onde a proporção de Mo e W varia da seguinte forma: C = $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}$; D = $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}$; E = $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,9}$; F = Mo_0W_1 .

Optou-se, então, por adotar o processo de síntese sem interrupções uma vez que o material obtido em Riley et al. (2000) é descrito como um material essencialmente amorfo.

5.1.2 Sínteses teste do precursor do catalisador mássico NiMoW

Devido à baixa capacidade volumétrica dos equipamentos utilizados e para que houvesse uma certeza da repetitividade dos resultados, foram realizados oito

testes de síntese conforme descrito a seguir, e os materiais obtidos foram denominados T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07 e T08, antes da calcinação.

Nos oito testes de síntese acompanharam-se as variáveis: tempo de adição dos reagentes; quantidades dos reagentes adicionados; taxa de adição dos reagentes; pH antes e depois da adição dos reagentes; características visuais da solução; tempo de cada etapa e o rendimento das sínteses.

Os resultados não numéricos serão descritos a seguir juntamente com a descrição detalhada do processo.

Em 300mL de solução 0,5% (v/v) de hidróxido de amônio (com pH $11,2 \pm 0,2$), mantida sob agitação mecânica de 200rpm e com a temperatura entre 30°C e 40°C, adicionou-se lentamente $12,36 \pm 0,02$ g de ácido túngstico (H_2WO_4) recém-preparado em pó, atingindo um tempo total de adição de 20 minutos ± 0 (Taxa de adição de $0,62 \pm 0,00$ g/min), e obteve-se uma solução ligeiramente turva com pH $7,7 \pm 0,00$.

Em seguida adicionou-se $6,94 \pm 0,03$ g de molibdato de amônio tetra hidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) atingindo um tempo total de adição de 3 minutos ± 0 (Taxa de adição de $2,31 \pm 0,01$ g/min), obtendo-se uma solução ligeiramente turva com pH $6,7 \pm 0,0$.

Logo após adicionou-se $22,54 \pm 0,04$ g de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) previamente dissolvido em 10mL de água deionizada de uma só vez. Imediatamente após a adição da solução do sal de níquel, formou-se uma suspensão leitosa de coloração esverdeada com pH $\sim 5,7 \pm 0,1$.

Com o auxílio de uma bureta, acrescentou-se $59,37 \pm 5,01$ mL de hidróxido de amônio concentrado, de forma lenta e contínua, até alcançar pH $10,1 \pm 0,1$ atingindo um tempo total de adição de $5,12 \pm 0,35$ min. (Taxa de adição de $11,58 \pm 0,52$ g/min) e obteve-se uma solução límpida de coloração azul intensa.

A solução foi, então, submetida a um refluxo de 3 horas, durante o qual se manteve a agitação mecânica de ~ 200 rpm, a temperatura do banho em $\sim 100^\circ C$ e a temperatura reacional entre $90^\circ C$ e $100^\circ C$. Durante o processo de refluxo (aproximadamente uma hora e meia após o início do refluxo), a solução tornou-se ligeiramente turva (sobrenadante límpido azul e precipitado verde claro). Ao final do refluxo obteve-se uma suspensão de pH $8,3 \pm 0,2$.

Após o refluxo, retiraram-se os condensadores e teve início o processo de evaporação no qual se manteve a temperatura reacional entre $90^\circ C$ e $100^\circ C$. O

tempo de evaporação do excesso de hidróxido de amônio foi de $2,72 \pm 0,21$ horas e o pH final foi de $6,9 \pm 0,0$.

Após concluir a etapa de evaporação, a suspensão (sobrenadante límpido ligeiramente verde claro e precipitado verde claro) foi então resfriada até temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e o sólido suspenso foi separado do sobrenadante por filtração a vácuo. Obteve-se um sólido de coloração verde e uma água mãe límpida de coloração ligeiramente verde clara.

É importante ressaltar que a etapa de lavagem do produto foi excluída do processo. Isso foi possível uma vez que os reagentes utilizados ou não geram íons não metálicos (H_2WO_4) ou os íons não metálicos gerados não tem potencial para afetar o produto ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) por fazerem parte do produto final (NH_4) ou por serem altamente solúveis ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e não deixarem quantidade significativa de resíduos.

O sólido isolado na filtração foi seco em estufa a 50°C por $11,56 \pm 0,50$ horas e obteve-se $16,81 \pm 0,10$ g de um pó muito fino ($\phi < 0.038\text{mm}$) de coloração verde.

Separando-se uma alíquota da água mãe nota-se que, em todas as sínteses, a mesma apresentou uma coloração verde clara, quase transparente (solução muito diluída). Uma análise por absorção atômica feita na água mãe de coloração mais intensa (provinda da síntese T08) mostrou concentrações abaixo de 62mg/L de Ni.

Ficou evidente pela observação que quanto mais próximo de 6,8 fosse o pH da suspensão após a evaporação, mais límpida era a água mãe resultante da filtração.

Os resultados numéricos obtidos nas sínteses teste: T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07 e T08 estão descritos de forma sucinta na TABELA 2.

Tabela 2: Resultados numéricos obtidos nas sínteses de T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07, T08.

Etapas do processo	Variáveis	Sínteses								média	desvio	desvio %
		T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07	T08			
Adição de H ₂ WO ₄	tempo de adição (min)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	0,00	0,00%
	Quantidade (g)	12,34	12,39	12,35	12,39	12,34	12,38	12,35	12,36	12,363	0,02	0,17%
	Taxa de adição (g/min)	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,00	0,00%
	pH inicial	11,1	11,2	10,8	11,3	11,3	11,2	11,0	11,3	11,2	0,2	1,47%
	pH final	7,4	7,3	7,5	7,7	7,6	8,0	8,5	8,0	7,7	0,4	5,31%
Adição de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	tempo de adição (min)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	0,00	0,00%
	Quantidade (g)	6,90	6,95	6,95	6,90	6,96	6,94	6,98	6,97	6,94	0,03	0,43%
	Taxa de adição (g/min)	2,30	2,32	2,32	2,30	2,32	2,31	2,33	2,32	2,31	0,01	0,43%
	pH inicial	7,4	7,3	7,5	7,7	7,6	8,0	8,5	8,0	7,7	0,4	5,31%
	pH final	6,5	6,5	6,6	6,6	6,7	6,8	7,0	6,8	6,7	0,2	2,57%
Adição de Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Quantidade (g)	22,50	22,60	22,55	22,53	22,50	22,56	22,50	22,55	22,54	0,04	0,16%
	pH inicial	6,5	6,5	6,6	6,6	6,7	6,8	7,0	6,8	6,7	0,2	2,57%
	pH final	5,6	5,6	5,7	5,7	5,7	5,9	5,9	5,8	5,7	0,1	1,89%
Adição de NH ₄ OH	tempo de adição (min)	5,00	5,00	6,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,125	0,35	6,90%
	Quantidade (mL)	56,00	60,00	70,00	57,00	63,00	58,00	55,00	56,00	59,37	5,01	8,44%
	Taxa de adição (mL/min)	11,20	12,00	11,67	11,40	12,60	11,60	11,00	11,20	11,58	0,52	4,48%
	pH inicial	5,6	5,6	5,7	5,7	5,7	5,9	5,9	5,8	5,7	0,1	1,89%
	pH final	10,0	10,1	10,3	10,7	10,1	10,0	10,1	10,0	10,1	0,1	0,75%
Refluxo	pH inicial	10,0	10,1	10,3	10,1	10,1	10,0	10,1	10,0	10,1	0,1	0,75%
	pH final	8,5	8,6	8,5	8,2	8,0	8,0	8,5	8,0	8,3	0,2	2,96%
	tempo (h)	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	0,00	0,00%
Evaporação	pH inicial	8,5	8,6	8,5	8,2	8,0	8,0	8,5	8,0	8,3	0,2	2,96%
	pH final	6,9	6,8	6,9	6,8	6,9	6,9	6,8	6,9	6,9	0,1	0,59%
	tempo (h)	2,80	2,70	2,80	3,00	2,50	2,50	3,00	2,50	2,72	0,21	7,78%
Secagem	rendimento (g)	16,86	16,90	16,88	16,85	16,87	16,62	16,81	16,71	16,81	0,10	0,58%
	tempo (h)	12,00	11,00	12,00	12,00	11,00	11,50	11,00	12,00	11,56	0,50	4,29%

Fonte: O autor.

5.1.3 Calcinação do precursor do catalisador mássico NiMoW

Apresenta-se a seguir a influência da atmosfera durante a calcinação do composto precursor do catalisador mássico NiMoW não moldado.

Após a calcinação a vácuo, obteve-se um material uniforme de coloração castanha clara (Figura 27).

Após a calcinação com fluxo de N_2 obteve-se um material bifásico (Figura 28). Sua parte inferior apresentou coloração castanha clara e a parte superior coloração preta. Tal resultado pode ser devido a dificuldades em manter um fluxo de gás uniformemente distribuído sobre a amostra.

Figura 27: Barquete com catalisador não moldado após calcinação a vácuo.



Figura 24: Catalisador não moldado após calcinação com fluxo de N_2 .



Fonte: O autor.

Devido a não uniformidade do material obtido no processo de calcinação com fluxo de N_2 , optou-se por adotar o processo calcinação a vácuo.

Vale ressaltar que tal processo, além de resultar em um material uniforme se mostra um processo mais simples por não exigir preocupações com uniformidade do fluxo de gás sobre a amostra e mais econômico por não precisar de um fluxo de gás.

No entanto, para aplicação industrial, um cálculo de viabilidade deve ser feito uma vez que unidades reacionais que suportam pressões abaixo da pressão atmosférica têm custo consideravelmente maior que unidades reacionais que trabalham sob pressão atmosférica.

Uma pequena alíquota de cada um dos materiais obtidos nas 8 sínteses teste (T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07 e T08) foram então calcinadas pelo procedimento a vácuas e foram denominadas T01C, T02C, T03C, T04C, T05C, T06C, T07C e T08C, respectivamente.

A calcinação de uma pequena alíquota dos materiais antes de ser moldado se faz necessária apenas para os procedimentos de caracterização.

Os materiais T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07, T08, T01C, T02C, T03C, T04C, T05C, T06C, T07C e T08C foram caracterizados por difratometria de raios-X.

Após confirmação de resultados semelhantes nas análises por difratometria de raios-X os produtos não calcinados T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07 e T08, e os produtos calcinados T01C, T02C, T03C, T04C, T05C, T06C, T07C e, T08C foram então, misturados formando os lotes denominados LOTE1 e LOTE1C, respectivamente.

Apenas os materiais calcinados T01C, T02C, T03C, T04C, T05C, T06C, T07C e T08C puderam ser caracterizados por Volumetria de Nitrogênio (Método BET).

Os materiais T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07 e T08 não puderam ser caracterizados por tal método uma vez que os mesmos se decompõem durante o tratamento térmico que precede a análise.

Por não ser possível analisar o material não calcinado por volumetria de Nitrogênio (Método BET) e para poder comparar os resultados de difratometria de raios-X, aproximadamente 2g do material obtido no LOTE1 foi então calcinada a vácuo e obteve-se um material de coloração castanha clara, denominado LOTE1C.

5.1.4 Moldagem do precursor do catalisador mássico NiMoW

Devido a sua granulometria extremamente fina ($\phi < 0.038\text{mm}$) foi necessário moldar o catalisador trimetálico (NiMoW) antes de coloca-lo no reator da unidade de avaliação catalítica (UAC) para que o mesmo não fosse arrastado durante o processo de avaliação catalítica.

Como não foi possível moldar utilizando apenas o catalisador, o processo de moldagem utilizou como agente ligante um hidróxido precursor de alumina (AlO(OH)) sintetizado no Laboratório de Catalisadores da UNIVAP (LabCat).

Em um almofariz foram adicionadas uma alíquota do material LOTE1 (não calcinado) e uma alíquota do hidróxido precursor de alumina (selecionados $\leq 0.038\text{mm}$) na proporção 80% e 20% respectivamente (Figura 29). Estes foram, então, macerados com o auxílio de um pistilo até formar um material uniforme (Figura 30).

Em seguida adicionou-se lentamente o agente dispersante HNO_3 a 10% (v/v) (para ~ 20 gramas de massa, a taxa de adição foi de $\sim 0.22\text{mL/min}$). A adição do HNO_3 foi interrompida após a obtenção de uma pasta homogênea com propriedade adequada à moldagem por extrusão.

Figura 25: Alíquotas de material do LOTE1 + hidróxido precursor de alumina (selecionados $\phi \leq 0.038\text{mm}$) na proporção 80% e 20% antes da maceração.



Figura 26: Alíquotas de material do LOTE1 + hidróxido precursor de alumina (selecionados $\phi \leq 0.038\text{mm}$) na proporção 80% e 20% após a maceração.



Fonte: O autor.

O material obtido foi transferido para uma extrusora manual (Figura 16) e moldado em formato trilobo. Os extrudados foram secos em uma estufa com circulação forçada de ar, durante 12h, em temperatura de 50°C . Após secagem, o material moldado foi cortado manualmente obtendo-se “pellets” de coloração verde clara com comprimento variando entre 3.5mm e 6.5mm. Esse material foi denominado LOTE1M (Figura 31).

Uma alíquota do material LOTE1M ($\sim 4\text{g}$) foi então calcinada a 400°C (taxa de elevação da temperatura 7°C/min) sob pressão de 200mmHg em forno túnel. Obteve-se um material de coloração castanha clara, que foi denominado LOTE1MC (Figura 32).

Figura 27: Pellets do material moldado do LOTE1M.



Fonte: O autor.

Figura 28: Pellets do material moldado e calcinado a vácuo do LOTE1MC.



Fonte: O autor.

5.2 Caracterização

Nesse subitem serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos materiais produzidos bem como do catalisador comercial padrão (BR 257 R).

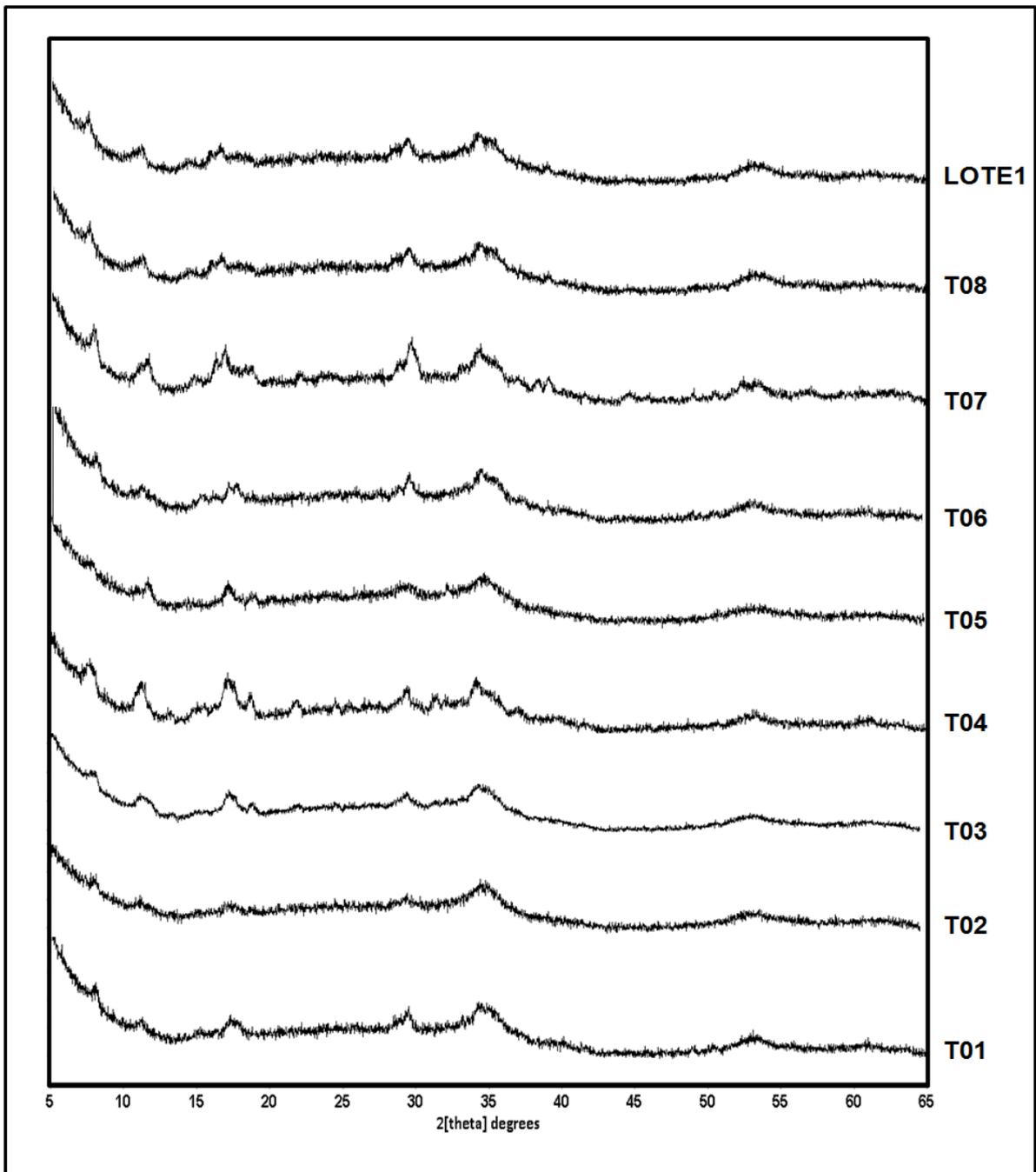
5.2.1 Difractometria de raios-x

Conforme citado no item 5.1.1, primeiramente foram realizados 06 testes de procedimento de síntese do precursor do catalisador NiMoW para determinar qual a melhor forma de conduzir os teste de síntese.

A caracterização pela difratometria de RX dos 06 testes de procedimento de síntese em comparação com a mesma análise no material da patente (RILEY et al., 2000) auxiliou na definição e escolha do procedimento que seria adotado para a realização das 8 sínteses teste.

A Figura 33 foi organizada de forma a mostrar os difratogramas de raios-X das 8 sínteses teste do precursor do Catalisador Mássico NiMoW obtidas pelo método de co-precipitação em meio alcalino, denominadas T01 a T08, e o difratograma de raios-X do LOTE1 formado pela mistura das 08 sínteses teste.

Figura 29: Difratogramas de raios-x do material das sínteses teste do precursor do catalisador mássico NiMoW obtidas pelo método de co-precipitação em meio alcalino (T01 a T08) e o do LOTE1 formado pela mistura das 08 sínteses teste.



Fonte: O autor.

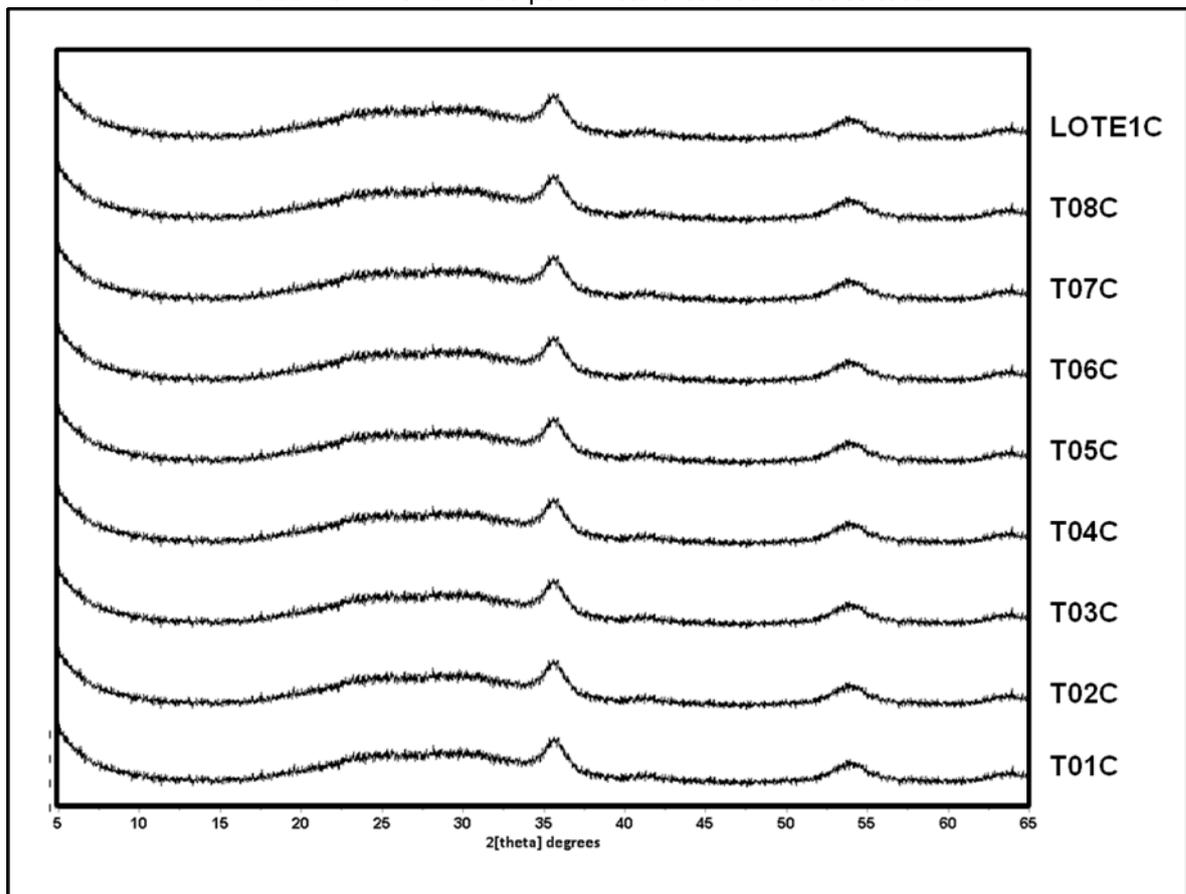
Observa-se que os difratogramas de raios-X das 08 sínteses do precursor do catalisador mássico NiMoW obtidos pelo método de co-precipitação em meio alcalino, denominadas T01 a T08, apresentam um padrão semelhante entre si. O material das oito sínteses foi misturado constituindo um lote de material denominado

LOTE1. E conforme pode ser observado nas figuras acima, este lote também foi submetido ao difratograma de raios-X. Comparando-se o difratograma de raios-X de cada síntese (T01 a T08) como o do LOTE1 também houve um padrão semelhante entre si.

Comparando-se os difratogramas de raios-X das sínteses de T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07, T08 e LOTE1 com o das curvas do difratograma de raios-X apresentado em RILEY et al, 2000 (FIGURA 6) nota-se que há uma grande semelhança entre os mesmos e as curvas C, D, E e F, onde a proporção de W e Mo varia da seguinte forma: C = $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}$; D = $\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7}$; E = $\text{Mo}_{0,1}\text{W}_{0,9}$; F = Mo_0W_1 .

A Figura 34 a seguir foi organizada de forma a mostrar os difratogramas de raios-X dos precursores do Catalisador Mássico NiMoW sintetizados, após a calcinação, denominados T01C a T08C, e o difratograma do LOTE1C.

Figura 30: Difratogramas de raios-x das sínteses teste do precursor do catalisador mássico NiMoW obtidas pelo método de co-precipitação em meio alcalino, após calcinação (T01C a T08C) e do LOTE1C formado pela mistura das 08 sínteses teste.



Fonte: O autor.

Contata-se que os difratogramas de raios-X das 08 sínteses do precursor do catalisador mássico NiMoW obtidos pelo método de co-precipitação em meio alcalino, após a calcinação a vácuo, denominadas T01C a T08C, apresentam um padrão semelhante entre si, o que conduz a um material resultante de sua mistura (LOTE1C) extremamente homogêneo em relação aos seus constituintes.

5.2.2 Volumetria de nitrogênio (Método BET)

Em catalisadores utilizados em catálise heterogênea, a porosidade e a área específica são duas propriedades extremamente importantes uma vez que interferem diretamente na atividade dos catalisadores. Isso ocorre porque a acessibilidade aos sítios ativos está diretamente relacionada com a atividade catalítica e, portanto, propriedades como área específica, volume e diâmetro dos poros são parâmetros essenciais para a catálise.

As Tabelas 3, 4 e 5 mostram os resultados da análise de volumetria de nitrogênio (Método BET) dos materiais T01C, T02C, T03C, T04C, T05C, T06C, T07C, T08C, LOTE1C, LOTE1MC bem como do catalisador comercial padrão (BR 257 R).

Nota-se que os 08 materiais sintetizados se mostram altamente semelhantes entre si, apresentando um desvio menor que 10% em suas áreas superficiais e volume de poros e menor que 0,34% em seus diâmetros de poros.

Considerando o fato de que (segundo o manual do equipamento da marca QUANTA CHROME modelo NOVA e1200) os resultados podem apresentar um erro de aproximadamente 10%, é plausível afirmar que os compostos são praticamente iguais.

Tabela 3: Resultados da análise de volumetria de nitrogênio (Método BET) dos materiais T01C, T02C, T03C, T04C, T05C, T06C, T07C, T08C, após calcinação a vácuo.

Material	Variáveis		
	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (mL/g)	Diâmetro de poros (Å)
T01C	83,3	0,10	36
T02C	90,5	0,09	36
T03C	83,8	0,08	36
T04C	106,1	0,10	36
T05C	86,0	0,09	36
T06C	89,9	0,09	36
T07C	93,8	0,09	36
T08C	82,5	0,08	36
Média	89,5	0,09	36
Desvio	7,8	0,01	0,0
Desvio %	8,7%	9,8%	0,0%

Fonte: O autor.

Tabela 4: Resultados da análise de volumetria de nitrogênio (Método BET) dos materiais LOTE1C, LOTE1MC, após calcinação a vácuo.

Material	Variáveis		
	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (mL/g)	Diâmetro de poros (Å)
LOTE1C	91,4	0,10	36
LOTE1MC	103,1	0,15	36
Variação	11,7	0,05	0,0
Desvio %	12,8%	49,0%	0,0%

Fonte: O autor.

Nota-se que, levando em conta o erro de 10% do equipamento, o processo de moldagem não acarretou em mudanças significativas na área específica nem no diâmetro dos poros do material. Porém houve um aumento de quase 50% no volume de poros do material. Tal diferença provavelmente se deve à contribuição do agente ligante utilizado.

Tabela 5: Resultados da análise de volumetria de nitrogênio (Método BET) dos materiais, LOTE1MC, após calcinação a vácuo.

Material	Variáveis		
	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (mL/g)	Diâmetro de poros (Å)
LOTE1MC	103,1	0,15	36
BR 257 R	164,8	0,51	85
Variação	61,6	0,36	49
Desvio %	59,8%	240,3%	136,8%

Fonte: O autor.

Observando a Tabela 5 verifica-se que o catalisador comercial padrão (BR 257 R) apresenta área específica, volume de poros e diâmetro de poros aproximadamente 60%, 240% e 137% maiores do que o LOTE1MC, respectivamente.

A área específica, o volume e o diâmetro de poros têm influencia direta na atividade catalítica, uma vez que facilitam ou dificultam o contato do catalisador com os compostos envolvidos em uma reação química heterogênea.

As diferenças de área específica, volume de poros e diâmetro de poros apresentadas pelo catalisador comercial padrão (BR 257 R) são as causas mais prováveis para as diferenças que serão observadas na avaliação catalítica apresentada no item 5.3.

5.2.3 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

Os resultados das análises de ICP-AES que estão apresentados na Tabela 6 mostram as proporções de molares de Ni:Mo:W dos materiais LOTE1, LOTE1C, LOTE1M, LOTE1MC e do catalisador comercial padrão (BR 257 R).

Tabela 6: Resultados da análise de ICP-AES dos materiais, LOTE1, LOTE1C, LOTE1M, LOTE1MC e do catalisador comercial padrão (BR 257 R).

Material	Mols		
	Ni	Mo	W
BR 257 R	1,9	1,0	1,0
LOTE1	1,47	0,33	0,73
LOTE1C	1,49	0,33	0,73
LOTE1M	1,50	0,33	0,74
LOTE1MC	1,50	0,33	0,71
Média	1,49	0,33	0,73
Desvio	0,02	0,00	0,01
Desvio %	1,1%	0,0%	1,8%

Fonte: O autor.

Pode-se observar que o material sintetizado apresentou uma proporção Ni:Mo:W de aproximadamente 1,5:0,3:0,7, equivalente a 2,0:0,4:0,9. Já o catalisador comercial padrão (BR 257 R) apresentou uma proporção Ni:Mo:W de aproximadamente 2:1:1.

Este resultado confirma a semelhança observada entre os difratogramas de raios-X dos materiais LOTE1 e o apresentado em RILEY et al. (2000) (Figura 6) onde a curva D se refere a um material com proporções Mo:W de 0,3:0,7.

No entanto, nas sínteses utilizou-se quantidade de reagentes visando produzir um material com proporção Ni:Mo:W de aproximadamente 2:1:1, o que não foi obtido.

Fica evidente que houve perda significativa de Mo e perda relativamente pequena de W, no entanto não é possível dizer com precisão em qual etapa e como ocorreu tal perda.

Dentre as possíveis causas estão:

- Substituição do metatungstato de amônio por ácido túngstico: tal substituição foi feita para eliminar a etapa de lavagem do filtrado, porém, por se tratar de um reagente diferente, pode ter interferido na incorporação dos metais;

- Filtração a vácuo: utilizou-se tal procedimento para agilizar o processo enquanto a patente cita filtração normal;
- Perda de Mo não incorporado arrastado pela água mãe de filtragem.

5.3 Avaliação de atividade catalítica

Para a avaliação de atividade catalítica no processo de HDS do material LOTE1MC e do catalisador comercial padrão (BR 257 R) foram realizadas 02 reações com 12 horas de duração para cada um dos dois compostos.

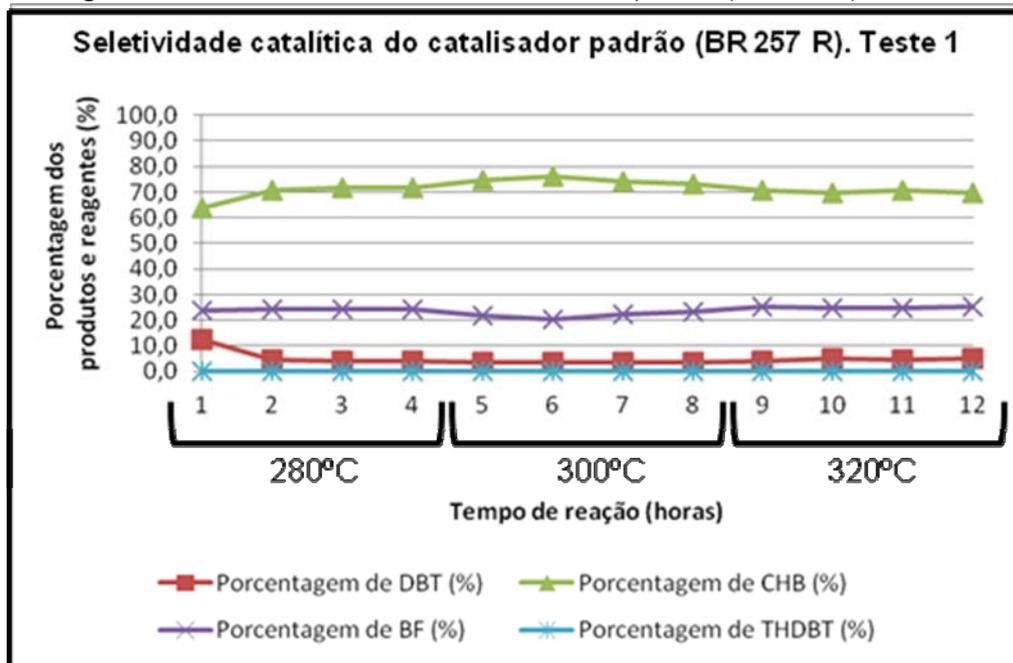
Os resultados obtidos são observados nas Tabelas 7 e 8 e nas Figuras de 35 a 42.

Tabela 7: Seletividade do catalisador comercial padrão BR 257 R.

Reação		Seletividade do catalisador comercial padrão BR 257 R															
		Porcentagem de DBT (%)				Porcentagem de CHB (%)				Porcentagem de BF (%)				Porcentagem de THDBT (%)			
Temp. (°C)	Tempo (h)	Teste1	Teste2	Média	Desvio	Teste1	Teste2	Média	Desvio	Teste1	Teste2	Média	Desvio	Teste1	Teste2	Média	Desvio
280	1	12,22	7,64	9,93	3,24	63,96	68,94	66,45	3,52	23,81	23,42	23,62	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	4,72	4,47	4,60	0,17	70,83	70,96	70,90	0,09	24,45	24,55	24,50	0,07	0,00	0,02	0,01	0,01
	3	3,97	3,96	3,97	0,01	71,82	71,80	71,81	0,01	24,21	24,21	24,21	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02
	4	3,98	4,83	4,41	0,60	71,90	70,83	71,37	0,76	24,12	23,77	23,94	0,24	0,00	0,57	0,28	0,40
300	5	3,50	3,47	3,49	0,02	74,74	74,71	74,73	0,02	21,76	21,79	21,77	0,03	0,00	0,02	0,01	0,01
	6	3,35	3,49	3,42	0,10	76,28	74,65	75,46	1,15	20,37	21,78	21,08	0,99	0,00	0,08	0,04	0,06
	7	3,54	3,51	3,52	0,02	74,12	74,25	74,18	0,09	22,34	22,24	22,29	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
	8	3,30	4,59	3,95	0,91	73,18	72,51	72,84	0,48	23,51	22,90	23,21	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00
320	9	4,21	7,56	5,89	2,37	70,69	69,40	70,05	0,92	25,10	23,04	24,07	1,45	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	5,10	4,13	4,62	0,69	69,91	71,36	70,63	1,02	24,99	24,51	24,75	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00
	11	4,49	4,89	4,69	0,28	70,93	70,03	70,48	0,63	24,58	25,08	24,83	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00
	12	4,93	5,25	5,09	0,23	69,86	69,08	69,47	0,55	25,21	25,67	25,44	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00

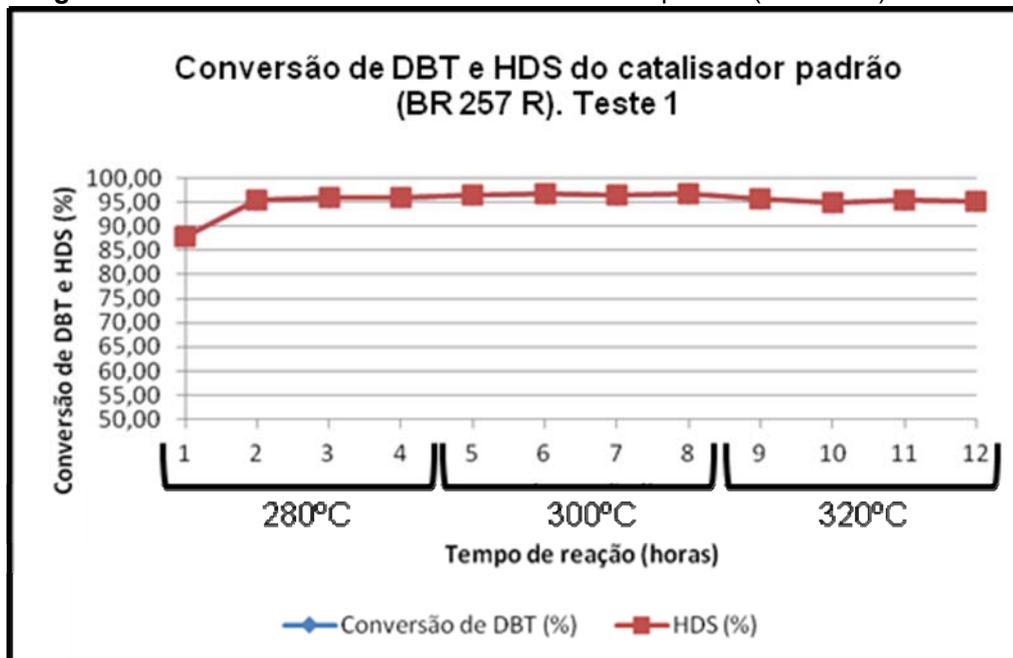
Fonte: O autor.

Figura 31: Seletividade catalítica do catalisador padrão (BR 257 R). Teste 1.



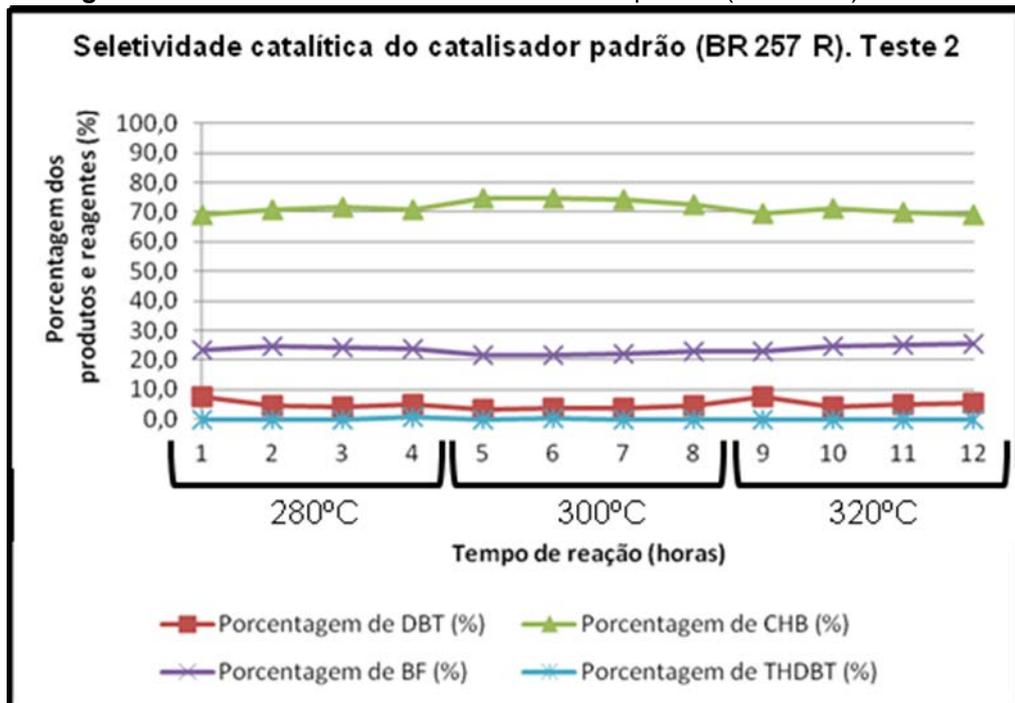
Fonte: O autor.

Figura 32: Conversão de DBT e HDS do catalisador padrão (BR 257 R). Teste 1.



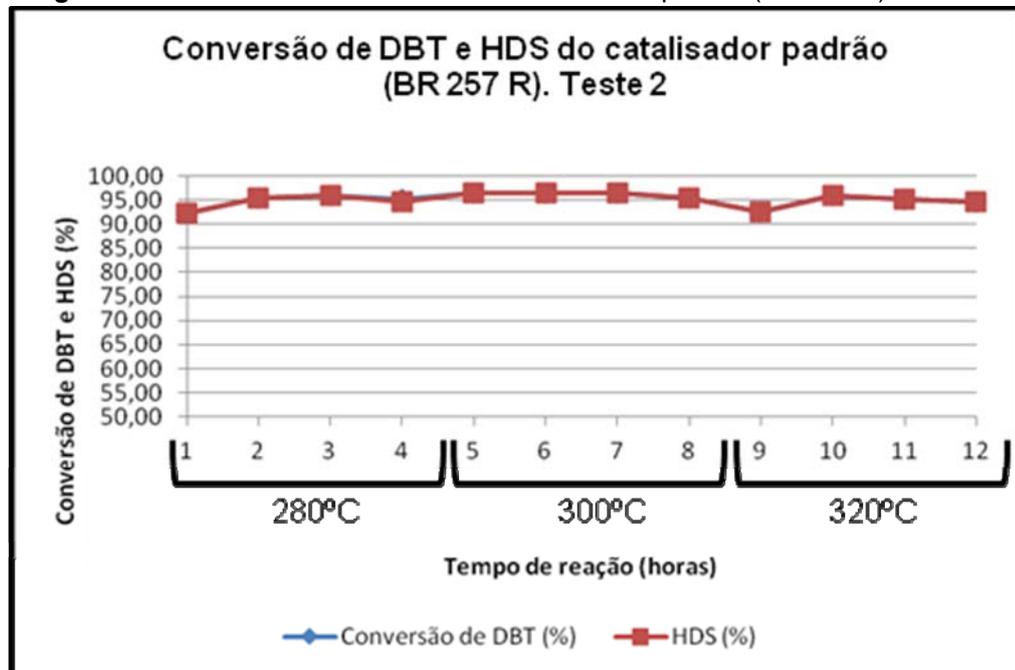
Fonte: O autor.

Figura 37: Seletividade catalítica do catalisador padrão (BR 257 R). Teste 2.



Fonte: O autor.

Figura 38: Conversão de DBT e HDS do catalisador padrão (BR 257 R). Teste 2.



Fonte: O autor.

Na seletividade catalítica do catalisador padrão (BR 257 R) no processo de HDS se observa uma relação percentual dos compostos praticamente constante nas 3 condições de temperatura testadas em ambos os testes.

Observa-se, também, que não há formação significativa de THBT, o que comprova que, nessas condições, a HDS ocorre quase que totalmente pela rota DDS.

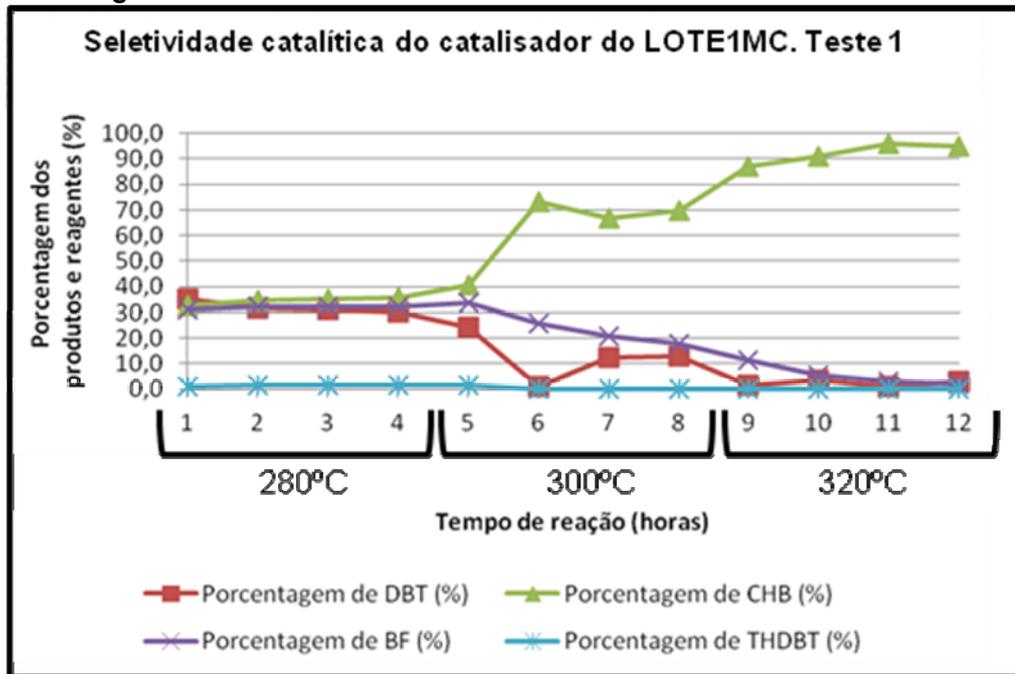
Devido à ausência de compostos intermediários sulfurados os percentuais de conversão de DBT e HDS são iguais.

Tabela 8: Seletividade do catalisador LOTE1MC.

Reação		Seletividade do catalisador LOTE1MC															
		Porcentagem de DBT (%)				Porcentagem de CHB (%)				Porcentagem de BF (%)				Porcentagem de THDBT (%)			
Temp. (°C)	Tempo (h)	Teste1	Teste2	Média	Desvio	Teste1	Teste2	Média	Desvio	Teste1	Teste2	Média	Desvio	Teste1	Teste2	Média	Desvio
280	1	35,09	38,30	36,70	2,27	32,46	23,22	27,84	6,53	31,19	37,87	34,53	4,73	1,25	0,61	0,93	0,46
	2	31,60	30,44	31,02	0,82	34,68	35,63	35,15	0,68	32,00	32,20	32,10	0,14	1,72	1,73	1,73	0,00
	3	31,17	31,00	31,09	0,12	34,93	39,02	36,98	2,90	32,14	28,22	30,18	2,77	1,76	1,76	1,76	0,00
	4	30,09	30,70	30,39	0,43	35,79	38,60	37,19	1,99	32,38	30,54	31,46	1,30	1,74	0,16	0,95	1,12
300	5	24,06	6,55	15,30	12,39	40,67	56,35	48,51	11,09	33,72	37,11	35,41	2,40	1,55	0,00	0,78	1,10
	6	0,85	8,36	4,61	5,32	73,35	67,97	70,66	3,80	25,80	23,66	24,73	1,51	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	12,47	12,00	12,24	0,34	66,90	65,34	66,12	1,10	20,63	22,66	21,64	1,44	0,00	0,00	0,00	0,00
	8	12,70	12,33	12,51	0,27	69,62	67,27	68,45	1,66	17,67	20,41	19,04	1,93	0,00	0,00	0,00	0,00
320	9	1,58	2,42	2,00	0,60	87,14	95,17	91,16	5,68	11,28	2,41	6,84	6,27	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	3,61	2,50	3,06	0,79	91,07	95,03	93,05	2,80	5,31	2,47	3,89	2,01	0,00	0,00	0,00	0,00
	11	0,95	2,59	1,77	1,16	95,86	94,94	95,40	0,65	3,19	2,47	2,83	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00
	12	2,88	2,45	2,67	0,30	94,97	95,07	95,02	0,07	2,15	2,48	2,31	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00

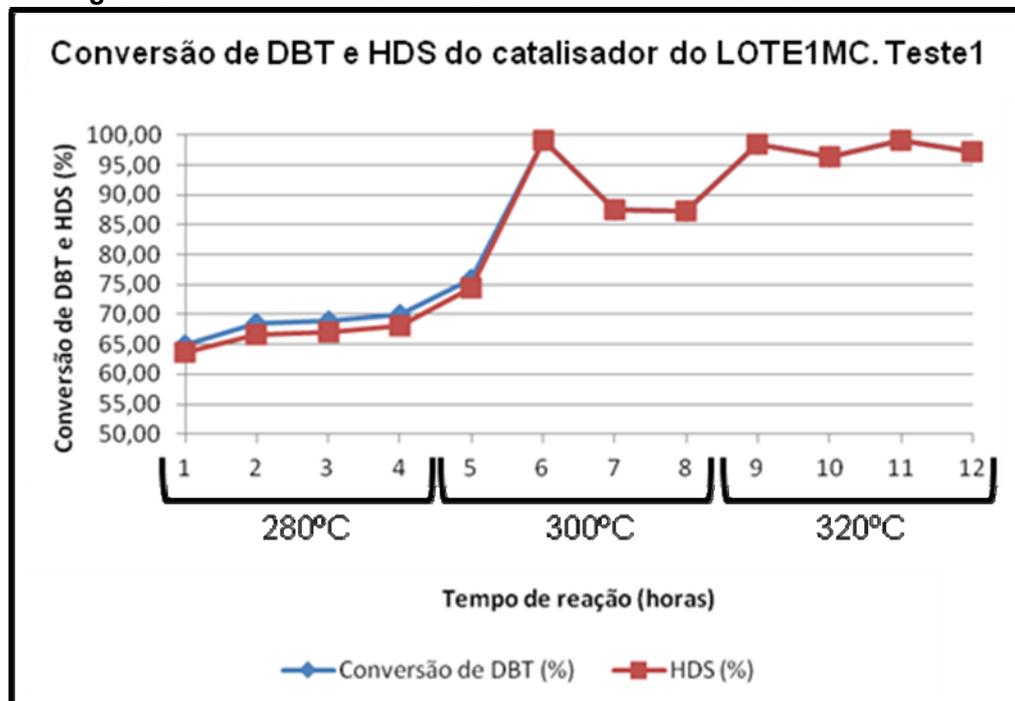
Fonte: O autor.

Figura 39: Seletividade catalítica do catalisador do LOTE1MC. Teste 1.



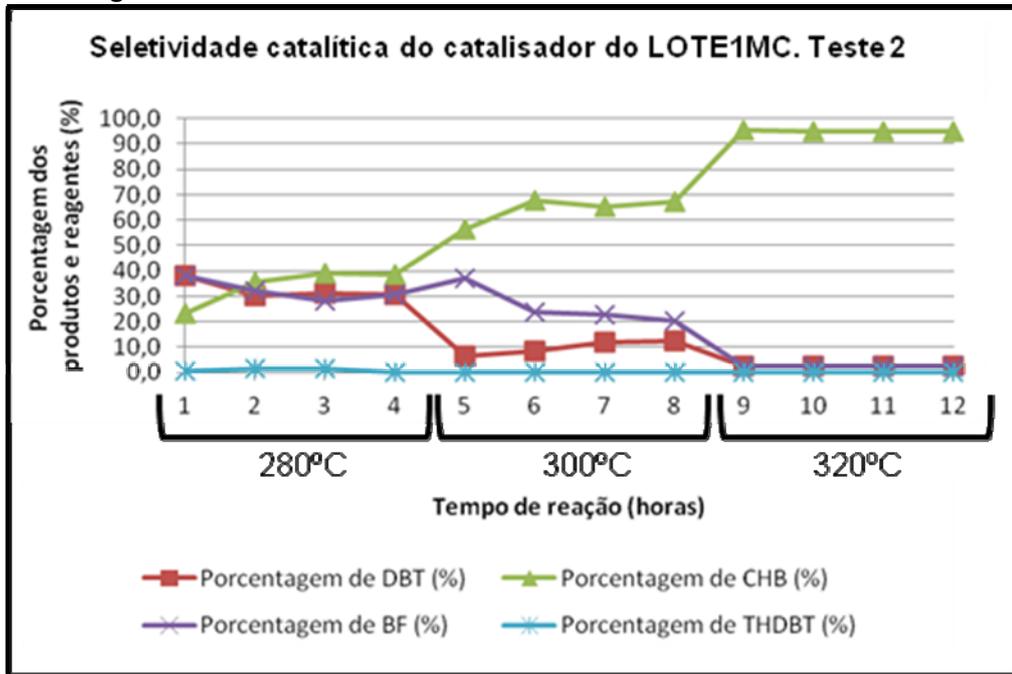
Fonte: O autor.

Figura 40: Conversão de DBT e HDS do catalisador do LOTE1MC. Teste1.



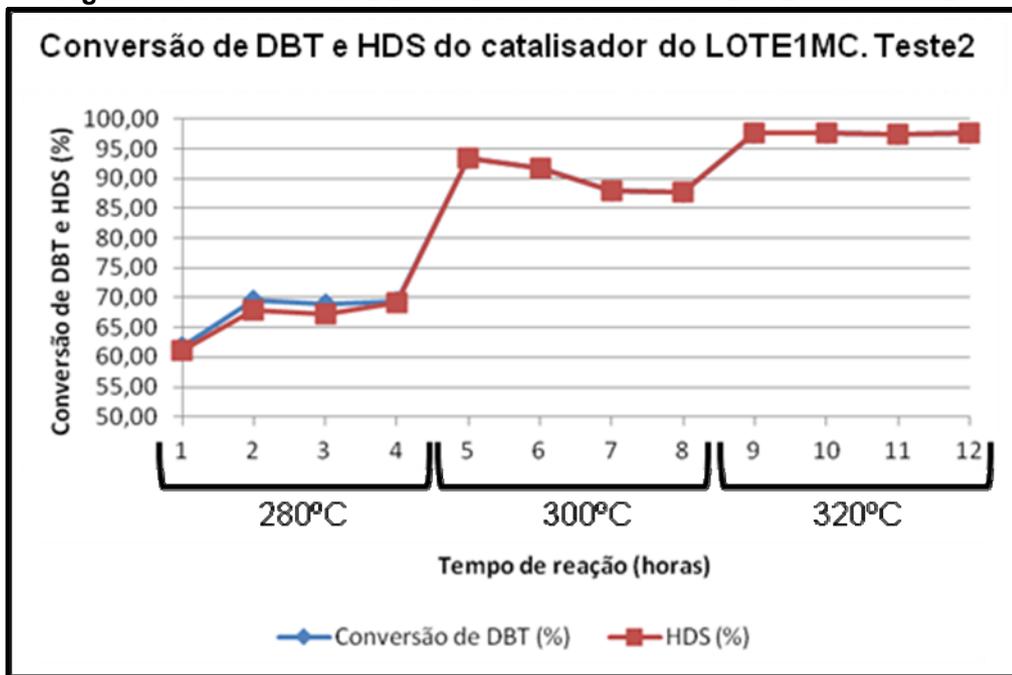
Fonte: O autor.

Figura 41: Seletividade catalítica do catalisador do LOTE1MC. Teste 2.



Fonte: O autor.

Figura 33: Conversão de DBT e HDS do catalisador do LOTE1MC. Teste 2.



Fonte: O autor.

Pode se observar que a atividade catalítica do catalisador LOTE1MC no processo de HDS, apresenta-se significativamente inferior nas temperaturas de 280°C e 300°C em relação ao catalisador comercial padrão BR 257 R, o que pode ser imputado aos valores inferiores de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros do material preparado neste trabalho. Fica evidente que as taxas de HDS aumentam de forma diretamente proporcional à temperatura.

No entanto, tal como ocorre com o catalisador comercial padrão, o catalisador LOTE1MC preparado neste trabalho, apresentou a mesma seletividade ao processo HDS, notadamente pela rota DDS, uma vez que não houve formação significativa de THBT.

Devido à ausência de compostos intermediários sulfurados, os percentuais de conversão de DBT e HDS são praticamente iguais nas 3 condições de temperatura testadas, em ambos os catalisadores.

As variações de atividade catalítica no processo de HDS do reagente DBT com a temperatura, no caso do material LOTE1MC podem ser atribuídas a:

- Má difusão dos produtos devido ao volume de poros e diâmetro de poros serem significativamente menores se comparados com aqueles do catalisador comercial padrão (BR-257R);
- Diferença da natureza dos sítios ativos (proporção de Ni:Mo:W), a qual é de 2:1:1 para o catalisador comercial e de 2,0:0,4:0,9 para o catalisador LOTE1MC.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões desse trabalho são apresentadas a seguir:

1. Obteve-se, com elevado grau de reprodutibilidade, um catalisador mássico NiMoW empregando a metodologia baseada na patente WO0042124.
2. A relação molar desejada Ni:Mo:W de 2:1:1 apresentada pelo catalisador comercial padrão não foi obtida nos materiais sintetizados neste trabalho, os quais mostraram uma proporção Ni:Mo:W de 2,0:0,4:0,9, indicando uma deficiência na incorporação de Mo no óxido trimetálico.
3. A metodologia de síntese que levou a um material com estrutura amorfa semelhante às apresentadas nas curvas C, D, E e F da patente WO0042124, consistiu em não interromper o procedimento antes do refluxo e/ou antes da filtração.
4. Os difratogramas de raios-X dos materiais preparados com interrupções do procedimento de síntese antes do refluxo e/ou antes da filtração, quando comparados com as curvas A e B apresentadas na patente WO0042124 (Figura 6) indicam a presença de estruturas cristalinas, provavelmente relacionadas às proporções Ni:Mo:W diferentes.
5. A decomposição do precursor do material NiMoW, quando efetuada sob vácuo, conduziu à formação de um produto de composição homogênea.
6. Em relação à atividade no processo de HDS, empregando DBT como reagente padrão, o lote formado pelos compostos trimetálicos preparados sem interrupções/envelhecimentos (LOTE1MC) e o

catalisador comercial padrão (BR 257 R) apresentaram as mesmas porcentagens de conversão a 320°C. No entanto, as conversões (HDS e DBT) desse material, (LOTE1MC), apresenta-se inferior nas temperaturas de 280°C e 300°C em relação ao catalisador comercial padrão BR 257 R, o que pode ser imputado aos valores inferiores de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros do material preparado neste trabalho.

7. No entanto, tal como ocorre com o catalisador comercial padrão, o catalisador preparados sem interrupções/envelhecimentos, como por exemplo, o LOTE1MC, preparado neste trabalho, apresentou a mesma seletividade ao processo HDS, notadamente pela rota DDS, uma vez que não houve formação significativa de THBT.

6.1 Trabalhos futuros

- Com o auxílio da técnica de análise química, avaliar a influência da etapa de envelhecimento após o refluxo e após a evaporação da amônia na proporção Ni:W:Mo do material obtido;
- Avaliar a influência de outros parâmetros de síntese a fim de aumentar a incorporação do molibdênio na proporção Ni:W:Mo;
- Otimizar a etapa de moldagem, empregando diferentes formulações do agente ligante hidróxido de alumínio, visando aumentar a resistência mecânica à compressão, as propriedades texturais (área específica, volume e diâmetro de poros) e a atividade catalítica do catalisador trimetálico Ni:W:Mo;
- A fim de aumentar a atividade do catalisador e eliminar uma das etapas do seu processo de preparação, avaliar a etapa de ativação, realizando a sulfetação do material não calcinado.

REFERÊNCIAS

BABICH, I. V.; MOULIJIN, J. A. **Fuel**, v.82, p.607-631, 2003.

BALDANZA, M. A. S. **Estudo da regenerabilidade de um catalisador Co-Mo/Al₂O₃ comercial desativado em uma planta de HDS de gás natural**. 1991. 144f. Dissertação (Mestrado em Ciências com Especialidade em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1991.

BASTON, E. P. **Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre γ -Alumina ou Al-MCM-41: avaliação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno**. 129f. 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2007.

BATAILLE, F. et al. Alkyldibenzothiophene hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. **J. Catal.**, v.191, p.409-422, 2000.

BEJ, S. K.; MAITY, S. K.; TURAGA, U. T. Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: a review of recent studies. **Energ. Fuels**, v.18, p.1227-1237, 2004.

BRASIL. Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. **Resolução ANP nº 15, 17 de julho de 2006**. Brasília: DOU, 19.07.2006. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acesso em: 10 nov. 2013.

BRASIL. Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/anexos/154D4048F327E20783257C510055D721/graficos_teor_de_enxofre.docx>. Acesso em: 10 nov. 2013.

BRUNET, S. et al. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. **Applied Catalysis A**, Amsterdam, NL, v.278, n.2, p.143-172, 2005.

FARO JUNIOR, A. C. Os sulfetos e os hidrotreatamentos. 1994. In: **Curso de catálise- catalisadores e processos químicos**. São Paulo: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1994. (Curso realizado no IBP em 29 ago. 1994).

KIM, J. H.; MA, X.; SONG, C. Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and nickel phosphide catalysts. **Energ. Fuels**, v.19, p.353-364, 2005.

LI, X. et al. Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al₂O₃. **J. Catal.**, v.250, p.283-293, 2007.

LIU, K.; NG, F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. **Catal. Today**, v.1, p.53-137, 2009.

POLCK, D. G. **Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno**. 2010. 122f. Dissertação (Mestrado Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PACHECO, M. E. **Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotratamento em plantas piloto**. 2008. 349f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PID ENG&TECH. Disponível em: <<http://www.pidengtech.com/history.html>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. Disponível em: <<http://www.quantachrome.com>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

RILEY, K. et al. **Hydrotreating or raw virgin distillates using novel bulk multimetallic catalysts**. Int Cl C10G 011/00, 011/02, 011/04, AU 200029662 B2, 14 jan 2000, 20 jul. 2000. Patent Cooperation Treaty (PCT).

RICHARD, F.; BOITA, T.; PÉROT, G. Reaction mechanism of 4.6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al₂O₃-zeolite catalysts. **Appl. Catal. A.**, v.320, p.69-79, 2007.

RICHARDSON, J. T. Magnetic study of cobalt molybdenum oxide catalysts. **Ind. Chem. Eng. Fund.**, v.32, n.2, p.154-158, 1964.

SÃO PAULO (Governo do Estado). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. **Emissão veicular**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/combustiveis.asp>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

SCHUIT, G. C. A.; GATES, B. C. Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization. **AIChE J.**, v.19, n.3, p.417-438, 1973.

SHIMADZU CORPORATION. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

SHOFFSTALL, V. **After a while**. Disponível em: <http://www.poetryloverspage.com/poets/other/after_while.html>. Acesso em: 12 jan. 2014.

SILVA, V. L. S. T. **Estudo das condições de sulfetação e regeneração de um catalisador de HDS**. 1992. 223f. Dissertação (Mestrado em Ciências com Especialidade em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992.

SONG, T. et al. Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6dimethildibenzphtioephene over NiMo/Al₂O catalyst. **Energ. Fuels**, v.20, p.2344-2349, 2006.

REFERÊNCIAS CONSULTADAS

CLAIR, T. P. S. et al. Surface characterization of Mo₂ C(0001). **Surface Science**, v.426, p.187-198, 1999.

DECKER, S. et al. Study of the preparation of bulk tungsten carbide catalysts with C₂ H₆/H₂ and C₂ H₄/H₂ carburizing mixtures. **Catalysis Letters**, v.44, p.229-339,1997.

GOCHI, Y. et al. Effect of sulfidation on Mo-W-Ni trimetallic catalyst in HDS of DBT. **Catalysis Today**, v.107-108, p.531-536, 2005.

KOJIMA, R.; AIKA, K. Molybdenum nitride and carbide catalysts for ammonia synthesis. **Applied Catalysis A: general**, v.219, p.141-147, 2001.

KUANG, W.; FAN, Y.; CHEN, Y. Catalytic properties of ultrafine molybdenum: cerium oxide particles prepared by the solgel method. **Catalysis Letters**, v.50, p.31-35,1998.

KWON, S. W. et al. Preparation of lithium aluminate via polymeric precursor routes. **J. Nuclear Materials**, v.257, p.172-179, 1998.

LECLERCQ, G. et al. Treatment of bulk group VI transition metal carbides with hydrogen and oxygen. **Applied Catalysis A: general**, v.121, p.169-190, 1995.

LEE, J. S.; OYAMA, S. T.; BOUDART, M. Molybdenum carbide catalysts 1: synthesis of unsupported powders. **J. Catalysis**, v.106, p.125-133, 1987.

NIETO, J. A. M. et al. Development of new trimetallic NiMoW catalyst supported on SBA-15 for deep HDS. **Fuel**, v.110, p.268-277. 2012.