



ALUMINA RECOBERTA POR COQUE COMO SUPORTE DE CATALISADORES
DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO: INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO E
CONDIÇÕES DE CARBONIZAÇÃO

Rayssa Luana da Silva Pinto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Rio de Janeiro
Junho de 2015

ALUMINA RECOBERTA POR COQUE COMO SUPORTE DE CATALISADORES
DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO: INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO E
CONDIÇÕES DE CARBONIZAÇÃO

Rayssa Luana da Silva Pinto

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D. Sc.

Prof^a. Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
JUNHO DE 2015

Pinto, Rayssa Luana da Silva

Alumina recoberta por coque como suporte de catalisadores de hidrodessulfurização: Influência do teor de carbono e condições de carbonização/ Rayssa Luana da Silva Pinto. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIV, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p.69-75.

1. Alumina recoberta por coque. 2. Hidrodessulfurização
3. Teor de carbono 4. Temperatura de carbonização. 5.
Funcionalização. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da
et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Não te mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não te atemorizes, nem te espantes, porque o Senhor teu Deus está contigo, por onde quer que andares. ”

(Josué 1, 9)

AGRADECIMENTOS

A Deus agradeço, primeiramente, por me conceder, todos os dias, o dom da vida para que eu possa ir em busca dos meus objetivos.

Aos meus pais Lucas e Raquel pelo amor, pelo apoio e por terem me educado para ser quem eu sou hoje.

À minha irmã Laryssa pela companhia e por toda a alegria que traz à minha vida.

À minha avó Jovita (*in memoriam*) por tudo o que me ensinou.

Ao meu namorado Bruno pela paciência, pela compreensão e pelo incentivo que me ajudam a ser melhor a cada dia.

Ao meu orientador Víctor por acompanhar com tanta atenção a minha pesquisa e por me indicar as direções adequadas.

À minha orientadora Dora por ser meus braços direito e esquerdo no laboratório e por nunca me deixar cair no desânimo.

Aos técnicos e colegas do Núcleo de Catálise pela contribuição tanto acadêmica quanto pessoal nesses anos de convivência e de muitos desafios.

À turma de mestrado/doutorado do Programa de Engenharia Química da COPPE por estar ao meu lado nos momentos mais críticos da minha adaptação a essa nova vida.

Aos professores do Programa de Engenharia Química da COPPE por me mostrarem que persistência é fundamental.

Às colegas da república pela descontração diária e pelos desabafos ouvidos.

Aos professores e amigos da Universidade Federal do Pará por torcerem tanto por mim.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a finalização desta etapa, serei sempre grata.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ALUMINA RECOBERTA POR COQUE COMO SUPORTE DE CATALISADORES
DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO: INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO E
CONDIÇÕES DE CARBONIZAÇÃO

Rayssa Luana da Silva Pinto

Junho/2015

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, foram estudadas as condições de síntese da alumina recoberta por coque (ARC) empregada como suporte de catalisadores de molibdênio para a hidrodessulfurização do tiofeno. Três parâmetros de síntese da ARC foram avaliados: a temperatura de carbonização (600, 700 e 800 °C), o teor de carbono (1, 2 e 3 monocamadas) e o agente de funcionalização do coque (CO₂ e H₂O₂). As diversas ARC foram caracterizadas por fisissorção de nitrogênio, difratometria de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia Raman, decomposição à temperatura programada, espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) de CO₂ e redução à temperatura programada. As caracterizações mostraram que a temperatura de carbonização e o teor de carbono alteraram o grau de microporosidade, a geometria dos poros, o recobrimento da alumina, a quantidade de defeitos superficiais e de grupamentos funcionais. Aos suportes foi incorporado molibdênio em um teor de 3 átomos por nm² e os resultados indicaram que a deposição de molibdênio provocou o bloqueio/ entupimento dos poros. Além disso, foi verificado, por TPR, que a interação óxido-suporte das amostras suportadas em ARC é menor do que na amostra suportada em alumina e se altera com a temperatura de carbonização e o teor de carbono. Os testes catalíticos mostraram que o catalisador que fez uso da ARC contendo duas monocamadas teóricas de carbono carbonizado a 800 °C (ARC-2-800) foi o mais ativo para a hidrodessulfurização do tiofeno. Foi notado que as amostras funcionalizadas sofreram perda parcial do recobrimento e não geraram melhora significativa na atividade.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

COKE-COVERED ALUMINA AS CATALYST SUPPORT OF
HYDRODESULFURIZATION: INFLUENCE OF CARBON AMOUNT AND
CARBONIZATION CONDITIONS

Rayssa Luana da Silva Pinto

June/2015

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Department: Chemical Engineering

In this work, were studied the synthesis conditions of the coke-covered alumina (ARC) employed as molybdenum catalyst support for thiophene hydrodesulfurization. Three ARC synthesis parameters were evaluated: carbonization temperature (600, 700 and 800 ° C), carbon amount (1, 2 and 3 monolayers) and functionalization agent of coke (CO₂ and H₂O₂). The several ARC were characterized by nitrogen physisorption, X ray diffraction, X ray fluorescence, Raman spectroscopy, temperature programmed decomposition, CO₂ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and temperature programmed reduction. The characterizations showed that the carbonization temperature and the carbon amount promoted alterations in the degree of microporosity, in the geometry of the pores, in the coating of alumina and in the quantity of surface defects and functional groups. The supports was embedded with molybdenum in a content of 3 atoms per nm² and the results indicated that the molybdenum deposition caused the blockage/obstruction of the pores. Furthermore, it was found, by TPR, that the interaction oxide-support in the samples supported on ARC is lower than in the samples supported on alumina and changes with carbonization temperature and with carbon amount. The catalytic tests showed that the catalyst made using ARC containing two theoretical carbon monolayers charred at 800 °C (ARC-2-800) was the most active for thiophene hydrodesulfurization. It was noted that the functionalized samples have had a partial loss of the carbon covering and didn't was generated significant improvement in activity.

SUMÁRIO

1 Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica.....	2
2.1 Consumo de petróleo.....	2
2.2 Composição do petróleo.....	4
2.3 Processamento do petróleo.....	5
2.4 Reação de hidrodessulfurização.....	7
2.5 Importância do suporte.....	9
2.6 Alumina e carbono como suportes de catalisadores.....	10
2.7 Alumina recoberta por coque.....	13
2.8 Influência da fonte de carbono, do teor de carbono, das condições de síntese e do tipo de funcionalização.....	16
3 Materiais e Métodos.....	21
3.1 Materiais.....	21
3.2 Metodologia experimental.....	21
3.2.1 Síntese dos suportes.....	21
3.2.2 Síntese dos precursores.....	23
3.2.3 Caracterizações.....	23
3.2.3.1 Fisissorção de nitrogênio.....	23
3.2.3.2 Difratomia de raios x (DRX).....	24
3.2.3.3 Espectroscopia Raman.....	24
3.2.3.4 Decomposição à temperatura programada (TPDe).....	24
3.2.3.5 DRIFTS de CO ₂	25
3.2.3.6 Fluorescência de raios x (FRX).....	25
3.2.3.7 Redução à temperatura programada (TPR).....	25
3.2.4 Avaliação catalítica.....	26
4 Resultados e Discussão.....	30
4.1. Caracterização dos suportes.....	30
4.1.1. Fisissorção de nitrogênio.....	30
4.1.2 Difratomia de raios x (DRX).....	36
4.1.3 Espectroscopia Raman.....	37
4.1.4 Decomposição à temperatura programada (TPDe).....	39
4.1.5 DRIFTS de CO ₂	42
4.2 Caracterização dos precursores.....	44
4.2.1 Fisissorção de nitrogênio.....	44

4.2.2 Difractometria de raios x (DRX).....	48
4.2.3 Redução à temperatura programada (TPR).....	49
4.3 Avaliação catalítica dos catalisadores.....	51
4.4 Caracterização dos suportes funcionalizados com CO ₂ e H ₂ O ₂	56
4.4.1 Fisissorção de nitrogênio.....	57
4.4.2 Difractometria de raios x (DRX).....	59
4.4.3 Espectroscopia Raman.....	59
4.4.4 Decomposição à temperatura programada (TPDe).....	60
4.4.5. DRIFTS de CO ₂	62
4.5 Caracterização das amostras contendo molibdênio suportadas nas ARC funcionalizadas.....	63
4.5.1 Fisissorção de nitrogênio.....	63
4.5.2 Difractometria de raios x (DRX).....	63
4.5.3 Redução à temperatura programada (TPR).....	64
4.6 Avaliação dos catalisadores em suportes funcionalizados.....	65
5 Conclusões e Sugestões.....	67
5.1 Conclusões.....	67
5.2 Sugestões.....	67
6 Referências Bibliográficas.....	69
7 Apêndice.....	76
Apêndice A.....	76
Apêndice B.....	77
Apêndice C.....	79
Apêndice D.....	80
Apêndice E.....	81
Apêndice F.....	84
Apêndice G.....	85
Apêndice H.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Matriz energética (a) Mundial (Adaptado de BP Statistical Review of World Energy 2013) (b) Nacional (Adaptado de Balanço Energético Nacional 2014).....	2
Figura 2.2 - Consumo de derivados de petróleo por setor (a) No mundo (Adaptado de Key World Energy Statistics 2014) (b) No Brasil (Adaptado de Balanço Energético Nacional 2014)	3
Figura 2.3 - Evolução da frota (a) Mundial (Adaptado de DAVIS et al., 2014) (b) Nacional (Adaptado de Departamento Nacional de Trânsito 2014).....	3
Figura 2.4 – Esquema do processamento do petróleo (Adaptado de Petrobras, 2007).....	6
Figura 2.5 – Esquema do catalisador Co(Ni)-Mo/Al ₂ O ₃ (Adaptado de TOPSØE & CLAUSEN, 1986).....	7
Figura 2.6- Mecanismo de hidrodessulfurização proposto por Desikan & Amberg (1964) (KWART et al., 1980).	7
Figura 2.7 - Mecanismo de hidrodessulfurização proposto por Koube (1969) (KWART et al., 1980).....	8
Figura 2.8 - Atividade catalítica das espécies ativas de molibdênio expressa como QTOF em função da temperatura de redução dos precursores no TPR, Onde:(▲)Mo/C (■)Mo/SiO ₂ (○)Mo/Al ₂ O ₃ (MoO I) (●)Mo/Al ₂ O ₃ (MoO II) (SHEFFER et al., 1988).	12
Figura 2.9 - Resultados de adsorção de água das amostras sintetizadas por: (a) carbonização do antraceno. Onde: ○ Alumina Δ Mistura alumina/carbono □ ARC com 67% de carbono △ Carbono (b) pirólise do propileno. Onde: Δ ARC com 67% de carbono □ ARC com 8% de carbono. (Os símbolos preenchidos são referentes à dessorção) (BUTTERWORTH & SCARONI, 1985).....	17
Figura 2.10 - Grupamentos funcionais na superfície do carbono (FIGUEIREDO et al., 2010).....	19
Figura 3.1 - Esquema da unidade de hidrodessulfurização (Adaptado de ALVARENGA, 2013).....	26
Figura 3.2 – Cromatograma da reação de HDS do tiofeno com os principais produtos.....	27
Figura 3.3 – Esquema simplificado da programação de injeção automática.....	28
Figura 3.4 – Representação gráfica da equação de Arrhenius.....	29
Figura 4.1 – Representação esquemática das camadas de carbono microporoso.....	31

Figura 4.2– Isotermas de adsorção/ dessorção das ARC sintetizadas.....	32
Figura 4.3 – Isoterma de adsorção/ dessorção da alumina.....	33
Figura 4.4 – Representação esquemática da deposição de carbono nos poros da alumina.....	34
Figura 4.5 – Distribuição de diâmetro de poros da alumina.....	34
Figura 4.6 – Distribuição de diâmetro de poros das ARC sintetizadas.....	35
Figura 4.7 - Tipos de deposição do carbono.....	36
Figura 4.8 – Difrátogramas das ARC sintetizadas.....	36
Figura 4.9 - Espectros Raman das ARC sintetizadas.....	37
Figura 4.10 – Tipos de grupamentos funcionais presentes no carbono: (a) CO (b) CO ₂ (Adaptado de Figueiredo & Pereira, 2010).....	39
Figura 4.11 – Perfis de formação de CO e CO ₂ durante a decomposição a temperatura programada da alumina. Onde (--) CO (--) CO ₂	40
Figura 4.12 – Perfis de formação de CO e CO ₂ durante a decomposição a temperatura programada das ARC sintetizadas. Onde (--) CO (--) CO ₂	40
Figura 4.13 - Espectros de DRIFTS de CO ₂ das ARC sintetizadas.....	42
Figura 4.14 – Representação esquemática do recobrimento carbonáceo: (a) Recobrimento homogêneo (b) Recobrimento heterogêneo.....	43
Figura 4.15- Isotermas de adsorção/dessorção das amostras Mo/ARC-X-TTT....	45
Figura 4.16- Isotermas de adsorção/dessorção da amostra Mo/Alumina.....	46
Figura 4.17- Distribuição de diâmetro de poros das amostras Mo/ARC-X-TTT.....	47
Figura 4.18- Distribuição de diâmetro de poros da amostra Mo/Alumina.....	47
Figura 4.19– Difrátogramas das amostras Mo/ARC-X-TTT.....	48
Figura 4.20 – Perfis de formação de H ₂ O e CH ₄ observados durante o TPR da amostra Mo/Al ₂ O ₃ . Onde (--)CH ₄ (--)H ₂ O.....	50
Figura 4.21 – Perfis de formação de H ₂ O e CH ₄ observados durante o TPR das amostras Mo/ARC-X-TTT. Onde (--)CH ₄ (--)H ₂ O.....	50
Figura 4.22 – Gráficos de taxa de reação em função da temperatura de carbonização agrupados por teor de carbono: (a) 1 (b) 2 (c) 3 monocamadas.....	52
Figura 4.23– Distribuição de produtos em função da temperatura. Onde:(■) Trans-buteno,(●) Cis-buteno,(▲)1-Buteno,(◆)Butano.....	55
Figura 4.24– Distribuição de produtos em função da temperatura para o catalisador Mo/Al ₂ O ₃ . Onde:(■) Trans-buteno,(●) Cis-buteno, (▲)1-Buteno,(◆)Butano.....	56
Figura 4.25 – Remoção parcial do coque e exposição da superfície da alumina...	57
Figura 4.26 – Isotermas de adsorção das amostras ARC-2-800-CO ₂ , ARC-2-800-H ₂ O ₂ e ARC-2-800.....	58

Figura 4.27 – Difratoograma das amostras ARC-2-800-CO ₂ , ARC-2-800-H ₂ O ₂ e ARC-2-800.....	59
Figura 4.28-Espectros Raman das amostras ARC-2-800-CO ₂ , ARC-2-800-H ₂ O ₂ e ARC-2-800.....	60
Figura 4.29 – Perfil de formação de CO e CO ₂ durante a decomposição das amostras ARC-2-800-CO ₂ , ARC-2-800-H ₂ O ₂ e ARC-2-800. Onde, (--) CO, (---) CO ₂	61
Figura 4.30 - Espectros de DRIFTS de CO ₂ das amostras ARC-2-800-CO ₂ , ARC-2-800-H ₂ O ₂ e ARC-2-800.....	62
Figura 4.31 – Difratoogramas das amostras Mo/ARC-2-800, Mo/ARC-2-800-CO ₂ e Mo/ARC-2-800-H ₂ O ₂	63
Figura 4.32 – Perfis de formação de CH ₄ e H ₂ O durante TPR das amostras ARC-2-800-CO ₂ , ARC-2-800-H ₂ O ₂ e ARC-2-800. Onde: (--) CH ₄ , (---) H ₂ O.....	64
Figura 4.33 – Gráfico da taxa de reação em função da temperatura para as amostras Mo/ARC-2-800, Mo/ARC-2-800-CO ₂ e Mo/ARC-2-800-H ₂ O ₂	65
Figura 4.34– Distribuição de produtos por catalisador: (a) Mo/ARC-2-800-H ₂ O ₂ (b) Mo/ARC-2-800-CO ₂ (c) Mo/ARC-2-800. Onde: (■) Trans-buteno, (●) Cis-buteno, (▲) Buteno, (◆) Butano.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição típica do petróleo (THOMAS, 2001).....	4
Tabela 2.2 – Principais compostos contaminantes do petróleo (Adaptado de TOPSØE <i>et al.</i> , 1996)	5
Tabela 2.3 - Levantamento bibliográfico das publicações sobre ARC.....	14
Tabela 3.1 - Codificação das ARC sintetizadas.....	22
Tabela 3.2 - Classificação das ARC funcionalizadas.....	22
Tabela 3.3 - Classificação geral dos precursores.....	23
Tabela 3.4 – Fatores de resposta por produto da reação (Adaptado de DIETZ, 1967).	28
Tabela 4.1 – Propriedades texturais das ARC sintetizadas.....	30
Tabela 4.2 – Relação I_D/I_G das ARC sintetizadas.....	38
Tabela 4.3 – Propriedades texturais dos precursores.....	44
Tabela 4.4 - Valores da energia de ativação aparente dos catalisadores Mo/ARC.....	54
Tabela 4.5 – Propriedades texturais das ARC funcionalizadas.....	57
Tabela 4.6 – Propriedades texturais dos precursores funcionalizados.....	63
Tabela 4.7- Valores de energia de ativação aparente para os catalisadores funcionalizados.....	65

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

ARC	Alumina recoberta por coque
nm	Nanômetro
mg	Miligrama
HDT	Hidrotratamento
HDS	Hidrodessulfurização
TPDe	Decomposição à temperatura programada
TPR	Redução à temperatura programada
DRIFTS	Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier
DRX	Difração de raios x
FRX	Fluorescência de raios x
TPR	Redução à temperatura programada
H ₂	Hidrogênio
H ₂ S	Ácido sulfídrico
CO ₂	Gás carbônico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
Al ₂ O ₃	Alumina

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Embora muitas pesquisas estejam sendo realizadas a fim de viabilizar o uso de fontes de energia renováveis, o petróleo continua sendo a principal fonte de energia tanto no Brasil quanto no mundo, sendo o setor de transportes o que mais consome seus derivados. Segundo Davis et al. (2014), a frota mundial cresceu mais de 700 % nas seis últimas décadas, o que aumentou muito a demanda por derivados de petróleo. Além disso, apesar da preocupação com o sempre eminente esgotamento do petróleo, a cada dia novas reservas são descobertas. Segundo o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013 da Agência Nacional do Petróleo, entre 2000 e 2012, as reservas brasileiras comprovadas aumentaram mais de 30 %.

O petróleo, no entanto, tem sido considerado como um dos maiores responsáveis pelo aumento da poluição atmosférica devido aos contaminantes nele presentes e que acabam sendo emitidos para a atmosfera durante a combustão. A fim de torná-lo uma fonte de energia menos poluente, esforços estão sendo feitos para reduzir o teor de contaminantes nos seus derivados. Isso pode ser realizado aprimorando-se o processo de hidrotreatamento (HDT) a fim de remover o máximo possível de compostos sulfurados e reduzir a emissão de gases SO_x para a atmosfera.

O aumento da eficiência no hidrotreatamento pode ser alcançado através de modificações no processo (temperatura, pressão, velocidade espacial) ou pelo desenvolvimento de catalisadores mais ativos, o que inclui a pesquisa de novas fases ativas, novos suportes e/ou ambos. Dentre os novos suportes estudados, a alumina recoberta por coque (ARC) surge como uma opção interessante, uma vez que apresenta uma combinação das propriedades da alumina e do carbono.

O emprego de catalisadores de molibdênio suportados em ARC na reação de hidrodessulfurização do tiofeno foi inicialmente estudado no Núcleo de Catálise por Alvarenga (2013) que realizou a avaliação de catalisadores de molibdênio suportados em ARC carbonizadas a 700 °C com teor de 0,5, 1 e 2 monocamadas teóricas de carbono e usando a sacarose como fonte de carbono. No entanto, não houve um estudo aprofundado da influência da temperatura de carbonização sobre a atividade catalítica, visto que apenas os catalisadores carbonizados a 700°C foram testados.

O objetivo da presente pesquisa foi desenvolver um catalisador suportado em alumina recoberta por coque mais ativo para a reação de hidrodessulfurização do tiofeno que o catalisador tradicional suportado em alumina, avaliando a influência de três fatores: a temperatura de carbonização (600, 700 e 800°C), o teor de carbono (1, 2 e 3 monocamadas) e o tipo de tratamento oxidativo do suporte (CO₂ e H₂O₂).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Consumo de petróleo

Apesar de muitas pesquisas estarem sendo realizadas a fim de viabilizar o uso de fontes energéticas renováveis, o petróleo continua sendo a principal fonte de energia tanto no Brasil como no mundo. A Figura 2.1 mostra que apesar da variedade da matriz energética mundial e nacional, o petróleo ainda lidera o ranking.

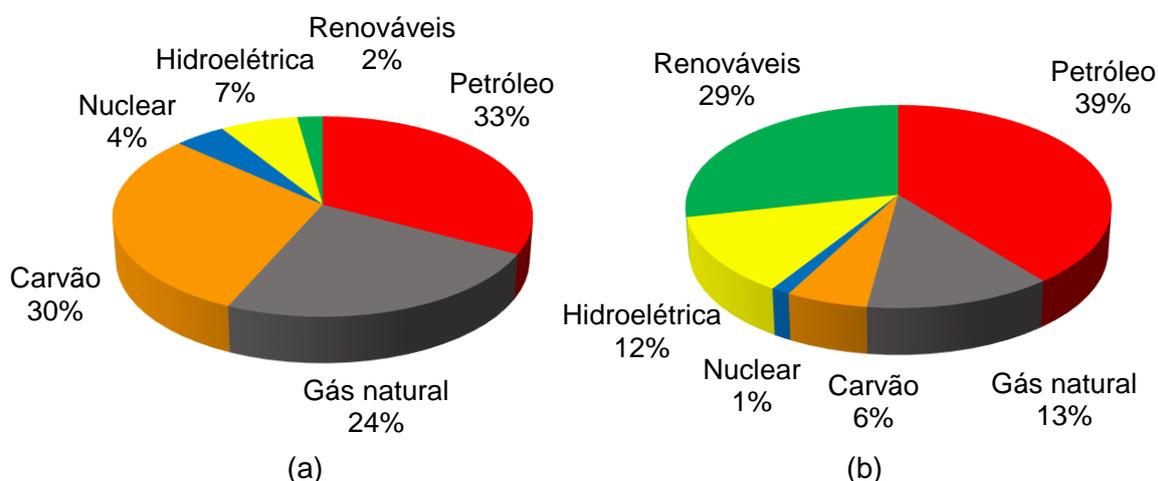


Figura 2.1 - Matriz energética (a) Mundial (Adaptado de BP Statistical Review of World Energy 2013) (b) Nacional (Adaptado de Balanço Energético Nacional 2014).

No Brasil, o uso de fontes de energia renováveis vem crescendo, devido a incentivos do governo, voltados principalmente para a produção de etanol. No entanto, com o elevado preço do produto, ele vem sendo cada vez menos competitivo no mercado. Além disso, o uso de fontes de energia renováveis causa uma grande polêmica devido à disputa com a geração de alimentos.

A utilização do petróleo como fonte de energia é muito abrangente, o que ajuda a explicar sua supremacia na matriz energética mundial. A Figura 2.2 mostra os principais setores consumidores de derivados de petróleo a nível global e nacional, respectivamente.

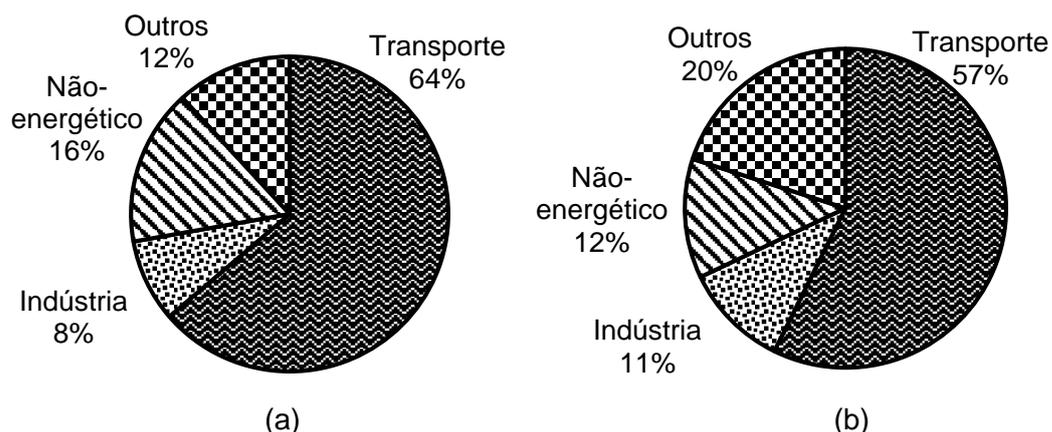


Figura 2.2 - Consumo de derivados de petróleo por setor (a) No mundo (Adaptado de Key World Energy Statistics 2014) (b) No Brasil (Adaptado de Balanço Energético Nacional 2014).

Tanto no Brasil como no mundo o setor que mais consome derivados de petróleo é o transporte e tende a consumir ainda mais. Mediante o incentivo do governo brasileiro para acesso ao crédito, a facilidade para a compra de veículos vem aumentando, o que favoreceu o aumento da frota nacional. A Figura 2.3 mostra o cenário da frota mundial e nacional respectivamente nos últimos anos.

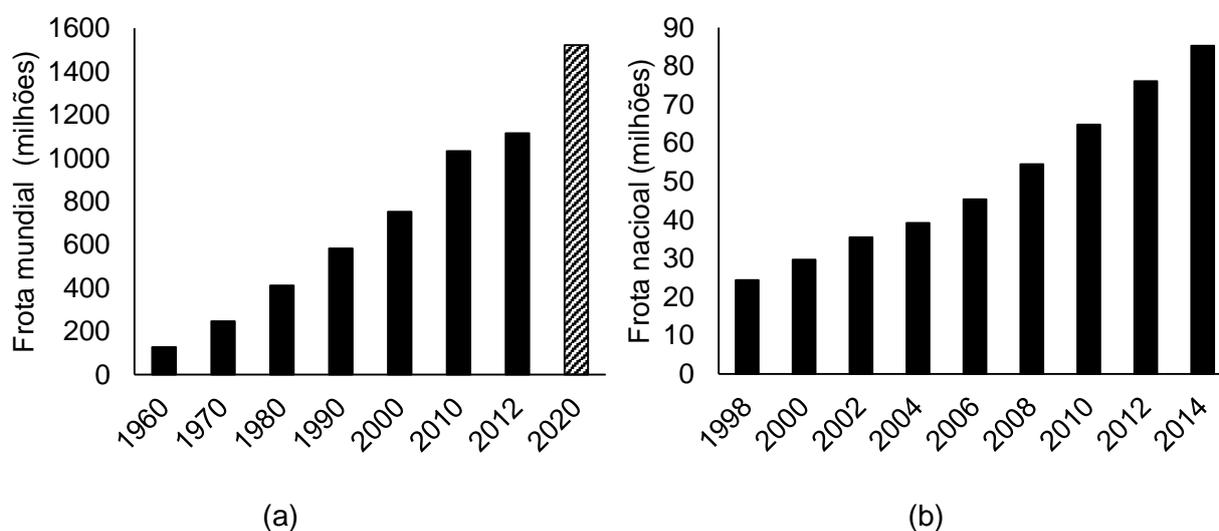


Figura 2.3 - Evolução da frota (a) Mundial (Adaptado de DAVIS et al., 2014) (b) Nacional (Adaptado de Departamento Nacional de Trânsito 2014).

Segundo Davis et al. (2014), mantendo-se o crescimento da frota mundial registrado entre 2010 e 2012, espera-se que em 2020 haja mais de 1,5 bilhão de veículos no mundo.

Segundo o Departamento Nacional de Trânsito, entre os anos de 1998 e 2014 a frota brasileira aumentou 250%. Embora o Brasil utilize o etanol como combustível

alternativo, ele não é suficiente para suprir a demanda nacional, o que tende a aumentar consideravelmente o consumo de derivados de petróleo para este fim.

Com a tendência de aumento da frota de veículos e conseqüente aumento da produção e uso de derivados de petróleo, é de extrema importância reduzir a emissão de gases poluentes formados na combustão. Um exemplo desses gases são os compostos do tipo SOx, provenientes dos contaminantes sulfurados presentes nos combustíveis automotivos. Os compostos sulfurados além de serem prejudiciais à própria indústria, também são prejudiciais ao meio ambiente. Quando lançados na atmosfera são os responsáveis pela formação da chuva ácida, que além de causar danos à saúde da população, também destrói monumentos e plantações.

De modo a reduzir os problemas ambientais causados pela emissão de SOx na atmosfera, em 2005, o Ministério de Minas e Energia, através do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores, vem estipulando limites cada vez menores para o teor de enxofre no diesel. As indústrias automobilísticas e de combustíveis terão até 2016 para se adaptar às normas técnicas, disponibilizando no mercado diesel e motores nos padrões adotados na Europa onde os veículos movidos a diesel emitem uma quantidade de enxofre até 200 vezes menor a que é lançada pelos ônibus e caminhões brasileiros.

2.2. Composição do petróleo

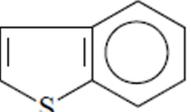
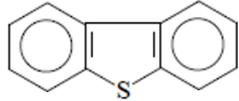
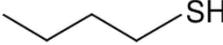
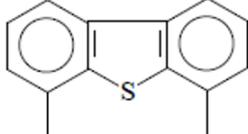
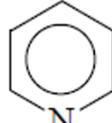
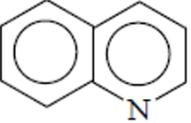
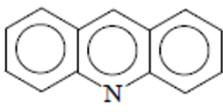
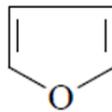
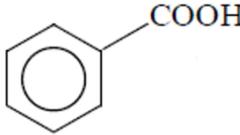
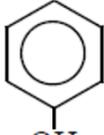
O petróleo é constituído predominantemente por uma mistura de hidrocarbonetos, mas pode apresentar, dependendo do local da sua formação, outros constituintes presentes em menor ou maior proporção (enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais). A Tabela 2.1 mostra a composição típica do petróleo.

Tabela 2.1 - Composição típica do petróleo (THOMAS, 2001).

Componentes	% em Massa
Carbono	83-87
Hidrogênio	11-14
Enxofre	Até 8
Oxigênio	Até 2
Nitrogênio	Até 1,7
Metais	≤ 0,3

Os compostos sulfurados, oxigenados e nitrogenados são considerados majoritários entre os contaminantes do petróleo e os principais compostos representantes dessas categorias são ilustrados na tabela a seguir.

Tabela 2.2 – Principais compostos contaminantes do petróleo (Adaptado de TOPSØE *et al.*, 1996)

Categoria	Compostos		
Sulfurados	 <p data-bbox="507 705 608 739">Tiofeno</p>	 <p data-bbox="805 705 970 739">Benzotiofeno</p>	 <p data-bbox="1109 705 1300 739">Dibenzotiofeno</p>
	 <p data-bbox="646 907 694 940">Tiol</p>	 <p data-bbox="901 907 1236 940">4,6-Dimetildibenzotiofeno</p>	
Nitrogenados	 <p data-bbox="502 1108 598 1142">Piridina</p>	 <p data-bbox="774 1108 901 1142">Quinolina</p>	 <p data-bbox="1125 1108 1316 1142">Benzoquinolina</p>
	 <p data-bbox="558 1321 654 1355">Furano</p>	 <p data-bbox="837 1321 1029 1355">Ácido benzóico</p>	 <p data-bbox="1252 1321 1316 1355">Fenol</p>

A presença de compostos sulfurados nas cargas a serem processadas em uma refinaria causa vários inconvenientes pois são corrosivos e podem atacar os equipamentos utilizados. Além disso, esses compostos podem envenenar os catalisadores dos processos de beneficiamento das diversas correntes de uma refinaria. Finalmente, a sua presença nos combustíveis produzidos contribui para o aumento dos níveis de poluição.

2.3. Processamento do petróleo

O esquema simplificado de uma unidade de processamento de petróleo encontra-se na Figura 2.4.

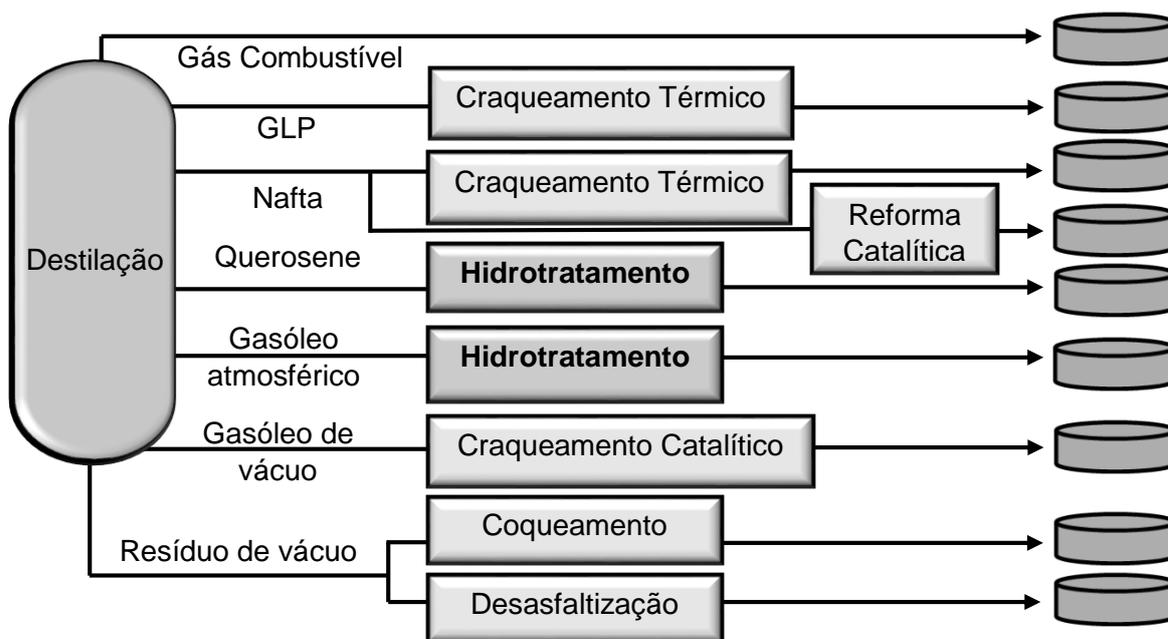
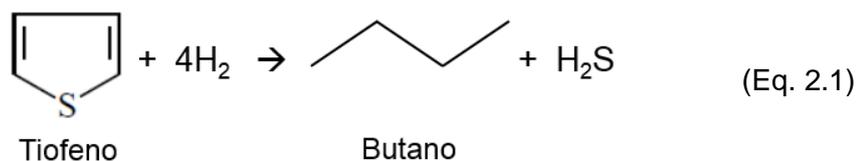


Figura 2.4 – Esquema do processamento do petróleo (Adaptado de Petrobras, 2007).

Para que o petróleo possa ser transformado em combustíveis e outros produtos de interesse comercial, é necessário passar por uma série de etapas que melhorem suas propriedades e removam os contaminantes indesejados empregando-se o processo de hidrotratamento.

O hidrotratamento consiste na remoção de nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais, empregando-se catalisadores adequados e hidrogênio. Segundo Boorman & Chong (1993), a remoção de compostos com heteroátomos, particularmente enxofre e nitrogênio, a partir de amostras de petróleo é necessária antes de reações de refino posteriores e devem ser realizadas também para satisfazer as preocupações ambientais.

A hidrodessulfurização é a etapa do hidrotratamento responsável por remover moléculas que contém enxofre, uma vez que o mesmo é maléfico para o processo, para o meio ambiente e para a saúde da população. Além disso, esta etapa produz H_2S que pode ser recuperado na própria refinaria. A Equação 2.1 mostra a reação química simplificada que ocorre nesta etapa:



2.4. Reação de hidrodessulfurização

Os catalisadores utilizados tradicionalmente na indústria para promover as reações de hidrodessulfurização são constituídos por três componentes: suporte, fase ativa e promotor. O suporte geralmente é a alumina, a fase ativa é o sulfeto de molibdênio ou tungstênio e o promotor pode ser cobalto ou níquel, localizado nas bordas. A Figura 2.5 ilustra de forma simplificada os componentes deste catalisador:

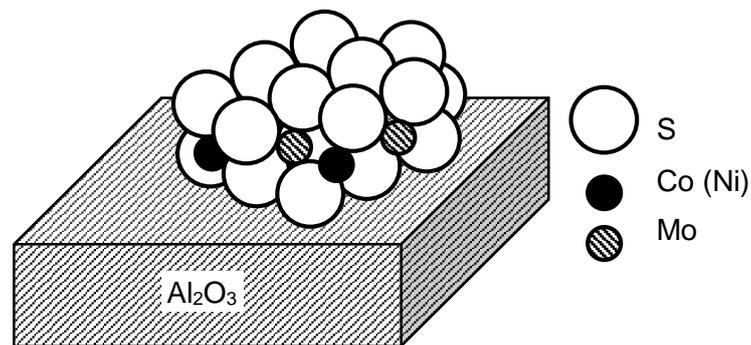


Figura 2.5 – Esquema do catalisador Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ (Adaptado de TOPSØE & CLAUSEN, 1986)

O mecanismo da reação de hidrodessulfurização do tiofeno sobre o catalisador Co-Mo/Al₂O₃ foi estudado por vários autores que diferem em suas opiniões. O mecanismo “one-point”, no qual o átomo de enxofre se liga ao catalisador, é o mais difundido. Esse mecanismo, proposto por Desikan & Amberg (1964), é apresentado na Figura 2.6.

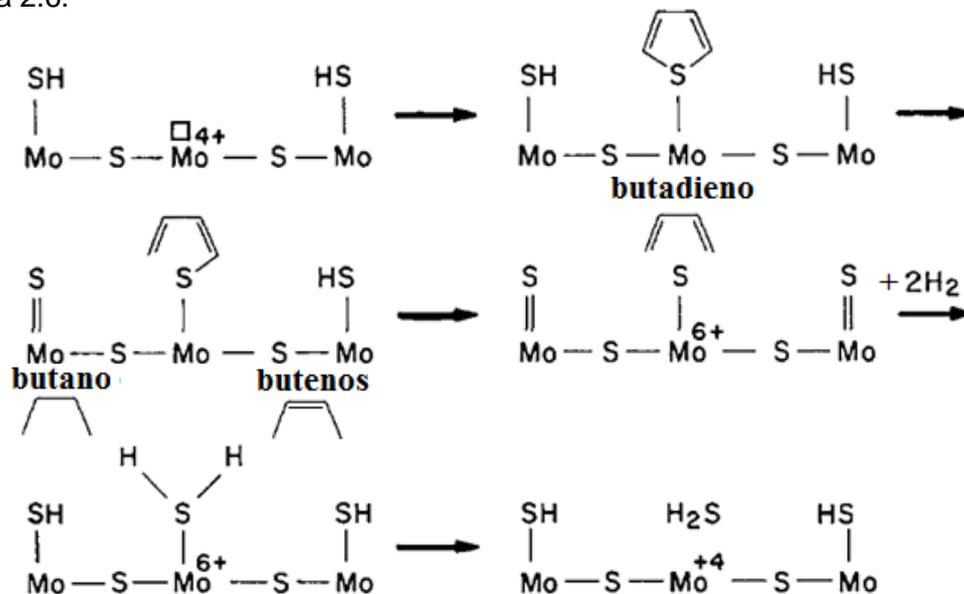


Figura 2.6- Mecanismo de hidrodessulfurização proposto por Desikan & Amberg (1964) (KWART et al., 1980).

Segundo esses autores, a formação de butadieno é uma indicação de que a hidrogenação do anel de tiofeno não necessita preceder a hidrogenólise da ligação enxofre-carbono. Esta hipótese sugere que o tiofeno interage com a vacância do sítio ativo pela formação de uma ligação S-Mo e o hidrogênio ligado aos sítios vizinhos promove a hidrogenólise das ligações S-C, formando butadieno que, hidrogenado, forma butenos/butano. Por fim, o hidrogênio reage com o enxofre remanescente do tiofeno produzindo H₂S.

Kieran e Kemball (1965), no entanto, observaram butadieno como um produto da reação do hidrogênio com tetrahidrotiofeno (tiofeno hidrogenado), indicando que a hidrogenação pode preceder a quebra da ligação C-S. De acordo com esse mecanismo o tiofeno primeiramente é hidrogenado a tetrahidrotiofeno e posteriormente ocorre a hidrogenólise das ligações S-C, formando o intermediário diacetileno que, hidrogenado, forma butadieno. Por fim, o hidrogênio reage com o butadieno produzindo butano/butenos.

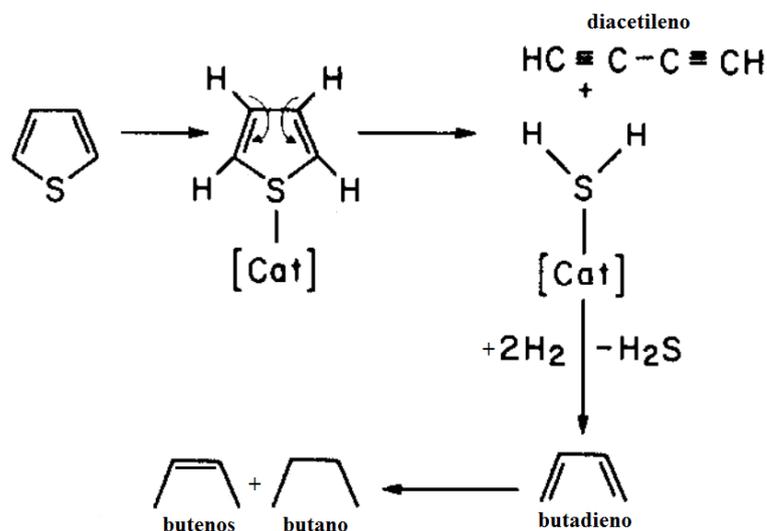


Figura 2.7 - Mecanismo de hidrodessulfurização proposto por Koube (1969) (KWART et al., 1980).

A fim de tentar melhorar o desempenho do processo de hidrodessulfurização, uma alternativa coerente seria promover modificações nos catalisadores atuais de modo que sejam mais ativos e conseqüentemente removam mais enxofre. Essas melhorias podem ser feitas por:

- i) Modificação da fase ativa;
- ii) Uso de novos suportes;
- iii) Catalisadores constituídos por novas fases ativas e novos suportes.

2.5 Importância do suporte

Segundo Boorman & Chong (1993), os desafios em pesquisa e desenvolvimento de catalisadores para hidroprocessamento têm aumentado devido ao fato das matérias-primas serem cada vez mais pesadas e a regulação ambiental ser cada vez mais restrita. O elevado teor de aromático, enxofre, nitrogênio e metais, faz com que seja necessário conduzir o hidrotratamento em condições mais drásticas de operação ou que se desenvolvam catalisadores mais ativos e eficientes no processamento dessas cargas.

O suporte, apesar de nem sempre ser cataliticamente ativo, apresenta papel essencial no desempenho do catalisador, devido principalmente à sua capacidade de dispersar a fase ativa.

Para compreender melhor o papel do suporte em catalisadores de hidrodessulfurização, Topsøe et al. (1981) caracterizaram catalisadores Co-Mo mássico e suportado em alumina e verificaram diferenças significativas na natureza dos catalisadores. Em ambos há a formação da fase Co-Mo-S após a etapa de sulfetação, mas na amostra suportada a fase ativa está sob a forma de placas dispersas enquanto que na amostra mássica há a formação de cristais tridimensionais.

O estudo da modificação química dos suportes foi realizado por Miciukiewicz et al. (1998) que avaliaram o desempenho de sulfeto de molibdênio suportado em alumina e em alumina modificada com óxidos de terras raras na hidrodessulfurização do tiofeno tendo concluído que na amostra suportada na alumina modificada houve uma melhor dispersão da fase ativa o que conduziu a uma melhor atividade

Já a influência da natureza do suporte foi estudada por Boorman et al. (1991) utilizando catalisadores Ni-Mo suportados em alumina, carbono e alumina recoberta por coque modificados com flúor no hidroprocessamento do petróleo. Foi observado que a adição do flúor favorece as reações de craqueamento e de hidrogenação e conseqüentemente reduz o teor de aromático e sulfurados no produto. No entanto, esse desempenho também é dependente do tipo de suporte, visto que a interação do flúor com o suporte interfere no grau de sulfetação da fase ativa. Nessas condições, embora o catalisador suportado em alumina tenha sido o mais ativo, os catalisadores suportados em carbono apresentaram menor tendência à formação de coque, exibindo, portanto, comportamento promissor.

2.6 Alumina e carbono como suportes de catalisadores

Devido à sua fácil conformação e por apresentar uma elevada resistência mecânica, conveniente em reatores de leito fixo, a alumina é o suporte catalítico mais utilizado. Apesar disso, os catalisadores suportados em alumina sofrem com o severo problema da desativação, especialmente quando se trata de frações pesadas do petróleo, o que é geralmente atribuído a rápida formação de coque e gradual redução na dispersão da fase ativa (sinterização) (LEE & YOON, 1998).

Segundo Blachnio et al. (2007), o fator determinante para esse comportamento é que a alumina, sob determinadas condições, apresenta forte interação com metais, o que impede a sulfetação completa da fase ativa, formando a espécie MoS_2 do tipo I (bidimensional). O contrário ocorre com o carbono, no qual a sulfetação completa conduz à formação da fase ativa MoS_2 do tipo II (tridimensional), mais ativa.

Além disso, os catalisadores para HDS suportados em carbono são menos propensos a formação de coque e tão ou mais ativos do que os catalisadores para HDS suportados em alumina (de BEER ET AL., 1981; SCARONI ET AL, 1984). Entretanto, a baixa resistência mecânica do carbono não permite que seja usado industrialmente.

Segundo Rodriguez-Reinoso (1995), as vantagens da utilização do carbono como suporte são muitas, conforme citado a seguir:

- Resistente a meios ácidos e básicos,
- Termicamente estável até 1000 K,
- Estrutura porosa facilmente manipulável,
- Pode ser conformado de diferentes maneiras (grãos, pellets),
- A natureza hidrofílica/hidrofóbica pode ser ajustada com tratamentos químicos,
- A fase ativa pode ser facilmente recuperada através da queima do suporte,
- Custo geralmente menor que suportes convencionais como alumina e sílica.

Além disso, os catalisadores suportados em carbono são menos susceptíveis a envenenamento e incrustação do que os sistemas atualmente utilizados com alumina. (DUCHET et al., 1983)

Duchet et al. (1983) estudaram catalisadores sulfetados de molibdênio e tungstênio, suportados em carbono, alumina e sílica nas reações de hidrodessulfurização do tiofeno e hidrogenação de butenos. Os catalisadores suportados em alumina apresentam espécies com forte interação com o suporte e resistentes a sulfetação completa, gerando catalisadores cuja fase ativa é uma mistura óxido/sulfeto ou ainda oxissulfetos, diferentemente do carbono, no qual toda a fase ativa é sulfetada.

O estudo da sulfetação de amostras de MoO_3 com teores abaixo de 3% suportadas em alumina e carvão ativado foi realizado por Vissers et al. (1987) que observaram que na forma óxida, independente do suporte, o molibdênio encontrava-se bem disperso (isolado ou bidimensional) enquanto na forma sulfetada havia a tendência de crescimento das partículas (sinterização) com a formação de estruturas tridimensionais. A atividade do catalisador suportado em carvão ativado foi superior à do suportado em alumina e apresentava um maior número de sítios ativos e elevada atividade por sítio. Essa superioridade pode ser explicada por diferenças na estrutura das fases sulfetadas e na interação óxido-suporte para baixos teores de MoO_3 . Durante a sulfetação dos catalisadores suportados em carbono, partículas tridimensionais foram observadas mesmo nos menores teores, visto que esse processo ocorreu em temperaturas elevadas que conferem mobilidade às partículas de molibdênio, o que confirmou a baixa interação do óxido de molibdênio com o carbono.

Esse comportamento também foi observado por Sheffer e colaboradores (1988) que estudaram a reação de hidrodessulfurização do tiofeno utilizando catalisadores de molibdênio suportados em alumina e carvão e obtiveram uma relação clara entre o grau de sulfetação e a atividade catalítica com base na dispersão do molibdênio e sua interação com o suporte. Os autores verificaram que quanto menos disperso está o molibdênio mais difícil é de sulfetar e conseqüentemente menor é a atividade catalítica.

O catalisador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é o mais difícil de sulfetar devido a elevada interação do molibdênio com o suporte. Além disso, verificou-se que neste catalisador dois tipos de fases ativas do óxido de molibdênio estão presentes: a monocamada (MoO_3 I) e a bicamada (MoO_3 II), mas só uma (a bicamada) conduz a fase com elevada atividade. Para as amostras com baixa dispersão a taxa de sulfetação é determinada por limitações de transferência de massa, pois uma monocamada sulfetada é formada em volta da partícula óxida e a difusão do H_2S é baixa. Em partículas com elevada dispersão o fator determinante é a interação óxido-suporte. A forte interação da alumina com o óxido de molibdênio diminui a característica covalente da ligação Mo-S, pois o alumínio polariza a ligação Mo-O e reduz a atividade.

Já o catalisador suportado em carbono forma MoS_2 microcristalino, facilmente sulfetável e de elevada atividade. Os catalisadores de alumina devido à forte interação geralmente são sintetizados com promotores com Co e Ni, mas os catalisadores suportados em carbono são igualmente ativos sem a necessidade de promotores. Também foi observado por TPR, que a temperatura de redução dos precursores tem ligação com a atividade catalítica, pois quanto maior a temperatura de redução maior é a interação óxido-suporte e menos eficaz será a etapa de sulfetação, ou seja, menos

ativo será o catalisador. O gráfico a seguir ilustra essa relação sendo a atividade expressa como QTOF (*quasi turnover number*) que é o parâmetro que mede a atividade por sítio ativo considerando que todos os íons molibdênio são ativos.

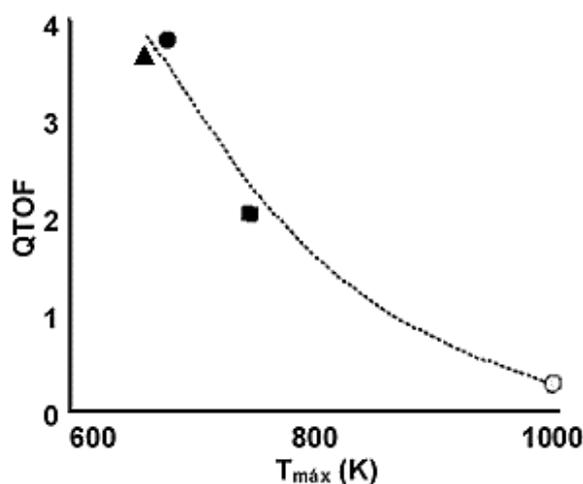


Figura 2.8 - Atividade catalítica das espécies ativas de molibdênio expressa como QTOF em função da temperatura de redução dos precursores no TPR, Onde:(▲)Mo/C (■)Mo/SiO₂ (○)Mo/Al₂O₃ (MoO I) (●)Mo/Al₂O₃ (MoO II) (SHEFFER et al., 1988).

Apesar de muito vantajoso, segundo Blachnio et al. (2007), a maioria dos materiais de carbono ou são microporosos ou tem propriedades mecânicas pobres. Portanto, em algumas reações que envolvem moléculas grandes em catalisadores de metal suportado em carbono, as partículas de metal são depositadas nos microporos de carbono, tornando o sítio ativo inacessível e, portanto, obtendo uma atividade catalítica baixa. Uma outra alternativa seria utilizar os materiais de carbono mesoporoso, no entanto estes não costumam ser suportes favoráveis por causa de sua baixa resistência à moagem, baixa densidade e área específica reduzida.

Além disso, o carbono apresenta o inconveniente de ser um material frágil para ser utilizado industrialmente, visto que geralmente utilizam-se pellets a fim de evitar a perda de carga nos grandes reatores, dessa forma não é desejável que eles se quebrem ou se desfaçam. Em contrapartida, a alumina é um material de resistência mecânica moderada. Desta maneira, unindo as melhores propriedades dos dois materiais, muitas pesquisas voltaram-se para o estudo catalítico de diversas reações utilizando a alumina recoberta por coque.

2.7 Alumina recoberta por coque

Segundo Blachnio et al. (2007), o carbono e a alumina, provavelmente, são os materiais de suporte mais utilizados para sistemas catalíticos. No entanto, ambos têm desvantagens. Para ultrapassar estas desvantagens, uma nova abordagem foi desenvolvida em que a superfície da alumina é revestida com uma fina camada de carbono antes da impregnação do metal. Deste modo, são mantidas as ótimas características texturais e mecânicas da alumina combinadas com a propensão reduzida para a coqueificação herdada do carbono. A taxa de formação de coque na alumina recoberta por coque é menor porque o carbono bloqueia os sítios ácidos da alumina. Este efeito sinérgico faz a alumina recoberta por coque ser superior a alumina pura e ao carbono puro em alguns casos.

Além disso, a alumina recoberta por coque também tem sido usada como um suporte para preparar catalisadores de rutênio altamente ativos para a síntese de amônia. Catalisadores suportados em alumina preparados com precursores organometálicos também têm mostrado bons resultados para hidrodessulfurização e são relatados como sendo mais eficientes que os catalisadores tradicionais. Estes exemplos mostram a promessa da alumina recoberta por coque como um material potencial para suporte. Em adição a estes estudos catalíticos, a química de superfície e características térmicas da alumina recoberta por coque têm recebido atenção na literatura. (BOORMAN & CHONG, 1993)

Boorman et al. (1991) sintetizou catalisadores Ni-Mo promovidos com flúor suportados em alumina, carbono e alumina recoberta com diferentes teores de carbono, sendo avaliados para o craqueamento de cumeno e para a hidrodessulfurização do tiofeno. As aluminas recobertas por coque foram preparadas por pirólise do cicloexeno sobre γ -alumina ou boemita. Os estudos da reação do cumeno indicaram que a ARC funde com sucesso as propriedades de carbono e alumina, possuindo funcionalidade melhorada de desidrogenação-hidrogenação, devido aos átomos de carbono e às propriedades ácidas devido à alumina, tais como a geração de acidez de Brønsted mediante a impregnação do flúor.

Fazendo um levantamento utilizando a base Scopus, é possível perceber um crescente interesse por este material, visto que o número de publicações nesta área vem aumentando desde a década de 90. A tabela a seguir ilustra as principais pesquisas realizadas utilizando aluminas recobertas por coque, mostrando a diversidade de objetivos e de metodologias empregadas.

Tabela 2.3 - Levantamento bibliográfico das publicações sobre ARC

Referência	Método de síntese	Fase ativa	Reação
Youtsey et al., 1977	Pirólise de hidrocarboneto	-	-
Butterworth & Scaroni (1985)	Carbonização do antraceno ou propileno	-	-
Vissers et al. (1988)	Pirólise do cicloexeno ou eteno	Sulfeto de cobalto	Hidrodessulfurização do tiofeno
Przystajko & Fiedorow (1990)	Amoxidação do tolueno	-	-
Boorman et al. (1991)	Pirólise do cicloexeno/ eteno	Níquel/ Sulfeto de molibdênio promovido com flúor	Hidrodessulfurização do tiofeno
Rao et al. (1991)	Pirólise do cicloexeno	Rutênio	Síntese da amônia
Masthan et al. (1991)	Pirólise do cicloexeno	Rutênio	Síntese da amônia
Boorman & Chong (1992)	Pirólise do cicloexeno	Níquel/ Sulfeto de molibdênio	Hidroprocessamento de quinolina, tiofeno e vanádio
Boorman & Chong (1993)	Pirólise de fluorohidrocarbonetos	Níquel/ Sulfeto de molibdênio	Hidrocraqueamento do cumeno
Yuexiang et al. (1999)	Pirólise da sacarose	-	-
Reddy et al. (1999)	Pirólise do etileno	Cobre	Síntese da cicloexanona

Murthy et al. (2004)	Pirólise do fluorobenzeno	Flúor/ Paládio promovido com bismuto	Hidrodecloração do difluoro e do diclorodifluorometano
Li et al. (2004)	Carbonização da sacarose	-	-
Sharanda et al. (2006)	Pirólise do fenil-isocianato	-	-
Blachnio et al. (2007)	Carbonização da sacarose	-	-
Shashikala et al. (2004)	Pirólise do cicloexeno	-	Purificação da água
Zheng et al. (2008)	Pirólise da sacarose, benzeno ou álcool furfurílico	Carbeto, nitreto ou fosfeto de molibdênio	Decomposição da hidrazina
Wang et al. (2008)	Pirólise da glicose ou sacarose	-	-
Jana & Ganesan (2011)	Evaporação da solução de nitrato de alumínio e sacarose	-	-
Lin et al. (2011)	Agitação com carvão ativado, sacarose e ácido acético	Níquel/ Sulfeto de molibdênio	Hidrodessulfurização do dibenzotiofeno
Mahlambi et al. (2012)	Pirólise do fenil-isocianato	Ag, Co, Ni ou Pd dopado com óxido de titânio	Fotodegradação da rodamina
Cui et al. (2014)	Agitação com ácido fórmico, acético, propiônico ou butírico	Cobalto/ Sulfeto de molibdênio	Hidrodessulfurização do dimetil-dibenzotiofeno
Luo et al. (2014)	Pirólise da sacarose	Platina/ Estanho	Desidrogenação do n-octadecano

Boorman & Chong (1992) estudaram a relação entre o tipo de suporte e a desativação preparando catalisadores com 3-15% em peso de MoO_3 suportado em alumina, carbono e alumina recoberta por coque promovidos com níquel para hidroprocessamento do gasóleo enriquecido com contaminantes (quinolina, tiofeno e vanádio). O catalisador suportado em carbono é comparável com o catalisador suportado em alumina para a remoção de enxofre (HDS), mas é superior para remoção da quinolina (HDN). Isso porque compostos de nitrogênio básicos, tais como quinolina, possuem uma afinidade por superfícies catalisadoras ácidas como a alumina e sofrem reações de formação de coque, desativando sítios metálicos e reduzindo a área de específica. É relatado que o suporte de alumina desenvolve tanto acidez de Brønsted quanto acidez de Lewis a temperaturas elevadas (400 °C). Além disso, o uso de um suporte carbonáceo diminui a quantidade de coque depositado sobre a superfície do catalisador. Foi observado que a remoção de enxofre na ausência de um catalisador (apenas térmica) ocorre, até certo ponto (53% de conversão), mas quando o gasóleo é enriquecido com quinolina, menos enxofre é eliminado por mecanismos térmicos na ausência de qualquer aditivo (28% de conversão), sugerindo que os compostos de nitrogênio e enxofre competem uns com os outros pelo hidrogênio.

O estudo de Satterfield (1980) também relatou que o HDS do tiofeno é inibido pela piridina em todas as temperaturas e pressões estudadas (200-400 °C, 1,14-7 MPa). O uso dos suportes em branco (sem fase ativa) não altera significativamente a quantidade de enxofre removido do gasóleo enriquecido com quinolina, confirmando a necessidade de sítios ativos, ou seja, sulfetos de metais suportados, para facilitar a remoção de enxofre. Após o hidroprocessamento utilizando os sulfetos de metal, uma diminuição significativa na quantidade em peso de enxofre foi relatada para todos os três suportes (alumina, carbono e alumina recoberta por coque). No entanto, a elevada cobertura da superfície da alumina com o coque pode limitar gravemente o acesso de compostos de quinolina e de enxofre aos sítios ativos nos poros menores, que podem agora ser bloqueados em elevado grau.

2.8 Influência da fonte de carbono, do teor de carbono, das condições de síntese e do tipo de funcionalização

Os diversos estudos envolvendo aluminas recobertas por coque têm se dedicado a investigar os vários parâmetros capazes de influenciar as propriedades e a atividade desses catalisadores. Em geral, as propriedades catalíticas têm se mostrado afetadas

principalmente pela fonte de carbono, pelo teor de carbono utilizado, pelas condições de síntese e pela a funcionalização do suporte.

A influência da fonte de carbono foi estudada por Butterworth & Scaroni (1985) que realizaram o recobrimento da alumina com coque através de duas metodologias: a carbonização do antraceno e a pirólise do propileno. A avaliação do recobrimento foi realizada por adsorção de água, já que o vapor d'água adsorve reversivelmente no carbono e irreversivelmente na alumina, formando histerese caso a alumina não esteja totalmente recoberta (GYANI, 1956), conforme ilustra a Figura 2.9.

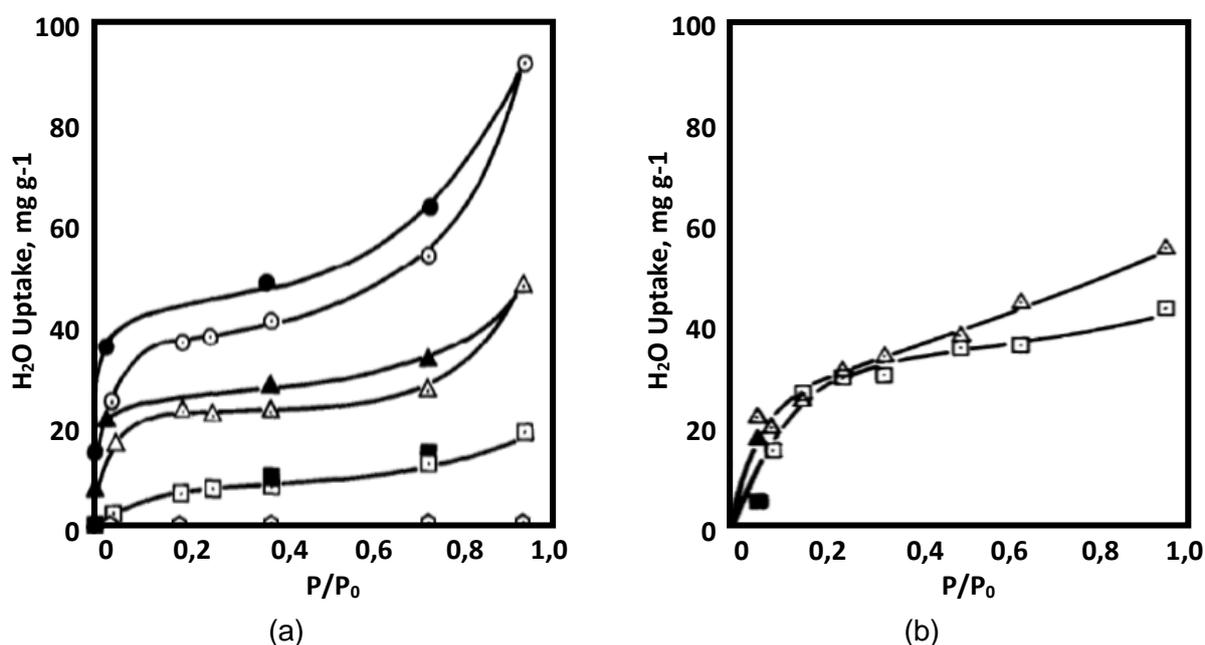


Figura 2.9 - Resultados de adsorção de água das amostras sintetizadas por: (a) carbonização do antraceno. Onde: \circ Alumina Δ Mistura alumina/carbono \square ARC com 67% de carbono \triangle Carbono (b) pirólise do propileno. Onde: Δ ARC com 67% de carbono \square ARC com 8% de carbono. (Os símbolos preenchidos são referentes à dessorção) (BUTTERWORTH & SCARONI, 1985).

Foi observado que a carbonização do antraceno só foi capaz de realizar o recobrimento total com teor de 67% de carbono, enquanto a pirólise do propileno realizou esse feito com teor de apenas 8% de carbono, mostrando que a fonte de carbono interfere nas propriedades do material.

Oliveira (2001) também estudou a influência da fonte de carbono na síntese de aluminas recobertas por coque utilizando acetona e metano como fontes de carbono e verificou a superioridade do catalisador sintetizado com metano, deixando claro que a

hidrofobicidade da fonte de carbono interfere na dispersão da fase ativa e conseqüentemente na atividade catalítica, visto que a impregnação é realizada por meio de solução aquosa.

Outro exemplo da variação de fontes de carbono é o trabalho de Boorman & Chong (1993) que investigaram a síntese e as propriedades de catalisadores Ni-Mo suportados em alumina recoberta por coque para o hidrocraqueamento do cumeno. Os suportes de alumina recoberta por coque foram preparados por meio da pirólise de vários fluorohidrocarbonetos sobre γ -alumina. O catalisador de hidrocraqueamento de cumeno mais ativo foi o preparado com o flúor e o carbono depositados simultaneamente em γ -alumina pela pirólise do fluorobenzeno. No entanto, ele provou não ser um bom suporte para reações de hidrocessamento de gasóleo e hidrodessulfurização do tiofeno em comparação com catalisador Ni-Mo suportado em alumina. Apesar disso, houve menos coque depositado sobre o catalisador de alumina recoberta por coque depois do hidrocessamento do gasóleo que em conjunto com a elevada atividade para o hidrocraqueamento do cumeno reafirma esse material como um suporte promissor.

A variação da quantidade de carbono e das condições de síntese foram estudadas por Alvarenga (2013) que sintetizou aluminas recobertas por coque provenientes da sacarose carbonizada em 400, 500, 600, 700 e 800 °C e verificou que a amostra carbonizada a 700°C apresentou as melhores propriedades texturais. Com base nisso, foram sintetizados catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em aluminas recobertas por coque carbonizadas a 700°C com 0,5; 1 e 2 monocamadas de carbono, verificando que o catalisador com maior teor de carbono foi o melhor e mais ativo que o catalisador tradicional de molibdênio suportado em alumina.

Caldeira (2014) realizou um estudo semelhante sintetizando aluminas recobertas por coque a partir de etilenoglicol carbonizado a 400, 500, 600 e 700 °C. Observando as propriedades promissoras da amostra carbonizada a 700°C, foi variada a quantidade de carbono depositada sobre ela. No entanto, o etilenoglicol conferiu um comportamento hidrofóbico à superfície da ARC o que diminuiu a dispersão e conseqüentemente a atividade catalítica.

Os tratamentos realizados sobre diversos materiais carbonáceos também vêm sendo estudados de modo a funcionalizar a superfície e ajustar as propriedades do material conforme desejado. Diversos estudos têm mostrado que as atividades dos catalisadores suportados em carbono dependem da natureza e da concentração superficial dos grupos funcionais (DERBYSHIRE ET AL., 1986). A presença dos grupos

funcionais na superfície do carbono está intimamente relacionada com as condições de preparação do material (ALVARENGA, 2013),

Os principais grupamentos superficiais a serem inseridos nos materiais carbonáceos por meio da funcionalização são ilustrados na Figura 2.10.

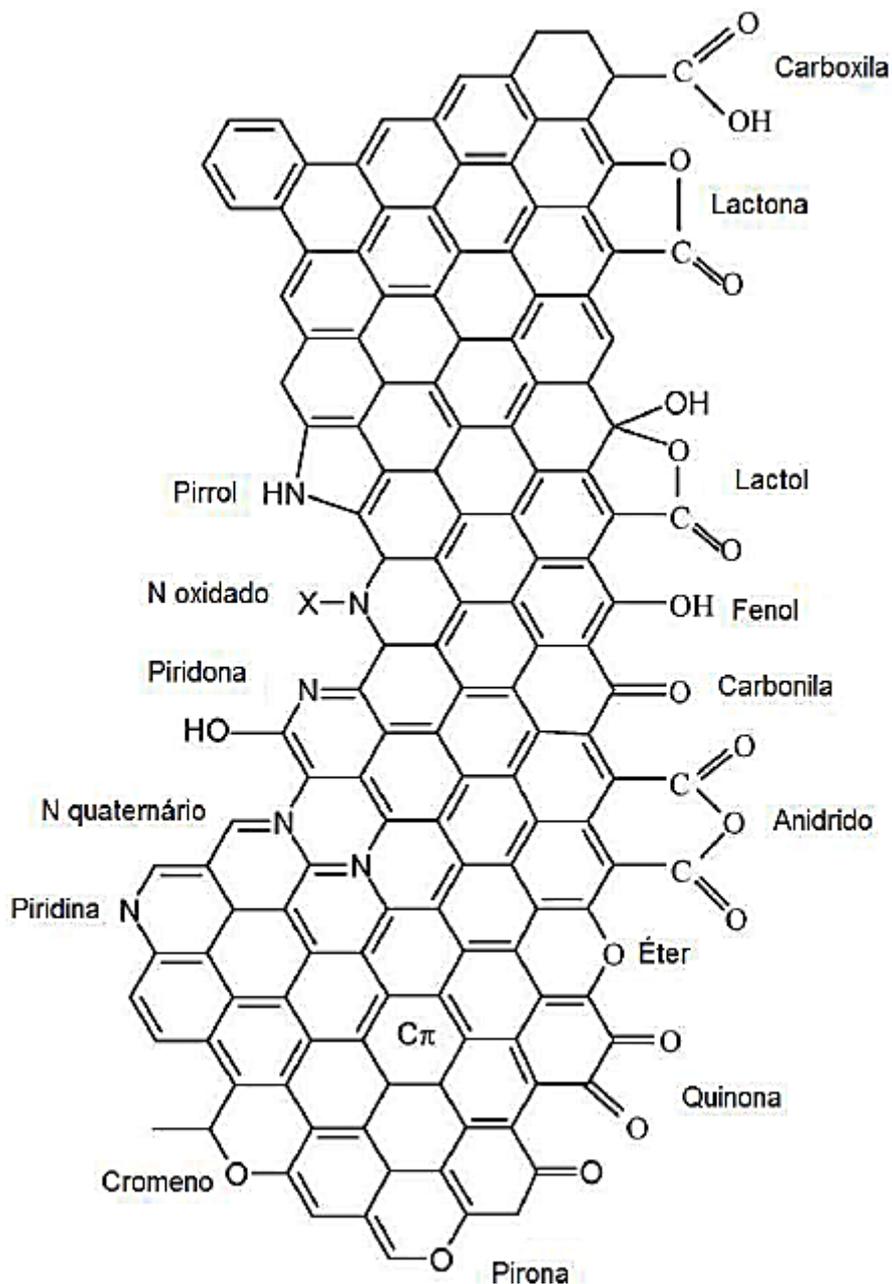


Figura 2.10 - Grupamentos funcionais na superfície do carbono (FIGUEIREDO et al., 2010).

Há várias pesquisas que estudaram a modificação de suportes de carbono através do tratamento com diferentes espécies químicas. A funcionalização de carvões ativados com CO₂ foi estudada por Ngernyen et al. (2006) variando a temperatura de

síntese entre 600 e 900°C e o tempo de ativação entre 60 e 300 minutos. Os resultados mostraram que a área específica, o volume de microporos e o volume de poros total aumenta com a temperatura e com o tempo. A condição ótima de máxima área específica e volume de poros total ocorreu a 800 °C e 300 minutos, obtendo um carbono ativado com estrutura microporosa de aproximadamente 80% do volume de poros total.

Já Jiu et al. (2005) estudaram catalisadores de platina suportados em carbono tratados com peróxido de hidrogênio ou ácido nítrico a fim de inserir diferentes grupamentos oxigenados na estrutura do material. No entanto, a presença desses grupamentos reduziu a dispersão do metal avaliada por difração de raios x e microscopia eletrônica de transmissão.

López-Salinas et al. (2003), por sua vez, prepararam catalisadores Ni-Mo suportados em alumina recoberta por coque através da agitação e filtração da mistura de alumina comercial, carvão ativado, sacarose e ácido acético a fim de promover a inserção de grupamentos ácidos superficiais como fenol e lactol.

Lima (2000) tratou catalisadores suportados em aluminas completamente recobertas por carbono utilizando acetona como fonte de carbono previamente sintetizados por Lomba (1999) a fim de melhorar sua performance. A funcionalização foi realizada com hidrogênio e com vapor d'água e observou que o tratamento com hidrogênio conduz a grandes perdas do carbono superficial. As atividades catalíticas apesar de terem sido superiores àquelas encontradas por Lomba (1999) ainda se encontravam abaixo do esperado devido à natureza química e às interações dos grupamentos superficiais do suporte com o molibdênio.

Sousa (2003) também funcionalizou aluminas recobertas por coque, mas dessa vez com H₂O₂, observando melhora na atividade catalítica quando comparado ao catalisador não tratado, apesar de continuar sendo menos ativo que o catalisador tradicional suportado em alumina.

Em geral, as pesquisas nessa área tendem a se concentrar na variação de apenas um parâmetro determinante na atividade de catalisadores suportados em alumina recoberta por coque. Sendo assim, percebeu-se a necessidade de estudar simultaneamente a influência de três parâmetros nas propriedades desses catalisadores a fim de melhorar seu desempenho em relação ao catalisador tradicional de hidrodessulfurização suportado em alumina: o teor de carbono utilizado, a temperatura de carbonização e o tipo de funcionalização do suporte.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- γ -Alumina (≥ 99 %, BASF).
- α -Alumina (≥ 99 %, Sigma-Aldrich).
- Sacarose ($\geq 99,5$ %, Sigma-Aldrich).
- Heptamolibdato de amônia tetrahidratado (≥ 99 %, Fluka Analytical).
- Mistura 5%(v/v) ácido sulfídrico/ hidrogênio (98 %, Linde).
- Tiofeno P.A. (99 %, Sigma-Aldrich).
- Solução aquosa 30% peróxido de hidrogênio (99,998%, Sigma-Aldrich).
- Hélio (99,9995 %, Air Products).
- Hidrogênio (99,999 %, Air Products).
- Nitrogênio (99,999 %, Air Products).
- Gás carbônico (99,995 %, Air Products).

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Síntese dos suportes

A alumina, na forma de pellets, foi macerada em cadinho de porcelana e foi classificada por meio de uma peneira mesh 200, tendo-se utilizado a fração que por ela passou. Em seguida, o material foi seco em mufla a 110 °C durante 24 h para remoção da umidade. Para a síntese da alumina recoberta por coque (ARC), foram preparadas soluções aquosas de sacarose suficientes para formar 1, 2 e 3 monocamadas de carbono, conforme os cálculos apresentados no Apêndice A. Para o preparo das soluções utilizou-se o menor volume possível de água.

As soluções foram incorporadas à alumina pelo método de impregnação ao ponto úmido. Ao final de cada impregnação as amostras passaram por secagens intermediárias em mufla a 110 °C durante 1 h para remover a água adsorvida. Esgotada a solução de impregnação, a amostra foi seca e em seguida carbonizada a diferentes temperaturas (600, 700 ou 800 °C) por 2 horas sob vazão de 50ml min⁻¹ de hélio por grama de catalisador com taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹. Ao final, foram obtidas amostras com 1, 2 e 3 monocamadas teóricas de carbono, carbonizadas a 600, 700 e 800 °C. Para se distinguir as diferentes amostras de ARC foi criado um código do tipo ARC-X-TTT onde X representa o número de monocamadas teóricas de carbono e TTT

a temperatura de carbonização empregada. A Tabela 3.1 lista todas as amostras de ARC sintetizadas.

Tabela 3.1 - Codificação das ARC sintetizadas

Amostra	Monocamadas de carbono	Temperatura de carbonização
ARC-1-600	1	600
ARC-1-700	1	700
ARC-1-800	1	800
ARC-2-600	2	600
ARC-2-700	2	700
ARC-2-800	2	800
ARC-3-600	3	600
ARC-3-700	3	700
ARC-3-800	3	800

Por ter apresentado um recobrimento eficiente da γ -alumina, a ARC-2-800 foi selecionada para se investigar o efeito da funcionalização da sua superfície sobre o desempenho dos catalisadores. Dois tipos de funcionalização foram empregados: tratamento térmico com CO_2 e tratamento com solução de H_2O_2 .

Para a funcionalização com CO_2 foram utilizadas cerca de 0,3 g da ARC-2-800 que teve sua temperatura elevada da ambiente até 800 °C a uma taxa 25 °C min^{-1} e sob ação de uma vazão 50% CO_2/N_2 (26mL min^{-1}) durante 5 h conforme proposto por Ngernyen et al. (2006).

Já para a amostra funcionalizada com H_2O_2 , foi utilizado um bécher contendo 4 g de suporte misturados a 200 mL de solução aquosa 30 % peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente durante 48 h sob agitação vigorosa. Após esse período, a solução foi filtrada, lavada com água destilada e seca em mufla a 110 °C por 24 h, conforme descrito por Jia et al. (2005). Assim, foram obtidas as seguintes amostras funcionalizadas:

Tabela 3.2-Classificação das ARC funcionalizadas.

Amostra	Monocamadas de carbono	Temperatura de carbonização	Tipo de funcionalização
ARC-2-800- CO_2	2	800	CO_2
ARC-2-800- H_2O_2	2	800	H_2O_2

3.2.2 Síntese dos precursores

A fim de incorporar a fase ativa aos suportes, as ARC e a alumina foram impregnadas ao ponto úmido com solução aquosa de heptamolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na proporção de 3 átomos de molibdênio por nanômetro quadrado de suporte conforme cálculo em anexo (Apêndice B). Ao final de cada impregnação as amostras passaram por secagens intermediárias em mufla a 110 °C durante 1 h a fim de remover a água adsorvida. Ao final da incorporação das soluções de molibdênio, as mesmas foram secas a 110 °C por 24 h e em seguida calcinadas a 500 °C por 2 horas sob vazão de He ($10\text{mL min}^{-1}\text{ g}^{-1}$) com taxa de aquecimento de 3 °C min^{-1} tendo-se obtido as seguintes amostras listadas na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 - Classificação geral dos precursores.

Amostra	Monocamadas de carbono	Temperatura de carbonização	Tipo de funcionalização
Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-
Mo/ARC-1-600	1	600	-
Mo/ARC-1-700	1	700	-
Mo/ARC-1-800	1	800	-
Mo/ARC-2-600	2	600	-
Mo/ARC-2-700	2	700	-
Mo/ARC-2-800	2	800	-
Mo/ARC-3-600	3	600	-
Mo/ARC-3-700	3	700	-
Mo/ARC-3-800	3	800	-
Mo/ARC-2-800-CO ₂	2	800	CO ₂
Mo/ARC-2-800-H ₂ O ₂	2	800	H ₂ O ₂

3.2.3 Caracterizações

3.2.3.1 Fisissorção de nitrogênio

A determinação das propriedades texturais (área específica, área de microporos, volume de microporos e diâmetro médio de poros) dos suportes e dos precursores foi realizada empregando-se fisissorção de nitrogênio líquido a -196 °C (77 K) em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2010 da Micromeritics®.

Os métodos utilizados para calcular as propriedades texturais foram: B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller) para determinar a área específica, t-plot para volume e área de microporos e B.J.H. (Barret, Joyner e Halenda) para o diâmetro médio de poros.

As análises foram realizadas utilizando 300 mg de cada amostra, pré-tratadas in situ sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg a 300 °C durante 24 h para remoção de água e gases fisissorvidos.

3.2.3.2 Difractometria de raios x (DRX)

A difratometria de raios x dos suportes e dos precursores foi realizada em um difratômetro Miniflex da Rigaku com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha=1,5418\text{\AA}$). Os difratogramas foram obtidos em ângulos de difração no intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, em modo contínuo, com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos por passo. Esta técnica foi empregada com o propósito de determinar as fases cristalinas das amostras.

3.2.3.3 Espectroscopia Raman

A determinação da natureza do carbono formado nos suportes foi realizada por espectroscopia Raman em um espectrômetro Horiba modelo HR800 UV Jobin-Yvon da LabRam. Foi utilizado laser de He/Ne ($\lambda = 632,84 \text{ nm}$), detector Charge-Coupled Device (CCD) resfriado a -70°C e microscópio Olympus BX41. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas à temperatura ambiente e os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de $900\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$, com filtro D2 e lentes de aumento de 10x, 50x e 100x.

3.2.3.4 Decomposição à temperatura programada (TPDe)

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos suportes foi realizada em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar utilizando um reator de quartzo em U aquecido por um forno controlado por um programador de temperatura e a um termopar. A massa utilizada em cada análise foi de 300 mg por amostra sob vazão de 50 mL min^{-1} de hélio com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Os gases liberados foram analisados continuamente por espectrometria de massas, acompanhando-se os sinais dos íons correspondentes ao CO ($m/z = 28$) e ao CO_2 ($m/z = 44$).

3.2.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) de CO₂

A espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) de CO₂ foi realizada em espectrômetro Nexus 470 FT-IR da Thermo Nicolet equipado com acessório de reflectância difusa e câmara de aquecimento, detector MCT-A (HgCdTe) resfriado com nitrogênio líquido e janelas de ZnSe. Esta técnica foi empregada com o propósito de verificar a homogeneidade dos suportes e acompanhar o recobrimento da alumina pelo carbono por identificação da presença ou ausência de carbonatos superficiais.

Os suportes foram pré-tratados *in situ* a 500 °C durante 1 h sob vazão de 32 mL min⁻¹ de hélio. Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente sob vazão de hélio. Em seguida, o material foi submetido a uma vazão de 20%(v/v) CO₂/He (8 mL min⁻¹ de CO₂ + 32 mL min⁻¹ de He) durante 20 minutos para promover a adsorção nos suportes. A câmara foi, então, fechada para cessar a corrente de gás. Em seguida, realizou-se a limpeza da câmara com hélio como gás de arraste para remover o CO₂ não adsorvido. Os espectros foram adquiridos na região de 4000 - 1000 cm⁻¹.

3.2.3.6 Fluorescência de raios x (FRX)

Para se comparar o teor real com o teor nominal de óxido de molibdênio nos precursores, conforme cálculo em anexo (Apêndice C), foi empregada a técnica de FRX.

A análise foi realizada em um equipamento RIX 3100 da Rigaku com tubo de ródio como fonte de emissão de raios x e operado com uma voltagem de 4 kW. A preparação das amostras envolveu a prensagem de cerca de 0,5 g de cada amostra para formar uma pastilha rígida.

3.2.3.7 Redução à temperatura programada (TPR)

A determinação do perfil de redução e das temperaturas de redução dos precursores foi feita em uma unidade multipropósito, acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar, utilizando um reator de quartzo em U aquecido por um forno acoplado a um programador de temperatura e a um termopar. As análises foram realizadas com 200 mg de cada amostra pré-tratada a 500 °C por 1 h, sob vazão de 50

mL min⁻¹ de hélio com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ a fim de remover a água fisissorvida.

Após o pré-tratamento, o material foi resfriado até temperatura ambiente sob corrente de hélio e reduzido sob corrente de hidrogênio (30ml min⁻¹) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ partindo-se da temperatura ambiente até 1000 °C. A corrente de saída do reator foi analisada continuamente em um espectrômetro de massa, monitorando-se os sinais dos segmentos correspondentes ao CH₄ (m/z = 16) e ao H₂O (m/z = 18).

3.2.4 Avaliação catalítica

Para avaliação do desempenho dos diferentes catalisadores utilizou-se a reação modelo de hidrodessulfurização (HDS) do tiofeno em diferentes temperaturas (260, 280, 300 e 320°C) e à pressão atmosférica.

A unidade de bancada destinada a este fim é dotada de um reator de vidro em U aquecido por um forno ligado a um programador de temperatura e um termopar, um saturador para o tiofeno conectado a um termopar, um banho térmico para manter a temperatura constante do saturador em 19 °C, um fluxímetro de bolhas para medição da vazão, um cromatógrafo a gás para detecção dos produtos formados e um computador para o tratamento dos dados, conforme ilustra a Figura 3.1 a seguir.

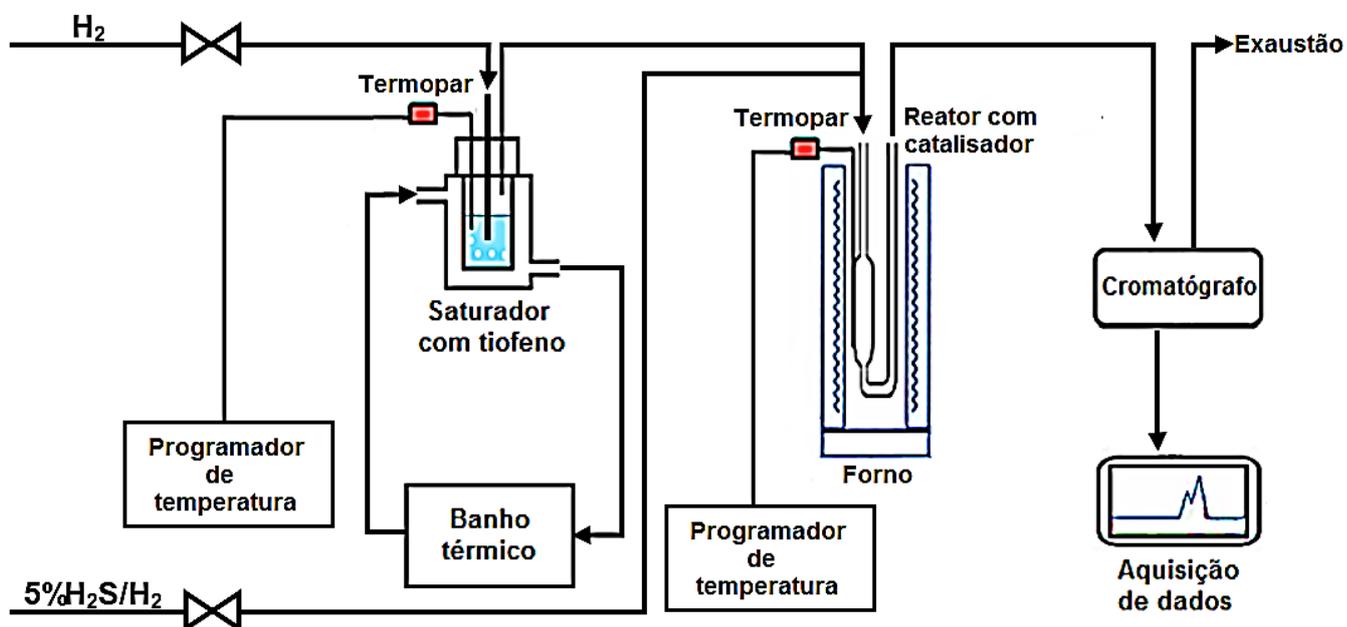
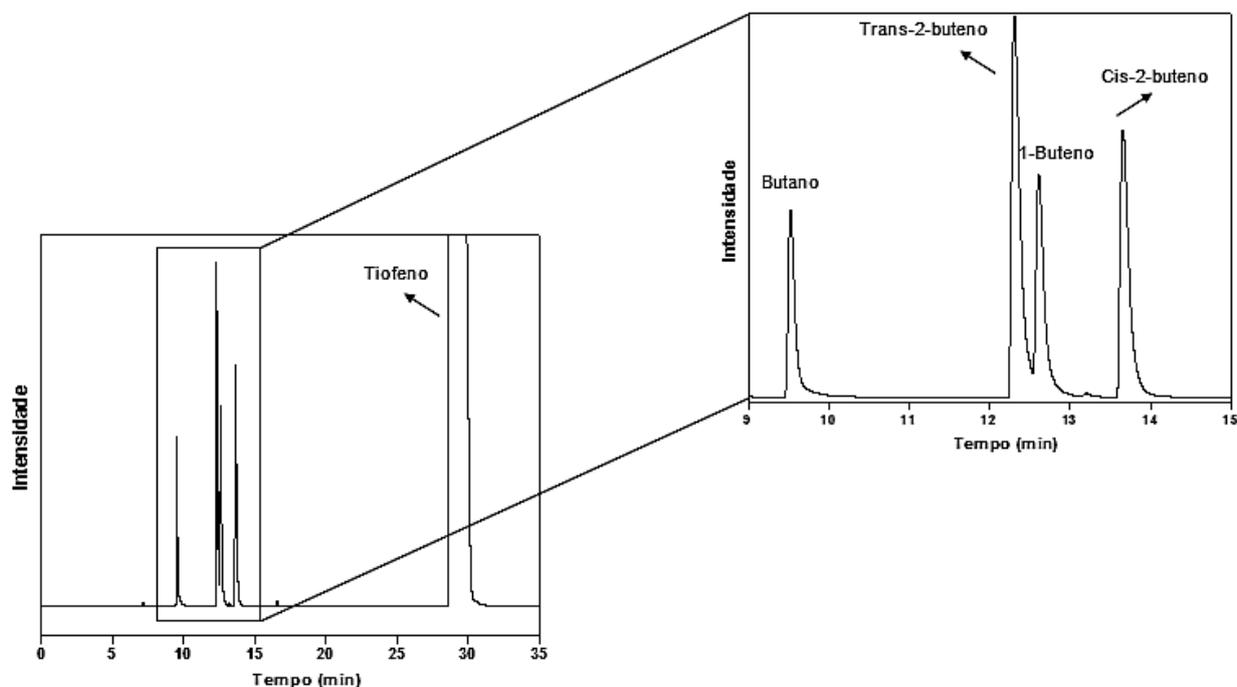


Figura 3.1 - Esquema da unidade de hidrodessulfurização (Adaptado de ALVARENGA, 2013).

Anteriormente à avaliação catalítica, as amostras de precursor foram sulfetadas *in situ* a fim a formar a fase ativa de sulfeto de molibdênio (Mo_2S). A massa utilizada foi de 200 mg de amostra misturados a 200 mg de α -alumina, que foi escolhida para ser o diluente por não ser ativa *a priori* e apresentar densidade semelhante à dos catalisadores, o que favoreceu a homogeneidade do leito e evitou a segregação de fases. Nessa etapa, foi utilizada uma mistura 5%(v/v) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (30ml min^{-1}) a 400°C durante 2 horas em uma taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} .

Após a sulfetação, o reator foi resfriado em corrente de hélio até atingir temperatura ambiente. A reação ocorreu em 260, 280, 300 e 320°C respectivamente, utilizando hidrogênio para carrear o tiofeno contido no saturador mantido a 19°C , resultando em uma mistura 7,78 % (v/v) $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$, conforme cálculo em anexo (Apêndice D), de modo que a vazão total da mistura foi mantida em 20mL min^{-1} .

A corrente efluente do reator foi analisada por um cromatógrafo GC 2014 da Shimadzu acoplado a um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna CP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ ($50\text{m} \times 0,53\text{mm} \times 10\mu\text{m}$). O injetor foi mantido a 200°C com vazão de hélio de 15ml min^{-1} e o detector foi mantido a 250°C . As injeções foram feitas consecutivamente e de modo automático, sendo que cada injeção demorou 5 minutos. Foram realizadas 4 injeções em cada uma das temperaturas de reação com intervalo de 1,5 hora entre elas, totalizando 23 horas por corrida. O cromatograma típico da análise está ilustrado na Figura 3.2 e a programação de injeções é mostrada na Figura



3.3.

Figura 3.2 – Cromatograma da reação de HDS do tiofeno com os principais produtos

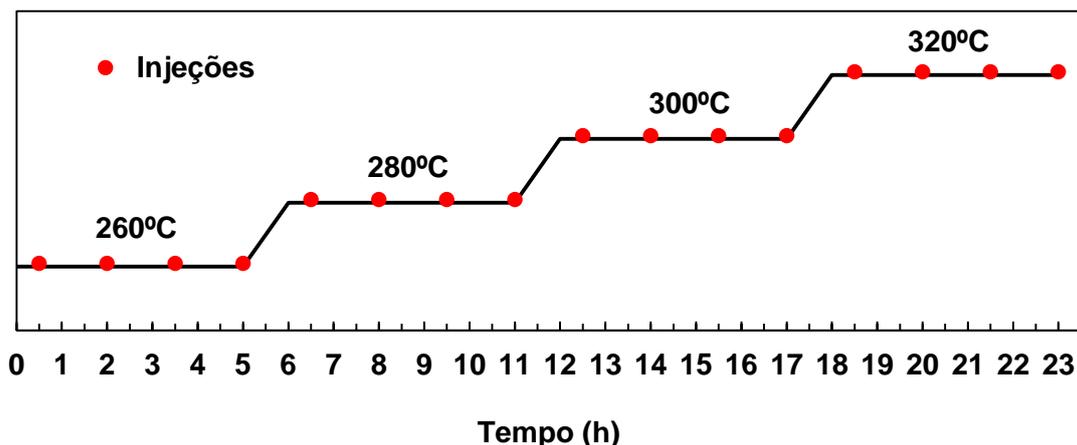


Figura 3.3 – Esquema simplificado da programação de injeção automática.

Os testes foram realizados em baixas conversões (<10%) para se conduzir a reação em condições diferenciais. Antes de cada teste, foram feitas injeções de carga, com o reator em “by-pass”, injetando apenas a mistura 7,78 % (v/v) C_4H_4S/H_2 por 10 vezes no cromatógrafo. As áreas do pico do tiofeno foram quantificadas e a qualidade das análises foi avaliada, o que indica a estabilidade da saturação da corrente de H_2 com tiofeno.

O parâmetro utilizado para essa avaliação foi o erro calculado como o quociente do desvio padrão dividido pela média multiplicado por 100. Para que a análise fosse considerada satisfatória e o teste catalítico pudesse ser iniciado, esse parâmetro deveria atingir valor menor ou igual a 1%.

Para calcular as taxas de reação, as vazões molares e as conversões para o tiofeno em cada uma das temperaturas, conforme cálculo em anexo (Apêndice E), foram utilizados os dados das condições experimentais utilizadas e das áreas corrigidas dos picos dos cromatogramas. As áreas foram corrigidas dividindo a área real pelo fator de resposta mássico de cada um dos produtos, conforme a Tabela 3.4 a seguir.

Tabela 3.4 – Fatores de resposta por produto da reação (Adaptado de DIETZ, 1967).

Composto	Fator de resposta mássico
Butano	1,00
Trans-Buteno	1,00
1-Buteno	1,00
Cis-Buteno	1,00
Tiofeno	0,57

As frações mássicas da distribuição de produtos foram calculadas pelo quociente entre a área corrigida de cada produto e a soma das áreas corrigidas multiplicado por 100.

As constantes cinéticas foram calculadas através da equação de Arrhenius linearizada a seguir:

$$\ln(-r_A) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

$(-r_A)$ é a velocidade da reação

A é o fator pré exponencial

E_a é a energia de ativação

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura da reação em Kelvin

Para isso, os dados experimentais de taxa de reação e temperatura foram ajustados através do método dos mínimos quadrados em uma equação linear com coeficiente de correlação superior a 0,9, conforme o modelo abaixo:

$$y = a + b \cdot x \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Comparando a equação geral da reta com a equação linearizada de Arrhenius foi possível calcular k_0 a partir do coeficiente linear e a E_a a partir do coeficiente angular como ilustra a Figura 3.4.

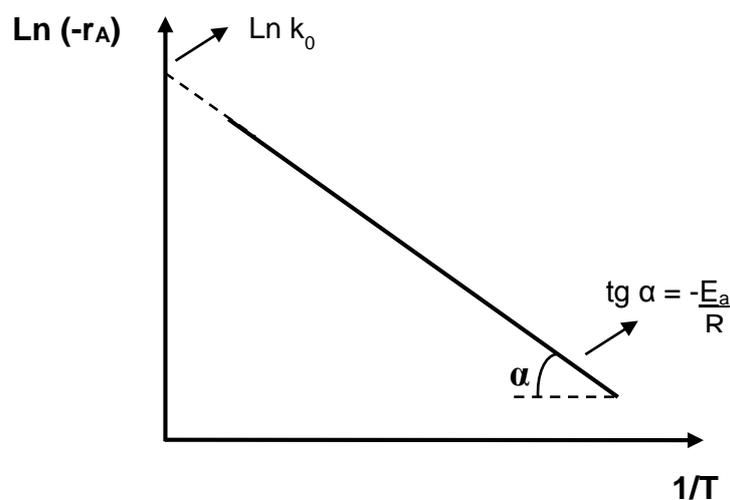


Figura 3.4 – Representação gráfica da equação de Arrhenius

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos suportes

4.1.1. Fisissorção de nitrogênio

Os valores das diversas propriedades texturais (área específica, área de microporos, volume de microporos e diâmetro médio de poros) da Al_2O_3 e diversas ARC são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades texturais das ARC sintetizadas

Amostra	Área específica ($m^2 g^{-1}$)	Área de microporos ($m^2 g^{-1}$)	Volume de microporos ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro de poros (Å)
Al_2O_3	172	-	-	155
ARC-1-600	165	5	0,001	118
ARC-1-700	169	5	0,001	114
ARC-1-800	177	11	0,004	106
ARC-2-600	182	11	0,003	88
ARC-2-700	187	21	0,008	84
ARC-2-800	196	22	0,009	80
ARC-3-600	205	21	0,008	64
ARC-3-700	212	24	0,009	60
ARC-3-800	219	32	0,013	58

Os resultados de fisissorção de nitrogênio revelaram que a incorporação de carbono à alumina gera amostras com propriedades texturais diferentes dependendo do teor de carbono. Em geral, é possível perceber que conforme o teor de carbono aumenta, os valores da área específica, da área e do volume de microporos também aumentam, enquanto que o diâmetro médio de poros é reduzido.

O fato de a microporosidade aumentar com a elevação do teor de sacarose incorporado à alumina sugere que o carbono formado desenvolve mais ou menos microporos dependendo do teor. Para as amostras com menor teor de carbono, os valores de diâmetro médio de poros são maiores e os valores de área específica são menores quando comparados às outras ARC. Os poros são maiores pois a espessura

da camada de carbono é menor e a área específica é menor pois o recobrimento com carbono (microporoso) não é homogêneo, conforme mostram os resultados de DRIFTS, e parte da estrutura porosa da alumina (não microporosa) ainda está exposta. Uma representação esquemática do desenvolvimento da microporosidade é apresentada na Figura 4.1.

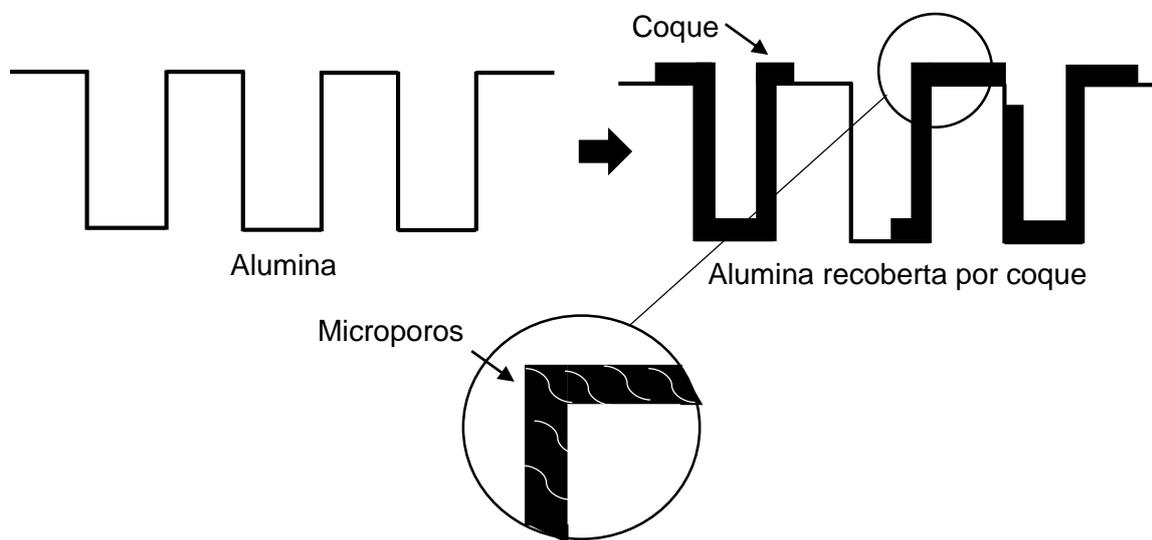


Figura 4.1 – Representação esquemática das camadas de carbono microporoso

Boorman et al. (1991) sintetizaram aluminas recobertas por coque empregando cicloexeno como fonte de carbono e observaram que o aumento do teor de carbono incorporado à alumina conduziu a uma redução no valor da área específica.

Essa diferença de comportamento pode ser explicada pelo fato de que os teores de carbono utilizados por Boorman et al. (1991) atingiram até 30 % de carbono, enquanto que neste trabalho foram utilizados teores de carbono de, no máximo, 20 %, conforme calculado no Apêndice G. Além disso, as metodologias utilizadas foram diferentes pois, neste trabalho, a incorporação de carbono à alumina foi realizada por impregnação de uma solução de sacarose, ao passo que no trabalho de Boorman et al. (1991) as aluminas recobertas por coque foram feitas a partir da pirólise do cicloexeno, com tempo de pirólise linearmente dependente da quantidade de cicloexeno depositada, variando de 6 a 48h. Dessa forma, as amostras com maior teor de carbono, estiveram submetidas a elevadas temperaturas por mais tempo, induzindo à perda de área específica por entupimento e/ou bloqueio dos poros da alumina.

Ainda analisando a Tabela 4.1 é possível perceber a influência da temperatura de carbonização sobre as propriedades texturais. Para uma diferença de 100 °C na temperatura de carbonização, praticamente não há alteração das propriedades texturais, uma vez que para teores fixos de carbono não ocorre variação significativa

nesses dados, levando-se em conta que o erro da análise é de aproximadamente 6%, de acordo com cálculo apresentado no apêndice F.

Em contrapartida, comparando os extremos das temperaturas de carbonização (600 e 800 °C) nota-se variações nos valores das propriedades texturais de modo semelhante ao que acontece quando o teor de carbono é aumentado. Conforme a temperatura de carbonização é aumentada, os valores de área específica, área e volume de microporos também aumenta, enquanto o diâmetro médio de poros diminui, sugerindo que o grau de microporosidade da amostra aumenta. Isso ocorre porque o carbono formado em maiores temperaturas tende a ser mais “puro”, isto é, com menos hidrogênio e oxigênio e conseqüentemente com mais microporos. Além disso, a quantidade de água removida durante a carbonização devido à desidratação da sacarose é maior quanto mais alta é a temperatura e a remoção dessa água contribui para a formação de mais microporos no carbono.

Nas figuras 4.2 e 4.3 são apresentadas as isotermas de adsorção/ dessorção de nitrogênio das aluminas recobertas por coque e da alumina, respectivamente.

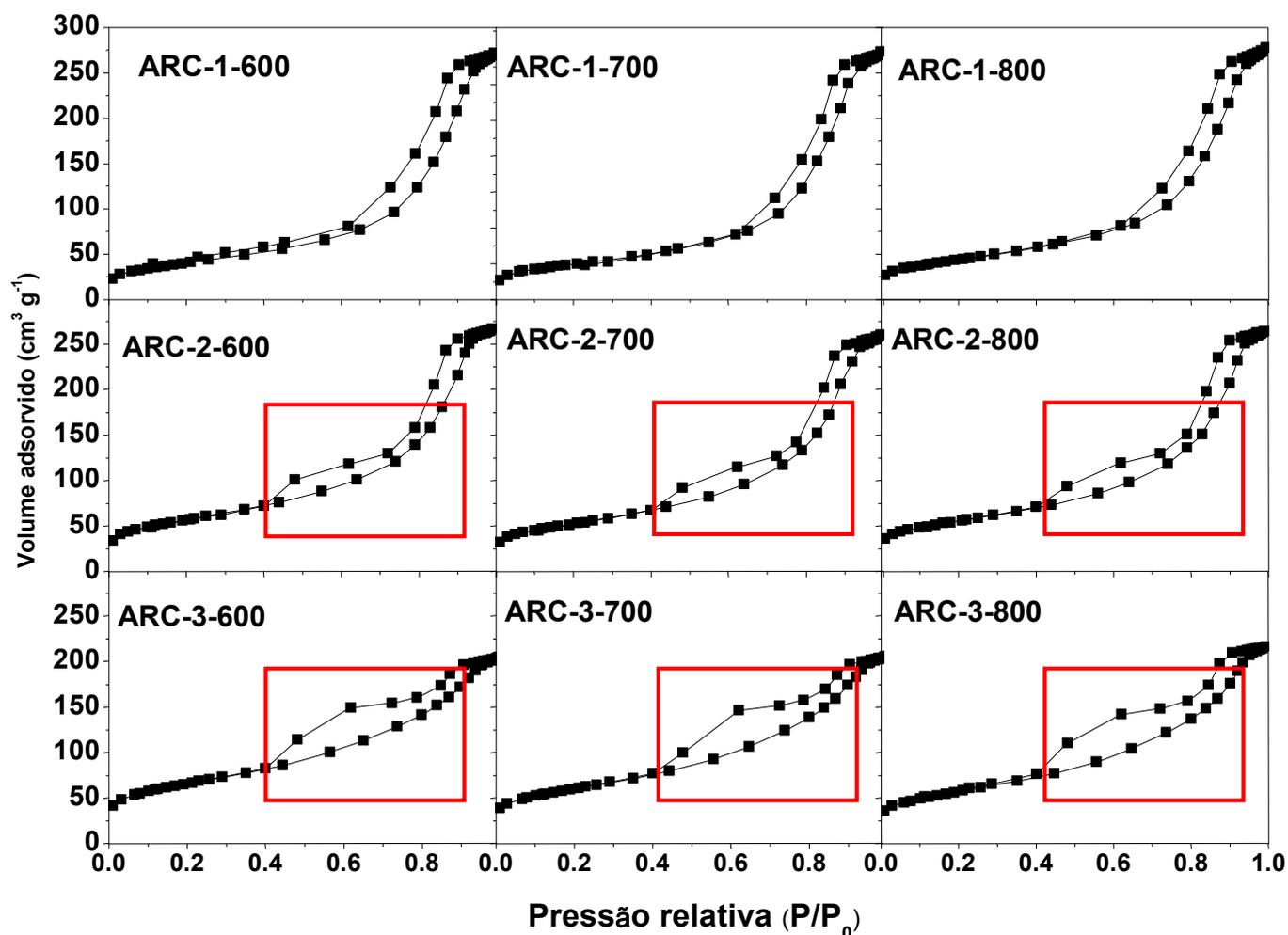


Figura 4.2- Isotermas de adsorção/dessorção das ARC sintetizadas.

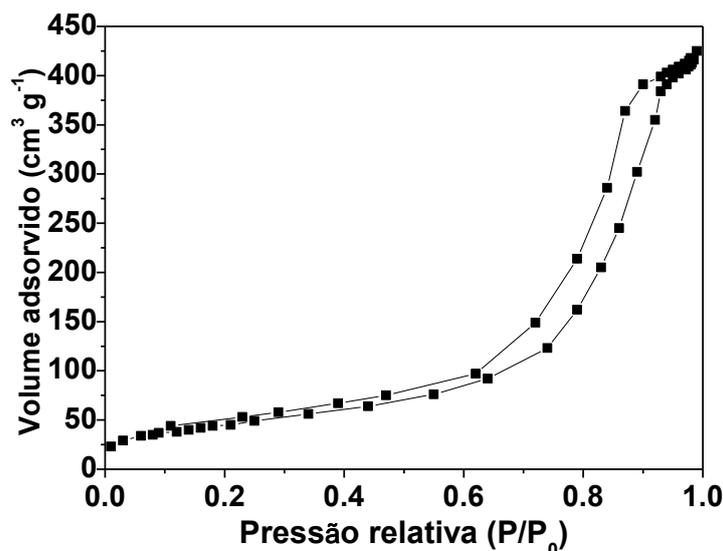


Figura 4.3 – Isoterma de adsorção/ dessorção da alumina

A análise das isotermas mostra comportamentos semelhantes em diferentes temperaturas de carbonização, uma vez que não se notam diferenças significativas para teores fixos de carbono. Avaliando a influência do teor de carbono, nota-se que as isotermas das aluminas recobertas por coque contendo 1 monocamada teórica de carbono são semelhantes à isoterma da alumina pura e classificadas como tipo IV. No entanto, quando o teor de carbono é aumentado, há o surgimento de um novo sistema poroso, assinalado na Figura 4.2.

A capacidade de adsorção da alumina pura (aproximadamente 425 cm³ g⁻¹) é maior que nas aluminas recobertas por coque (aproximadamente 275 cm³ g⁻¹ para as amostras com 1 monocamada teórica de carbono, 260 cm³ g⁻¹ para 2 monocamadas teóricas e 205 cm³ g⁻¹ para 3 monocamadas teóricas), o que pode ser explicado pela redução do diâmetro de poros que ocorre com o aumento do teor de carbono. Na alumina pura, os poros são maiores e, portanto, comportam um volume maior de moléculas de nitrogênio durante a análise. Já nas aluminas recobertas por coque, quanto mais carbono é depositado, menores são os poros e menor é o espaço acessível para as moléculas de nitrogênio. É importante ressaltar que essa queda é mais acentuada para as amostras com 3 monocamadas teóricas.

Analisando as histereses é possível inferir sobre a geometria dos poros do material. Por meio da comparação das histereses, nota-se que conforme o teor de carbono aumenta menos inclinadas e mais largas elas se tornam, de modo que se enquadram em tipos diferentes de histerese.

As histereses da alumina pura e das amostras com 1 monocamada teórica de carbono (se enquadram no tipo H1, característica de materiais com poros cilíndricos, o

que pode ser explicado pelo fato da cobertura da alumina por apenas uma monocamada de carbono ser muito baixa, conforme os resultados de DRIFTS de CO₂. Por isso, a geometria dos poros da alumina sofre pouca alteração com adição dessa quantidade de carbono que é de 10,05% de carbono, conforme cálculo apresentado no Apêndice G.

Conforme a quantidade de carbono depositado aumenta, as histereses passam a se encaixar no tipo H3, característica de materiais de poros cônicos, o que sugere que o carbono tende a se depositar preferencialmente na parte inferior dos poros, conforme ilustrado na Figura 4.4.

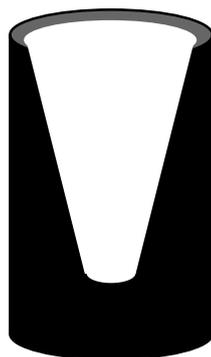


Figura 4.4 – Representação esquemática da deposição de carbono nos poros da alumina.

Também é importante ressaltar que as histereses das amostras apresentam espécies de “degraus”, evidenciando a presença de poros com diâmetros distintos, o que pode ser comprovado com os dados da distribuição de diâmetro de poros das Figuras 4.5 e 4.6.

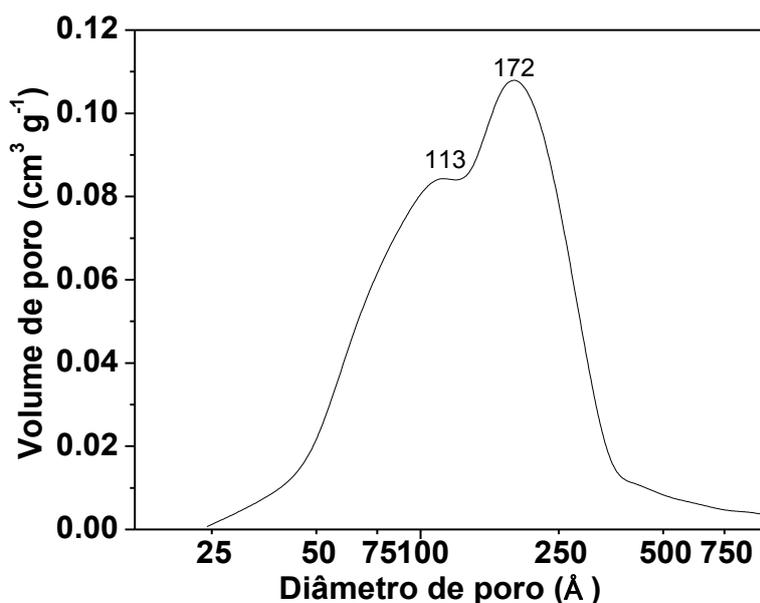


Figura 4.5 – Distribuição do diâmetro de poros da alumina

Observando a distribuição de poros da alumina nota-se que é uma distribuição bimodal, sendo possível perceber um pico maior em torno de 172 Å e um menor em torno de 113 Å. Na Figura 4.6 são mostradas as distribuições de diâmetro de poros das diversas aluminas recobertas por coque.

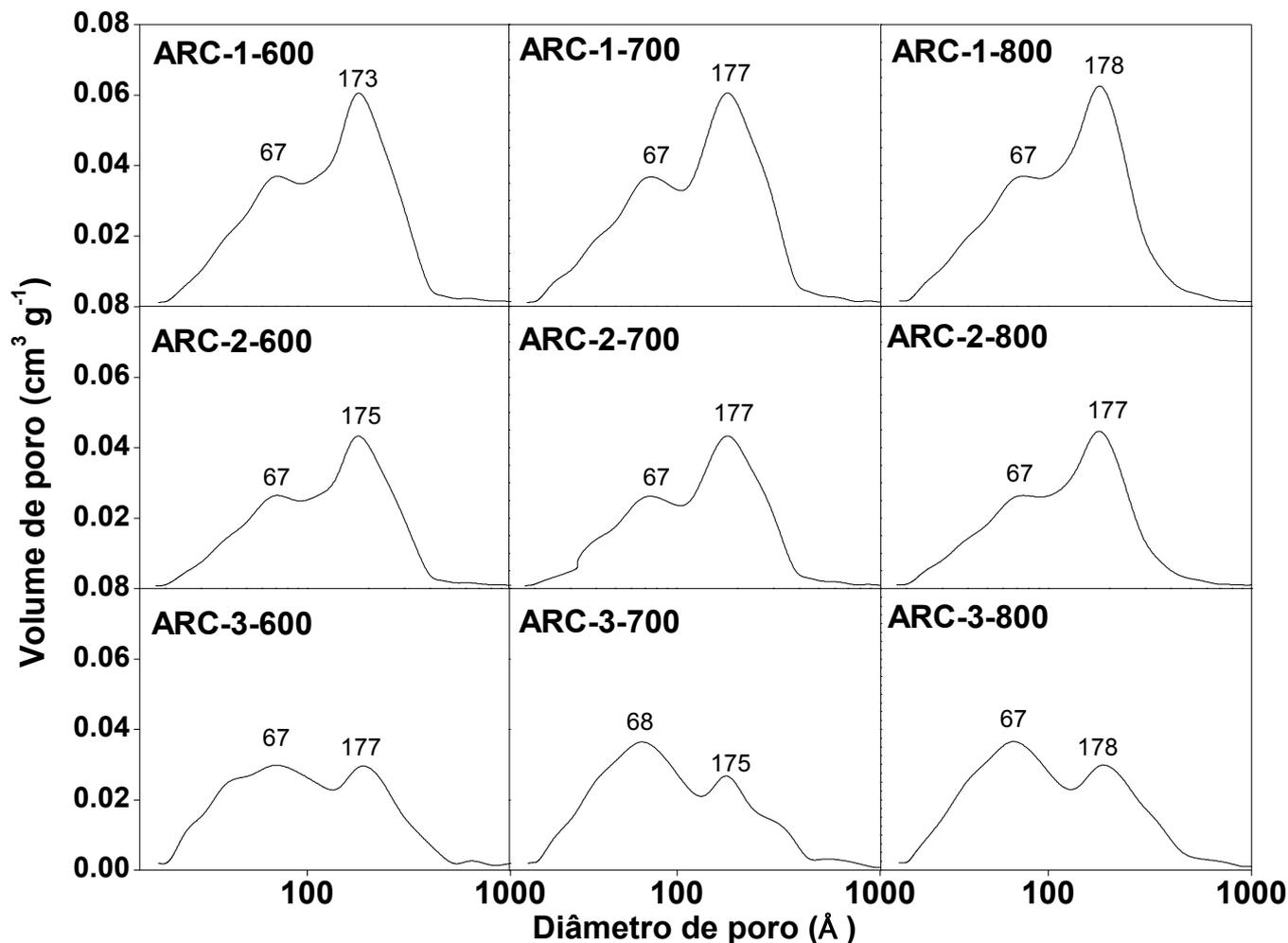


Figura 4.6- Distribuição diâmetro de poros das ARC sintetizadas.

A distribuição de diâmetro de poros das aluminas recobertas por coque, também apresenta tendência de distribuição bimodal (em torno de 67 Å e de 177 Å) mostrando que ocorreram dois tipos diferentes de deposição do carbono nos poros da alumina. Na primeira, as camadas de carbono depositadas foram responsáveis por preencher toda a superfície interna dos poros, reduzindo tanto o volume dos poros quanto o diâmetro (de 113 Å para 67 Å). Já no segundo tipo de deposição, o carbono localiza-se apenas no fundo dos poros, não alterando o diâmetro, apenas o volume, conforme mostrado na Figura 4.7.

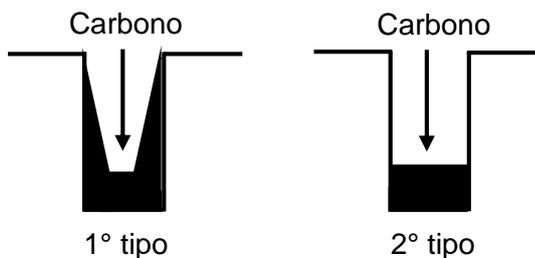


Figura 4.7 - Tipos de deposição do carbono

Conforme o teor de carbono foi aumentado, observa-se o aumento da predominância dos poros com diâmetro em torno de 62 Å (originários do primeiro tipo de deposição do carbono) e a redução da presença dos poros com diâmetro em torno de 175 Å (originários do segundo tipo de deposição do carbono).

4.1.2 Difratomia de raios x (DRX)

Os resultados de difratometria de raios x apresentados na Figura 4.8 mostram que as amostras de alumina recoberta por coque apresentaram apenas os picos característicos da alumina.

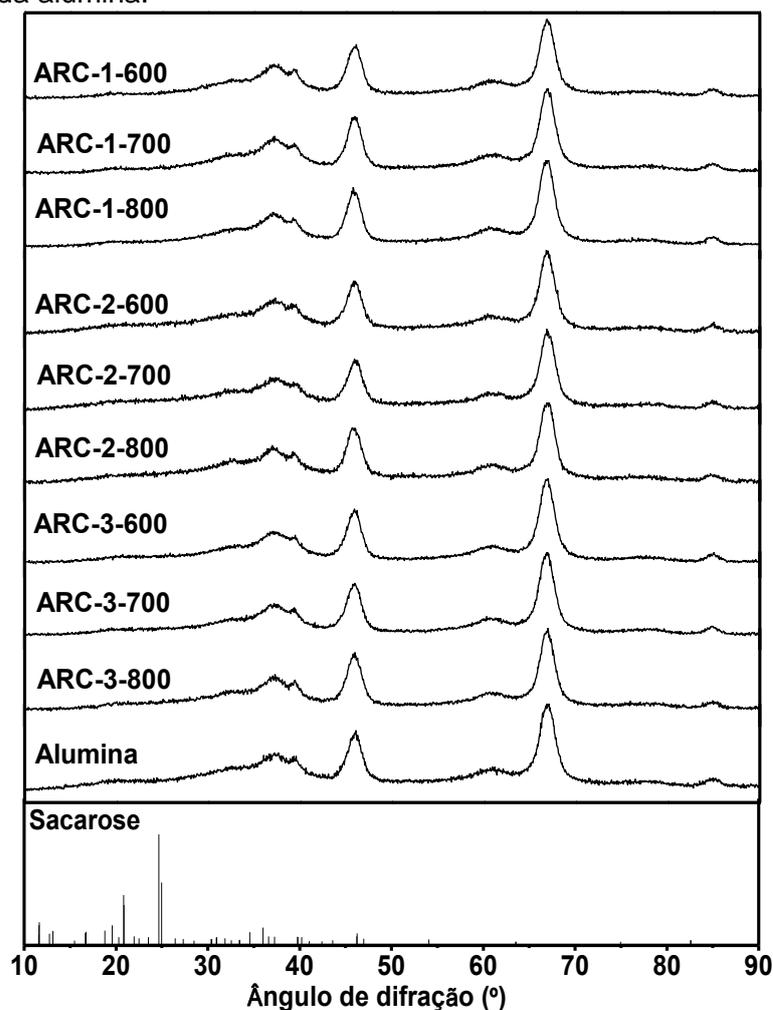


Figura 4.8 – Difratogramas das ARC sintetizadas.

Os resultados da Figura 4.8 indicam que nas condições de carbonização empregadas, a sacarose foi decomposta e que o carbono formado não apresenta o ordenamento característico desse material, já que não se observa a presença do pico na região de $2\Theta=20^\circ$. Esses resultados indicam que a estrutura cristalina da alumina não foi afetada, mesmo na temperatura mais alta de carbonização (800°C).

4.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das ARC são apresentados na Figura 4.9, na qual se observa a existência de bandas características de carbono, evidenciando a sua presença. O espectro da alumina foi inserido no gráfico para fins comparativos.

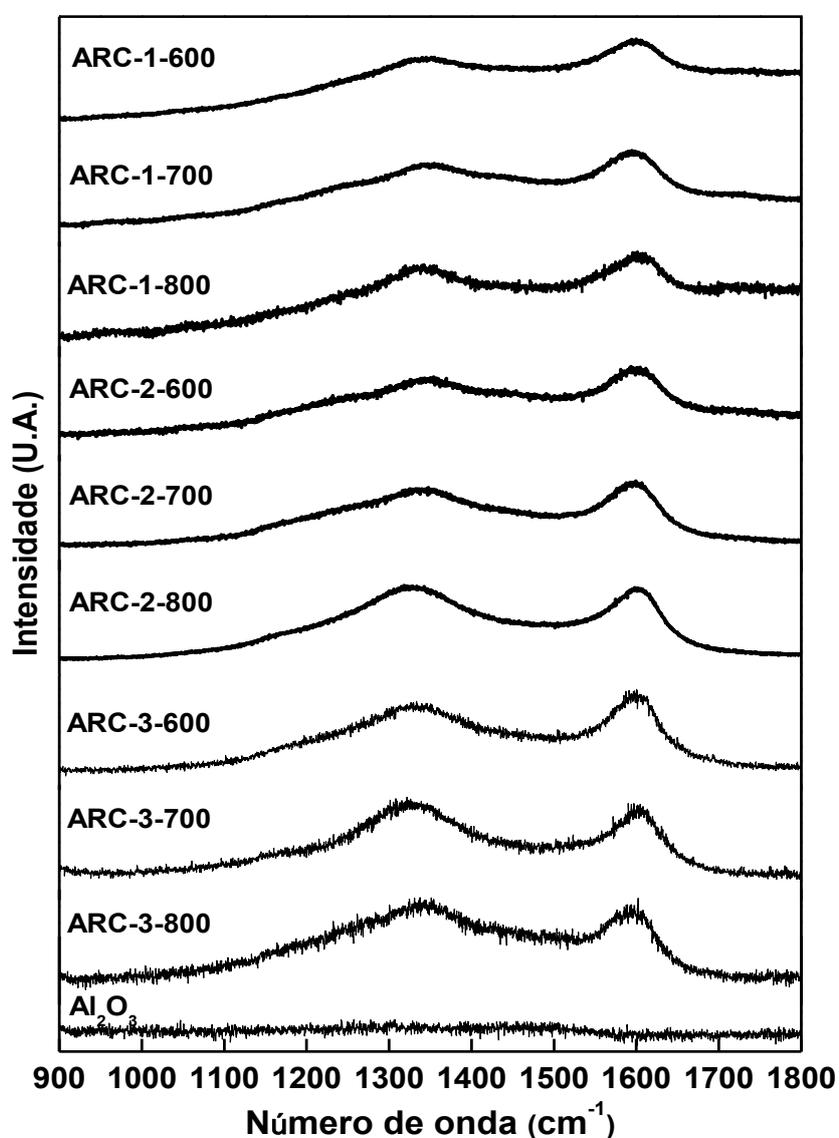


Figura 4.9 - Espectros Raman das ARC sintetizadas.

Nos espectros das ARC observa-se a existência de duas bandas de absorção características de carbono localizadas em torno de 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} e chamadas de banda D e banda G, respectivamente.

A banda D, localizada em torno de 1350 cm^{-1} , é característica do grau de desordem do material ou da presença de carbono amorfo e indica que o carbono formado apresenta defeitos superficiais. Já a banda G, localizada em torno de 1600 cm^{-1} , é a evidência de ligações duplas no carbono formado, uma vez que é característica de carbonos sp^2 .

A fim de analisar mais detalhadamente o comportamento dos espectros, foi calculada a razão entre a intensidade da banda D e da banda G (I_D/I_G) de cada ARC sintetizada, conforme mostrado na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Relação I_D/I_G das ARC sintetizadas

Amostra	I_D/I_G
ARC-3-800	1,17
ARC-3-700	1,05
ARC-3-600	0,73
ARC-2-800	0,94
ARC-2-700	0,90
ARC-2-600	0,86
ARC-1-800	0,85
ARC-1-700	0,83
ARC-1-600	0,77

Comparando os valores de I_D/I_G dos espectros das amostras com diferentes teores de carbono é possível notar que essa relação cresce com o aumento do teor de carbono, indicando que quanto mais carbono é depositado sobre a alumina, maior o número de defeitos.

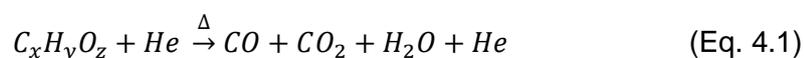
Comparando os espectros das amostras carbonizadas em diferentes temperaturas também é possível perceber que, para um teor fixo de carbono, os valores de I_D/I_G crescem com a temperatura de carbonização, sugerindo que quanto maior essa temperatura, mais defeitos tem o coque.

Semelhante ao que foi observado neste trabalho, Alvarenga (2013) mencionou o aumento da intensidade da banda D com o aumento da temperatura de carbonização e sugeriu que o carbono amorfo formado em temperaturas elevadas contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 decorrente da transformação química da sacarose.

4.1.4 Decomposição à temperatura programada (TPDe)

A decomposição à temperatura programada foi empregada a fim de identificar a natureza dos grupamentos superficiais presentes nas ARC.

Quando a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é carbonizada, o objetivo é remover todo o hidrogênio e o oxigênio a fim de restar apenas carbono. No entanto, a realidade é que parte dos átomos de oxigênio e hidrogênio não são eliminados como O_2 e H_2 durante a carbonização resultando na formação de um coque de composição desconhecida ($C_xH_yO_z$). Durante a decomposição à temperatura programada, acompanha-se a formação de gases provenientes da decomposição do carbono (CO e CO_2), de acordo com a seguinte reação:



Segundo Figueiredo e Pereira (2010), é possível identificar os grupamentos existentes na superfície de materiais carbonosos com base nas faixas de temperatura de formação de CO e CO_2 , conforme mostrado na Figura 4.10.

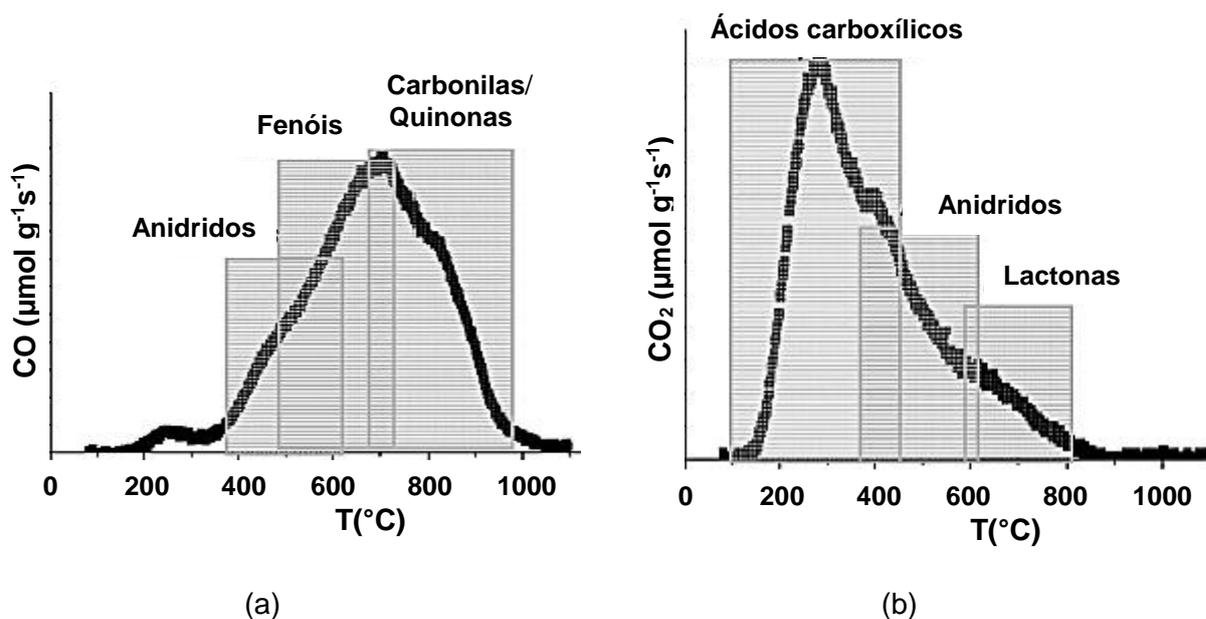


Figura 4.10 – Tipos de grupamentos funcionais presentes no carbono: (a) CO
(b) CO_2 (Adaptado de Figueiredo e Pereira, 2010).

O perfil de formação de CO e CO_2 durante a decomposição da alumina pura, mostrado na Figura 4.11 a seguir, mostra que a liberação de gases provenientes da queima do carbono é desprezível, o que já era de se esperar, uma vez que não há carbono em sua composição. Já a Figura 4.12 mostra os perfis de formação de CO e CO_2 durante a decomposição das ARC sintetizadas.

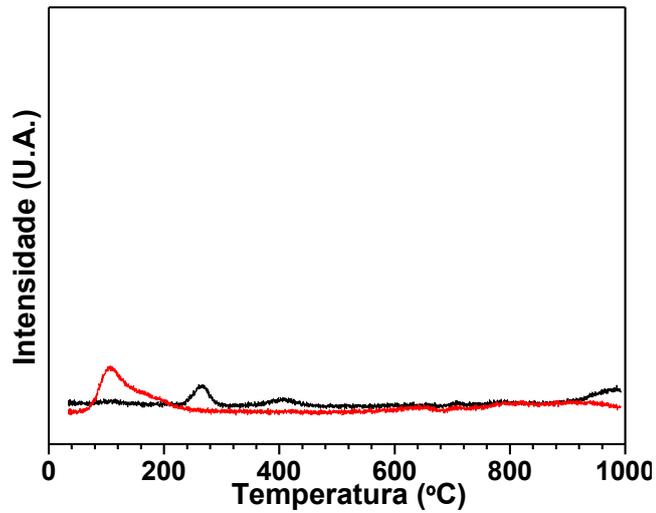


Figura 4.11 – Perfil de formação de CO e CO₂ durante a decomposição à temperatura programada da alumina. Onde (--) CO (--) CO₂.

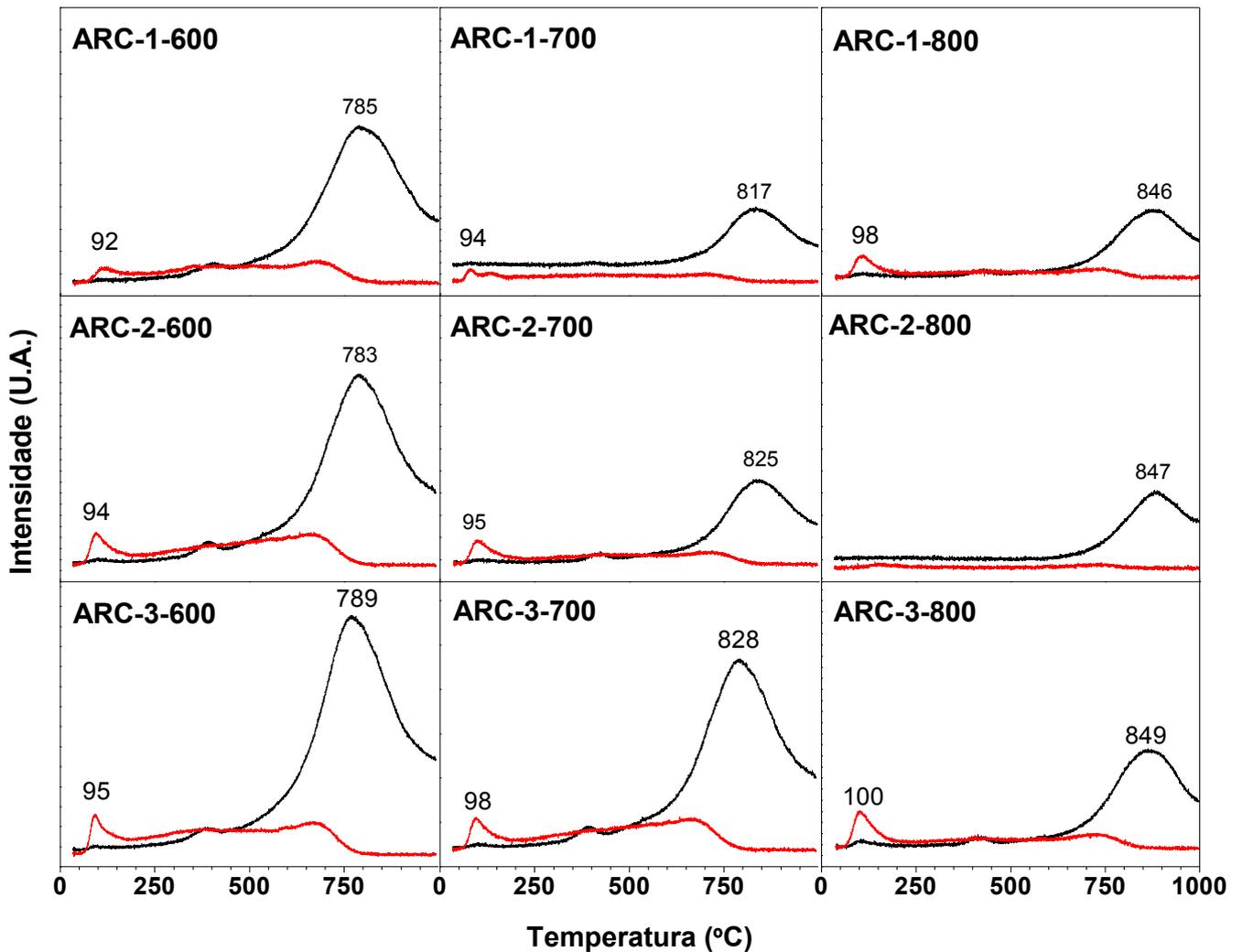


Figura 4.12 – Perfis de formação de CO e CO₂ durante a decomposição a temperatura programada das ARC sintetizadas. Onde (--) CO (--) CO₂.

Analisando os resultados da Figura 4.12 nota-se que durante o aquecimento em corrente de inerte houve a formação de CO e CO₂, sendo o segundo formado em menor proporção. A formação de CO ocorre na faixa compreendida entre 500 e 1000 °C, para todas as amostras, indicando a presença majoritária de grupamento carbonilas e quinonas e minoritária de fenóis. Já formação de CO₂ ocorre em faixas de temperatura diferentes dependendo da temperatura de carbonização. Para as amostras carbonizadas a 600 °C nota-se a formação de CO₂ na faixa compreendida entre 100 e 750 °C, evidenciando uma diversidade maior de grupamentos, incluindo a presença de ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas, enquanto que a maioria das amostras carbonizadas a 700 e a 800°C apresentam formação de CO₂ apenas na faixa compreendida entre 100 e 200 °C evidenciando a presença apenas de ácidos carboxílicos. Soma-se a isso o fato de que conforme a temperatura de carbonização é aumentada, para um teor fixo de carbono, a quantidade de grupamentos superficiais diminui, uma vez que a intensidade dos picos que é proporcional à quantidade de gases liberados, também sofre redução.

Esse comportamento pode ser explicado de duas maneiras. Primeiro que, para as amostras carbonizadas em temperatura maior, espera-se que o coque formado se encontre menos hidrogenado (a maior parte do hidrogênio e do oxigênio foram eliminados durante a carbonização). Segundo que, durante a carbonização, para manter fixa a rampa de aquecimento, utiliza-se o tempo proporcional à temperatura aplicada. Deste modo, as amostras carbonizadas a 800°C permaneceram mais tempo submetidas ao aquecimento que as amostras carbonizadas a 600 e 700°C, favorecendo ainda mais a liberação de possíveis grupamentos superficiais. Em contrapartida, as amostras carbonizadas a 600°C apresentam uma riqueza muito maior de grupamentos provenientes da sacarose. A união desses dois fatores influencia na quantidade de grupamentos superficiais identificados durante a decomposição em temperatura programada.

Observa-se também, que conforme a temperatura de carbonização aumenta, ocorre um deslocamento dos picos tanto de CO quanto de CO₂ para temperaturas maiores, ou seja, o coque formado sobre a alumina, tem uma maior resistência para se decompor. Isso indica que o aumento da temperatura de carbonização modifica a natureza do coque formado.

Comparando as amostras com diferentes teores de carbono, para temperaturas de carbonização fixas, nota-se que a temperatura em que os gases provenientes da decomposição do coque são liberados, praticamente não se altera. No entanto, a quantidade de grupamentos superficiais aumenta com o aumento do número de

monocamadas teóricas de carbono, uma vez que a intensidade dos picos que é proporcional à quantidade de gases liberados, também aumenta.

4.1.5 DRIFTS de CO₂

O DRIFTS de CO₂ foi empregado com o objetivo de avaliar o grau de recobrimento da alumina pelo coque resultante da decomposição da sacarose. O gás carbônico foi escolhido como molécula sonda devido a sua capacidade de formar espécies carbonato com a alumina. Assim, a ideia por detrás do seu uso é a de que se a alumina se encontra totalmente recoberta pelo coque, a formação de carbonatos não ocorre. Os espectros Raman das ARC sintetizadas são apresentados na Figura 4.13.

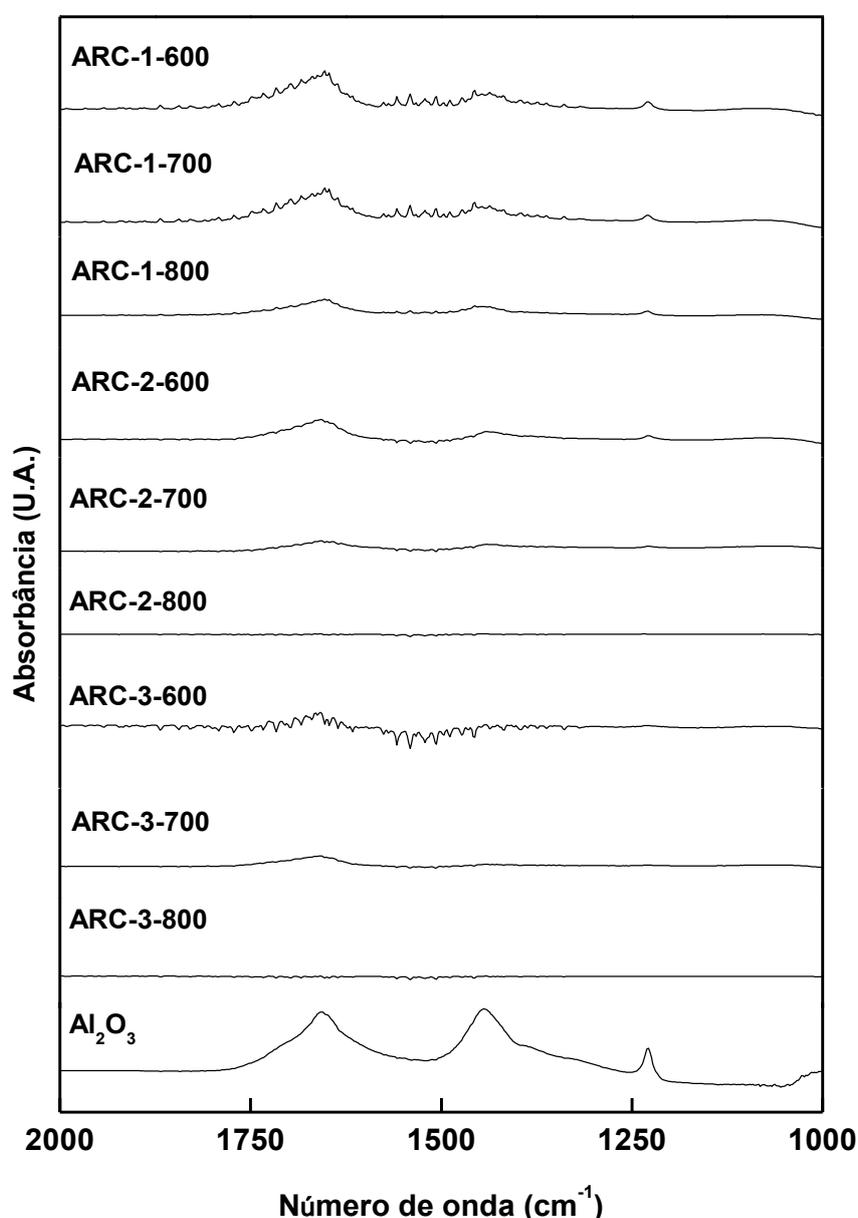


Figura 4.13 - Espectros de DRIFTS de CO₂ das ARC sintetizadas.

Na alumina observa-se a presença de bandas de absorção localizadas entre 1050 e 1750 cm^{-1} , característica de ligações C-O (em torno de 1450 cm^{-1}) e C=O (em torno de 1650 cm^{-1}), associadas a carbonatos superficiais.

Observando os resultados, nota-se que a quantidade de carbonato formado (proporcional à intensidade das bandas), é reduzido conforme se adiciona mais carbono à alumina. Além disso, para um teor de carbono constante, menos carbonatos são formados conforme a temperatura de carbonização aumenta, sugerindo que elevadas temperaturas “espalham” melhor o carbono, como representado esquematicamente na Figura 4.14.

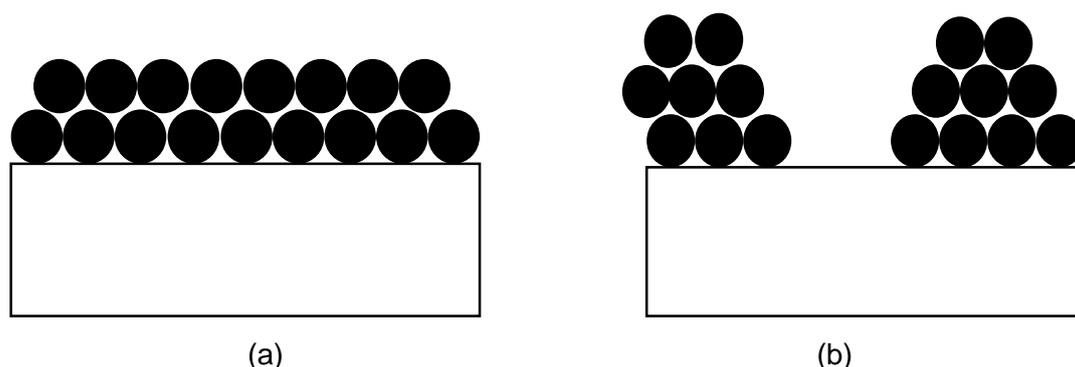


Figura 4.14 – Representação esquemática do recobrimento carbonáceo:
(a) Recobrimento homogêneo (b) Recobrimento heterogêneo

A imagem “a” da Figura 4.14 representa as amostras em cujos espectros não é visível a formação de carbonatos, evidenciando o total recobrimento da superfície pelo material carbonoso, enquanto a imagem “b” representa as amostras em cujos espectros são observadas bandas relativas à formação de carbonatos provenientes da interação entre o CO_2 e a alumina exposta, evidenciando o recobrimento heterogêneo da alumina.

Para as amostras ARC-2-800 e ARC-3-800 as bandas de carbonatos estão ausentes, indicando que não houve formação desses compostos, ou seja, provavelmente ocorreu o recobrimento total da alumina pelo coque.

Ao contrário do que foi observado neste trabalho, Alvarenga (2013) concluiu que a amostra ARC-2-700 estava totalmente recoberta. A diferença na interpretação do resultado, mesmo sendo o catalisador sintetizado da mesma maneira, certamente foi decorrente da escala superdimensionada utilizada no espectro que fez parecer que as bandas relativas ao carbonato se encontravam ausentes.

Também é possível observar nos resultados da Figura 4.13, certa variação quando comparamos diferentes teores de carbono, para uma temperatura de carbonização constante. Esse é o caso, por exemplo, da amostra ARC-1-800 na qual foi observada a formação de carbonato, apesar da mesma ter sido carbonizada na

mesma temperatura das amostras ARC-2-800 e ARC-3-800 cujas superfícies sugerem-se estar totalmente recobertas pelo coque.

No entanto é importante observar que, mesmo com toda a cautela durante a preparação do suporte, não há como garantir a perfeita homogeneidade do recobrimento da superfície pelo coque, principalmente nas amostras com apenas 1 monocamada teórica de carbono, onde parte da alumina encontra-se exposta, já que para atingir o recobrimento total utilizando essa quantidade de sacarose, seria necessário que o recobrimento fosse homogêneo.

4.2 Caracterização dos precursores

4.2.1 Fisissorção de nitrogênio

Após a impregnação do sal de molibdênio aos suportes, as diversas amostras foram caracterizadas por fisissorção de nitrogênio para se avaliar o impacto sobre as propriedades texturais, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Propriedades texturais dos precursores.

Amostra	Área específica (m² g⁻¹)	Área de microporos (m² g⁻¹)	Volume de microporos (cm³ g⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)
Mo/Al ₂ O ₃	168	8	0,002	124
Mo/ARC-1-600	145	6	0,001	115
Mo/ARC-1-700	149	6	0,001	113
Mo/ARC-1-800	157	12	0,004	104
Mo/ARC-2-600	161	8	0,002	86
Mo/ARC-2-700	163	12	0,004	83
Mo/ARC-2-800	172	16	0,006	78
Mo/ARC-3-600	174	14	0,002	62
Mo/ARC-3-700	182	18	0,006	59
Mo/ARC-3-800	189	29	0,010	56

Os valores apresentados quando comparados entre si apresentam as mesmas tendências que as observadas para os suportes.

Comparando-se os resultados dos suportes puros (Tabela 4.1) com os das amostras contendo molibdênio suportado, nota-se que a incorporação de molibdênio conduziu, nas amostras suportadas em alumina recoberta por coque, a diminuição do valor de área específica e do diâmetro de poros, sugerindo que o molibdênio pode ter bloqueado e/ou entupido os poros do suporte. Para a alumina esse comportamento não foi observado, já que a diferença entre os valores está dentro da margem de erro. Isso pode ser explicado pelo fato de que os poros da alumina são maiores que os das ARC e, portanto, mais difíceis de serem bloqueados ou entupidos com o baixo teor de molibdênio incorporado.

As isotermas de adsorção/ dessorção de nitrogênio das amostras Mo/ARC-X-TTT e Mo/Al₂O₃ são observadas nas figuras 4.15 e 4.16, respectivamente:

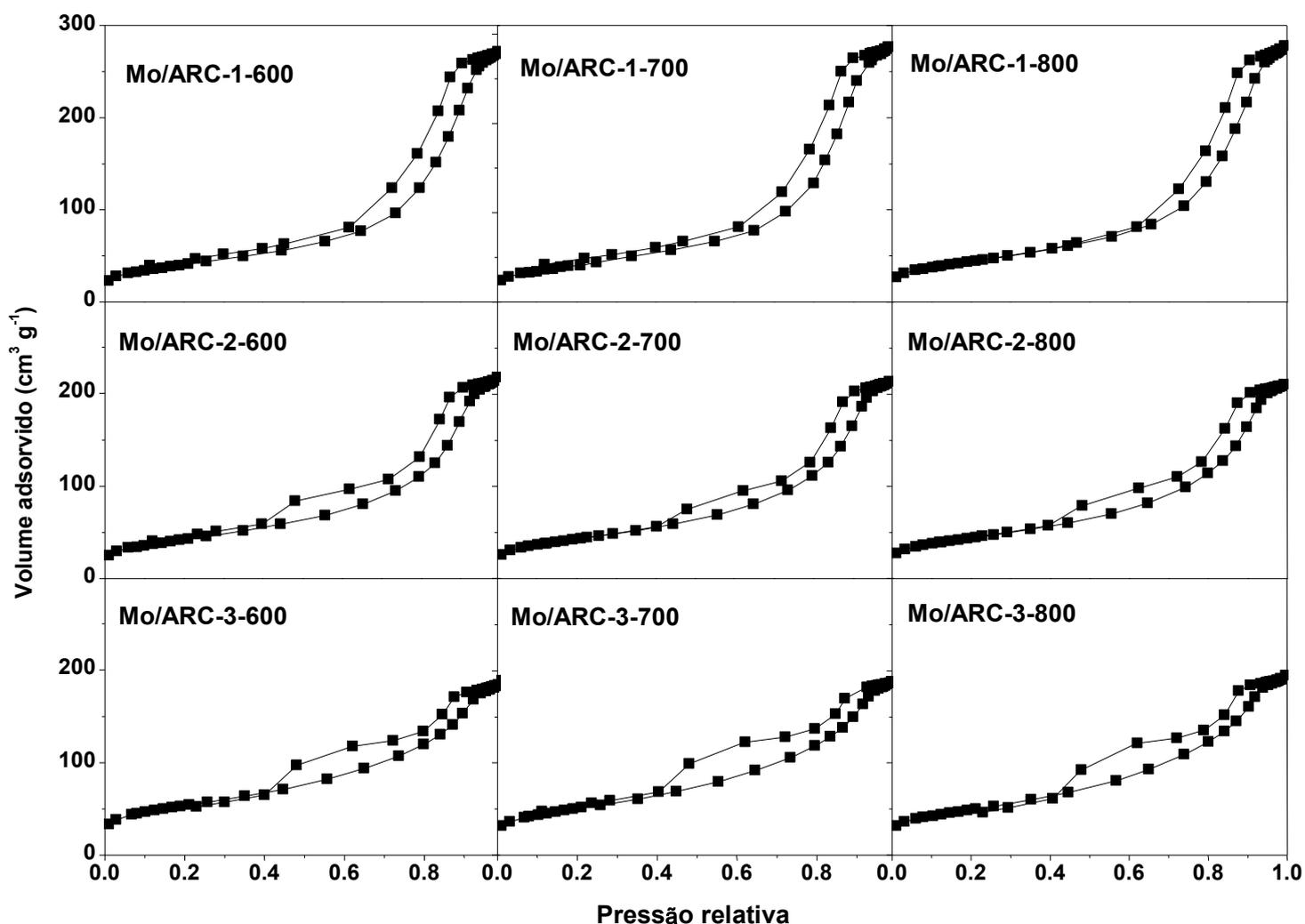


Figura 4.15- Isotermas de adsorção/dessorção das amostras Mo/ARC-X-TTT.

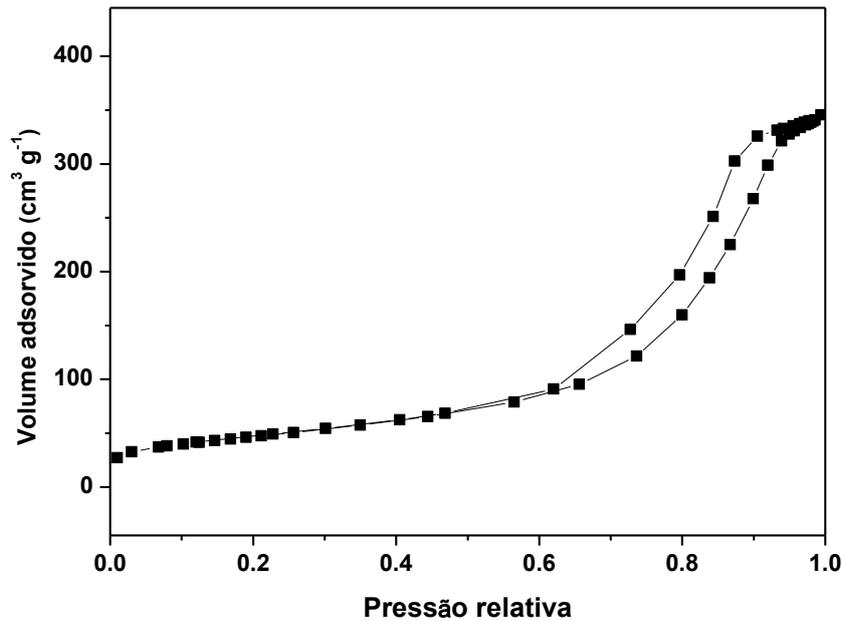


Figura 4.16– Isotherma de adsorção/ dessorção da amostra Mo/Alumina.

As isotermas das amostras Mo/ARC-X-TTT são iguais às isotermas dos suportes: são classificadas como tipo IV, típica de materiais mesoporosos e apresentam histerese.

As histereses das amostras Mo/Al₂O₃ e Mo/ARC-1-TTT se enquadram no tipo H1, característica de materiais com poros cilíndricos. Já para o molibdênio suportado nas ARC com 2 e 3 monocamadas teóricas de carbono as histereses são classificadas como tipo H3, característica de materiais contendo poros cônicos.

Quando se comparam os volumes de adsorção das amostras Mo/ARC-X-TTT com os dos respectivos suportes, observa-se que os primeiros são menores do que os segundos. Além disso, a quantidade adsorvida é tão menor quanto maior é o teor de carbono na ARC. A capacidade de adsorção da amostra Mo/alumina (aproximadamente 350 cm³ g⁻¹) é maior que no molibdênio suportado nas aluminas recobertas por coque (aproximadamente 250 cm³ g⁻¹ para as amostras com 1 monocamada teórica de carbono, 225 cm³ g⁻¹ para 2 monocamadas teóricas e 175 cm³ g⁻¹ para 3 monocamadas teóricas), o que pode ser explicado pelo preenchimento e/ou bloqueio dos poros pelo molibdênio, reduzindo seu volume total.

A distribuição de diâmetro de poros das amostras Mo/ARC-X-TTT e Mo/Al₂O₃ encontra-se nas figuras 4.17 e 4.18, respectivamente:

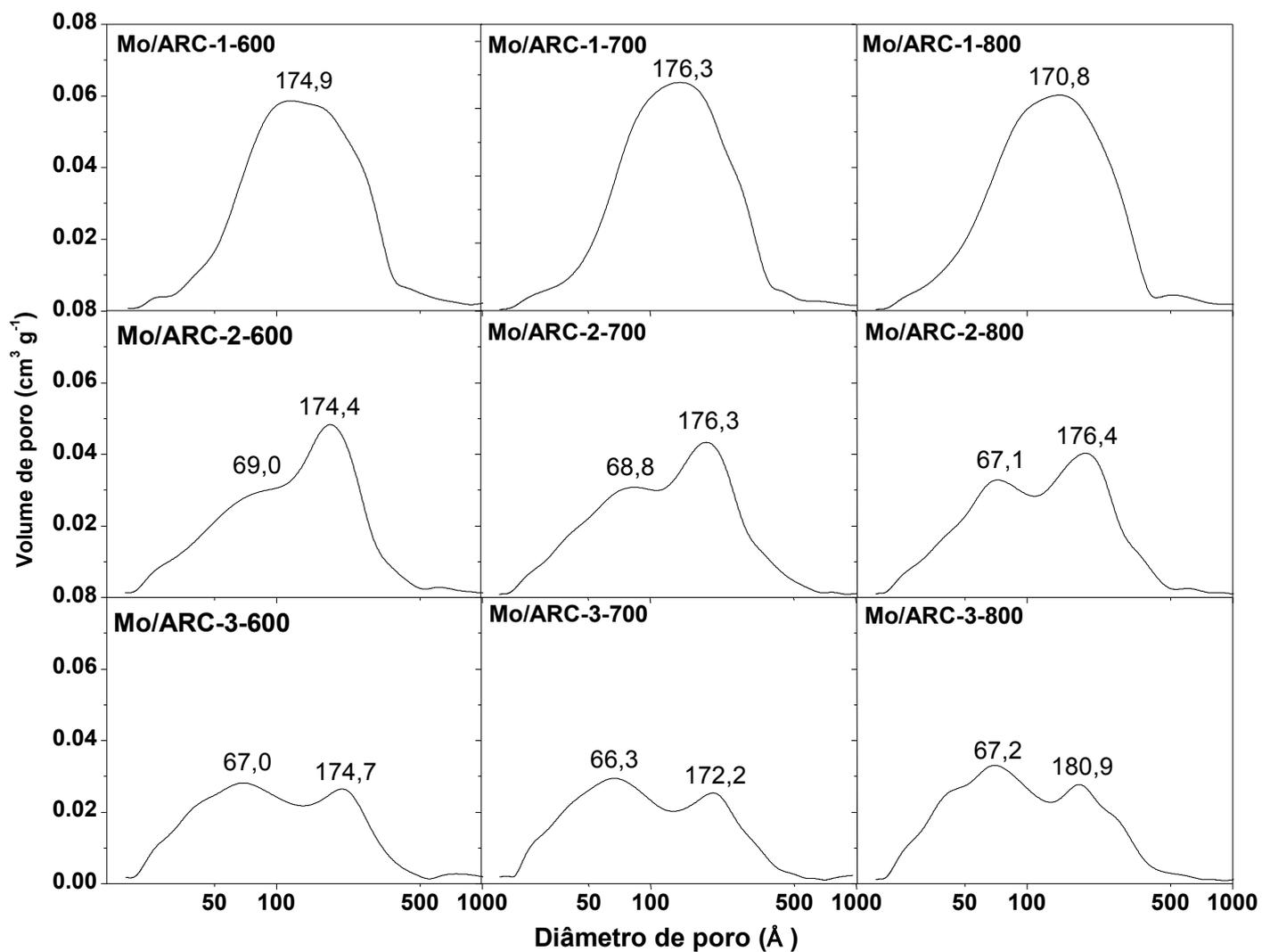


Figura 4.17- Distribuição de diâmetro de poros das amostras Mo/ARC-X-TTT.

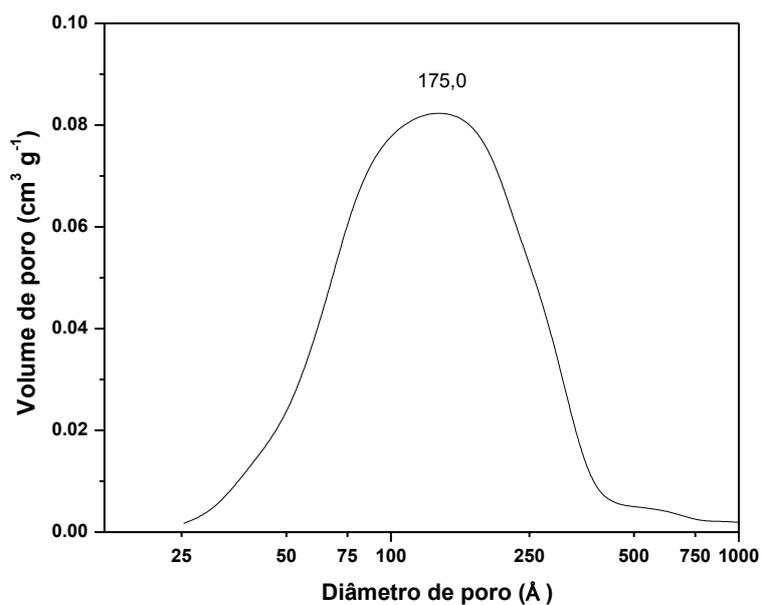


Figura 4.18- Distribuição de diâmetro de poros do Mo/alumina.

Comparando a distribuição de diâmetro de poros da amostra Mo/Al₂O₃ com a alumina pura (Figura 4.5) é possível perceber uma tendência unimodal em torno de 175Å e o desaparecimento do máximo em 113 Å, indicando que os poros menores foram preenchidos e/ou bloqueados pelo molibdênio.

Já as distribuições de poros das aluminas recobertas por coque apresentam tendência bimodal (em torno de 67Å e de 175Å) semelhante ao que ocorreu com os suportes.

4.2.2 Difratometria de raios x (DRX)

Os difratogramas das amostras Mo/ARC-X-TTT são apresentados na Figura 4.19.

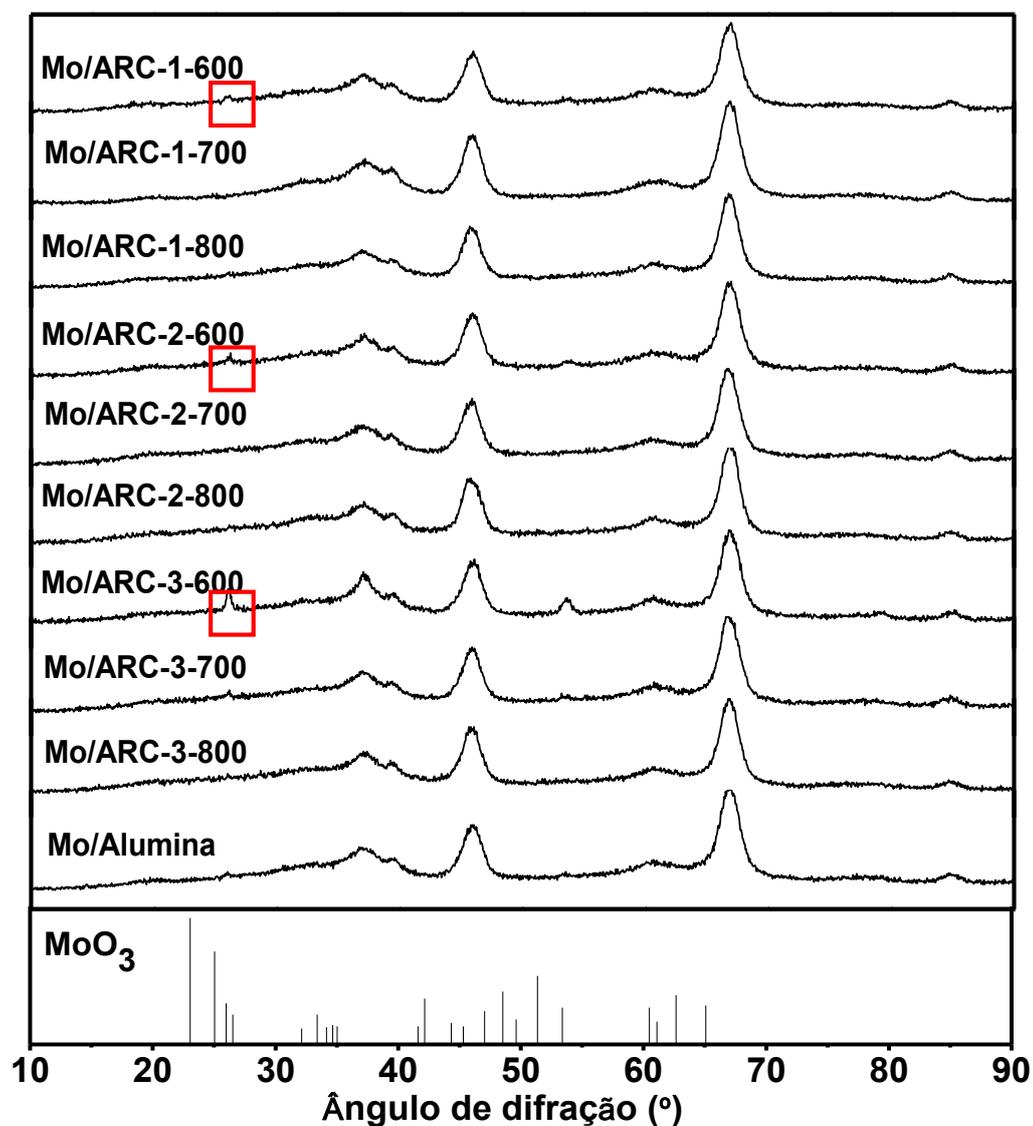


Figura 4.19– Difratomogramas das amostras Mo/ARC-X-TTT.

De imediato, observa-se que nas amostras que fizeram uso das ARC carbonizadas a 600°C há a presença de um pico em torno de 25°, característico do óxido de molibdênio. Estes resultados sugerem, que independentemente do número de monocamadas teóricas de carbono, a temperatura de carbonização de 600 °C gerou um tipo de coque que induziu a formação de cristalitos de molibdênio grandes o suficiente para serem detectados por DRX. A Figura 4.19 mostra os difratogramas das amostras Mo/ARC-X-TTT.

Os resultados de TPDe confirmam a hipótese de que a natureza do coque das ARC-X-600 é diferente das demais ARC, pois mostraram que para esta temperatura há elevada concentração de grupamentos superficiais. Supõe-se que esses grupamentos interfiram negativamente na interação da solução aquosa de heptamolibdato de amônio com a alumina recoberta por coque, impedindo que a dispersão seja efetiva.

4.2.3 Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi empregada a fim de avaliar, por comparação com a amostra Mo/Al₂O₃, se a interação das espécies de molibdênio com as diferentes ARC é mais ou menos forte do que com a alumina. Isso porque quanto menor essa interação, mais eficiente é a etapa de sulfetação/redução, o que implica em maior grau de sulfetação das amostras e conseqüentemente em maior número de sítios ativos e maior taxa de reação por massa de catalisador. Além disso, desejava-se também saber se a ARC perderia carbono por metanação do coque na temperatura típica de sulfetação de 400°C.

Durante a redução foram monitorados os sinais dos íons correspondentes à água (m/z=18) e ao metano (m/z=15) para se verificar a temperatura de redução do MoO₃ a MoO₂ e em que faixa de temperatura o coque da ARC iria sofrer metanação.

Os perfis de formação de H₂O e CH₄ durante a redução das amostras Mo/Al₂O₃ e Mo/ARC-X-TTT são mostrados nas Figuras 4.20 e 4.21.

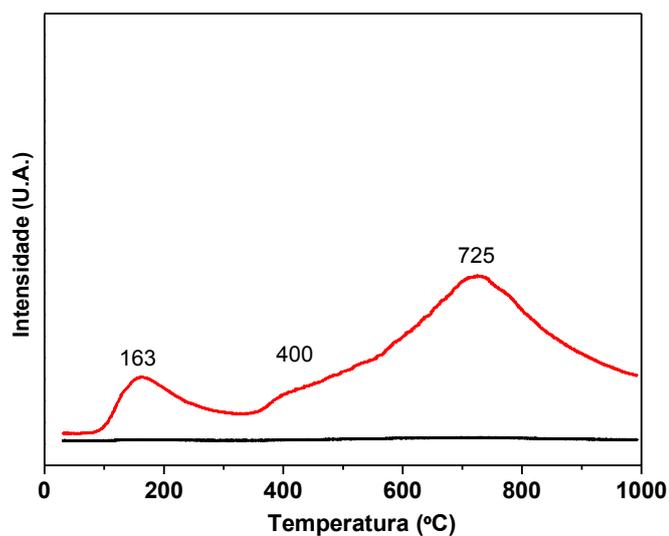


Figura 4.20 – Perfis de formação de H₂O e CH₄ observados durante o TPR da amostra Mo/Al₂O₃. Onde (--)CH₄ (--)H₂O.

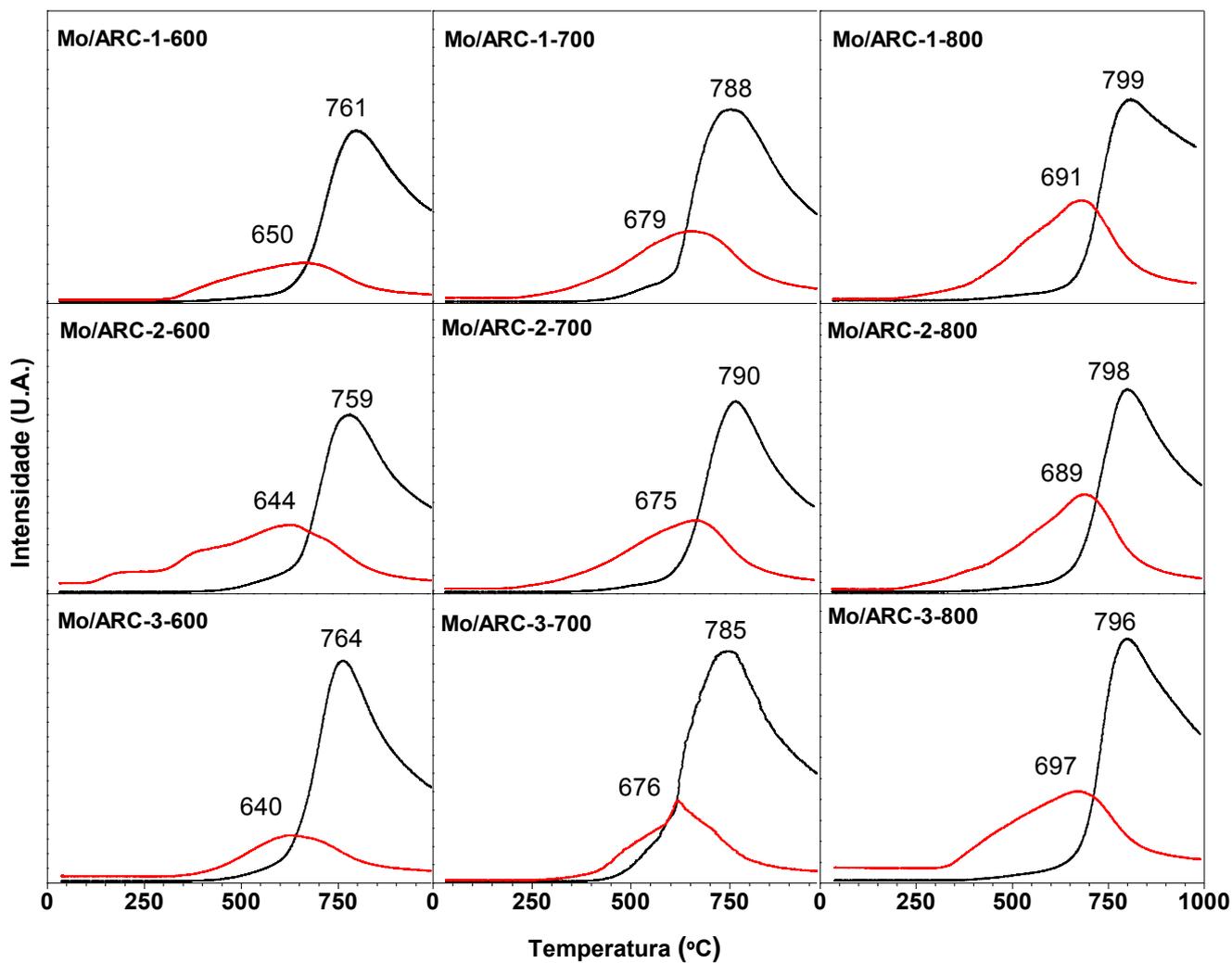


Figura 4.21 – Perfis de formação de H₂O e CH₄ observados durante o TPR das amostras Mo/ARC-X-TTT. Onde (--)CH₄ (--)H₂O.

Comparando-se os perfis de TPR das amostras Mo/ARC-X-TTT, é possível perceber que quanto mais carbono está presente na ARC e quanto maior sua temperatura de carbonização, maior é o pico do sinal da água e maior é a temperatura máxima de redução. Esse comportamento é observado pois a quantidade de molibdênio impregnada é proporcional à área específica do suporte e cresce com a temperatura de carbonização e com o teor de carbono. Quanto maior é a quantidade de molibdênio, é esperado que mais molibdênio seja reduzido e que mais energia térmica seja necessária para reduzi-lo. O deslocamento do máximo de formação de metano observado com o aumento da temperatura de carbonização é associado com a natureza do coque pois quanto maior é a temperatura de carbonização, menos hidrogenado é o coque e, portanto, mais difícil será de reduzir.

Além disso, acompanhando o sinal do metano, nota-se que na temperatura em que é realizada a sulfetação, praticamente não há perda de carbono da superfície por metanação, o que é altamente desejável, uma vez que não se consome o coque.

Os resultados também mostram, acompanhando o sinal da água, que o precursor Mo/alumina apresenta dois picos de redução, um ombro em torno de 400 °C, referente à redução MoO₃ a MoO₂, e um pico com máximo em 725 °C, referente à redução MoO₂ a Mo metálico. É importante observar que o pico em 163 °C não corresponde a um pico de redução e sim, à remoção da umidade, visto que essa amostra não foi pré-tratada. Já as amostras de Mo/ARC-X-TTT apresentam um único pico na faixa de temperatura 645-695 °C. A maior temperatura de formação do terceiro pico de água da amostra Mo/Al₂O₃ sugere que o molibdênio apresenta interação mais forte com a alumina do que com o carbono, de modo que isso pode conduzir a um menor grau de sulfetação nas condições de ativação empregadas.

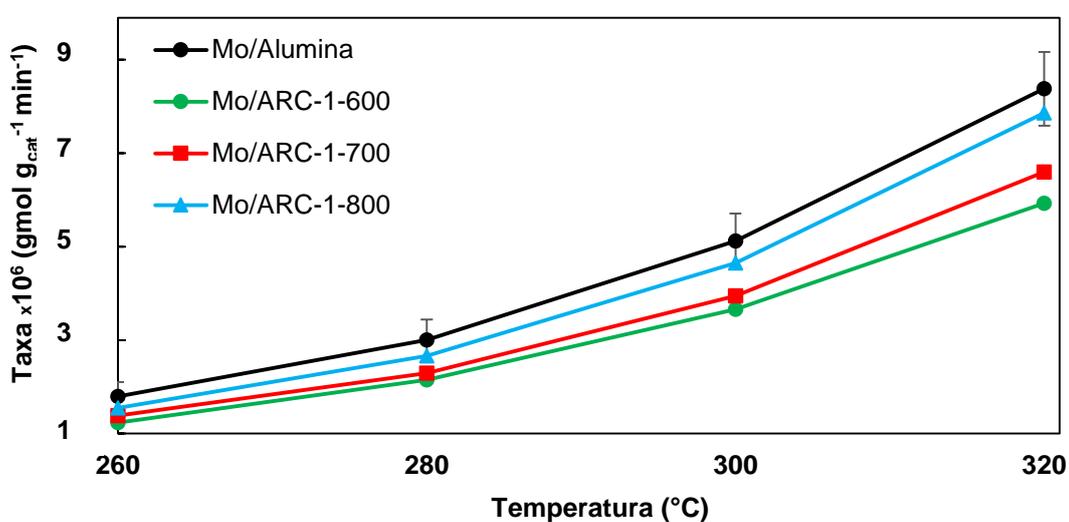
4.3 Avaliação catalítica

A avaliação catalítica foi realizada empregando-se a reação de hidrodessulfurização do tiofeno nas temperaturas de 260, 280, 300 e 320°C, em condições diferenciais (conversão <10%). Os produtos obtidos foram butano, buteno, trans-buteno e cis-buteno e outros compostos leves em menor proporção.

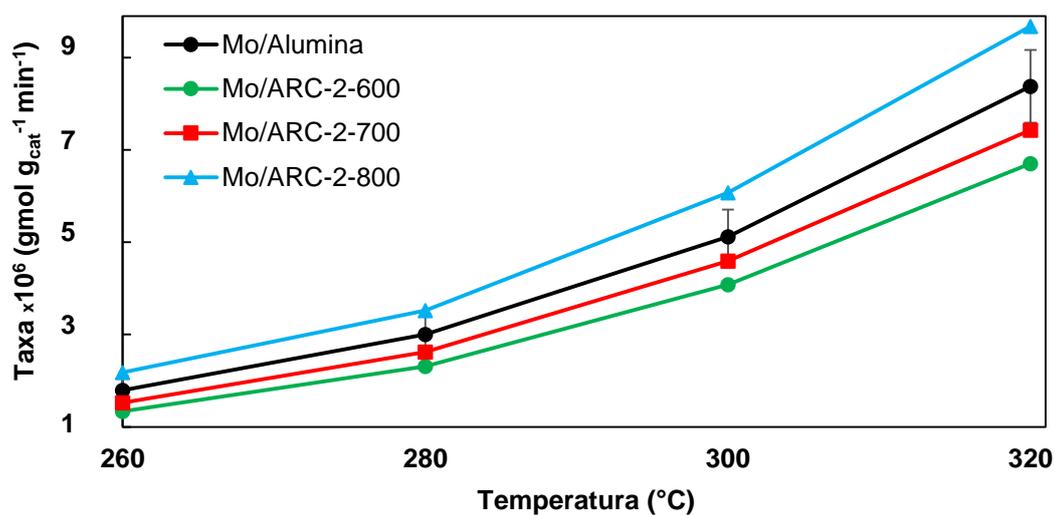
Antes de iniciar a avaliação catalítica, foram realizados dois tipos de teste em branco: o primeiro com o reator sem catalisador e o segundo com o reator preenchido apenas com α -alumina (não apresentados) nas 4 temperaturas de reação onde se obtiveram valores de conversão de tiofeno desprezíveis (<0,1% a 320°C). Também foi feito um teste preliminar para verificar a tendência à desativação, realizando uma injeção

a 260°C após o término da corrida. Não foram verificadas diferenças significativas na taxa de reação entre as injeções realizadas antes e depois da elevação de temperatura até 320°C, mostrando que não houve tendência à desativação dos catalisadores nas condições de reação estudadas.

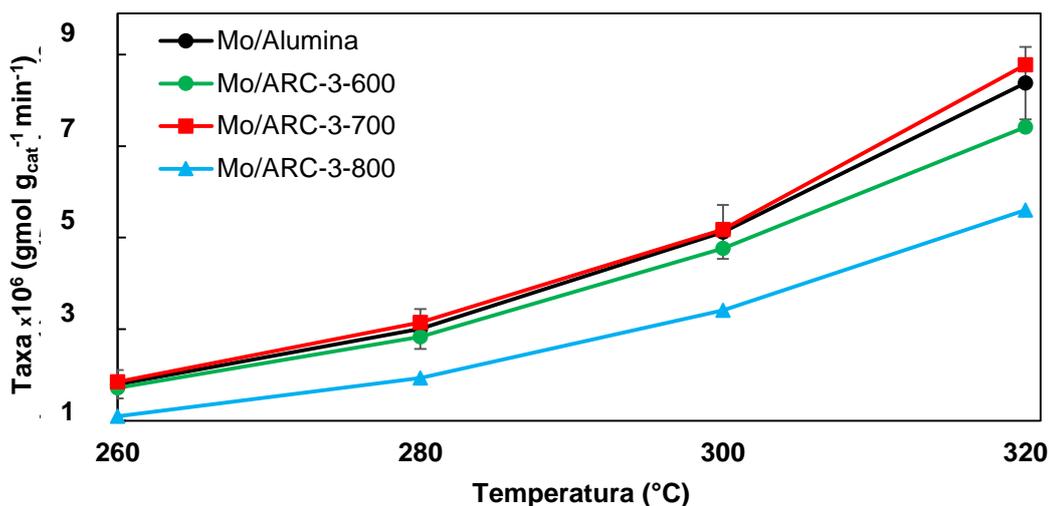
As tabelas com os valores de conversão, taxa de reação e distribuição mássica de produtos para cada uma das temperaturas de reação empregadas e para cada um dos catalisadores avaliados estão disponíveis no Apêndice H. O cálculo do erro experimental para o catalisador Mo/Alumina, ilustrado nos gráficos através da barra de erros, está disponível no Apêndice F. Os gráficos de taxa de reação em função do tempo agrupados por teor de carbono encontram-se na Figura 4.22.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.22 – Gráficos de taxa de reação em função da temperatura de carbonização agrupados por teor de carbono: (a) 1 (b) 2 (c) 3 monocamadas.

Da análise da Figura 4.22 observa-se que para uma temperatura de carbonização fixa, o aumento do teor de carbono na ARC conduziu a catalisadores mais ativos, o que indica que a interação óxido-suporte foi reduzida conforme a quantidade de carbono é aumentada, de modo que, durante a sulfetação, menores interações conduzem a maiores graus de sulfetação. Por outro lado, para um teor de carbono fixo, observa-se que o aumento da temperatura de carbonização conduz a catalisadores mais ativos. Havendo menos grupamentos superficiais, há, naturalmente, a tendência de se formar partículas maiores, as quais são mais facilmente sulfetáveis que partículas menores.

No entanto, é interessante observar que o catalisador Mo/ARC-3-800 não acompanhou essas tendências, apresentando a menor de todas as atividades catalíticas. Isso pode ser explicado por suas propriedades texturais bem diferentes dos outros catalisadores. A grande quantidade de carbono depositado somado à elevada temperatura de carbonização geraram um catalisador muito microporoso, o que pode estar impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ativos do catalisador.

Admitindo que a reação é de pseudo-primeira ordem em relação ao tiofeno, foi possível calcular a energia de ativação aparente usando-se a metodologia descrita na Seção 3.2.3, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Valores da energia de ativação aparente dos catalisadores Mo/ARC.

Catalisador	E_{ap} (KJ mol⁻¹)
Mo/Al₂O₃	69
Mo/ARC-1-600	71
Mo/ARC-1-700	70
Mo/ARC-1-800	68
Mo/ARC-2-600	71
Mo/ARC-2-700	69
Mo/ARC-2-800	67
Mo/ARC-3-600	69
Mo/ARC-3-700	68
Mo/ARC-3-800	70

Observando a Tabela 4.4. é possível verificar que a energia de ativação aparente de todos os catalisadores é praticamente a mesma, o que indica que o mecanismo de reação é o mesmo para diferentes catalisadores.

A seguir são apresentados os gráficos de distribuição dos principais produtos de reação em função da temperatura.

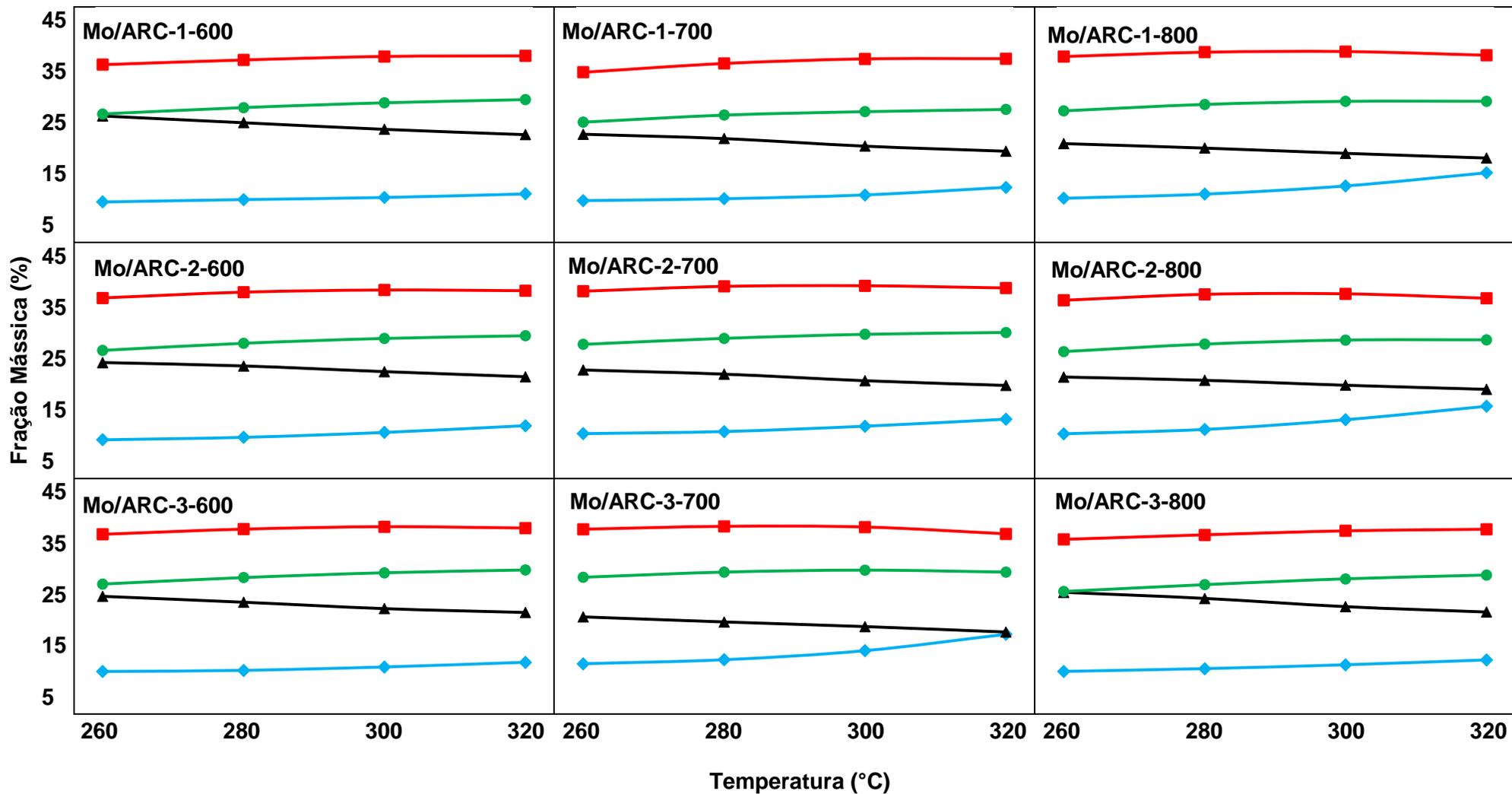


Figura 4.23– Distribuição de produtos em função da temperatura. Onde:(■) Trans-buteno,(●) Cis-buteno,(▲)1-Buteno,(◆)Butano

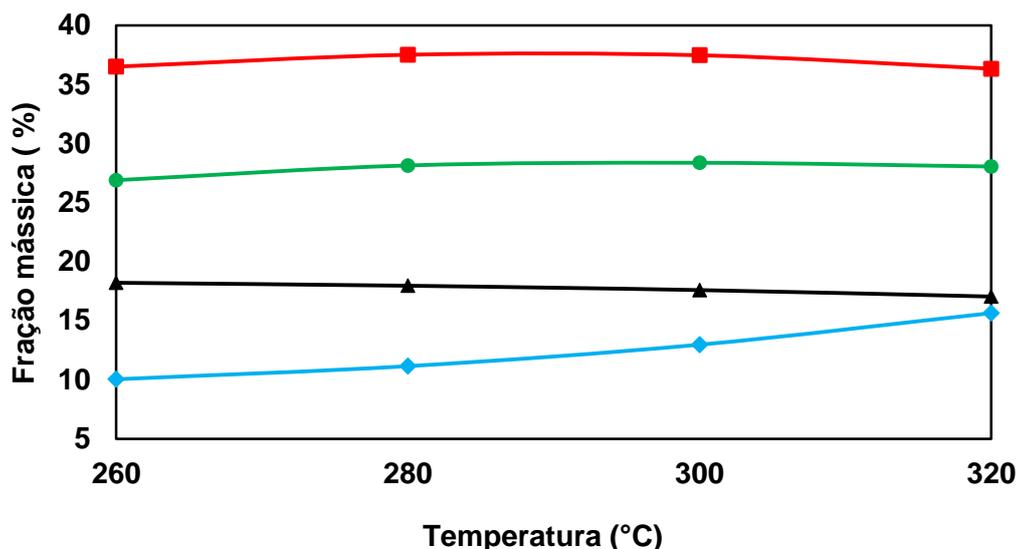


Figura 4.24 - Distribuição de produtos em função da temperatura para o catalisador Mo/Al₂O₃. Onde: (■) Trans-buteno, (●) Cis-buteno, (▲) 1-Buteno, (◆) Butano.

Os resultados das figuras 4.23 e 4.24 mostram que os principais produtos da reação utilizando tanto os catalisadores Mo/ARC quanto o Mo/Al₂O₃ são os mesmos. Além disso, é possível perceber que, em todos os casos, a tendência da formação do trans-buteno e do cis-buteno permanece constante mesmo quando a temperatura de reação é aumentada, sendo o trans-buteno o produto majoritário. Já para os outros produtos, a tendência é que a formação de 1-buteno seja diminuída, enquanto a formação de butano cresce com o aumento da temperatura de reação.

Por fim, observa-se um pequeno decréscimo da formação de 1-buteno e aumento da formação do butano, conforme aumenta-se a temperatura de carbonização dos suportes, com exceção do catalisador Mo/ARC-3-800 foge a essa tendência, apresentando tendência contrária.

O aumento do teor de carbono nos catalisadores aparentemente não influenciou a distribuição de produtos, uma vez que não foram notadas diferenças significativas nesses dados.

4.4 Caracterização dos suportes funcionalizados com CO₂ e H₂O₂

Para verificar a influência do tipo de tratamento oxidativo sobre as propriedades dos catalisadores suportados em ARC, por ter sido a mais ativa, a amostra ARC-2-800 foi a escolhida para ser funcionalizada com CO₂ e H₂O₂.

4.4.1 Fisissorção de nitrogênio

Os valores das diversas propriedades texturais (área específica, área de microporos, volume de microporos e diâmetro médio de poro) das ARC funcionalizadas com CO₂ e H₂O₂ são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Propriedades texturais das ARC funcionalizadas.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Área de microporos (m ² g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)
ARC-2-800	204	22	0,009	80
ARC-2-800-CO ₂	180	17	0,006	94
ARC-2-800-H ₂ O ₂	189	20	0,008	91

Os resultados de fisissorção mostraram que a natureza da espécie química utilizada para funcionalizar o suporte influenciou nas propriedades texturais do mesmo, visto que houve redução na área específica e aumento no diâmetro de poro das ARC estudadas.

Com efeito, observa-se na Tabela 4.6 que a funcionalização, em ambos os casos, causou a redução da área específica, da área e do volume de microporos além do aumento no diâmetro de poro. Isso sugere que as metodologias empregadas estão favorecendo a remoção do recobrimento carbonáceo (microporoso) e deixando exposta parte da alumina (mesoporosa). Dessa forma, parte do coque da superfície pode estar sendo perdido, conforme ilustra a Figura 4.25.

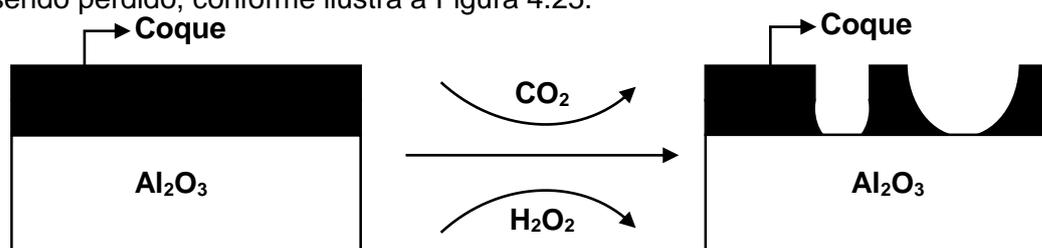
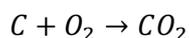
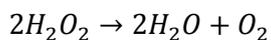


Figura 4.25 – Remoção parcial do coque e exposição da superfície da alumina

No caso da funcionalização com CO₂ foi empregado uma corrente de 50%(v/v)CO₂/N₂ (13 mL min⁻¹) a uma alta temperatura (800°C), o que pode favorecer a reação de decomposição do CO₂ segundo a reação $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$. O oxigênio resultante pode ter reagido com o carbono da superfície segundo a reação $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

No caso da funcionalização com H_2O_2 , a reação ocorreu em temperatura ambiente, porem sob agitação por um período de tempo muito longo (48h), o que pode ter favorecido a liberação de calor e conseqüentemente a decomposição do peróxido e a reação com o carbono conforme as reações a seguir:



As isotermas de adsorção dos suportes funcionalizados são apresentadas na Figura 4.26, nas quais se deseja observar se os tratamentos com CO_2 e H_2O_2 conduziram a mudanças significativas no formato das isotermas.

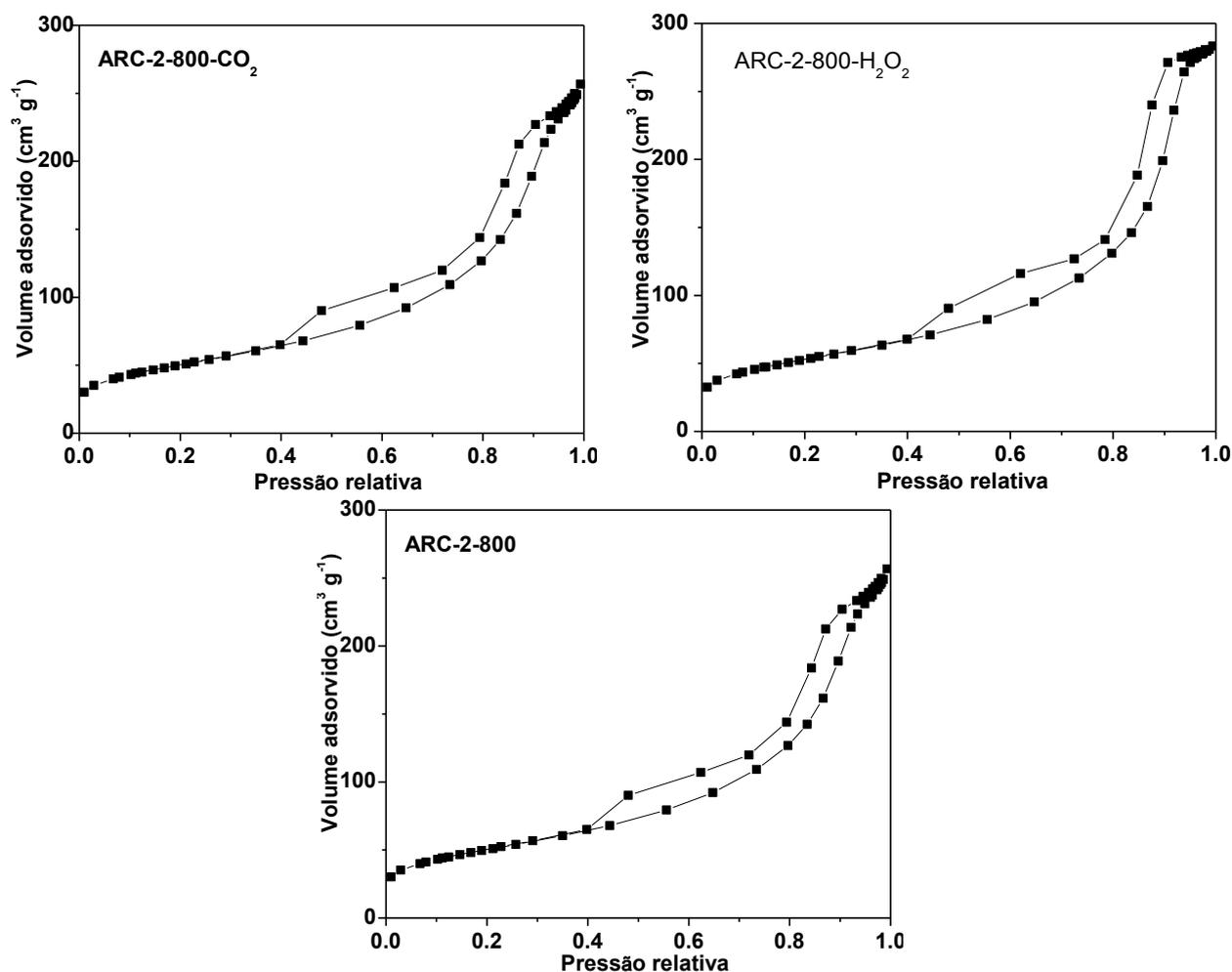


Figura 4.26 – Isotermas de adsorção das amostras ARC-2-800- CO_2 , ARC-2-800- H_2O_2 e ARC-2-800

As isotermas apresentaram o mesmo comportamento dos suportes não funcionalizados e não exibem diferenças significativas entre si.

4.4.2 Difractometria de raios x (DRX)

Os resultados de difratometria de raios x mostrados na Figura 4.29 mostram que independentemente do tipo de funcionalização os difratogramas apresentam apenas os picos característicos da alumina, indicando que não houve alterações estruturais nas amostras.

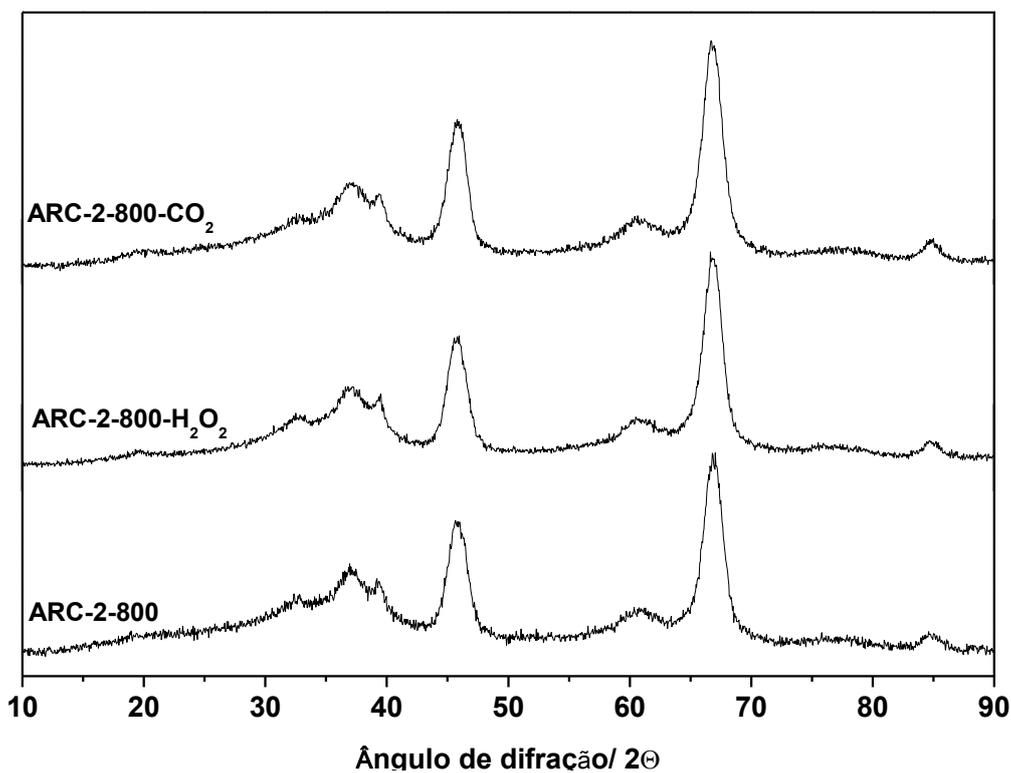


Figura 4.27 – Difratograma das amostras ARC-2-800-CO₂, ARC-2-800-H₂O₂ e ARC-2-800

4.4.3 Espectroscopia Raman

A análise dos espectros Raman apresentados na Figura 4.28 revela que as bandas D e G, características do carbono, estão presentes nas amostras funcionalizadas.

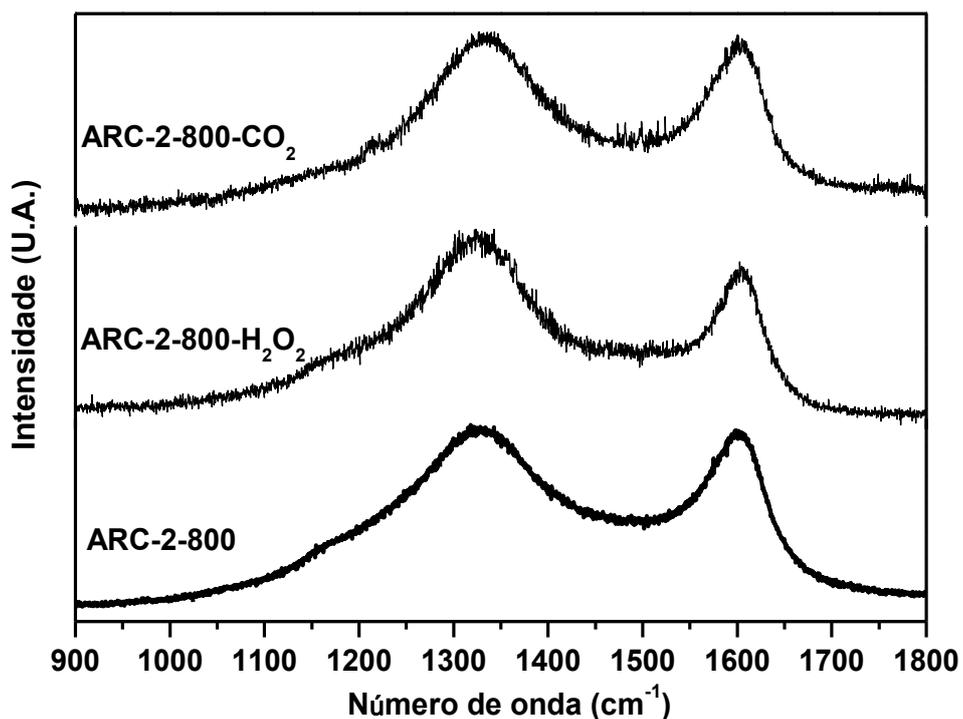


Figura 4.28-Espectros Raman das amostras ARC-2-800-CO₂, ARC-2-800-H₂O₂ e ARC-2-800

As intensidades dos espectros Raman das amostras funcionalizadas são semelhantes entre si e praticamente iguais às da amostra ARC-2-800, o que sugere que as diferentes amostras provavelmente apresentam quantidades de coque semelhantes. Caso essa suposição seja verdadeira, então pode-se concluir que os tratamentos de funcionalização não removeram grandes quantidades de coque. Infelizmente não foi possível quantificar o coque presente nas diversas amostras, empregando, por exemplo, análise termogravimétrica.

4.4.4 Decomposição à temperatura programada (TPDe)

Os resultados da decomposição à temperatura programada, apresentados na Figura 4.29 mostram que os tratamentos de funcionalização conduziram a modificações na superfície das ARC, pela criação de novos grupamentos funcionais na superfície de cada um dos suportes.

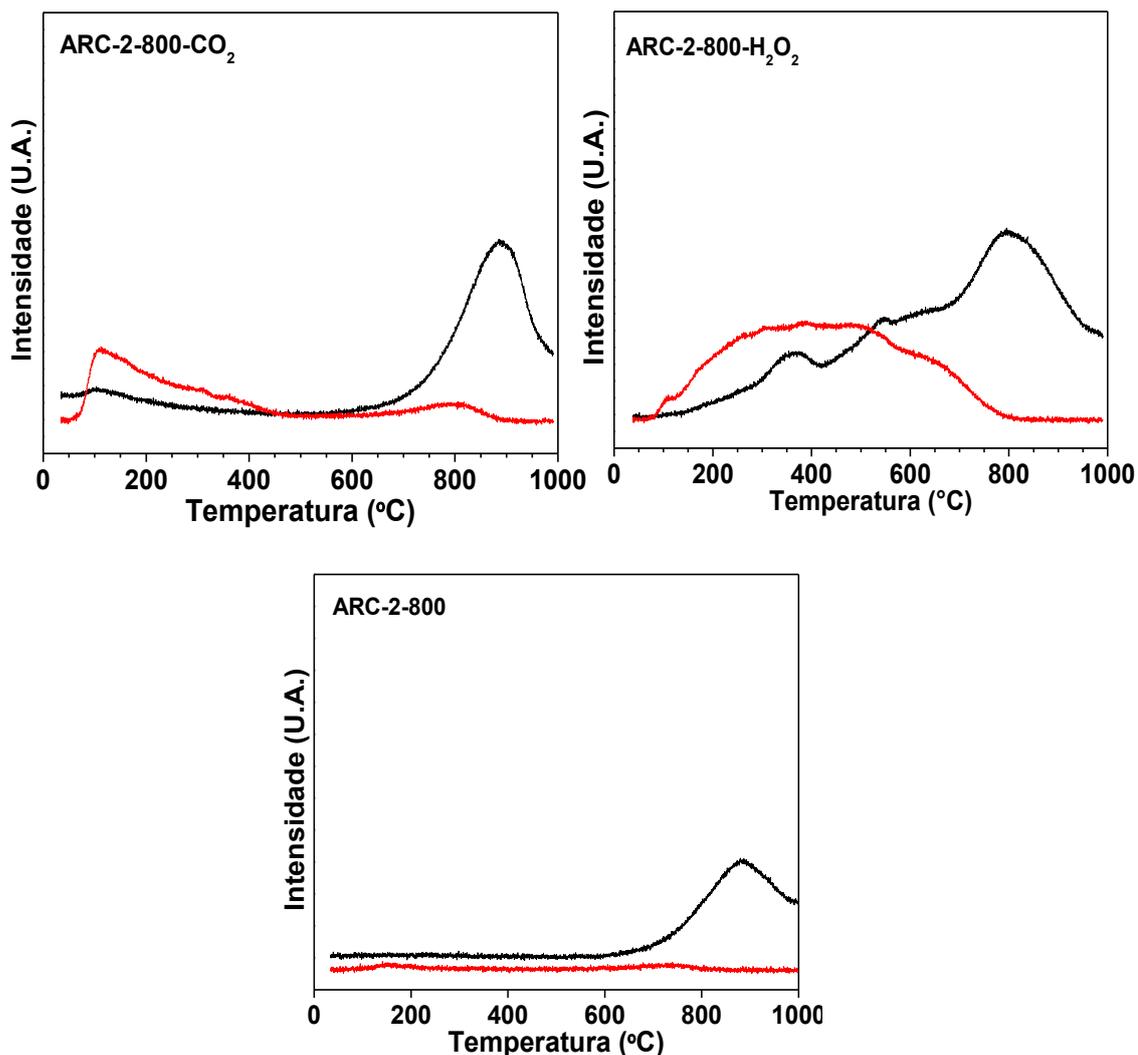


Figura 4.29 – Perfil de formação de CO e CO₂ durante a decomposição das amostras ARC-2-800-CO₂, ARC-2-800-H₂O₂ e ARC-2-800. Onde, (--) CO, (---) CO₂.

Com efeito, a análise dos perfis de formação de CO e CO₂ revela que há a presença de grupamentos carbonílicos e quinonas em todos os suportes (formação de CO), mas a presença de ácidos carboxílicos (formação de CO₂) só ocorre nas amostras funcionalizadas, indicando que o tratamento de funcionalização com CO₂ e H₂O₂ conduz à formação de ácidos carboxílicos superficiais.

As diferenças entre os perfis de formação de CO e CO₂ das amostras funcionalizadas também são acentuadas. A funcionalização com H₂O₂ conduz a amostras com maior quantidade e diversidade de grupamentos funcionais, como é o caso dos anidridos, lactonas e fenóis, que não foram observadas na ARC-2-800-CO₂.

4.4.5 DRIFTS de CO₂

Os resultados de DRIFTS de CO₂ das amostras ARC-2-800-CO₂ e ARC-2-800-H₂O₂ mostram que os tratamentos de funcionalização promoveram a destruição parcial do recobrimento, uma vez que pequenas bandas de carbonato passaram a ser visíveis, conforme mostra a Figura 4.30.

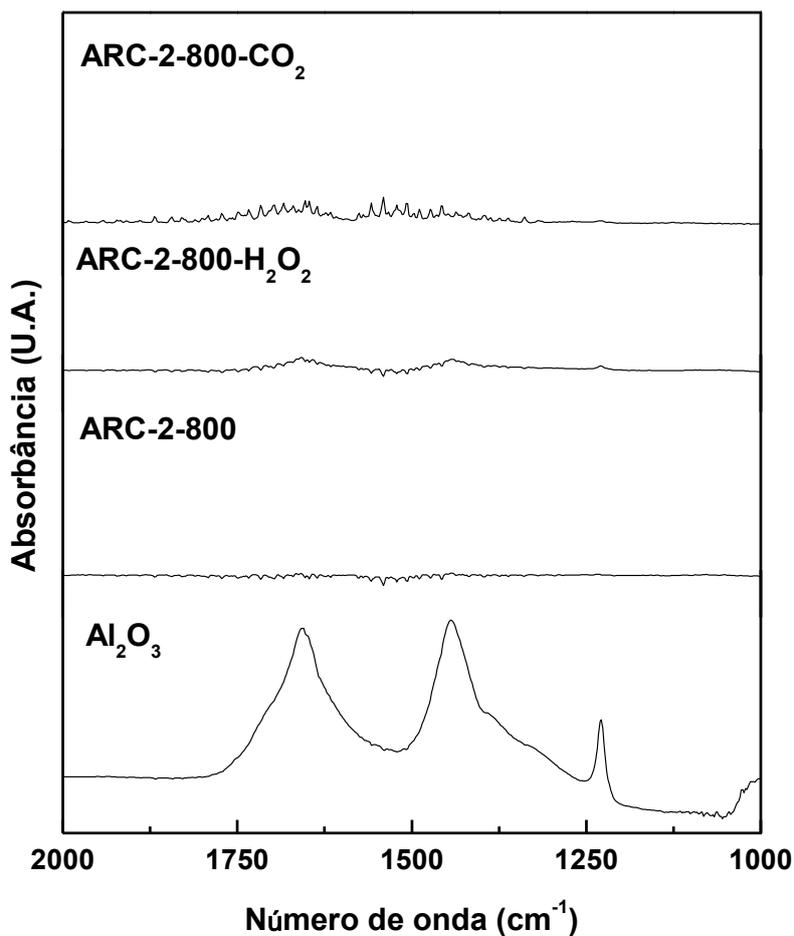


Figura 4.30 - Espectros de DRIFTS de CO₂ das amostras ARC-2-800-CO₂, ARC-2-800-H₂O₂ e ARC-2-800.

4.5 Caracterização das amostras contendo molibdênio suportadas nas ARC funcionalizadas

4.5.1 Fisissorção de nitrogênio

As propriedades texturais das amostras Mo/ARC-2-800, Mo/ARC-2-800-CO₂ e Mo/ARC-2-800-H₂O₂ são apresentadas na Tabela 4.6, na qual se pode observar que a incorporação de molibdênio aos suportes conduziu a diminuição dos valores de área específica, de área e de volume de microporos e aumento no diâmetro de poro em relação aos valores dos suportes. Essas observações sugerem que o sal de molibdênio é o responsável pelo entupimento e/ou bloqueio parcial dos poros das ARC.

Tabela 4.6 – Propriedades texturais dos precursores funcionalizados

Amostra	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Área de microporos (m ² .g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)
Mo/ARC-2-800	157	16	0,006	82
Mo/ARC-2-800-CO ₂	128	14	0,005	96
Mo/ARC-2-800-H ₂ O ₂	131	14	0,005	95

4.5.2 Difractometria de raios x (DRX)

Os resultados de difratometria de raios x das amostras Mo/ARC-2-800, Mo/ARC-2-800-CO₂ e Mo/ARC-2-800-H₂O₂ são apresentados na Figura 4.31.

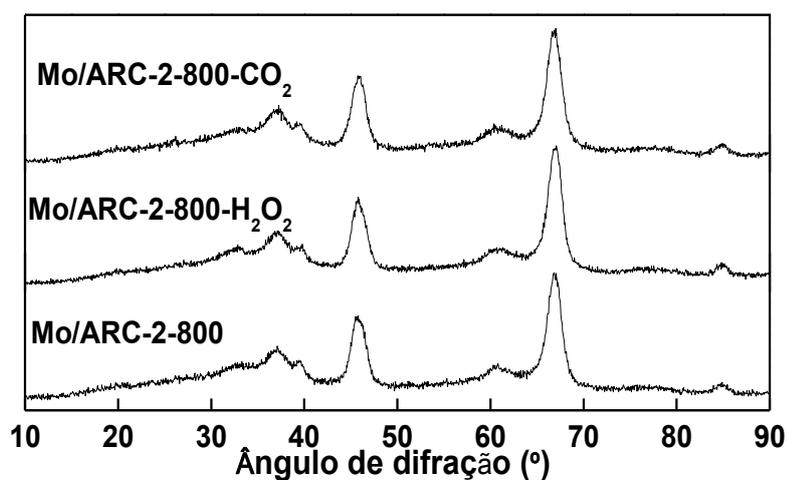


Figura 4.31 – Difratogramas das amostras Mo/ARC-2-800, Mo/ARC-2-800-CO₂ e Mo/ARC-2-800-H₂O₂

Os resultados mostram perfis semelhantes ao do precursor não funcionalizado, de modo que os difratogramas apresentam apenas os picos característicos da alumina, sugerindo que não houve alterações estruturais nas amostras.

4.5.3 Redução à temperatura programada (TPR)

Os perfis de formação de CH_4 e H_2O das amostras Mo/ARC-2-800, Mo/ARC-2-800- CO_2 e Mo/ARC-2-800- H_2O_2 são apresentados na Figura 4.32. A formação de água está relacionada à redução do MoO_3 e a de CH_4 à metanação do coque.

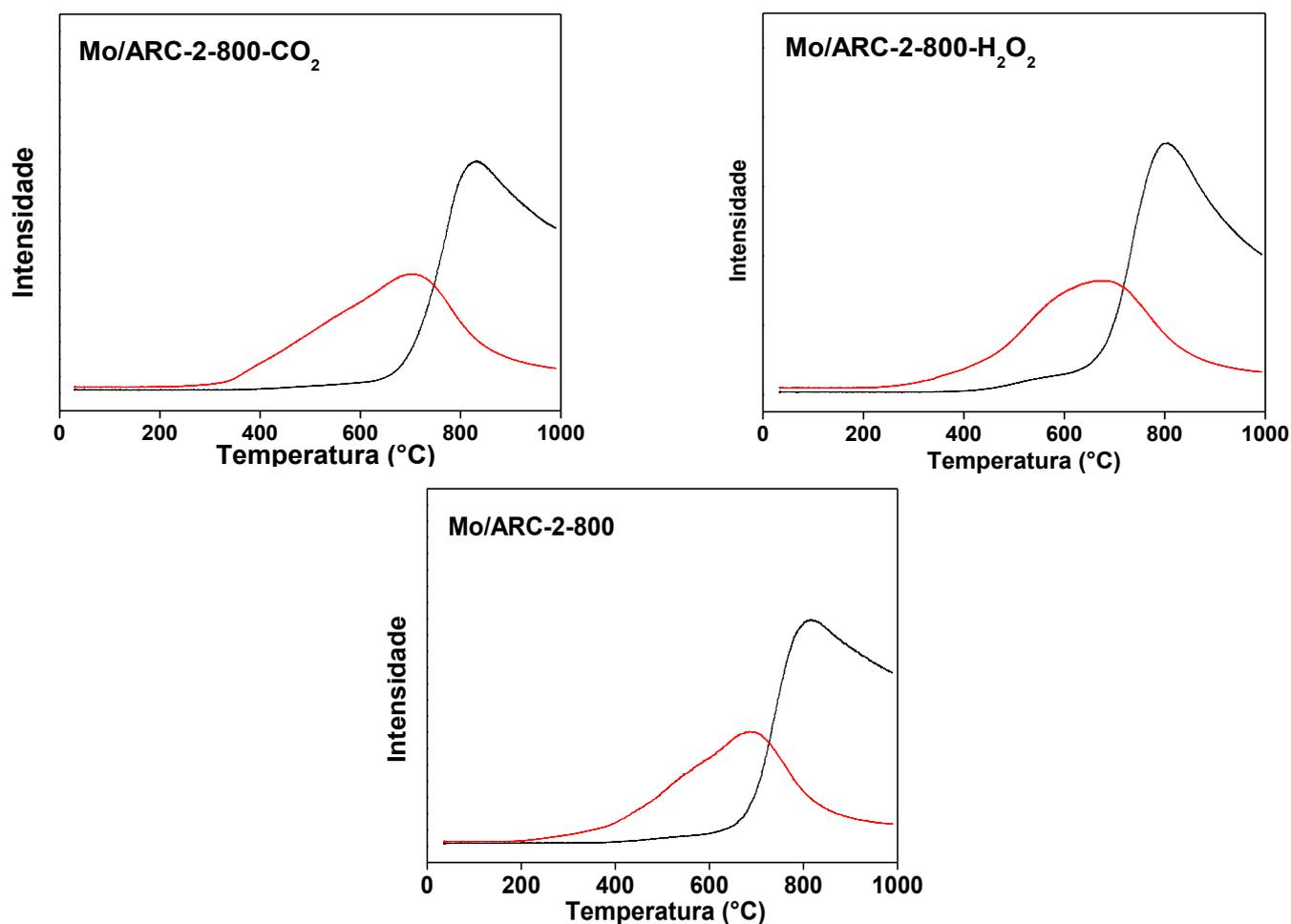


Figura 4.32 – Perfis de formação de CH_4 e H_2O durante TPR das amostras ARC-2-800- CO_2 , ARC-2-800- H_2O_2 e ARC-2-800. Onde: (--) CH_4 , (--) H_2O .

Os perfis de formação de CH_4 e H_2O das amostras funcionalizadas são praticamente iguais ao perfil do catalisador Mo/ARC-2-800, sugerindo que a interação

óxido-suporte das amostras é semelhante, conduzindo a catalisadores com o mesmo grau de sulfetação e, conseqüentemente, com atividades catalíticas parecidas.

4.6 Avaliação dos catalisadores em suportes funcionalizados

A avaliação catalítica das amostras que fizeram uso das ARC funcionalizadas como suporte foi realizada nas mesmas condições dos demais catalisadores. Os valores de conversão, taxa de reação e distribuição de produtos encontram-se no Apêndice H. A Figura 4.33 apresenta o gráfico da taxa de reação para cada um dos catalisadores.

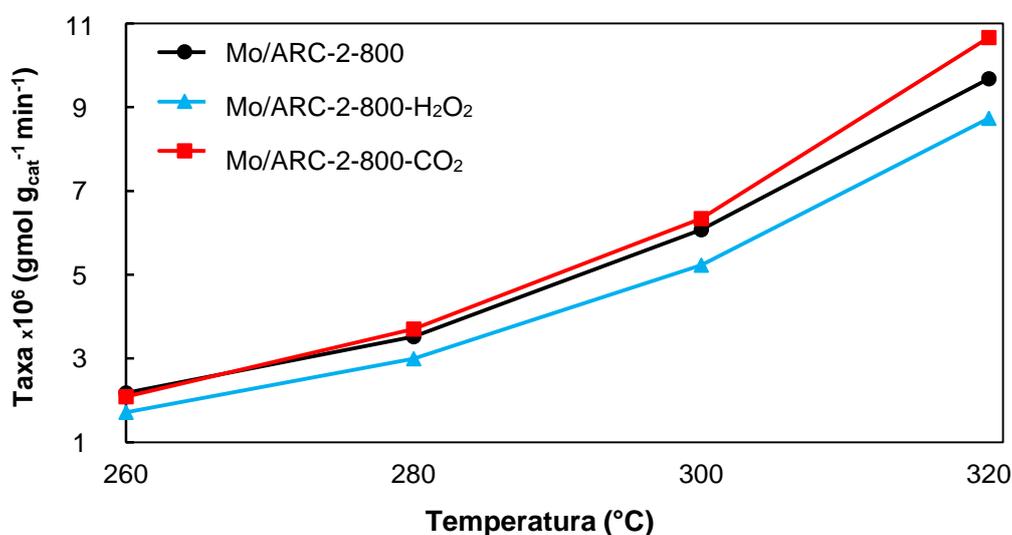


Figura 4.33 – Gráfico da taxa de reação em função da temperatura para as amostras Mo/ARC-2-800, Mo/ARC-2-800-CO₂ e Mo/ARC-2-800-H₂O₂.

Os dados mostraram redução da atividade catalítica da amostra tratada com peróxido de hidrogênio, enquanto a ARC tratada com gás carbônico não apresentou alteração significativa. A Tabela 4.7 mostra os valores de energia de ativação aparente para cada catalisador.

Tabela 4.7- Valores de energia de ativação aparente para os catalisadores funcionalizados.

Catalisador	E _{ap} (KJ mol ⁻¹)
Mo/ARC-2-800	67
Mo/ARC-2-800-H ₂ O ₂	71
Mo/ARC-2-800-CO ₂	61

Observando os resultados é possível perceber que a amostra funcionalizada com peróxido de hidrogênio apresentou energia de ativação maior, o que pode ter levado à menor atividade catalítica. Já as amostras sem funcionalização ou funcionalizada com gás carbônico apresentaram energia de ativação semelhantes, o que explica suas atividades catalíticas parecidas.

A distribuição de produtos para os catalisadores tratados em comparação com o catalisador sem tratamento, mostrada na Figura 4.34, mostrou-se similar às distribuições das amostras não funcionalizadas. Além disso, o tipo de funcionalização também não influenciou significativamente a distribuição.

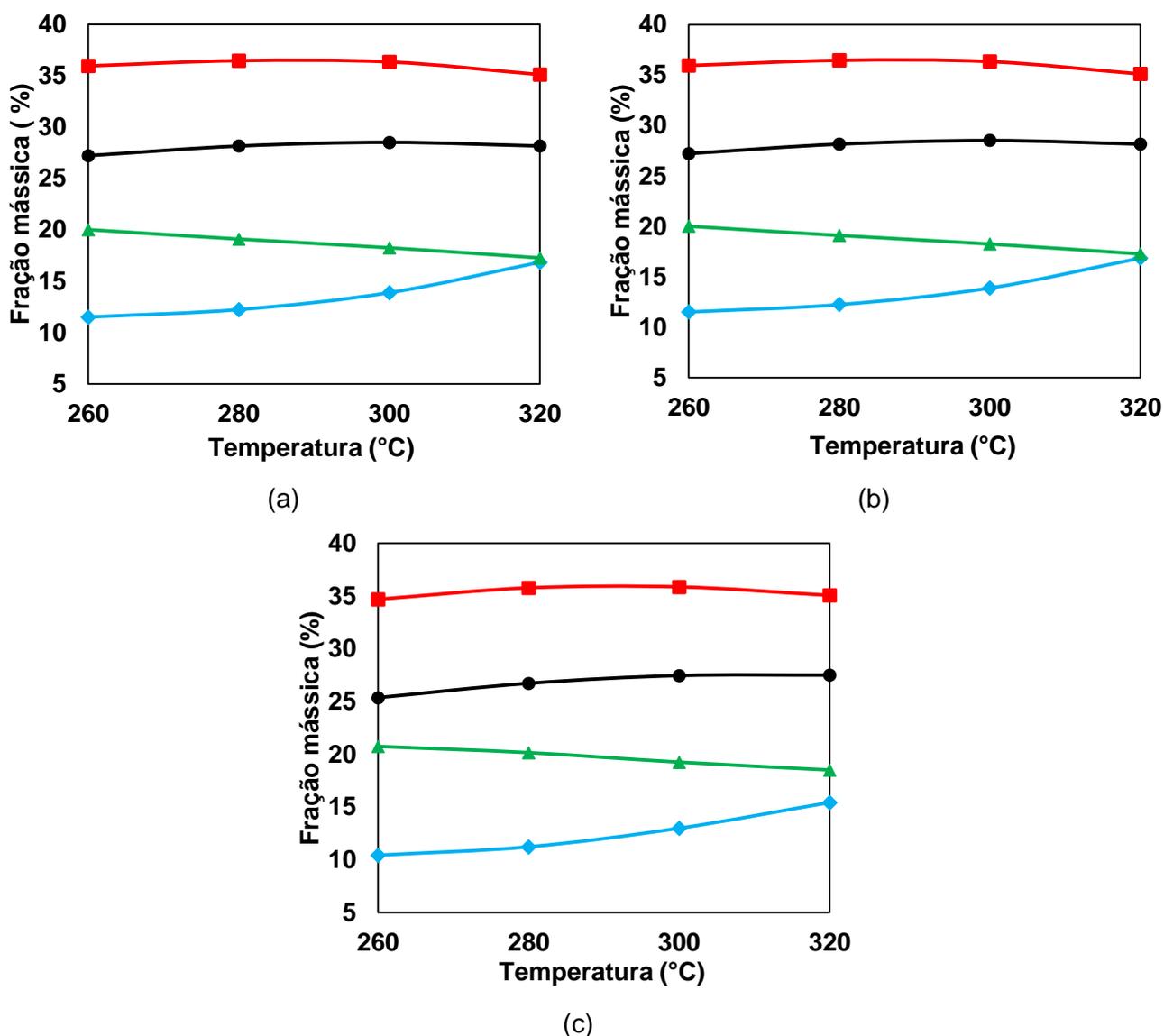


Figura 4.34– Distribuição de produtos por catalisador: (a) Mo/ARC-2-800-H₂O₂ (b) Mo/ARC-2-800-CO₂ (c) Mo/ARC-2-800. Onde: (■) Trans-buteno, (●) Cis-buteno, (▲) Buteno, (◆) Butano.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Os resultados desta pesquisa apontaram que o catalisador Mo/ARC-2-800 é promissor para reações de hidrodessulfurização com ganho na atividade catalítica quando comparado ao catalisador tradicional suportado em alumina.

A temperatura de carbonização influenciou o grau de microporosidade, a quantidade de defeitos superficiais e de grupamentos funcionais dos suportes, o recobrimento da alumina pelo coque, a estrutura cristalina dos catalisadores e a interação óxido-suporte.

Já o teor de carbono provocou alterações principalmente nas propriedades texturais e na geometria dos poros dos suportes, tendo também alterado em menor grau a quantidade de defeitos superficiais e de grupamentos funcionais, o recobrimento da alumina e a interação óxido-suporte.

Por fim, a funcionalização com CO_2 e H_2O_2 , apesar de interferir na quantidade e na diversidade de grupamentos funcionais nos suportes, não exerceu influência significativa sobre a atividade dos catalisadores estudados.

5.2 Sugestões

Para a continuação dessa linha de pesquisa, sugere-se:

- Impregnar promotores como cobalto e níquel aos catalisadores suportados tanto em alumina quanto em alumina recoberta por coque a fim de simular melhor o processamento industrial.
- Utilizar sulfeto de cobalto como fase ativa, visto que alguns trabalhos da literatura relatam atividade superior deste comparado ao molibdênio quando ambos estão suportados em alumina.
- Testar outras metodologias e outras fontes de carbono para a síntese das aluminas recobertas por coque, utilizando principalmente moléculas cíclicas como glicose e frutose.
- Testar outras moléculas modelo para a reação de hidrodessulfurização como é o caso do dibenzotiofeno ou utilizar uma carga real para avaliar a conversão em hidrocarbonetos não sulfurados.

- Avaliar a atividade dos catalisadores sintetizados neste trabalho quando além de um composto sulfurado, encontra-se presente um composto nitrogenado, visto que alguns trabalhos da literatura relatam que ambos competem entre si pelo hidrogênio.
- Utilizar os catalisadores sintetizados neste trabalho para outros tipos de reações de hidrotratamento como é o caso das reações de hidrodessnitrificação e hidrodessoxigenação e compara-los aos catalisadores comerciais.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, D.S.G.; SILVA, F.A.N.G.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E., SAMPAIO, J.A. Análise Termogravimétrica no Estudo de Beneficiamento de Bauxitas. In: 36ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 25 e 28 de maio, 2013. Disponível em: <<http://www.eventoexpress.com.br/cd-36rasbq/resumos/T0102-1.pdf>> Acesso em: 04 fev. 2015

ALVARENGA, C. M., 2013, Alumina Recoberta por Carbono como Suporte de Catalisadores em Reações de HDS. **Dissertação de Mestrado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

AMGARTEN, D. R., 2006, Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. **Dissertação de Mestrado**, Unicamp, Campinas, SP, Brasil.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=66833>> Acesso em: 24 mai. 2014.

Balanço Energético Nacional 2014: Ano base 2013, Empresa de Pesquisa Energética: Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf> Acesso em: 12 mar. 2014.

BELIN, T., EPRON, F., 2005, “Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review”, **Materials Science and Engineering B**, v. 119, pp. 105-118.

BLACHNIO, M., STASZCZUK, P., GRODZICKA, G., LIN, L., ZHU, X. Y., 2007, “Adsorption and Porosity Properties of Carbon-Covered Alumina Surfaces”, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.88, pp. 601-606.

BOORMAN, P. M & CHONG, K., 1992, “A comparative gas oil hydroprocessing study of alumina, carbon, and carbon-covered alumina supported nickel-molybdenum catalysts: Effect of quinoline, thiophene, and vanadium spiking”, **Energy Fuels**, v. 6 (3), pp. 300–307.

BOORMAN, P. M & CHONG, K., 1993, "Preparation of Carbon-Covered Alumina Using Fluorohydrocarbons: A new acidic support material", **Applied Catalysis A: General**, v. 95, pp. 197-210.

BOORMAN, P. M., CHONG, K., KYDD, R. A., LEWIS, J. M., 1991, "A Comparison of Alumina, Carbon, and Carbon-Covered Alumina as Supports for Ni-Mo-F Additives: Carbon Deposition and Model Compound Reaction Studies", **Journal of Catalysis**, v. 128, pp. 537-550.

BP Statistical Review of World Energy 2013: Disponível em: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statisticalreview/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf> Acesso em: 18 abr. 2014.

BUTTERWORTH, S.L.; SCARONI, A.W., 1985, "Carbon-Coated Alumina as a Catalyst Support: 1. Preparation Via Liquid and Vapor Phase Pyrolysis", **Applied Catalysis**, v.16, pp. 375-388.

CALDEIRA, G. C., 2014, Alumina recoberta por coque como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

CUI, F.; LI, G.; LI, X.; LU, M.; LI, M., 2014, "Enhancement of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by Co-Mo catalysts supported on carbon-covered γ -Al₂O₃", **Catalysis Science & Technology**, pp. 1-7.

DAVIS, S.C.; DIEGEL, S.W. BOUNDY, R.G. Transportation Energy Data Book: Edition 33. Disponível em: <http://cta.ornl.gov/data/tedb33/Edition33_Full_Doc.pdf> Acesso em: 03 dez 2014.

DE BEER, V. H. J.; DUCHET, J. C.; PRINS, R., 1981, "The Role of Cobalt and Nickel in Hydrodesulfurization: Promoters or Catalysts?", **Journal of Catalysis**, v. 72, pp. 369-372.

Departamento Nacional de Trânsito. Frota Nacional (Novembro de 2014). Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm>> Acesso em: 03 dez 2014.

DERBYSHIRE, F. J., de BEER, V. H. J., ABOTSI, G. M. K., SCARONI, A. W., SOLAR, J. M., SKROVANEK, D. J., 1986, "The Influence of Surface Functionality on the Activity of Carbon-Supported Catalysts", **Applied Catalysis**, v. 27, pp. 117-131.

DESIKAN, P., AMBERG, C. H., 1964, "Catalytic Hydrodesulphurization of Thiophene: V. The Hydrothiophenes. Selective Poisoning and Acidity of the Catalyst Surface", **Canadian Journal of Chemistry**, v. 42, pp. 843-850.

DIETZ, W. A., 1967, "Response factors for gas chromatography analyses", **Journal of Gas Chromatography**, v. 5, pp. 68-71.

DUCHET, J. C., VAN OERS, E. M., de BEER, V. H. J., PRINS, R., 1983, "Carbon-Supported Sulfide Catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 80, pp. 386-402.

FIGUEIREDO, J. L. & PEREIRA, M. F. R., 2010, "The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons", **Catalysis Today**, v. 150, pp. 2-7.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, 1982.

GYANI, B.P., 1956, "Sorption of Water Vapour by Powdered Cicev Arietinum: Heat of Sorption", **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 33, pp. 73-79.

JANA, P.; GANESAN, V., 2011, "The Production of a Carbon-Coated Alumina Foam", **Carbon**, v. 49, pp.3292-3298.

JIA, R.; WANG, C.; WANG, S., 2005, "Effect of Surface Oxygen Groups of the Supports on Platinum Dispersion in Pt/C Catalysts", **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 86, pp. 135-139.

Key World Energy Statistics 2014, International Energy Agency: Disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>> Acesso em: 19 ago 2014.

KIERAN, P.; KEMBALL, C., 1965, "Some Catalytic Reactions of Thiophene on Disulfides of Tungsten and Molybdenum", **Journal of Catalysis**, v.4, pp.394-402.

KOLBOE, S., 1969, "The Catalytic Decomposition of Simple Heterocyclic Compounds: II Reaction Kinetics and Mechanism", **Canadian Journal of Chemistry**, v. 47, pp. 352-355.

KWART, H., SCHUIT, G.C., GATES, B.C., 1980, "Hydrodesulfurization of Thiophenic Compounds: The Reaction Mechanism", **Journal of Catalysis**, v. 61, pp. 128–134.

LEE, D.K. YOON, W.L., 1998, "Modification of the Alumina-Supported Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts by Tungsten", **Catalysis Letters**, v. 53, pp. 193-198.

LI, L.; WEI, L.; PEI, W.; YUE-XIANG, Z.; BI-YIANG, Z.; YOU-CHANG, X., 2004, "Uniform Carbon-Covered Alumina Synthesized by Pyrolysis of Sucrose/ γ - Al_2O_3 ", **Acta Physico-Chimica Sinica**, v.20, pp.1179-1181.

LIMA, A. L. S., 2000, Molibdênio Suportado em Alumina recoberta por coque como Catalisador de Hidrodessulfurização. **Dissertação de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LIN, B., WANG, R., LIN, J., NI, J., WEI, K., 2011, "Effect of Carbon and Chlorine on the Performance of Carbon-Covered Alumina Supported Ru Catalyst for Ammonia Synthesis", **Catalysis Communications**, v. 12, pp. 1452-1457.

LIN, L., LIN, W., ZHU, X. Y., ZHAO, B. Y., XIE, Y. C., 2005, "Uniformly Carbon-Covered Alumina and Its Surface Characteristics", **Langmuir**, v. 21, pp. 5040-5046.

LOMBA, A. C. S., 1999, Alumina Recoberta por Coque como Suporte de Catalisadores de Hidrotratamento. **Dissertação de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LUO, s.; HE, s.; LI, x.; SUN, c.; SESHAN, k., 2014, "Carbon Covered Alumina Prepared by the Pyrolysis of Sucrose: A Promising Support Material For The Supported Pt–Sn Bimetallic Dehydrogenation Catalysts", **Catalysis Today**, v. 234, pp. 295–300.

MAHLAMBI, M.M.; MISHRA, A.K.; MISHRA, S.B.; KRAUSE, R.W.; MAMBA, B.B.; RAICHUR, A.M., 2012, Synthesis and Characterization of Carbon-Covered Alumina

(CCA) Supported TiO₂ Nanocatalysts with Enhanced Visible Light Photodegradation of Rhodamine B, **Journal of Nanoparticles Resource**, v. 14, pp. 790-801.

MASTHAN, S.K.; PRASAD, P.S.S.; RAMA RAO, K.S.; KANTA RAO, P., 1991, "Hysteresis During Ammonia Synthesis Over Promoted Ruthenium Catalysts Supported on Carbon-Covered Alumina", **Journal of Molecular Catalysis**, v.67, pp. L1-L5.

MICIUKIEWICZ, J.; ŁANIECKI, M.; DOMKA F., 1998, "Thiophene Hydrodesulfurization Over Modified Alumina-Supported Molybdenum Sulfide Catalysts", **Catalysis Letters**, v. 51, pp. 65-68.

MURTHY, J.K.; SHEKAR, S.C.; RAMA RAO, K.S.; KISHAN, G; NIEMANTSVERDRIET, J.W., 2004, "Advantages of FCCA and Bipromotion in Bi-Pd/FCCA Catalysts for the Hydrodechlorination of CCl₂F₂", **Applied Catalysis A: General**, v. 259, pp. 169–178.

NGERNYEN, Y.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M., 2006, "Porous Properties of Activated Carbon Produced from Eucalyptus and Wattle Wood by Carbon Dioxide Activation", **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, 1046-1054.

OLIVEIRA, V. G. M., 2001, Aplicação de Alumina Recoberta por Coque como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização. **Dissertação de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Petrobras, Processamento Primário de Petróleo, Universidade Petrobrás: Escola de Ciências e Tecnologia E&P, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<https://engenhariaquimica.files.wordpress.com/2010/04/apostila-ppp.pdf>> Acesso em: 26 mar 2015.

Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores, Ministério de Minas e Energia: Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf> Acesso em: 30 abr. 2014.

RAO, K. S. R., RAO, P. K., MASTHAN, S. K., KALUSCHNAYA, L., SHUR, V. B., 1991, "New Type of Carbon Coated Alumina Supports for the Preparation of Highly Active Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis", **Applied Catalysis**, v. 62, pp. L19-L22.

REDDY, G.K.; RAMA RAO, K.S.; KANTA RAO, P., 1999, "Effect of support modification by carbon coverage in the dehydrogenation activity of Cu/Al₂O₃ catalyst", **Catalysis Letters**, v.59, pp. 157–160.

RODRIGUEZ-REINOSO, F., 1998, "The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis", **Carbon**, v.36, pp. 159-175.

SATTERFIELD, C. N., Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill, New York, USA, 1980.

SCHEFFER, B.;ARNOLDY, P.; MOULLIN, J.A., 1988, "Sulfidability and Hydrodesulfurization Activity of Mo Catalysts Supported on Alumina, Silica, and Carbon", **Journal of Catalysis**, v.112, pp. 516-527.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. Análise de Dados Experimentais: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros. E-Papers, Rio de Janeiro, 2011.

SHARANDA, L.F.; PLYUTO, Y.V; BABICH, I.V.; PLYUTO, I.V.; SHPAK, A.P.; STOCH, J.; MOULIJN, J.A., 2006, "Synthesis and Characterization of Hybrid Carbon-Alumina Support", **Applied Surface Science**, v. 252, pp. 8549–8556.

SHASHIKALA, V.; SIVA KUMAR, V.; PADMASRI, A.H.; DAVID RAJU, B.; VENKATA MOHAN, S.; NAGESWARA SARMA, P.; RAMA RAO, K.S., 2007, "Advantages of Nano-Silver-Carbon Covered Alumina Catalyst Prepared by Electro-Chemical Method for Drinking Water Purification", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 268, pp. 95–10.

SOUSA, R. B., 2003, Alumina recoberta por coque: Síntese a partir da Pirólise do Metano e Uso como Suporte de Catalisadores de Hidrotratamento. **Dissertação de Mestrado**, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

THOMAS, J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Interciência: PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Editora LTC, 2001.

TOPSØE, H. & CLAUSEN, B. S, 1986, "Active Sites and Support Effects in Hydrodesulfurization Catalysts", **Applied Catalysis**, v. 25, pp. 273-293.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., CANDIA, R., WIVEL, C., MØRUP, S., 1981, "In situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for Nature of Co-Mo-S Phase", **Journal of Catalysis**, v. 68, p. 433-452.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., MASSOTH, F. E., "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, USA, 1996.

VISSERS, J. P. R., MERCX, F. P. M., BOUWENS, S. M. A. M., DE BEER, V. H. J., PRINS, R., 1988, "Carbon-Covered Alumina as a Support for Sulfide Catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 114, pp. 291-302.

VISSERS, J. P. R., SCHEFFER, B., DE BEER, V. H. J., MOULIJN, J. A., PRINS, R., 1987, "Effect of the Support on the Structure of Mo-Based Hydrodesulfurization Catalysts: Activated Carbon versus Alumina", **Journal of Catalysis**, v.105, pp. 277-284.

W. PRZYSTAJKO, W.; FIEDOROW, R.; DALLA LANA, L.G., 1990, "Ammoxidation of Toluene on Coke-Covered Alumina", **Applied Catalysis**, v.59, pp.129-140.

WANG, Y., LIN, L., ZHU, B. S., ZHU, Y. X., XIE, Y. C., 2008, "Different Dispersion Behavior of Glucose and Sucrose on Alumina and Silica Surfaces", **Applied Surface Science**, v. 254, pp. 6560-6567.

YOUTSEY, K. J., HOLT, W. C., CARNAHAN, R. D., SPIELBERG, D. H., 1977, Method of Forming a Conducting Material for a Conducting Device, US Patent 4018943.

YUEXIANG, Z.; XIAOMIN, P.; YOUCHANG, X., 1999, "Dispersion of Sucrose on Surface of Alumina", **Acta Physico-Chimica Sinica**, v.15, pp. 830-833.

ZHENG, M., SHU, Y., SUN, J., 2008, "Carbon-Covered Alumina: A superior Support of Noble Metal-like Catalysts for Hydrazine Decomposition", **Catalysis Letters**, v. 121, pp. 90-96.

APÊNDICE

A - Cálculo da Quantidade de Sacarose

Primeiramente, foi calculada a área ocupada por cada átomo de carbono:

$$A_c = \pi \cdot r_c^2 = \pi \cdot (9,1 \cdot 10^{-11})^2 = 2,6016 \cdot 10^{-20} \frac{m^2}{\text{átomo de carbono}}$$

Onde: A_c é a área do átomo de carbono e r_c é o raio do átomo de carbono

Em seguida, calculou-se o número de átomos de carbono necessários para formar 1 monocamada de carbono sobre a alumina:

$$X = \frac{S_g}{A_c} = \frac{172}{2,6016 \cdot 10^{-20}} = 6,6241 \cdot 10^{21} \frac{\text{átomos de carbono}}{g \text{ de alumina}}$$

Onde: X é o número de átomos de carbono necessários para formar 1 monocamada

S_g é a área específica da alumina e A_c é a área do átomo de carbono

Por fim, foi calculada a massa de sacarose necessária para fornecer a quantidade necessária de átomos de carbono:

$$m_{sacarose} = \frac{MM_{sacarose} \cdot X}{C \cdot N_{Avogadro}} = \frac{342,30 \cdot 6,6241 \cdot 10^{21}}{12 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,3139 \frac{g \text{ sacarose}}{g \text{ alumina}}$$

Onde: MM sacarose é a massa molar da sacarose

X é o número de átomos de carbono necessários para formar 1 monocamada de carbono sobre a alumina

C é o número de átomos de carbono presentes na molécula de sacarose

$N_{Avogadro}$ é o número de Avogadro

As massas necessárias para 1,2 e 3 monocamadas de carbono encontram-se abaixo:

Tabela A.1 – Massa de sacarose de acordo com a quantidade de monocamadas

Monocamadas	Massa de sacarose
1	0,3139 g g ⁻¹ alumina
2	0,6278 g g ⁻¹ alumina
3	0,9417g g ⁻¹ alumina

B - Cálculo da Quantidade de Heptamolibdato de Amônio

Deseja-se impregnar 3 átomos de molibdênio por nanômetro quadrado de suporte. Sabe-se que $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$, logo $1\text{nm}^2=10^{-18}\text{m}^2$.

$$3 \text{ átomos de Mo } \underline{\hspace{2cm}} 10^{-18}\text{m}^2$$

$$x \text{ átomos de Mo } \underline{\hspace{1cm}} \text{Área do suporte (m}^2\text{/g)}$$

Para a alumina, cuja área específica é $172\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, temos:

$$3 \text{ átomos de Mo } \underline{\hspace{2cm}} 10^{-18}\text{m}^2$$

$$x \text{ átomos de Mo } \underline{\hspace{2cm}} 172 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$x = 5,16 \cdot 10^{20} \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{g de alumina}}$$

Calcula-se então a massa de heptamolibdato de amônio necessária para fornecer a quantidade necessária de carbono, de posse das seguintes informações:

Tabela B.1 - Propriedades do heptamolibdato de amônio

Fórmula química	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Massa molecular	1235,86g/mol
Pureza	99%
Número de Avogadro	$6,022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol

$$\begin{array}{r} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \qquad \text{Mo} \\ \\ 1235,86 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \underline{\hspace{1cm}} 7 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} \\ \\ x \underline{\hspace{1cm}} 5,16 \cdot 10^{20} \frac{\text{átomos}}{\text{g de alumina}} \\ \\ x = 0,1513 \frac{\text{g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{\text{g de alumina}} \end{array}$$

Para os demais suportes temos:

Tabela B.2 – Massa de heptamolibdato para cada amostra

Suporte	Área específica (m².g⁻¹)	Massa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (g/ g suporte)
Alumina	172	0,1513
ARC-1-600	165	0,1451
ARC-1-700	169	0,1486
ARC-1-800	177	0,1557
ARC-2-600	182	0,1601
ARC-2-700	187	0,1645
ARC-2-800	196	0,1724
ARC-3-600	205	0,1803
ARC-3-700	212	0,1865
ARC-3-800	219	0,1926
ARC-2-800-CO ₂	180	0,1583
ARC-2-800-H ₂ O ₂	189	0,1662

D - Cálculo do Teor de Tiofeno na Mistura

O teor de tiofeno na mistura tiofeno/ hidrogênio mantida a 19°C foi realizado sabendo que:

$$y_A^e = \frac{P_{A_0}}{P_0}$$

Onde:

y_A^e é a fração molar de tiofeno que entra

P_{A_0} é a pressão de vapor do tiofeno a 19°C

P_0 é a pressão inicial total da mistura (pressão atmosférica=760mmHg)

Para calcular a pressão de vapor do tiofeno a 19°C foi utilizada a equação de Antoine:

$$\ln P_{A_0} = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

Onde:

$T(K)$ é a temperatura em Kelvin

A, B e C são constantes tabeladas cujos valores encontram-se abaixo

Tabela D.1– Constantes da equação de Antoine para o tiofeno a 19°C

A	16,0243
B	2869,07
C	-51,8

Logo:

$$\ln P_{A_0} = 16,0243 - \frac{2869,07}{292 - 51,8} \therefore P_{A_0} = 59,55 \text{ mmHg}$$

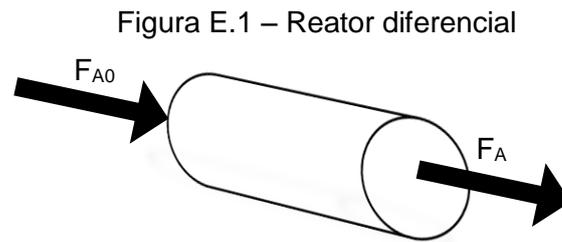
Assim:

$$y_A^e = \frac{59,11 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 0,0778 = 7,78\%$$

E - Cálculo da Taxa de Reação, Vazão Molar Inicial e Conversão

Cálculo da taxa de reação ($-r_A$)

Considerando que se trata de um reator diferencial, uma vez que os valores de conversão foram sempre inferiores a 10%, o cálculo é realizado através de um balanço de massa por componente.



$$\text{Entra} = \text{Sai} + \text{Reage} \therefore \text{Entra} - \text{Sai} - \text{Reage} = 0$$

$$F_{A0} - F_A - (-r_A) \cdot m_{cat} = 0$$

Onde:

F_{A0} é a vazão molar inicial do tiofeno

F_A é a vazão molar final do tiofeno

$-r_A$ é a taxa de reação do tiofeno

m_{cat} é a massa de catalisador

Mas:

$$F_{A0} = F_0 \cdot y_A^e \text{ e } F_A = F_0 \cdot y_A^s$$

Onde:

F_0 é vazão molar inicial total

y_A^e é a fração molar de tiofeno que entra

y_A^s é a fração molar de tiofeno que sai

Logo:

$$F_0 \cdot y_A^e - F_0 \cdot y_A^s - (-r_A) \cdot m_{cat} = 0$$

$$F_0 \cdot (y_A^e - y_A^s) - (-r_A) \cdot m_{cat} = 0$$

Mas:

$$X_A = \frac{y_A^e - y_A^s}{y_A^e} \text{ e } y_A^s = y_A^e - y_A^R$$

Onde: X_A é a conversão do tiofeno

Logo:

$$F_0 \cdot (X_A \cdot y_A^e) - (-r_A) \cdot m_{cat} = 0$$

$$(-r_A) \cdot m_{cat} = F_0 \cdot y_A^e \cdot X_A = F_{A0} \cdot X_A$$

$$(-r_A) = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{m_{cat}}$$

Cálculo da vazão molar inicial (F_{A0})

Considerando que a mistura gasosa tiofeno+hidrogênio que passa pelo reator tem comportamento semelhante ao de um gás ideal, temos:

$$P_0 \cdot V_0 = n_0 \cdot R \cdot T_0$$

$$n_0 = \frac{P_0 \cdot V_0}{R \cdot T_0}$$

Onde:

P_0 é a pressão inicial total

V_0 é o volume inicial total

n_0 é a quantidade de matéria inicial total

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

Dividindo pelo tempo, temos:

$$F_0 = \frac{P_0 \cdot Q_0}{R \cdot T_0}$$

Onde:

F_0 é vazão molar inicial total

Q_0 é vazão volumétrica inicial total

Considerando que o sistema opera à 19°C, em pressão atmosférica e com vazão de aproximadamente 20mL/min, temos:

$$F_0 = \frac{760\text{mmHg} \cdot 0,02 \text{ L/min}}{62,3637 \frac{\text{L} \cdot \text{mmHg}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 292\text{K}} = 8,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol/min}$$

$$\text{Mas: } F_{A0} = F_0 \cdot y_A^e \text{ e } y_A^e = 0,0778$$

Assim:

$$F_{A0} = 8,35 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \cdot 0,0778 = 6,49 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

Cálculo da conversão (X_A)

Considerando que durante a reação não há perda de carbono por formação de coque, a conversão do tiofeno foi calculada por balanço de carbono.

$$X_A = \frac{y_A^e - y_A^s}{y_A^e}$$

Mas:

$$\text{Entra} = \text{Sai} + \text{Reage}$$

$$y_A^e = y_A^s + y_A^R \therefore y_A^e - y_A^s = y_A^R$$

Onde:

y_A^R é a fração molar de tiofeno que reage

Logo:

$$X_A = \frac{y_A^R}{y_A^s + y_A^R}$$

Assim, a fração molar de tiofeno que reage corresponde à soma dos hidrocarbonetos formados, enquanto a fração molar de tiofeno que sai corresponde ao reagente não consumido.

$$X_A = \frac{\sum y_{HC}}{y_A^s + \sum y_{HC}}$$

Onde:

$\sum y_{HC}$ é a soma das frações molares dos hidrocarbonetos formados

F - Cálculo do Erro Experimental

Considerando que os dados experimentais seguem a distribuição normal de probabilidade e apresentam nível de confiança de 95%, temos o valor tabelado de limite de confiança de acordo com Schwaab & Pinto (2011) igual a 1,96. Dessa forma, podemos calcular o intervalo de confiança dos dados.

$$\bar{\mu} - \text{erro} \leq x \leq \bar{\mu} + \text{erro}$$
$$\bar{\mu} - 1,96 \cdot \sigma \leq x \leq \bar{\mu} + 1,96 \cdot \sigma$$

x corresponde ao possível valor do dado experimental

$\bar{\mu}$ é a média das repetições do experimento

σ é o desvio-padrão das repetições do experimento

- Para fisissorção de nitrogênio

Os cálculos foram feitos tomando como base os valores de área específica da triplicata do suporte ARC-2-600. O erro percentual foi calculado em relação à média, conforme mostrado a seguir:

Tabela F.1 – Valores para a fisissorção de nitrogênio

Valores experimentais	176 m ² g ⁻¹ 178m ² g ⁻¹ 187m ² g ⁻¹
Média	180m ² g ⁻¹
Desvio padrão	5,9m ² g ⁻¹
Erro	11,5m ² g ⁻¹
Erro percentual	6,4%

- Para avaliação catalítica

Os cálculos foram feitos tomando como base os valores de conversão da triplicata do catalisador Mo/Al₂O₃ nas diferentes temperaturas, conforme mostrado a seguir:

Tabela F.2 – Valores para avaliação catalítica

Temperatura (°C)	Valores experimentais (%)			Média (%)	Desvio Padrão (%)	Erro (%)
260	0,58	0,51	0,52	0,54	0,03	0,07
280	0,94	0,85	0,91	0,90	0,04	0,09
300	1,58	1,47	1,55	1,53	0,05	0,10
320	2,55	2,44	2,54	2,51	0,06	0,12

G-Cálculo da Porcentagem Mássica de Carbono

Primeiramente, calculou-se a fração de carbono presente na sacarose:

$$\begin{array}{ccc} \text{Sacarose} & & \text{Carbono} \\ 342,24 \text{ g/mol} & \text{-----} & 12 \text{ átomos} \cdot 12 \text{ g/mol} \\ 1 \text{ g} & \text{-----} & x \\ & & x = 0,4208 \end{array}$$

Em seguida, foi calculada a porcentagem mássica de carbono, considerando que não houve perda de carbono durante a carbonização das amostras:

$$\frac{\text{Massa}_{\text{carbono}}}{\text{Massa}_{\text{total}}} = \frac{x \cdot \text{Massa}_{\text{sacarose}}}{\text{Massa}_{\text{alumina+sacarose}}}$$

Onde: x é a fração de carbono.

- 1 monocamada:

$$\% = \frac{0,4208 \cdot 0,3139 \text{ g}}{1,3139 \text{ g}} = 0,1005 = 10,05\%$$

- 2 monocamadas:

$$\% = \frac{0,4208 \cdot 0,6278 \text{ g}}{1,6278 \text{ g}} = 0,1623 = 16,23\%$$

- 3 monocamadas:

$$\% = \frac{0,4208 \cdot 0,9417 \text{ g}}{1,9417 \text{ g}} = 0,2041 = 20,41\%$$

H-Dados de Conversão do Tiofeno por Catalisador

Tabela H.1 - Triplicata Mo/Alumina

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,67	2,29	11,12	35,62	17,97	26,42	8,87
	0,58	1,97	10,58	36,80	19,10	26,80	6,72
	0,54	1,85	10,40	36,54	19,22	26,98	6,86
	0,52	1,76	10,03	37,27	19,66	26,60	6,44
260	0,58	1,88	10,70	35,91	18,78	26,25	8,37
	0,50	1,61	10,17	36,21	18,92	26,77	7,93
	0,49	1,60	9,90	36,90	19,18	26,77	7,26
	0,47	1,52	9,93	36,50	19,17	27,05	7,36
260	0,56	1,90	10,31	35,24	17,63	25,80	11,02
	0,54	1,81	10,14	36,77	18,20	27,03	7,87
	0,51	1,73	9,94	36,85	18,40	27,39	7,43
	0,48	1,63	9,74	37,16	18,59	27,35	7,16
280	0,96	3,25	11,67	37,13	18,59	27,68	4,94
	0,96	3,27	11,37	37,80	18,91	27,30	4,63
	0,92	3,12	11,52	37,34	18,63	27,96	4,56
	0,93	3,14	11,48	37,52	18,66	27,86	4,48
280	0,86	2,81	11,20	36,83	18,37	27,67	5,94
	0,86	2,79	10,92	37,67	18,48	27,57	5,36
	0,86	2,79	10,74	38,23	18,71	27,47	4,84
	0,82	2,66	10,93	37,64	18,27	28,11	5,05
280	0,93	3,12	11,28	37,24	17,80	28,09	5,58
	0,93	3,14	11,18	37,48	17,96	28,01	5,37
	0,90	3,02	11,03	37,61	18,00	28,12	5,24
	0,87	2,95	11,10	37,70	18,05	28,33	4,81
300	1,60	5,44	13,37	37,29	18,17	27,86	3,32
	1,59	5,39	13,44	37,12	18,05	28,04	3,35
	1,58	5,37	13,52	37,02	17,93	28,21	3,32
	1,54	5,24	13,42	37,05	17,96	28,23	3,34
300	1,47	4,79	12,88	37,20	17,74	28,32	3,86
	1,49	4,84	12,93	37,15	17,68	28,48	3,76
	1,45	4,70	12,84	37,26	17,49	28,38	4,03
	1,48	4,80	12,70	37,86	17,63	28,25	3,56
300	1,58	5,34	13,13	37,34	17,56	28,36	3,61
	1,56	5,26	13,02	37,36	17,55	28,39	3,68
	1,55	5,22	12,88	37,56	17,62	28,24	3,70
	1,50	5,07	12,84	37,61	17,61	28,46	3,49

Continuação da tabela H.1 - Triplicata Mo/Alumina

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
320	2,57	8,72	16,45	35,62	16,90	28,27	2,76
	2,56	8,69	16,40	35,42	17,23	28,21	2,75
	2,56	8,71	16,03	36,18	17,35	27,80	2,64
	2,50	8,51	15,58	36,61	17,67	27,44	2,70
320	2,47	8,03	14,92	37,12	17,47	27,57	2,91
	2,49	8,10	14,68	37,47	17,67	27,28	2,91
	2,45	7,95	14,70	37,43	17,63	27,36	2,89
	2,33	7,57	15,06	36,65	17,13	28,30	2,86
320	2,59	8,73	15,64	36,40	17,15	27,90	2,92
	2,60	8,77	15,83	36,20	17,00	28,06	2,92
	2,53	8,53	15,63	36,25	17,00	28,11	3,01
	2,44	8,22	15,44	36,48	17,01	28,12	2,95

Tabela H.2 - Catalisador Mo/ ARC-1-600

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,39	1,26	9,78	34,90	24,90	25,77	4,65
	0,39	1,27	9,85	34,66	25,27	25,75	4,46
	0,38	1,23	9,63	34,46	25,41	25,66	4,84
	0,36	1,17	9,50	34,48	25,68	25,56	4,77
280	0,67	2,18	10,12	35,60	24,10	26,90	3,28
	0,67	2,19	10,17	35,52	24,08	26,87	3,36
	0,66	2,15	10,16	35,46	24,06	26,85	3,48
	0,64	2,08	10,05	35,36	24,11	26,73	3,76
300	1,16	3,77	10,63	36,05	22,88	27,67	2,77
	1,14	3,73	10,60	36,10	22,83	27,76	2,71
	1,11	3,63	10,39	36,19	22,92	27,74	2,76
	1,08	3,51	10,41	36,14	22,91	27,68	2,85
320	1,86	6,07	11,18	36,16	21,93	28,33	2,41
	1,81	5,89	11,19	36,24	21,96	28,25	2,36
	1,83	5,95	11,20	36,20	21,84	28,30	2,45
	1,78	5,79	11,05	36,33	21,93	28,26	2,43

Tabela H.3 – Catalisador Mo/ ARC-1-700

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,49	1,57	10,51	33,84	21,57	24,70	9,37
	0,43	1,39	10,18	34,62	22,84	25,09	7,28
	0,41	1,32	10,09	34,74	23,22	25,21	6,73
280	0,39	1,27	9,88	34,93	23,43	25,23	6,52
	0,74	2,39	10,81	35,68	21,76	26,39	5,37
	0,70	2,27	10,76	36,50	22,14	27,06	3,54
	0,70	2,26	10,21	36,28	21,98	25,99	5,54
300	0,70	2,26	10,30	36,34	21,86	26,17	5,34
	1,24	4,0	11,34	36,86	20,54	26,97	4,29
	1,24	4,0	11,31	36,99	20,49	27,05	4,15
	1,23	3,97	11,23	37,17	20,43	27,06	4,11
320	1,19	3,83	11,08	37,26	20,55	27,14	3,97
	2,08	6,72	12,76	37,04	19,58	27,37	3,25
	2,05	6,64	12,69	37,16	19,55	27,40	3,20
	2,01	6,48	12,60	37,19	19,52	27,52	3,17
	2,03	6,56	12,70	37,11	19,48	27,58	3,14

Tabela H.4 – Catalisador Mo/ ARC-1-800

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,57	1,68	10,50	35,50	19,34	25,78	8,87
	0,54	1,59	10,52	36,26	20,38	26,32	6,53
	0,52	1,51	10,32	36,35	20,63	26,49	6,20
280	0,49	1,42	10,10	36,33	20,82	26,39	6,37
	0,93	2,71	11,19	36,80	19,54	27,28	5,18
	0,91	2,67	11,12	36,84	19,40	27,38	5,25
	0,91	2,68	11,11	36,91	19,50	27,44	5,04
	0,89	2,59	11,02	37,02	19,46	27,54	4,95
300	1,58	4,63	12,57	36,84	18,57	27,88	4,14
	1,63	4,77	12,73	36,84	18,43	27,95	4,04
	1,61	4,71	12,62	37,14	18,52	27,96	3,76
	1,54	4,50	12,48	37,24	18,58	28,08	3,62
320	2,69	7,88	15,02	36,39	17,80	27,81	2,98
	2,76	8,06	15,13	36,21	17,63	28,01	3,02
	2,69	7,88	15,01	36,33	17,59	28,06	3,01
	2,61	7,63	14,79	36,47	17,64	28,08	3,03

Tabela H.5 – Catalisador Mo/ ARC-2-600

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,42	1,45	9,49	34,58	22,38	25,25	8,30
	0,39	1,37	9,46	35,30	23,42	25,74	6,07
	0,37	1,27	9,25	35,22	23,77	25,72	6,04
	0,36	1,26	9,16	35,36	23,92	25,61	5,95
280	0,67	2,35	9,87	36,07	22,78	26,86	4,43
	0,67	2,32	9,83	36,21	22,69	26,89	4,38
	0,67	2,33	9,78	36,21	22,80	26,93	4,28
	0,65	2,25	9,68	36,14	22,76	26,80	4,62
300	1,19	4,14	10,79	36,44	21,75	27,66	3,36
	1,21	4,21	10,76	36,54	21,68	27,78	3,24
	1,15	4,02	10,59	36,62	21,71	27,79	3,29
	1,14	3,97	10,58	36,62	21,77	27,77	3,25
320	1,96	6,84	12,06	36,40	20,68	28,19	2,67
	1,96	6,82	11,98	36,32	20,83	28,23	2,63
	1,90	6,64	11,85	36,49	20,77	28,25	2,64
	1,87	6,52	11,76	36,47	20,93	28,27	2,57

Tabela H.6 – Catalisador Mo/ ARC-2-700

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,48	1,60	10,66	35,82	21,34	26,39	5,78
	0,47	1,55	10,57	36,48	22,11	26,80	4,05
	0,45	1,48	10,38	36,45	22,28	26,75	4,13
	0,44	1,46	10,24	36,59	22,36	26,76	4,05
280	0,80	2,66	10,99	37,14	21,33	27,64	2,91
	0,81	2,69	10,92	37,23	21,26	27,73	2,86
	0,79	2,61	10,74	37,23	21,25	27,85	2,93
	0,76	2,53	10,74	37,25	21,24	27,83	2,94
300	1,40	4,63	11,95	37,27	20,16	28,41	2,21
	1,41	4,67	11,89	37,32	20,01	28,46	2,32
	1,38	4,57	11,76	37,35	20,07	28,54	2,28
	1,36	4,50	11,68	37,36	20,06	28,58	2,32
320	2,30	7,61	13,22	36,83	19,27	28,76	1,93
	2,27	7,53	13,18	36,92	19,21	28,82	1,87
	2,22	7,37	13,03	36,91	19,24	28,88	1,94
	2,18	7,21	12,96	37,04	19,18	28,87	1,96

Tabela H.7 – Catalisador Mo/ ARC-2-800

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,74	2,42	10,76	33,92	19,58	24,98	10,76
	0,70	2,27	10,53	34,69	20,74	25,44	8,59
	0,64	2,07	10,29	34,97	21,17	25,47	8,10
	0,60	1,95	10,17	35,16	21,49	25,58	7,59
280	1,13	3,67	11,39	35,53	19,99	26,58	6,51
	1,08	3,52	11,28	35,87	20,21	26,65	5,99
	1,07	3,47	11,15	35,76	20,20	26,78	6,11
	1,05	3,43	11,11	35,90	20,21	26,88	5,90
300	1,87	6,08	13,03	35,66	19,23	27,50	4,58
	1,92	6,23	13,10	35,92	19,23	27,39	4,36
	1,86	6,05	12,97	35,87	19,24	27,48	4,44
	1,82	5,93	12,87	35,97	19,31	27,47	4,37
320	3,05	9,92	15,54	34,88	18,52	27,52	3,53
	3,02	9,81	15,46	35,19	18,49	27,37	3,50
	2,97	9,67	15,48	34,90	18,59	27,55	3,48
	2,86	9,32	15,25	35,26	18,44	27,58	3,47

Tabela H.8 – Catalisador Mo/ ARC-3-600

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,55	1,84	10,29	34,82	23,04	25,84	6,02
	0,52	1,74	10,24	35,13	23,80	26,09	4,74
	0,48	1,58	9,91	35,18	24,14	25,96	4,81
	0,51	1,70	9,98	35,01	24,07	26,07	4,87
280	0,87	2,90	10,44	35,95	22,71	27,15	3,75
	0,84	2,81	10,38	35,97	22,70	27,13	3,83
	0,81	2,69	10,18	36,00	22,79	27,23	3,81
	0,88	2,93	10,27	35,96	22,56	27,18	4,03
300	1,42	4,73	11,01	36,33	21,56	27,99	3,11
	1,43	4,78	10,96	36,44	21,53	28,03	3,03
	1,39	4,64	10,84	36,41	21,54	28,01	3,20
	1,47	4,90	10,92	36,45	21,46	28,15	3,02
320	2,28	7,58	11,87	36,26	20,75	28,47	2,65
	2,22	7,40	11,72	36,28	20,76	28,48	2,75
	2,17	7,25	11,61	36,35	20,85	28,48	2,70
	2,23	7,43	11,92	35,79	20,93	28,76	2,60

Tabela H.9 – Catalisador Mo/ ARC-3-700

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,60	2,05	12,12	35,84	19,65	26,94	5,45
	0,54	1,85	11,53	35,95	19,97	27,25	5,30
	0,49	1,69	11,28	35,96	20,25	27,37	5,15
	0,53	1,80	11,14	36,09	20,23	27,36	5,20
280	0,93	3,19	12,42	36,28	19,18	28,06	4,06
	0,95	3,26	12,40	36,30	19,12	28,15	4,03
	0,94	3,21	12,27	36,62	18,92	28,24	3,95
	0,85	2,92	11,89	36,72	19,20	28,22	3,97
300	1,55	5,32	14,09	36,26	18,19	28,45	3,01
	1,49	5,09	13,84	36,35	18,30	28,49	3,02
	1,43	4,89	13,65	36,48	18,31	28,61	2,95
	1,58	5,42	13,98	36,32	18,23	28,55	2,92
320	2,59	8,85	17,00	35,10	17,10	28,22	2,58
	2,66	9,10	17,23	34,93	17,23	27,99	2,62
	2,56	8,76	16,65	35,17	17,39	28,19	2,60
	2,45	8,39	16,55	35,28	17,38	28,28	2,51

Tabela H.10 – Catalisador Mo/ ARC-3-800

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,34	1,11	10,30	34,78	24,02	25,05	5,85
	0,35	1,15	10,19	33,99	24,36	24,65	6,81
	0,33	1,08	10,09	33,90	24,62	24,51	6,88
	0,31	1,03	9,93	33,75	24,96	24,35	7,01
280	0,61	1,98	10,75	34,98	23,39	25,87	5,02
	0,60	1,96	10,66	34,87	23,34	25,94	5,19
	0,59	1,93	10,58	34,93	23,40	25,88	5,21
	0,57	1,87	10,54	34,97	23,40	25,85	5,24
300	1,04	3,40	11,37	35,58	22,03	26,87	4,14
	1,11	3,60	11,45	35,61	21,70	26,96	4,28
	1,03	3,37	11,31	35,73	21,85	26,99	4,13
	1,00	3,27	11,19	35,70	21,95	26,95	4,21
320	1,74	5,65	12,29	35,84	20,92	27,58	3,37
	1,74	5,66	12,26	35,91	20,88	27,62	3,32
	1,70	5,55	12,18	35,99	20,87	27,68	3,28
	1,70	5,52	12,12	36,05	20,94	27,64	3,25

Tabela H.11 – Catalisador Mo/ ARC-2-800-H₂O₂

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,53	1,77	11,13	34,22	19,64	25,36	9,65
	0,54	1,80	11,16	34,81	20,55	25,78	7,69
	0,51	1,71	10,92	35,08	20,92	25,86	7,22
	0,47	1,58	10,74	35,06	21,19	25,87	7,14
280	0,92	3,04	12,05	35,35	19,95	26,63	6,02
	0,92	3,06	12,02	35,42	19,91	26,74	5,91
	0,89	2,96	11,89	35,68	20,12	26,74	5,56
	0,88	2,92	11,76	35,78	19,98	26,85	5,63
300	1,59	5,30	13,71	35,54	19,00	27,24	4,51
	1,60	5,32	13,68	35,54	19,02	27,34	4,42
	1,56	5,19	13,60	35,67	19,07	27,36	4,30
	1,54	5,11	13,47	35,74	19,13	27,41	4,24
320	2,63	8,75	16,12	34,94	18,33	27,28	3,34
	2,62	8,71	16,13	34,85	18,31	27,37	3,34
	2,69	8,93	16,33	34,97	18,13	27,37	3,21
	2,58	8,56	16,03	35,00	18,31	27,34	3,31

Tabela H.12 – Catalisador Mo/ ARC-2-800-CO₂

T(°C)	Conversão (%)	$(-r_A) \times 10^{-6}$ (mol/min.g _{cat})	Fração mássica (%)				
			Butano	Trans-Buteno	1-Buteno	Cis-Buteno	Outros
260	0,66	2,23	11,30	34,37	17,96	25,20	11,17
	0,64	2,18	11,00	34,69	18,61	25,60	10,11
	0,60	2,02	10,73	34,99	19,02	25,95	9,31
	0,57	1,94	10,61	35,08	19,35	26,10	8,87
280	1,13	3,81	12,30	35,29	18,19	26,53	7,69
	1,09	3,68	12,13	35,47	18,34	26,75	7,30
	1,10	3,71	12,16	35,55	18,44	26,85	7,01
	1,07	3,63	12,07	35,75	18,45	27,01	6,72
300	1,85	6,27	14,41	35,50	17,82	27,15	5,12
	1,93	6,53	14,65	35,29	17,78	27,21	5,07
	1,88	6,36	14,48	35,35	17,86	27,20	5,12
	1,84	6,21	14,40	35,59	17,87	27,28	4,86
320	3,19	10,8	18,11	33,97	17,15	26,93	3,84
	3,19	10,8	18,17	34,09	17,07	26,87	3,80
	3,11	10,5	17,99	34,11	17,14	26,92	3,84
	3,12	10,6	17,99	34,18	17,16	26,93	3,74