

ESTUDO DAS FASES ATIVAS DE CATALISADORES BIMETÁLICOS
SUPPORTADOS EM ZEÓLITAS PARA A HIDRODESINITROGENAÇÃO

Rita de Cássia Colman Simões

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, D.Sc.

Dr^a Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc.

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

Dr. José Luiz Zotin, D.Sc.

Prof. José Maria Correa Bueno, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2008

SIMÕES, RITA DE CÁSSIA COLMAN

Estudo das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas para a hidrodesnitrogenação [Rio de Janeiro] 2008

XVI, 131 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Hidrodesnitrogenação
2. Catalisadores PtMo
3. Zeólitas
4. Quinolina
5. Fase ativa

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Ao meu grande amor
Igor Leonardo e
à nossa princesa
Nathalie*

“Você deve ser a mudança que deseja ver no mundo.”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por sua proteção plena e incondicional em todos os momentos.

Aos meus amores Igor e Nathalie, por todo o amor e carinho, e por sempre me fazerem sentir a mulher mais importante do mundo.

A minha querida mãe Maria Isabel, que sempre me apoiou, nos estudos e na vida, me ensinando sempre a ser forte e persistente.

Ao meu orientador, prof. Martin Schmal, por sua atenção, orientação e compreensão nestes anos de tese.

A minha amiga e orientadora Dora, por me ensinar que sempre existe um lado bom em tudo, inclusive dos testes catalíticos que “não foram muito bons” e por sempre inspirar a todos os alunos do NUCAT com sua força e generosidade.

Ao amigo “Macarrão” pela ajuda fundamental nos testes catalíticos e por deixar o ambiente de trabalho sempre mais alegre.

Aos incansáveis Soninha e Carlos André, pela ajuda nas análises tão fundamentais neste estudo e a Ruth, pela ajuda na interpretação das análises de infravermelho.

A todos os amigos que fiz no NUCAT durante estes anos. Amigos que em vários momentos se tornaram parte de minha família e que vou levar em meu coração para sempre.

A minha nova “chefe” Lucia Appel, pelo apoio e compreensão nesta difícil etapa final de tese e aos novos amigos Lisiane Mattos, Kátia Souza e Fábio Bellot pelas conversas agradáveis e sugestões.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia, em especial a Alexandre Barros Gaspar pelas análises de DRS.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

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

ESTUDO DAS FASES ATIVAS DE CATALISADORES BIMETÁLICOS SUPPORTADOS EM ZEÓLITAS PARA A HIDRODESINITROGENAÇÃO

Rita de Cássia Colman Simões

Junho/2008

Orientadores: Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Programa: Engenharia Química

A reação de hidrodessnitrogenação da quinolina foi estudada em catalisadores à base de platina e molibdênio suportados em zeólitas. Os catalisadores foram preparados utilizando-se as zeólitas NaY e HY como suporte. O molibdênio foi incorporado por impregnação úmida com $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e a platina por impregnação ao ponto úmido com $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Para cada zeólita foi preparado um catalisador monometálico de platina, um catalisador monometálico de molibdênio e um bimetalico. Com o objetivo de ampliar o conhecimento das propriedades estruturais e verificar possíveis interações entre os metais e dos mesmos com o suporte, estes catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas, entre elas redução à temperatura programada (TPR) e Difração de raios X “in situ”. Os resultados dos testes catalíticos indicaram que o catalisador bimetalico 1Pt1Mo/NaY apresentou o melhor desempenho na reação em questão, bem como os catalisadores suportados na zeólita HY não mostraram atividade nas condições experimentais empregadas. Adicionalmente, também foi constatada uma maior tioreistência deste catalisador bimetalico através do estudo da reação com diferentes teores de enxofre. Esta melhora nos resultados de atividade e seletividade do catalisador bimetalico bem como sua maior tioreistência podem ser atribuídas principalmente a uma possível interação entre a platina e o molibdênio, identificada através das análises de DRS e Difração de raios X “in situ”.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THE ACTIVE PHASES OF BIMETALLIC CATALYSTS SUPPORTED
ON ZEOLITES FOR HYDRODENITROGENATION

Rita de Cássia Colman Simões

June/2008

Advisors: Martin Schmal

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Department: Chemical Engineering

The reaction of quinoline hydrodenitrogenation have been tested on Pt and Mo based catalysts supported on zeolite. The catalysts have been prepared using NaY and HY as support. Molybdenum has been incorporated by wet impregnation using $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and platinum by dry impregnation with $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. For each zeolite one platinum monometallic catalyst, one molybdenum monometallic catalyst and one bimetallic catalyst have been prepared. In order to better understand the structural properties of the catalysts and to verify possible interactions between the metals being studied and their interaction with the support, these catalysts have been characterized by different techniques such as temperature programmed reduction (TPR) and “in situ” X-Ray Diffraction. The results of the catalytic tests have indicated that the bimetallic 1Pt1Mo/NaY catalyst presents better performance in this reaction, as well as the catalysts supported on HY zeolite have not demonstrated any activity at the experimental conditions used. Additionally, a higher tiotolerance of the bimetallic catalyst have been ascertained in the reactions using different amounts of sulfur. These better results of activity and selectivity of bimetallic catalyst as well as its higher tioresistence can likely be explained by the interaction between platinum and molybdenum, which have been identified by DRS and DRX “in situ”.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Hidrodesnitrogenação	5
2.1.1. Introdução	5
2.1.2. Compostos nitrogenados	7
2.1.3. Estudo da HDN com compostos modelo	10
2.2. Catalisadores para HDN	19
2.3. Estrutura dos catalisadores de Pt e Mo suportados	30
3. METODOLOGIA	52
3.1. Preparação dos Catalisadores	52
3.2. Caracterização dos Catalisadores	54
3.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)	54
3.2.2. Caracterização Textural	54
3.2.3. Difração de Raios X (DRX)	55
3.2.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)	56
3.2.5. Dessorção à Temperatura Programada (TPD de NH ₃)	56
3.2.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV de piridina)	57
3.2.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS de CO)	58
3.2.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (DRS)	58
3.2.9. Quimissorção de H ₂ e CO	59
3.2.10. Difração de Raios X “in situ”	60

3.3. Testes Catalíticos	61
3.3.1. Equipamentos e Procedimento	61
3.3.2. Estabilidade na Presença de Enxofre	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1. Caracterização dos Catalisadores	64
4.1.1. Fluorescência de Raios X	64
4.1.2 Caracterização Textural	66
4.1.3 Difração de Raios X	67
4.1.4 Redução à Temperatura Programada	70
4.1.5 Dessorção à Temperatura Programada (TPD de NH ₃)	75
4.1.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV de piridina)	82
4.1.7. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS de CO)	86
4.1.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (DRS)	93
4.1.9 Quimissorção de H ₂ e CO	97
4.1.10. Difração de Raios X “in situ”	100
4.2. Testes Catalíticos	108
4.2.1 Conversão e Atividade	108
4.2.2 Seletividade e Distribuição de Produtos	111
4.2.3 Teste de Estabilidade e Tioresistência	114
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	116
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Rota de reação de HDN da quinolina proposta por COCCHETO e SATTERFIELD (1981).	11
Figura 2.2. Resultados das análises de TPD de NH ₃ (KOZAI <i>et al.</i> , 2000).	15
Figura 2.3. Efeito da presença de flúor na distribuição de produtos da HDN da quinolina (LIU <i>et al.</i> , 2000).	18
Figura 2.4. Efeito da presença de fósforo na distribuição de produtos da HDN da quinolina (LIU <i>et al.</i> , 2000).	18
Figura 2.5. Frequência de Turnover e conversão de tetralina na temperatura de 270°C (CHANG <i>et al.</i> , 1997).	21
Figura 2.6. Gráfico comparativo do desempenho catalítico (COLMAN., 2003).	29
Figura 2.7. Espectros de DRS dos catalisadores calcinados a 773 K (GIORDANO <i>et al.</i> , 1975).	31
Figura 2.8. Espectros de DRS dos padrões de Mo A: Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O, B: MoO ₃ , e C: K ₂ O.2MoO ₃ (GIORDANO <i>et al.</i> , 1975).	32
Figura 2.9. Imagens de HRTEM das amostras Pt/Y (JI <i>et al.</i> , 2005).	36
Figura 2.10. Histogramas com distribuição do tamanho de partículas de Pt das amostras Pt/Y obtidos por análise computacional (JI <i>et al.</i> , 2005).	37
Figura 2.11. Histograma do número de átomos de H quimissorvidos por átomo de Pt superficial calculado por valores de H/M e dispersão de Pt experimentais (JI <i>et al.</i> , 2005).	38

- Figura 2.12.** Região de OH do espectro de IV de piridina da amostra PtNaY preparada por troca iônica (IMRE *et al.*, 2003). 39
- Figura 2.13.** Espectro de IV de piridina da amostra PtNaY oxidada-reduzida (IMRE *et al.*, 2003). 40
- Figura 2.14.** Espectro de IV de piridina da amostra PtNaY oxidada (IMRE *et al.*, 2003). 41
- Figura 2.15.** Espectro de IV de piridina da amostra PtNaY impregnada (IMRE *et al.*, 2003). 41
- Figura 2.16.** Imagens de TEM das amostras impregnada (A) e preparada por troca iônica (B) após autoredução (IMRE *et al.*, 2003). 43
- Figura 2.17.** Imagens de TEM dos catalisadores PtMo com teor total de 2% (CARRIÓN *et al.*, 2006). 44
- Figura 2.18.** Acidez do suporte SiZr-5 e dos catalisadores reduzidos PtMo obtida por TPD de NH₃ (CARRIÓN *et al.*, 2006). 45
- Figura 2.19.** Conversão e seletividade na hidrogenação da tetralina na presença de 425 ppm de DBT sobre o catalisador 2PtMoSiZr-S (CARRIÓN *et al.*, 2006). 46
- Figura 2.20.** Espectros de DRIFTS sob fluxo de 7% de CO/He a 300 K (ZAFEIRATOS *et al.*, 2005). 47
- Figura 2.21.** Curvas normalizadas de CO_L para os catalisadores Pt, Pt-Mo e Pt₄Mo suportados em TiO₂ (ZAFEIRATOS *et al.*, 2005). 49
- Figura 2.22.** Curvas normalizadas de CO_L para os catalisadores Pt, Pt-Mo e Pt₄-Mo suportados em TiO₂. (ZAFEIRATOS *et al.*, 2005). 50

Figura 3.1. Fluxograma simplificado do procedimento dos testes catalíticos.	63
Figura 4.1. Difratoograma de Raios-X dos catalisadores suportados em NaY	68
Figura 4.2. Difratoograma de Raios-X do MoO ₃	67
Figura 4.3. Perfil de redução do catalisador 1Pt/NaY	71
Figura 4.4. Perfil de redução do catalisador 1Mo/NaY	73
Figura 4.5. Perfil de redução do catalisador 1Pt1Mo/NaY	74
Figura 4.6. Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita NaY	76
Figura 4.7. Perfil de dessorção de NH ₃ do catalisador 1Pt/NaY	77
Figura 4.8. Perfil de dessorção de NH ₃ do catalisador 1Mo/NaY	77
Figura 4.9. Perfil de dessorção de NH ₃ do catalisador 1Pt1Mo/NaY	78
Figura 4.10. Perfil de dessorção de NH ₃ da zeólita HY.	79
Figura 4.11. Perfil de dessorção de NH ₃ do catalisador 1Pt/HY	79
Figura 4.12. Perfil de dessorção de NH ₃ do catalisador 1Mo/HY.	80
Figura 4.13. Perfil de dessorção de NH ₃ do catalisador 1Pt1Mo/HY	80
Figura 4.14 Espectros de IV de piridina da zeólita NaY	83
Figura 4.15 Espectros de IV de piridina do catalisador 1Pt/NaY	84
Figura 4.16 Espectros de IV de piridina do catalisador 1Mo/NaY	85
Figura 4.17 Espectros de IV de piridina do catalisador 1Pt1Mo/NaY	86

Figura 4.18 Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Pt/NaY	87
Figura 4.19 Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Mo/NaY	89
Figura 4.20 Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Pt1Mo/NaY	90
Figura 4.21 Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Pt/HY	91
Figura 4.22 Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Pt1Mo/HY	92
Figura 4.23 Espectros de DRS dos catalisadores 1Mo/NaY e 1Pt1Mo/NaY	93
Figura 4.24 Transformação do espectro de DRS do catalisador 1Mo/NaY para obter a energia de borda de absorção	95
Figura 4.25 Transformação do espectro de DRS do catalisador 1Pt1Mo/NaY para obter a energia de borda de absorção	96
Figura 4.26 Energias de borda de absorção de compostos padrões (WEBER, 1995)	97
Figura 4.27 Verificação de formação de bronze no catalisador 1Pt1Mo/NaY	99
Figura 4.28 Refinamento pelo método de Rietveld da zeólita NaY	102
Figura 4.29 Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 1Pt/NaY após redução a 573 K	104
Figura 4.30 Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 1Pt1Mo/NaY após redução a 573 K	105
Figura 4.31 Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 1Pt/NaY após redução a 673 K	106

Figura 4.32 Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 1Pt1Mo/NaY após redução a 673 K	107
Figura 4.33 Gráfico de conversão <i>versus</i> tempo	109
Figura 4.34 Valores de atividade dos catalisadores suportados em NaY	111
Figura 4.35 Seletividade para hidrodessnitrogenação obtida na isoconversão	112
Figura 4.36 Teste de estabilidade e tioreistência do catalisador 1Pt1Mo/NaY	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Razões atômicas superficiais dos catalisadores de molibdênio (COLMAN, 2003).	28
Tabela 3.1. Nomenclatura dos catalisadores	53
Tabela 3.2. Condições das análises de FRX	54
Tabela 3.3. Condições de Teste Catalítico	62
Tabela 3.4. Condições cromatográficas	62
Tabela 4.1. Resultados dos teores metálicos.	64
Tabela 4.2. Razões atômicas globais.	66
Tabela 4.3. Resultados de caracterização textural	66
Tabela 4.4. Grau de redução dos catalisadores de Pt e Mo	71
Tabela 4.5. Acidez total e força ácida	81
Tabela 4.6. Resultados de quimissorção de H ₂ e CO	97
Tabela 4.7. Resultados de DRX <i>in situ</i>	104
Tabela 4.8. Distribuição de produtos na reação de HDN da quinolina	113

NOMENCLATURA

1,2,3,4-THQ: 1,2,3,4- tetraidroquinolina

5,6,7,8-THQ: 5,6,7,8-tetraidroquinolina

DHQ: decaidroquinolina

H₂S: sulfeto de hidrogênio

HDN: hidrodessnitrogenação

HDO: hidrodessoxigenação

HDS: hidrodessulfurização

HDT: hidrotreatamento

OPA: o-propilânilina

PBz: propilbenzeno

PCH: propilcicloexano

PCHE: propilcicloexeno

PtS: sulfeto de platina

Q: quinolina

SAR relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.\text{Si}/\text{Al}$

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento deste trabalho ocorre em uma época em que existe grande destaque e preocupação com as questões ambientais, estando em voga a busca pelo desenvolvimento sustentável. A sociedade percebeu, ainda em boa hora, que é necessário promover o crescimento das cidades, da indústria, do comércio e de todas as atividades humanas com responsabilidade ambiental, econômica e social.

Esta preocupação mundial com as questões ambientais torna as legislações de emissões cada vez mais restritivas, fazendo com que os veículos poluam cada vez menos, fruto do aperfeiçoamento contínuo das tecnologias automotivas e dos combustíveis. O desempenho ambiental dos combustíveis tem sido um fator de diferenciação da qualidade em mercados competitivos. Vale neste caso citar, também, que em diversos países foram criados programas de incentivos para reduzir os impostos dos combustíveis menos poluentes.

Além disso, vale ressaltar que o cenário da produção de petróleo no Brasil e no mundo indica uma crescente necessidade de aproveitamento do petróleo com máximos rendimentos para suprir o aumento da demanda por produtos finais de alta qualidade (tais como combustíveis e matérias-primas para petroquímica). Composto de hidrocarbonetos (moléculas de carbono e hidrogênio) longos, o petróleo brasileiro é um combustível considerado pesado. Essa característica faz com que o processo convencional de refino, a destilação fracionada, só aproveite de 50% a 60% do volume do produto. O restante tem

que passar por um processo de craqueamento, que quebra as moléculas longas em moléculas menores e dá origem à gasolina e GLP, entre outros produtos mais rentáveis

Dessa forma, melhorar os índices de aproveitamento dos resíduos tem sido a meta dos países produtores de petróleo pesado, entre eles além do Brasil o Canadá. No Brasil, esse objetivo é perseguido pelas pesquisas constantes com o objetivo de descobrir novas tecnologias tanto com relação a processos como a descoberta de novos catalisadores, capazes de auxiliar a tecnologia de refino já existente.

Dentro deste quadro, os processos de hidrotratamento desempenham papel relevante. Estes podem ser definidos como um conjunto de reações de compostos integrantes de frações de petróleo e o hidrogênio, na presença de um catalisador visando a remoção de compostos indesejáveis tais como os sulfurados, nitrogenados, oxigenados, olefinicos, aromáticos e metais.

A remoção de compostos contendo S e N é importante, pois além de serem venenos para os catalisadores de outros tipos de processos, tais como reforma, craqueamento, hidrocrackeamento e isomerização, prejudicam as propriedades dos produtos formados e provocam a emissão de gases poluentes.

Razões econômicas e ambientais tornam cada vez maior a necessidade de remoção do nitrogênio de cargas oriundas de petróleo. Apesar de seu teor nos petróleos brutos ser, de maneira geral, bastante inferior aos teores de enxofre (em torno de 5 a 15 vezes menor), sua presença numa carga ou efluente é altamente indesejável, principalmente no que diz respeito à estabilidade e qualidade dos produtos finais. Assim, a importância da HDN hoje reside basicamente na:

- a. proteção de catalisadores metálicos e ácidos utilizados nos processos à jusante;
- b. estabilidade à estocagem dos destilados médios, já que a formação de gomas está diretamente ligada a polimerização de compostos pirrólicos (composto nitrogenado);

Os catalisadores usualmente empregados são, de modo geral, os de Co-Mo, Ni-Mo ou Ni-W na forma sulfetada, suportados em alumina e contendo aditivos para melhorar seus desempenhos nas reações de HDT. Tais catalisadores, otimizados para a reação de HDS, apresentam baixa atividade em HDN no caso de cortes médios e pesados, por isso a necessidade de condições operacionais severas nesta reação.

Sabe-se que catalisadores à base de metais nobres, (em especial Pt e Pd) suportados em alumina, utilizados em reações de hidrogenação apesar de apresentarem bom desempenho catalítico em relação às reações de HDT, se desativam rapidamente pela adsorção de espécies de enxofre presentes nas cargas industriais (TOPSOE *et al.*, 1986). Algum avanço foi obtido com a utilização de dois metais nobres; no entanto o alto custo e a pouca disponibilidade dos metais nobres incentivam cada vez mais as pesquisas no intuito de se obter um sistema catalítico que além de substituir um dos componentes metálicos de forma satisfatória, não se desative nas condições normais de operação.

O uso de metais nobres (Pt, Pd) suportados em zeólitas Y têm recebido crescente atenção como catalisadores industriais para a hidrogenação de aromáticos (Suchaneck *et al.*, 1990, Patente BRPI 0501007-1), e por suas propriedades de tiotolerância. Isto porque a zeólita modifica o estado eletrônico do metal, presente na forma de pequenas partículas

altamente dispersas ou de ligas no interior das cavidades zeolíticas, o que por sua vez modifica a força de ligação S-metal. As propriedades específicas das zeólitas, como alta capacidade de troca iônica e estrutura cristalina com diâmetro de poros uniforme, permitem a preparação de metais altamente dispersos com estreita distribuição de tamanho de partículas. Além disso, a natureza química das zeólitas, podendo variar de inerte a ácida, permite a obtenção de catalisadores denominados bifuncionais, onde a função metálica pode ainda ser modificada pela adição de um segundo metal.

Aliando estas informações ao fato de que a utilização de molibdênio já é amplamente explorada nas reações de hidrodessulfurização devido a sua resistência ao envenenamento pelo enxofre, podemos sugerir que o sistema Pt-Mo/zeólita possui um potencial considerável para HDN. Apesar disso, poucos trabalhos foram publicados nesta linha e grande parte de suas propriedades ainda é desconhecida da comunidade científica.

Neste amplo contexto o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades superficiais de catalisadores bimetálicos Pt-Mo suportados em zeólitas. Para tal, são utilizadas diferentes técnicas de caracterização a fim de avaliar de que maneira a adição de molibdênio em catalisadores à base de platina, bem como a acidez do suporte empregado influenciam no desempenho destes catalisadores na reação de hidrodessnitrogenação da quinolina.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Hidrodesnitrogenação

2.1.1 Introdução

A hidrodesnitrogenação é uma das reações que constituem os processos de hidrotratamento, cuja função é remover os compostos orgânicos nitrogenados. Esta remoção é necessária por diversos motivos (KATZER *et al.*,1979, WANDAS e CHRAPEK, 2004):

- a. estes compostos reduzem acentuadamente a atividade dos catalisadores de craqueamento, reforma, isomerização e hidrocraqueamento. Os catalisadores destes processos possuem sítios ácidos, que são envenenados por compostos nitrogenados de caráter básico.
- b. a presença de nitrogenados prejudica a qualidade dos produtos, como os combustíveis e os óleos lubrificantes. Afetam principalmente a estabilidade, pois podem atuar como iniciadores de reações de polimerização, que levam à formação de gomas. Outras propriedades, como cor e odor também são prejudicados.
- c. os compostos aromáticos nitrogenados, especialmente os policíclicos, são altamente carcinogênicos.

As reações de hidrogenação, hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, hidrodeoxigenação e hidrocraqueamento ocorrem simultaneamente durante o processo de hidrotratamento. Os catalisadores geralmente são otimizados para uma destas funções, quase sempre HDS (ZDENEK *et al.*, 2004). Como os compostos nitrogenados possuem características distintas dos sulfurados, estes catalisadores não costumam ser os melhores para HDN. Além disso, embora este processo seja comumente considerado mais difícil que a HDS, tem sido comparativamente menos estudado. Isto provavelmente se deve à quantidade relativamente pequena de compostos nitrogenados encontrados na maioria dos petróleos de todo o mundo até pouco tempo (HO, 1988, DAUZACKER e PALOMBO, 2003).

Esta situação vem mudando aos poucos nestes últimos anos com o crescimento da necessidade de se processar petróleos cada vez mais pesados e de pior qualidade; e com o desenvolvimento de processos de obtenção de óleo a partir de carvão ou xisto, que são cargas com alto teor de nitrogenados. Uma vez que os destilados de processos de conversão contêm uma quantidade elevada de nitrogênio, cada vez mais existe a preocupação em melhorias de processo que sejam capazes de eliminá-lo de maneira efetiva e ao mesmo tempo sem custo elevado.

Em diversos estudos, entre eles o de ZDENEK *et al.* (2004), foi verificado que para processos em que a HDN e a HDS acontecem simultaneamente, o rendimento para HDN é muito menor que para HDS, sendo assim constata-se cada vez mais o aumento no interesse por catalisadores que sejam efetivos para HDN através da expansão da literatura nesta área (HENRIQUES, 1985, HO, 1988, LAINE, 1983, LI, 1999, WANDAS e CHRAPEK, 2004, HENSEN, 2003).

2.1.2 Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados básicos presentes no petróleo são, predominantemente, constituídos por famílias das alquilpiridinas, amidas, anilinas, alquil e hidroxiquinolinas, acridinas e fenantridinas. Estruturalmente, são compostos heterocíclicos aromáticos e poli aromáticos, ramificados ou não, que se acumulam nas frações mais pesadas. Sabe-se que, em grande parte, os compostos nitrogenados são os responsáveis por problemas como desativação de catalisadores de craqueamento, formação de gomas, depósitos e alteração de cor em frações de petróleo, e poluição ambiental, entre outros. O estudo da HDN dos não-heterocíclicos não é de grande interesse, pois estes são relativamente mais reativos (HO, 1988, McILVRIED, 1971) e sua remoção não apresenta maiores dificuldades.

Os heterocíclicos dividem-se em dois grupos principais, que apresentam configurações eletrônicas diferentes: aqueles que possuem um anel pirrólico de 5 membros e os que possuem um anel piridínico de 6 membros (WIWEL *et al.*, 2000). A importância de cada um dos tipos de compostos nitrogenados varia de acordo com a carga, mas, de modo geral, pode-se dizer que as alquil piridinas predominam nas frações leves, enquanto os derivados da quinolina e carbazol - compostos aromáticos condensados heterocíclicos, predominam nas frações pesadas.

Nos heteroaromáticos com anel de 5 membros o par de elétrons não compartilhados do nitrogênio, responsável pela usual basicidade dos compostos nitrogenados, está envolvido na nuvem de elétrons p do anel, não estando disponível para interagir com ácidos. Por este motivo, estes compostos são considerados como não básicos. Um anel pirrólico é relativamente mais rico em elétrons que um anel benzênico, logo é de se esperar

que o contato inicial destes compostos com a superfície do catalisador esteja mais relacionado com a alta densidade eletrônica do anel do que com a presença do heteroátomo.

Nos heteroaromáticos com anel de 6 membros, o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio não está envolvido na nuvem de elétrons p, sendo portanto disponível para interagir com ácidos, conferindo caráter básico a estes compostos. O anel piridínico é deficiente em elétrons com relação a um anel benzênico, logo é de se esperar que estes compostos usem preferencialmente o átomo de nitrogênio para o contato inicial com a superfície do catalisador, desde que não haja impedimento estérico.

Observa-se que o teor de nitrogenados de uma fração de petróleo cresce com ponto de ebulição (ou peso molecular médio) da mesma. Num gasóleo típico, nas frações mais leves, onde o teor de nitrogênio é menor, estes compostos apresentam-se predominantemente na forma de heterocíclicos de 1 ou 2 anéis (piridinas, quinolinas). Nas frações mais pesadas, concentra-se a maior parte do nitrogênio, principalmente sob a forma de compostos policíclicos (carbazol, acridinas, indol), como constatado em estudos de cromatografia realizados do petróleo de Marlim (CONCEIÇÃO *et al.*, 2004).

Na medida em que frações cada vez mais pesadas são tratadas ou utilizadas, nota-se que a HDN se torna progressivamente mais difícil, necessitando-se de maiores pressões de hidrogênio e temperaturas mais elevadas para obter o mesmo grau de remoção de nitrogênio (SHYAMAL *et al.*, 2001). Fatores como a formação de produtos intermediários que sejam mais resistentes à remoção de nitrogênio que os originais, auto inibição da reação por adsorção competitiva entre os próprios compostos nitrogenados e maior grau de

desativação do catalisador podem contribuir para esta situação (COCCHETTO e SATTERFIELD, 1976, KIM *et al.*, 2002).

O esclarecimento do mecanismo de HDN é complicado por diversas razões. Isto se deve ao fato de que além de a reação ser afetada significativamente pelas condições operacionais (pressão de hidrogênio, presença de enxofre, etc.), o catalisador, na maioria dos casos, pode possuir funções múltiplas tais como sítios de hidrogenação e hidrogenólise (PRINS *et al.*, 1997). Além disso, é provável que o mecanismo e a taxa de reação dependam intimamente da natureza das interações das fases ativas dos catalisadores empregados tanto com a molécula reagente como também com o suporte empregado.

A HDN envolve a hidrogenólise de ligações carbono-nitrogênio, produzindo amônia e o hidrocarboneto correspondente. No caso de compostos aromáticos, o processo envolve uma rede mais complexa de reações, onde primeiro é necessário hidrogenar o anel, para depois haver a quebra da ligação C-N, ao contrário da HDS, onde pode ocorrer a cisão direta da ligação C-S. Há, portanto, necessidade de catalisadores com maior capacidade de hidrogenação e verifica-se que o consumo de H₂ na HDN é bem maior que na HDS.

Isto pode ser parcialmente explicado pelas forças relativas das ligações entre carbono, nitrogênio e enxofre em compostos aromáticos e saturados. Ligações C-N são sempre mais fortes que as ligações C-S. Nos aromáticos, as ligações C-N são levemente mais fortes que as ligações C-C, mas, após a hidrogenação, esta relação se inverte (MOREAU *et al.*, 1988, KIM *et al.*, 2002).

2.1.3 Estudo da HDN com compostos modelo.

Iniciar com cargas reais testes visando ao desenvolvimento e otimização de catalisadores para HDN não é recomendável, devido a grande diversidade de compostos encontrados, o que gera uma rede de reações extremamente complexa, com elevado número de compostos intermediários, tornando mais difícil a análise dos resultados obtidos. A melhor maneira é realizar os testes fazendo usos de compostos modelo, que sejam representativos dos diversos tipos de nitrogenados.

Os compostos nitrogenados presentes nos combustíveis podem ser representados pela piridina, quinolina, acridina ou derivados dos mesmos. Os estudos iniciais fazendo uso de compostos modelo se concentraram na piridina e seus derivados. A piridina é inicialmente hidrogenada a piperidina e então a ligação carbono-nitrogênio é quebrada, formando a n-pentilamina, que por sua vez se dissocia em n-pentano e amônia. McILVRIED (1971) foi um dos pioneiros no estudo da HDN da piridina. Ele revelou que a amônia estava fortemente adsorvida nos sítios de hidrogenação, enquanto outros compostos nitrogenados adsorveram fortemente nos sítios de hidrogenólise. Além disso, observou-se que a etapa controladora era a quebra da ligação C-N.

Um dos compostos que tem sido mais freqüentemente estudado na reação de HDN é a quinolina e possui inúmeras vantagens sobre outros hidrocarbonetos contendo nitrogênio (PRINS *et al.*, 1997). Devido a sua estrutura molecular bicíclica, todas as reações que ocorrem na HDN industrial ocorrem conforme esquema reacional da quinolina, como, por exemplo, quebra da ligação C-N, hidrogenação de um anel heterocíclico aromático, e hidrogenação de um anel fenil. O mecanismo reacional da HDN

da quinolina já foi estudado por vários autores (PEROT *et al.*, 1987, EIJSBOUTS *et al.*, 1991, GIOIA *et al.*, 1986, KOZAI *et al.*, 2000). No entanto, até hoje, o esquema reacional mais utilizado para a HDN da quinolina é o proposto por COCCHETTO e SATTERFIELD (1981), que teve como objetivo o cálculo das constantes de equilíbrio das várias etapas consideradas relevantes no mecanismo complexo da HDN da quinolina. A rota desta reação é apresentada na FIGURA 2.1.

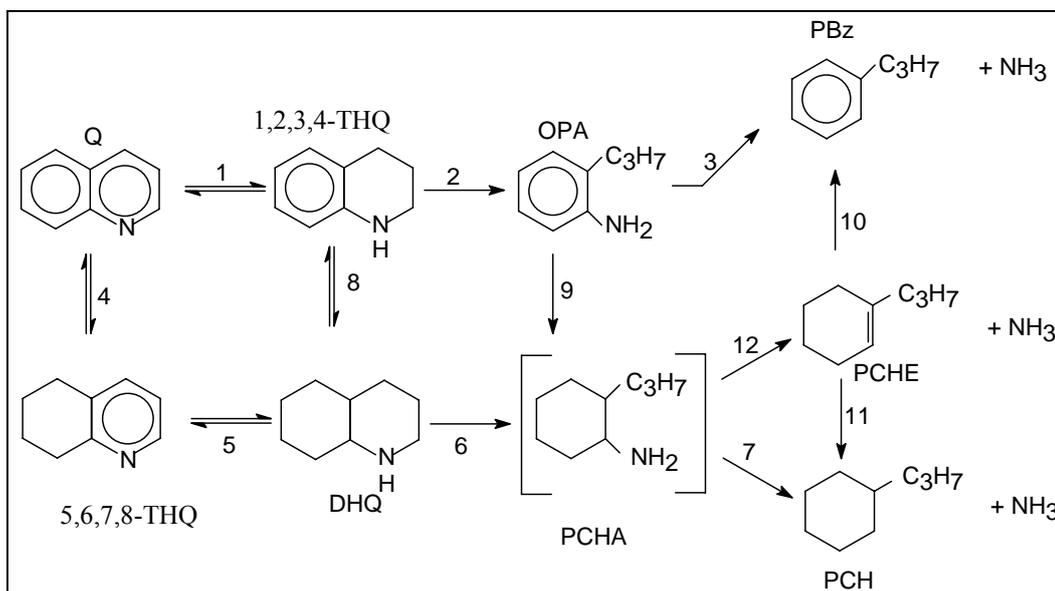


FIGURA 2.1: Rota de reação de HDN da quinolina proposto por COCCHETTO e SATTERFIELD (1981).

A princípio, através desta rota existem duas formas de remover o átomo de nitrogênio da quinolina, via OPA ou DHQ. Do primeiro modo, a quinolina é hidrogenada a 1,2,3,4-THQ, seguida pela abertura do anel a OPA. Subseqüentemente, a OPA é então hidrogenada a PCHA, e o átomo de nitrogênio é removido por eliminação. Em um segundo caminho, a quinolina é completamente hidrogenada a DHQ, que então reage a PCHA chegando aos produtos.

Evidentemente, o caminho mais eficiente e seletivo seria aquele envolvendo as reações 1→2→3, no qual o anel aromático (sem heteroátomo) não é hidrogenado. Este caminho apresentaria uma economia considerável em hidrogênio. Entretanto, a reação de HDN de cortes pesados, realizada convencionalmente na presença de catalisadores sulfetados Ni-Mo e Co-Mo suportados em alumina, se dá segundo o caminho 4→5→6→7. Isto exige um alto consumo de hidrogênio, pois a saturação dos anéis aromáticos é uma etapa necessária para a ruptura da ligação C-N, seja qual for o composto estudado.

A rota proposta na FIGURA 2.1 difere um pouco de um primeiro modelo proposto por SATTERFIELD *et al.*, (1978), pelo fato de considerarem reversíveis não apenas a hidrogenação da quinolina a 1,2,3,4-THQ, mas também as hidrogenações das etapas 4, 5 e 8. Uma outra diferença é a presença do PCHE como produto da reação obtido à partir da PCHA e não como intermediário da hidrogenação do PBz.

Os autores puderam chegar a uma série de conclusões muito importantes a partir dos valores teóricos das constantes de equilíbrio das várias etapas da reação. A primeira delas é que nas etapas iniciais, que envolvem a hidrogenação com saturação de anéis. Sabendo que o hidrogênio precisa ser consumido em cada uma destas etapas, o aumento da pressão desloca o equilíbrio na direção da formação dos produtos saturados. Sendo assim, nas condições experimentais empregadas na HDN, as reações envolvendo a saturação do anel aromático são fortemente reversíveis o que implica em quantidades significativas de espécies saturadas e insaturadas presentes se as reações se aproximarem do equilíbrio. Isto vai depender da temperatura e da pressão parcial do hidrogênio.

As reações de hidrogenólise não são tão exotérmicas quanto às de hidrogenação havendo um consumo bem menor de hidrogênio. Entretanto estas reações são essencialmente irreversíveis sob as condições de HDN devido a altos valores de constantes de equilíbrio.

Outra importante conclusão é que a desidrogenação de PCHA com a formação de OPA pode ser negligenciada nas condições de HDN. Isto porque a PCHA sofre desnitrogenação muito rapidamente, sendo sua concentração sempre muito baixa, não deixando que o equilíbrio $OPA \leftrightarrow PCHA$ seja alcançado. As reações denominadas pelas etapas 10, 11 e 12 também são consideradas irreversíveis nas condições de operação industriais, devido as constantes de equilíbrio elevadas.

Também pode ser afirmado que o equilíbrio termodinâmico, em baixas temperaturas e pressões de hidrogênio elevadas, favorecem a formação de DHQ. Em contrapartida, a quinolina é favorecida por temperaturas elevadas e baixas pressões de hidrogênio. A observação da reação da 1,2,3,4-THQ e da 5,6,7,8-THQ, no entanto não é tão elementar devido ao fato de as mesmas já se apresentarem parcialmente saturadas podendo, portanto, serem hidrogenadas ou desidrogenadas. Se estivermos com uma pressão de hidrogênio constante, as concentrações de equilíbrio de ambas aumentam até um máximo e depois decrescem com o aumento de temperatura. A temperatura aqui neste caso será de extrema importância, pois é ela que vai determinar o efeito da pressão sobre a concentração destas espécies.

A confirmação das reversibilidades propostas no mecanismo da FIGURA 2.1 pôde ser constatada em um estudo posterior feito por COCCHETTO E SATTERFIELD (1981

b), onde estudaram a HDN da quinolina catalisada por NiMo/Al₂O₃ a 603, 648 e 693 K, utilizando pressões de 35,5 e 70 atm. Os resultados obtidos se mostraram de acordo com os já apresentados no trabalho anterior, ou seja, a PCHA continuou não sendo detectada, provavelmente devido ao fato de sofrer desnitração muito rapidamente. Com relação ao PCHE, seria proveniente da eliminação do NH₃ da PCHA e funcionaria como intermediário para os produtos PBz e PCH.

A HDN de cada um dos compostos heterocíclicos nitrogenados (1,2,3,4-THQ, 5,6,7,8-THQ, DHQ e OPA) foi estudada de forma isolada. Como resultado de cada reação houve a formação dos outros três heterocíclicos nitrogenados, confirmando, portanto a reversibilidade das reações iniciais de hidrogenação dos anéis. Pode-se afirmar ainda que a conversão de quinolina a 1,2,3,4-THQ pode ocorrer em quantidades significativas se forem mantidos temperatura e tempos de contato elevados, sendo este um fator que deve ser levado em conta ao elaborar o modelo da HDN catalítica da quinolina.

KOZAI *et al.* (2000), realizaram um interessante estudo com relação à participação dos sítios ácidos na reação de HDN da quinolina, pois embora a participação destes sítios na reação de HDN já tenha sido divulgada, ainda não está claro em quais etapas da reação eles estão realmente envolvidos. Sendo assim os autores utilizaram alguns compostos que são intermediários da HDN da quinolina sobre catalisadores já conhecidos para reações de HDN: NiMo/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e Al₂O₃, preparados por impregnação com sais de Ni e Mo com teores de 3 e 10% nas formas de NiO e MoO₃, respectivamente. Cada um dos catalisadores foi pré-sulfetado com uma mistura H₂S/H₂ contendo 3% de H₂S a 400°C por 2 horas e a reação foi conduzida na mesma temperatura.

Os reagentes utilizados neste estudo foram 1,2,3,4-THQ, DHQ, OPA e da 2-metilciclohexilamina (MCHA), que foi utilizada em substituição ao PCHA. Através da análise dos resultados de TPD de NH_3 dos catalisadores apresentada na FIGURA 2.2, os autores puderam verificar que as propriedades ácidas dos catalisadores são determinadas pelo tipo de suporte e não pela quantidade de metal presente, uma vez que o catalisador $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fortemente ácido, enquanto o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta a acidez mais baixa.

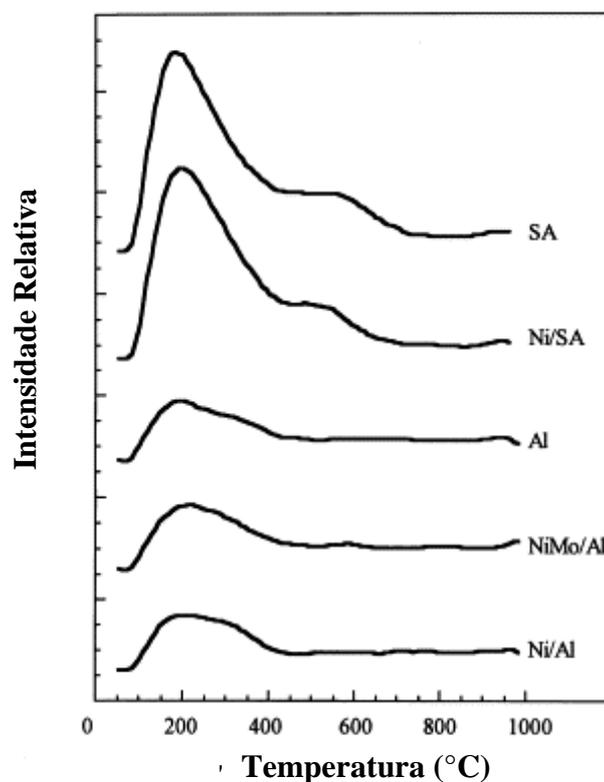


FIGURA 2.2: Resultados das análises de TPD de NH_3 (KOZAI *et al.*, 2000)

Analisando as reações dos intermediários, observou-se que no caso da 1,2,3,4-THQ e DHQ, a distribuição de produtos foi essencialmente a mesma sendo que apenas os catalisadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ formaram produtos de HDN (propilbenzeno e propilcicloexano). Considerando a ausência de hidrocarbonetos para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a presença dos mesmos quando o catalisador utilizado é $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, é possível

sugerir que os sítios ácidos estão envolvidos na última etapa da formação dos hidrocarbonetos e amônia. Outro indicativo da influência da acidez do suporte no comportamento dos catalisadores está na ausência de OPA nos produtos do catalisador Ni/SiO₂-Al₂O₃ em contraste com a presença para o catalisador NiMo/Al₂O₃. Uma vez que pela análise de TPD de NH₃ a acidez do primeiro é significativamente maior que a do segundo, é possível que a quebra da ligação C-N da OPA ocorre rapidamente para formação propilbenzeno nos sítios ácidos do catalisador Ni/SiO₂-Al₂O₃. Isto é confirmado após a reação direta com o intermediário OPA, em que há conversão de 100% sobre os catalisadores Ni/SiO₂-Al₂O₃ e de apenas 30% quando o catalisador utilizado é Ni/Al₂O₃.

Na reação com a MCHA os catalisadores sem a presença de metais forneceu apenas hidrocarbonetos insaturados como produtos, enquanto os catalisadores contendo metal forneceram produtos hidrogenados e desidrogenados, em especial metilcicloexano em torno de 70% e tolueno em torno de 15%. A formação de metilcicloexano envolveria etapas de hidrogenação, enquanto a formação de tolueno envolveria etapas de quebra de ligação C-N e desidrogenação. Portanto, os catalisadores NiMo/Al₂O₃ e Ni/SiO₂-Al₂O₃ devem possuir as funções de hidrogenação, desidrogenação e quebra da ligação C-N. Utilizando-se catalisadores SiO₂-Al₂O₃ e Al₂O₃ o produto principal foi o metilcicloexeno, que envolve apenas a quebra da ligação C-N, e nem hidrogenação ou desidrogenação devem estar envolvidos. Uma outra observação foi que a conversão da MCHA foi muito maior sobre SiO₂-Al₂O₃ que sobre Al₂O₃; sendo isto causado pela diferença na força e na quantidade de sítios ácidos presentes, pois como já verificado pela análise de TPD de NH₃, a quantidade de sítios ácidos no primeiro é muito maior tanto em força como em quantidade.

A HDN da quinolina sobre catalisadores Ni-Mo/ Al₂O₃ modificados com flúor e fósforo foi estudada por LIU *et al.* (2000) fazendo uma comparação com o catalisador Ni-Mo/ Al₂O₃ tradicional. Através de experimentos de TG-DTA foi observado que a porcentagem em peso de piridina dessorvida aumenta com a porcentagem de flúor (que estava entre 0 e 6% em peso); significando que a acidez aumenta com o aumento de flúor. Além disso, os autores constataram que a presença de flúor evidenciou mais acentuadamente o aumento dos sítios considerados fracos e moderados.

Analisando o efeito do flúor na atividade dos catalisadores (FIGURA 2.3), observou-se que a conversão de quinolina diminuiu e a porcentagem de intermediários 1,2,3,4-tetraidroquinolina e decaidroquinolina aumenta com o aumento de flúor nos catalisadores, particularmente com o teor mais elevado de flúor. Isto significa que o alto teor de flúor não favorece a HDN da quinolina, o que também já havia sido constatado por YANG e SATTERFIELD (1983) que encontraram que a formação de 1,2,3,4-tetraidroquinolina da hidrogenação da quinolina é mais rápida que a de 5,6,7,8-tetraidroquinolina. Isto se explica pelo fato de que a densidade do elétron π do anel piridínico é maior do que anel benzóico, e, portanto a hidrogenação do anel da piridina é mais rápida que do anel benzóico. Além disso, a hidrogenólise da ligação C-N na 1,2,3,4-tetraidroquinolina é mais difícil que na decaidroquinolina, então a hidrogenação de 1,2,3,4-tetraidroquinolina em decaidroquinolina é mais fácil que a hidrogenólise. Esta informação também está de acordo com o fato de que o propilcicloexano é o produto dominante, bem como de que a hidrogenólise da ligação C-N é a etapa controladora da reação no caso de teores de flúor relativamente altos.

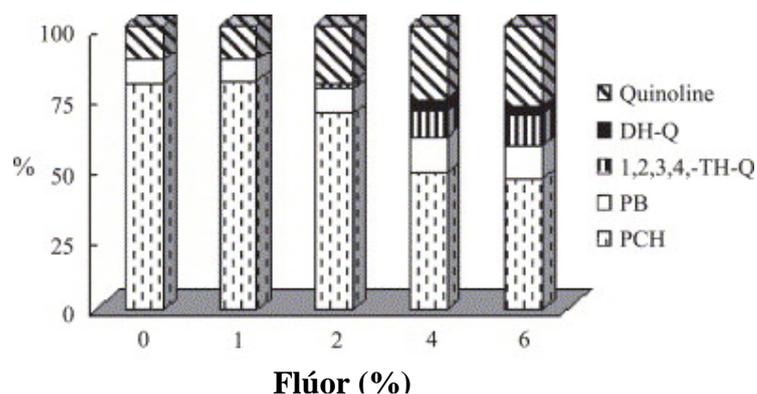


FIGURA 2.3: Efeito da presença de flúor na distribuição de produtos da HDN da quinolina (LIU *et al.*, 2000)

Estudando o efeito da presença de fósforo nos catalisadores, o efeito observado para a dessorção de piridina é semelhante, ou seja, a acidez aumenta com o teor de fósforo. No entanto neste caso o aumento dos sítios denominados moderados e fortes fica mais evidenciado, o que sugere um favorecimento da hidrogenólise das ligações C-N no caso dos catalisadores com fósforo. Entretanto, o efeito do fósforo na atividade dos catalisadores é bem diferente, como pode ser observado na FIGURA 2.4. O fósforo neste caso atua obviamente como um promotor, uma vez que a conversão de quinolina aumenta e a porcentagem de intermediários diminui com o aumento do teor de fósforo.

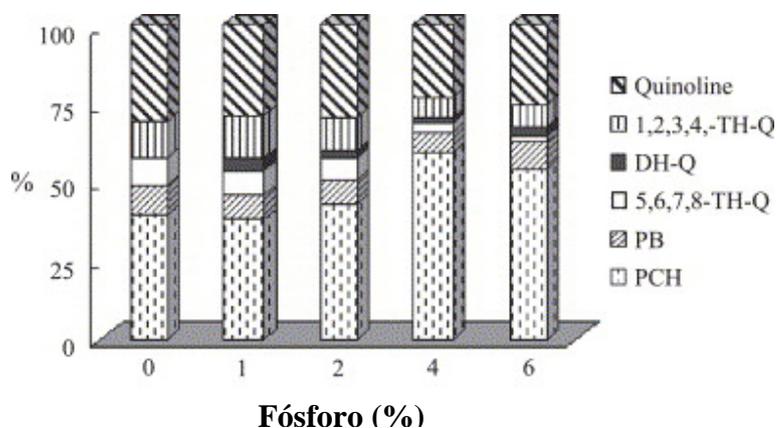


FIGURA 2.4: Efeito da presença de fósforo na distribuição de produtos da HDN da quinolina (LIU *et al.*, 2000)

Este comportamento do catalisador com a presença de fósforo provavelmente se deve ao fato de o fósforo promover a formação de sítios ácidos moderados e fortes, o que por sua vez intensifica as características de hidrogenação e hidrogenólise. Além disso, a presença de Mo poderia, segundo os autores, estar favorecendo a formação de Mo em estrutura octaédrica, o que levaria facilmente a formação de MoS_2 (fase ativa de Mo). Isto pode ser explicado pelo fato de as ligações Mo-O serem relativamente frágeis, e desta maneira o oxigênio seria facilmente substituído pelo enxofre durante a sulfetação do catalisador.

2.2 Catalisadores para HDN

Os dados encontrados na literatura mostram que as reações envolvidas no hidrotratamento podem realizar-se satisfatoriamente quando catalisadas por sulfetos de metais do grupo VIII (Fe, Co, Ni) associados aos do grupo VI B (W, Mo) da tabela periódica. Estes sulfetos seriam obtidos a partir dos correspondentes óxidos metálicos, suportados em SiO_2 , Al_2O_3 ou SiO_2 - Al_2O_3 , por sulfetação em condições adequadas. Vários estudos também já foram realizados fazendo uso de metais nobres, especialmente a platina, com o uso de diversos suportes. No entanto utilização de catalisadores de platina encontra problemas ao tratar cargas contendo enxofre.

Baseados em resultados de investigação estrutural, CHANG *et. al.* (1997) chegaram à conclusão de que a perda de atividade de catalisadores de Pt suportados em γ -alumina, durante o envenenamento por enxofre, é atribuída à adsorção do H_2S , à aglomeração da Pt (induzida pelo envenenamento) e à formação de PtS. Inicialmente os catalisadores foram

testados com uma carga de tetralina e benzofurano (1000 ppm de enxofre para envenenamento normal e 2000 ppm para condições severas de envenenamento). Após a reação o reator foi umedecido com hexano a temperatura ambiente e 1 atm por 2 horas, a fim de evitar a reação do oxigênio adsorvido com os *clusters* de Pt e conseqüente formação de PtO₂ antes de serem realizadas as análises de EXAFS.

Analisando primeiramente a reação com tetralina, não foi observada desativação significativa com o reagente puro, o que indica que a desativação por formação de coque é desprezível. No entanto, a presença de enxofre diminuiu significativamente a frequência de rotação (calculada com base na quimissorção de CO: 0,82 moles de CO por mol de Pt adsorvida) quando o enxofre também estava presente na carga, como pode ser observado na FIGURA 2.5.

Além disso, uma simulação de aglomeração metálica com a presença de enxofre foi estudada com o auxílio de análises de EXAFS. Nestas análises, duas distâncias Pt-O foram observadas nos catalisadores frescos: uma a 2,17 Å e outra a 2,64 Å. A menor distância tem sido atribuída ao oxigênio dos suportes óxidos metálicos não reduzidos e a maior provavelmente se refere à interação entre a Pt e o oxigênio da superfície com a presença de hidrogênio entre os *clusters* de Pt e o suporte γ -Al₂O₃.

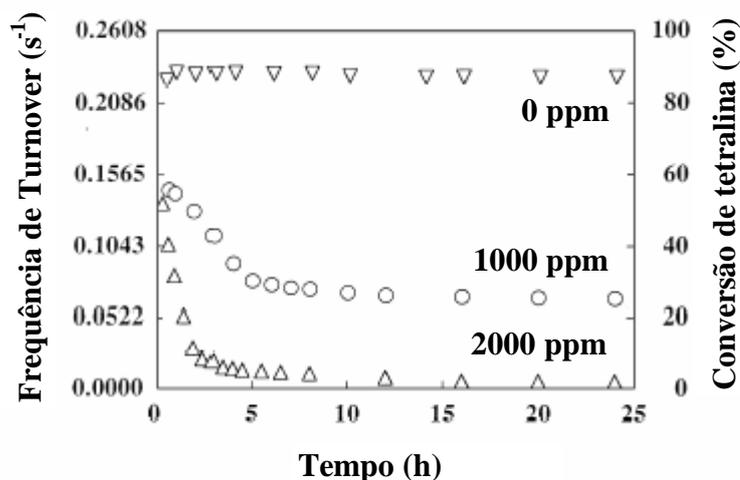


FIGURA 2.5: Freqüência Turnover e conversão de tetralina na temperatura de 270°C (CHANG *et al.*, 1997)

Através destas análises de EXAFS, os autores puderam ainda constatar que apenas *clusters* com a morfologia bem próxima de PtS foram formados na superfície dos catalisadores, como indicado pela contribuição Pt-S de comprimento de ligação de 2,31 Å. Através destas análises os autores verificaram que a aglomeração das partículas de Pt pode ser causada pela adsorção de H₂S na interface Pt-alumina, levando a um decréscimo das interações Pt-suporte e/ou à reação direta de H₂S com Pt, o que por sua vez leva a formação de sulfetos de platina relativamente móveis.

Esta aglomeração das partículas de Pt faz com que a regeneração dos catalisadores envenenados por enxofre seja tão difícil e desta maneira um catalisador com maior tolerância ao enxofre deve ser preparado com a Pt o mais dispersa possível, uma vez que a mesma já passará por um processo de aglomeração ao entrar em contato com o enxofre presente na carga. Estas informações tornam evidente a conclusão de que a escolha do suporte utilizado na preparação do catalisador, bem como a descoberta de um segundo

metal a fim de que ocorram interações bimetálicas para que a adsorção de H₂S diminua assume importância crucial no desenvolvimento de catalisadores de Pt altamente tolerantes a presença de enxofre.

Nesta mesma linha de estudo com o objetivo de ampliar o uso de catalisadores de Pt, BARBIER *et. al.* (1990) mostraram que a tolerância ao enxofre de um catalisador à base de metal nobre poderia ser aumentada através do uso de zeólitas como suporte catalítico. Catalisadores de metais nobres suportados em zeólitas apresentam um aumento significativo na tolerância ao enxofre e nitrogênio (cerca de 1200 e 200 ppm, respectivamente), quando comparados aos mesmos metais suportados em sílica-alumina.

O motivo pelo qual a utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) tornou-se uma tecnologia promissora foi, principalmente, por conta das vantagens que tais catalisadores mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A acidez da zeólita encontra-se no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. (AFONSO *et al.*(2004)).

Os prótons presentes nas zeólitas reduzem a densidade eletrônica do metal suportado, enfraquecendo, com isto, a energia de ligação entre o enxofre (aceptor de elétrons) e o metal (eletro-deficiente). De acordo com esta explicação, a tolerância a enxofre do metal suportado aumentaria com o aumento da acidez de Brønsted da zeólita. Paralelamente a estas informações, deve ser levado em conta a grande área superficial apresentada pela maior parte das zeólitas, que permite a preparação de fases ativas altamente dispersas.

HÉDORE *et al.* (2003), estudaram o efeito do suporte nos catalisadores de hidrotratamento em catalisadores de molibdênio suportados em zeólitas β com diversos valores de acidez. Através da utilização de zeólitas β com acidez variando em uma ampla faixa e razão Si/Al de 13,8 até cerca de 800 para o caso da zeólita desaluminizada. Eles observaram que utilizando o método tradicional de impregnação com heptamolibdato, parte do Mo não foi introduzida nos poros da zeólita, estando presente como MoO_3 e coberto por uma fina camada de MoS_2 . Isto significa, que parte do Mo adicionado não foi ativo para a hidrogenação da tetralina em estudo.

A fim de contornar esta dificuldade, um tiocomplexo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ foi introduzido por troca iônica. Tal método evitou a formação de partículas de MoO_3 e proporcionou a formação de MoS_2 , que apesar de estar em sua maior parte concentrado na superfície externa da zeólita está presente também no interior dos poros da mesma. Além disso, foi observado através do estudo de IV de CO que a adsorção de CO na fase sulfeto aumenta regularmente da amostra não-ácida para a mais ácida de cerca de 2122 cm^{-1} a 2158 cm^{-1} ; sendo esta variação atribuída a uma transferência de elétrons entre as partículas sulfeto e as zeólitas. Desta forma, quanto mais forte a acidez, maior a frequência nas bandas de CO, caracterizando os sítios de sulfetos de Mo.

Os autores concluíram, portanto que a acidez de Brønsted da zeólita utilizada possui influência considerável nas propriedades eletrônicas da fase ativa. Isto significa que o conceito de mudança das propriedades das partículas metálicas modificando as propriedades ácidas/básicas do suporte pode ser estendido à interação do suporte com o sulfeto de metal de transição.

Um outro fator importante nas características finais dos catalisadores diz respeito à temperatura de calcinação empregadas. BIHAN e YOSHIMURA (2002), estudaram o controle das propriedades da HDS e HDA com catalisadores bimetálicos Pd-Pt suportados em zeólita USY modificada com Yb.

Os catalisadores foram preparados por impregnação sucessiva com soluções aquosas de acetato de Pd-Pt (razão Pd:Pt de 4:1) e uma zeólita USY com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13,9. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500°C sob fluxo de oxigênio puro. Os autores demonstraram que ao comparar as atividades para as reações de HDS e HDA, o aumento da temperatura de calcinação apenas alterou discretamente os valores de atividade para a reação de HDS, mas na reação de HDA ocorre uma diminuição significativa destes valores, porém com a seletividade para hidrogenação permanecendo relativamente constante. Os autores constataram deste modo que a temperatura de calcinação baixa de 200°C favorece simultaneamente ambas as reações de HDT, enquanto a temperatura de 500°C é favorável para as reações seletivas para HDS (com mínimas reações de HDA); ou seja, a seletividade das reações de HDS para HDA poderia ser controlada pela simples modificação na temperatura de calcinação no caso de catalisadores Pd-Pt/Yb/zeólita USY.

A eliminação de compostos nitrogenados de frações pesadas de petróleo foi estudada por SARBAK e LEWANDOWSKI (2001), através do estudo das propriedades estruturais de catalisadores de NiMo suportados em zeólitas NaX e NaY modificadas com os cátions de metais de transição: Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) e La(III). Foi verificado através dos testes catalíticos que os catalisadores de NiMo suportados em zeólitas em que houve a troca de íons sódio pelos cátions se mostraram muito mais ativos

para HDN que os suportados nas zeólitas não-modificadas. Além disso, os catalisadores suportados na zeólita NaY modificada foram muito mais ativos que os catalisadores correspondentes suportados em zeólita NaX modificada. Levando em conta que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é muito menor no caso da zeólita NaX que na zeólita NaY e, assim, a acidez do primeiro é muito menor, pode-se concluir que um aumento na acidez dos catalisadores está relacionada ao aumento no grau de hidrodesnitrogenação da quinolina.

Os autores puderam verificar ainda que a conversão da HDN pouco depende do tipo cátion divalente introduzido na zeólita. No entanto, quando um cátion trivalente é introduzido na estrutura da zeólita em quantidade similar, a atividade para HDN aumenta na seguinte ordem: $\text{NiMo/NaCrY} < \text{NiMo/NaLaY} < \text{NiMo/NaFeY}$, estando o grau de troca dos íons Na em torno de 43%.

Catalisadores de rutênio suportados em zeólitas Y para uso em reações de HDT de frações pesadas foram estudados por LIAW *et al.* (1997) e se mostraram significativamente ativos tanto para HDN como para HDS. Uma característica interessante com relação ao catalisador Ru/zeólita (0,77% de rutênio) foi a facilidade com que os compostos nitrogenados foram convertidos, equivalente a conversão dos compostos sulfurados., o que contrasta com a maior parte dos catalisadores de hidrotreatamento, em que a HDS é muito mais rápida que a HDN. Resultado similar foi apresentado por HARVEY e MATHESON (1986), (catalisadores com 5% em peso de Ru), onde a quinolina foi removida mais rapidamente que o dibenzotiofeno. Entretanto o custo do rutênio é uma importante consideração que deve ser feita antes de sugeri-lo para aplicação industrial.

É importante ressaltar que a atividade, a seletividade e a resistência ao envenenamento destes catalisadores são fortemente dependentes da localização, da dispersão e da estrutura das partículas metálicas na zeólita. Tais parâmetros devem ser estritamente controlados através das condições de preparo e pré-tratamento dos catalisadores (GALLEZOT e BERGERET, 1985).

No artigo de YASUDA e YASHIMURA (1997) foram comparados catalisadores Pt-Pd suportados em zeólitas Y com diferentes valores de relação sílica/alumina (SAR). Foi mostrado que os catalisadores suportados em zeólitas com SAR de 5,1 e 15 eram mais tolerantes ao envenenamento por enxofre do que os suportados na zeólita com SAR 680. A acidez do suporte reduz a densidade eletrônica do metal suportado e, como resultado, enfraquece a energia de ligação entre o metal e o enxofre. Portanto, a tolerância dos catalisadores suportados nas zeólitas HY com SAR iguais a 5,1 e 15 provavelmente foi aumentada devido à acidez destas zeólitas. Uma vez que a quantidade de sítios ácidos na zeólita HY com SAR 680 é extremamente pequena, o catalisador bimetálico Pt-Pd onde a mesma funciona como suporte foi facilmente envenenado por enxofre.

A resistência ao envenenamento por enxofre está relacionada com a deficiência eletrônica do metal nobre. Logo, a presença de moléculas doadoras de elétrons (como NH_3 ou compostos orgânicos nitrogenados), na carga do processo teria um efeito oposto. Em outras palavras, a resistência ao enxofre do catalisador pode ser perdida se quantidades consideráveis de compostos nitrogenados estiverem na carga.

PEETERS *et al.*, (2008) estudaram a reação de HDN da 1,4-THQ com catalisadores de platina suportados em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com teores de SiO_2 variando de 10 a 50% em peso

na presença de H_2S , verificando o papel da acidez na atividade. A platina foi incorporada com um teor de 1% por impregnação úmida, com posterior secagem e calcinação a 773 K por 1 hora. Os autores puderam verificar através das análises de quimissorção de H_2 que tanto a dispersão como o tamanho das partículas ficaram próximos, na faixa de 0,70 de dispersão e diâmetro de 1,3 nm, para os catalisadores com 10, 20, 30 e 40% de SiO_2 . A única variação verificada foi para o teor de 50%, onde foi observada uma dispersão de 0,6 e diâmetro de 1,6 nm. Com relação à acidez, medida através da reação de hidrocraqueamento do isooctano em conjunto com infravermelho de piridina, os autores constataram que a concentração de sítios de Brønsted aumenta com o aumento do teor de sílica, ao passo que a concentração de sítios de Lewis diminui. Os autores deixam ainda mais clara a influência da acidez ao relacionarem as taxas de 1,4-THQ em função dos sítios ácidos presentes, bem como esta acidez influencia de maneira direta na resistência ao envenenamento pelo enxofre. Analisando estes fatores, os autores sugerem algum tipo de efeito cooperativo entre os sítios ácidos do suporte e o sítio metálico para justificar o considerável aumento da atividade, apesar de não especificarem claramente como isto ocorre.

A tolerância ao envenenamento ao enxofre também já foi estudada por AUGUSTO *et al.*, (2001) na reação de hidrogenação da tetralina com catalisadores Pt-Pd suportados em zeólitas Y, sendo que neste caso os autores constaram que o efeito da adição de um segundo metal (no caso, a adição de Pd a um catalisador de Pt) tem uma influência mais significativa nas características de tioresistência deste catalisador que a mudança da acidez do suporte, chegando à conclusão de que a hipótese de que o envenenamento pelo enxofre envolve a transferência de elétrons do metal para o adsorbato não é universalmente válida e depende das condições de reação de propriedades específicas de cada catalisador.

COLMAN (2003) realizou um estudo de catalisadores de PtMo suportados em zeólita NaY para a reação de HDN da quinolina. Os catalisadores em estudo foram preparados utilizando uma zeólita NaY de SAR 5, sendo o molibdênio incorporado por impregnação úmida e a platina por troca iônica. O autor pôde verificar através deste estudo que a temperatura de calcinação inicialmente empregada nos catalisadores de Mo de 623 K não foi suficiente para promover uma boa incorporação do Mo à zeólita e tendo estas espécies alta mobilidade, houve migração para a superfície. Esta informação foi confirmada através das análises de XPS dos catalisadores de Mo (TABELA 2.1).

TABELA 2.1: Razões atômicas superficiais dos catalisadores de molibdênio
(COLMAN, 2003)

<i>Amostra</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Mo/Si</i>	<i>Mo/Al</i>
Mo1 _{não calc.}	0,22	4,64	1,03
Mo5 _{não calc.}	0,19	3,67	0,71
Mo1	0,25	4,71	1,15
Mo1C500	0,29	1,98	0,57
Mo2	0,25	5,09	1,27
Mo5	0,30	5,83	1,72

Comparando-se as razões Mo/Si dos catalisadores com 1% de Mo, observa-se que no catalisador Mo1, cuja temperatura de calcinação foi de 623 K, os íons Mo tendem a migrar para a superfície durante a calcinação. Comportamento oposto é apresentado pelo catalisador Mo1C500 (calcinado a 773K). O catalisador com 1 % de Mo estaria com a maior parte do Mo na superfície antes da calcinação, enquanto o catalisador Mo5 (contendo teoricamente 5% de Mo) apresentaria espécies na superfície e nas cavidades da zeólita. Após a calcinação a 623 K, o catalisador Mo1 continuou praticamente com o mesmo valor de razão Mo/Si anterior, mas no catalisador Mo5 a razão aumentou indicando que esta

temperatura não foi eficiente para evitar que espécies de Mo migrassem para a superfície. No entanto, ao serem comparados o catalisador Mo1 não calcinado com o calcinado a 773 K (Mo1C500), um comportamento oposto foi observado e a razão Mo/Si diminuiu consideravelmente, estando presente uma quantidade menor de Mo na superfície do catalisador.

A temperatura de calcinação no caso deste estudo assumiu um importante papel, uma vez que foi determinante no que diz respeito ao teor de Mo presente no catalisador após a incorporação da Pt por troca iônica. Todos os catalisadores de Mo calcinados na temperatura de 623 K antes da introdução da Pt apresentaram perdas significativas de Mo, confirmada pelo autor pelas análises de FRX. Os catalisadores cujo Mo foi calcinado a 773 K tiveram perdas menores e conseqüentemente o desempenho catalítico do catalisador bimetalico PtMo/NaY originado desta maior calcinação do Mo foi consideravelmente melhor, como pode ser verificado através da FIGURA 2.6

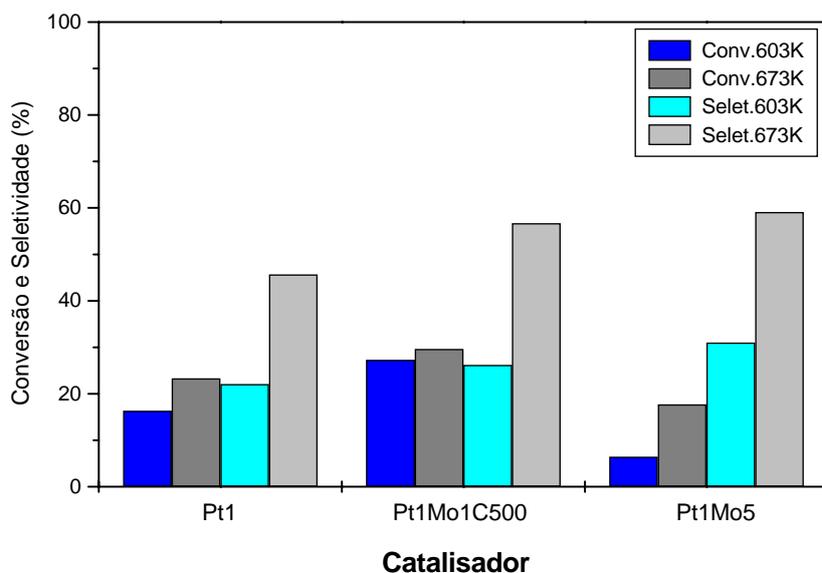


FIGURA 2.6 Gráfico comparativo do desempenho catalítico (COLMAN, 2003)

Observa-se que com o aumento da temperatura houve um aumento considerável na seletividade para a HDN para os três catalisadores embora o Pt1Mo5 ainda não tenha conseguido alcançar a mesma faixa de conversão dos outros catalisadores. O comportamento do catalisador Pt1Mo5 provavelmente se deve ao fato de parte da Pt estar coberta pelo Mo que migrou para a superfície, afetando inclusive a dispersão. Analisando uma conversão em torno de 30% para a reação a 673 K, o catalisador Pt1Mo1C500 apresentou uma seletividade para HDN por volta de 60%, valor 10% maior que a do catalisador Pt1.

2.3 Estrutura dos Catalisadores de Pt e Mo Suportados.

Neste tópico, serão abordados diversos estudos realizados em catalisadores à base de Pt e Mo em diferentes suportes. A compreensão do comportamento destes metais separadamente e do par PtMo com os suportes será de fundamental importância na discussão do papel desempenhado pelo catalisador PtMo/NaY na reação de HDN da quinolina.

GIORDANO *et al.* (1975), utilizaram medidas de DRX, DRS (UV-visível) e Infravermelho para verificar a influência do teor de Mo e da temperatura de calcinação na estrutura do catalisador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Eles prepararam uma série de catalisadores entre 2 e 30% de MoO_3 os quais foram calcinados a 773 K e 973 K. As FIGURAS 2.7e 2.8mostram os espectros de DRS, obtidos por esses autores, para os catalisadores preparados a 773 K e para os compostos padrões de molibdênio, respectivamente. Eles interpretaram os resultados, baseando-se nos espectros dos compostos padrões. Os valores entre parênteses na FIGURA 2.7 indicam os teores de MoO_3 em cada catalisador analisado.

Pela análise dos espectros de DRS dos compostos padrão de molibdênio, os autores atribuíram a região de absorção entre 260 e 280 nm a Mo^{6+} em coordenação tetraédrica (como o padrão $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a região entre 280 e 320 a Mo^{6+} em coordenação octaédrica (como os padrões MoO_3 e $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$). A banda de absorção em torno de 225 nm não foi utilizada nas análises por ser comum aos compostos em coordenação tetraédrica e octaédrica.

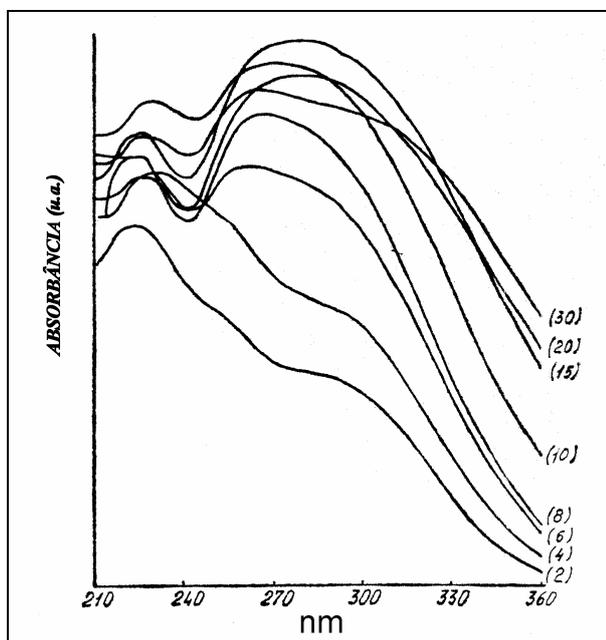


FIGURA 2.7 Espectros de DRS dos catalisadores calcinados a 773 K (GIORDANO *et al.*, 1975).

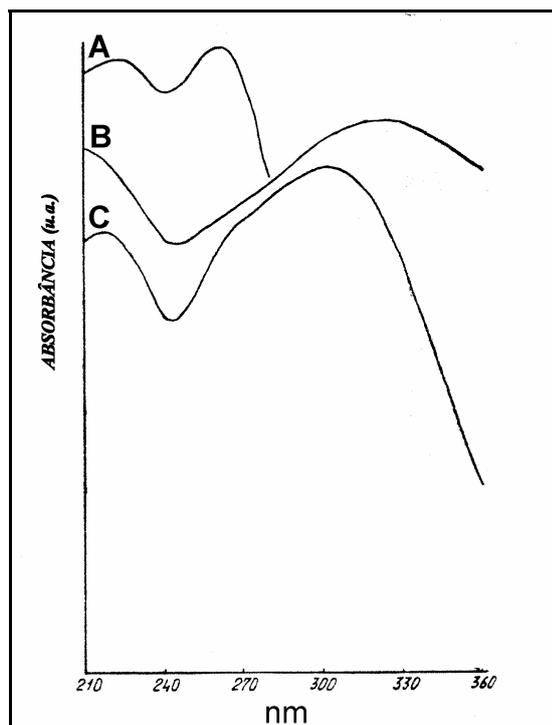


FIGURA 2.8 Espectros de DRS dos padrões de Mo; A: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, B: MoO_3 , e C: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$. (GIORDANO *et al.*, 1975).

Comparando os resultados obtidos para os catalisadores calcinados a 773 K (FIGURA 2.7 com os dos compostos padrão (FIGURA 2.8, os autores verificaram a existência de uma predominância de molibdênio em coordenação tetraédrica, possivelmente na forma de espécies $[\text{MoO}_4]^{2-}$ altamente dispersas, nas amostras com baixo teor ($\leq 4\%$ de MoO_3). Observaram, também, um deslocamento do pico máximo de absorção, no sentido do maior comprimento de onda, com o aumento do teor Mo. Atribuíram este deslocamento à formação de molibdênio em coordenação octaédrica o que levou a um aumento da razão Mo(octaédrico)/Mo(tetraédrico). Por medidas de DRX, os autores verificaram a presença de cristalitos de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ nos catalisadores com mais de 20% de MoO_3 e apenas na amostra com 30% de MoO_3 foi verificada a formação de MoO_3 mássico.

Aumentando a temperatura de calcinação para 973 K, verificou-se, por DRX, que a presença de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ cristalino já podia ser observada em teores mais baixos que nos catalisadores calcinados a 773 K, ou seja, a partir de 15% de MoO_3 .

Com base nesses resultados, GIORDANO *et al.* (1975), concluíram que nos catalisadores com baixo teor de molibdênio ($\leq 4\% \text{MoO}_3$) há uma predominância de molibdênio altamente disperso em coordenação tetraédrica; em teores médios (entre 4 e 15% de MoO_3) há formação de uma estrutura polimérica com molibdênio em coordenação tetraédrica e octaédrica, porém com predominância da espécie octaédrica; em altos teores (acima de 20% de MoO_3) já é detectada a presença de espécies mássicas de molibdênio; o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a formação de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

É importante ressaltar que os autores basearam suas conclusões sobre a forma de coordenação do molibdênio (tetraédrica ou octaédrica) levando em conta, apenas, as medidas de DRS dos diferentes catalisadores preparados quando comparados com os resultados obtidos para compostos padrões. Entretanto alguns autores, entre eles FOURNIER *et al.* (1989) e LEOCADIO (2005) observaram que o deslocamento do máximo de absorção, para maiores comprimentos de onda, com o aumento do teor de Mo, tem uma influência mais significativa do grau de polimerização do que da simetria local do Mo. Desta forma, seriam necessárias outras técnicas de caracterização (RAMAN, EXAFS, por exemplo) para obter-se uma melhor indicação sobre a forma de coordenação do molibdênio suportado em alumina.

OKAMOTO e IMANAKA (1988), estudaram por medidas de XPS a influência do teor de Mo na estrutura de catalisadores de molibdênio suportado em alumina. Para isso,

prepararam sobre uma alumina, com 163 m²/g de área específica, catalisadores com teor de MoO₃ variando entre 2,4% e 29,1% utilizando solução aquosa de heptamolibdato de amônio (pH em torno de 5,8).

Ao analisar a razão Mo 3d/Al 2p, obtida por XPS, contra o teor de MoO₃, os autores observaram uma dependência linear até aproximadamente 11% de MoO₃, indicando uma boa dispersão do molibdênio sobre a superfície da alumina. Após este teor, houve um decréscimo da inclinação da curva, o que os autores atribuíram à possível formação de MoO₃ mássico e Al₂(MoO₄)₃.

TAN *et al.* (2002), estudaram o efeito da temperatura de calcinação na estrutura de um catalisador Mo/HZSM-5 e na sua atividade catalítica para a aromatização do metano. Os resultados de XPS e FT-IR indicaram que após a calcinação em altas temperaturas (773-973 K) o Mo dispersou e ficou distribuído uniformemente na superfície externa da zeólita, embora uma porção tenha se difundido nos canais. Resultados de EPR sugeriram que duas espécies de Mo estariam presentes no catalisador: cristalitos de MoO₃ em coordenação octaédrica e espécies mononucleares associadas aos átomos de Al nos canais da zeólita. Além disso, os autores constataram que a 973 K houve desaluminização da zeólita, acompanhada de perda de cristalinidade. Desta forma, com a destruição parcial da zeólita, houve uma diminuição do número de sítios ácidos de Brønsted e conseqüente diminuição da atividade para a reação em questão.

Com relação aos catalisadores de platina suportados, JI *et al.*, (2005) realizaram um importante estudo sobre a influência dos suportes em catalisadores à base de Pt, levando em conta que a natureza dos mesmos influencia diretamente a taxa das reações de

hidrogenação e hidrogenólise em partículas de metal cataliticamente ativas. Os catalisadores estudados foram Pt/NaY, Pt/MgY, Pt/LaY e Pt/H-USY, utilizando solução de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_3)_2$ para incorporação de 1% de Pt no suporte seco em vácuo estático. O volume da solução injetado foi 95% do volume de poros total, a fim de tentar maximizar a dispersão.

Através das análises de HRTEM (FIGURA 2.9) os autores encontraram uniformidade na dispersão destas partículas de Pt no suporte, com um tamanho de partícula em torno de 1 nm, sendo uma distribuição detalhada destas partículas em cada suporte apresentada na FIGURA 2.10. O tamanho médio do diâmetro das partículas encontrado foi de 1,14 nm para Pt/NaY, 0,92 nm para Pt/MgY, 1,23 nm para Pt/LaY e 1,26 nm para Pt/H-USY. Neste caso, a dispersão de Pt (razão do número de átomos de Pt superficiais $[\text{Pt}_{(s)}]$ para o número total de átomos de Pt $[\text{Pt}_{(T)}]$) pode ser calculado a partir do diâmetro médio de partículas, assumindo que as partículas de Pt possuem formato esférico com uma estrutura cúbica de face centrada utilizando um programa computacional chamado Nubie. Através deste, a dispersão encontrada foi de 0,83 para Pt/NaY, 0,89 para Pt/MgY, 0,80 para Pt/LaY e 0,79 para Pt/H-USY.

Além disso, através de experimentos de H/M, os autores ressaltaram o cuidado que deve ser tomado ao serem levados em conta cálculos de dispersão com base em quimissorção de hidrogênio considerando a Pt, uma vez que diferentes suportes atuam de diferentes maneiras nas características de quimissorção da platina (FIGURA 2.11). Os autores fazem uma análise interessante quando abordam o fato de que a quimissorção de hidrogênio geralmente encontrada na literatura assume que uma maior dispersão metálica sempre leva a valores maiores de H/M. No entanto, isto é correto de ser afirmado apenas

quando o suporte se trata de um inerte, mas no caso de suportes com características diferentes os valores de H/Pt também o são, a saber de $1,96 \text{ Pt/NaY} > 1,68 \text{ Pt/MgY} > 1,49 \text{ Pt/LaY} > 1,10 \text{ Pt/HUSY}$, mostrando que há uma clara diminuição com a diminuição da “riqueza” do átomo de oxigênio do suporte. Assim pode-se dizer que a capacidade de quimissorção de hidrogênio das partículas de Pt é determinada não apenas pela sua dispersão, mas também pela ionicidade (“riqueza” eletrônica dos átomos de oxigênio do suporte) do oxigênio do suporte.

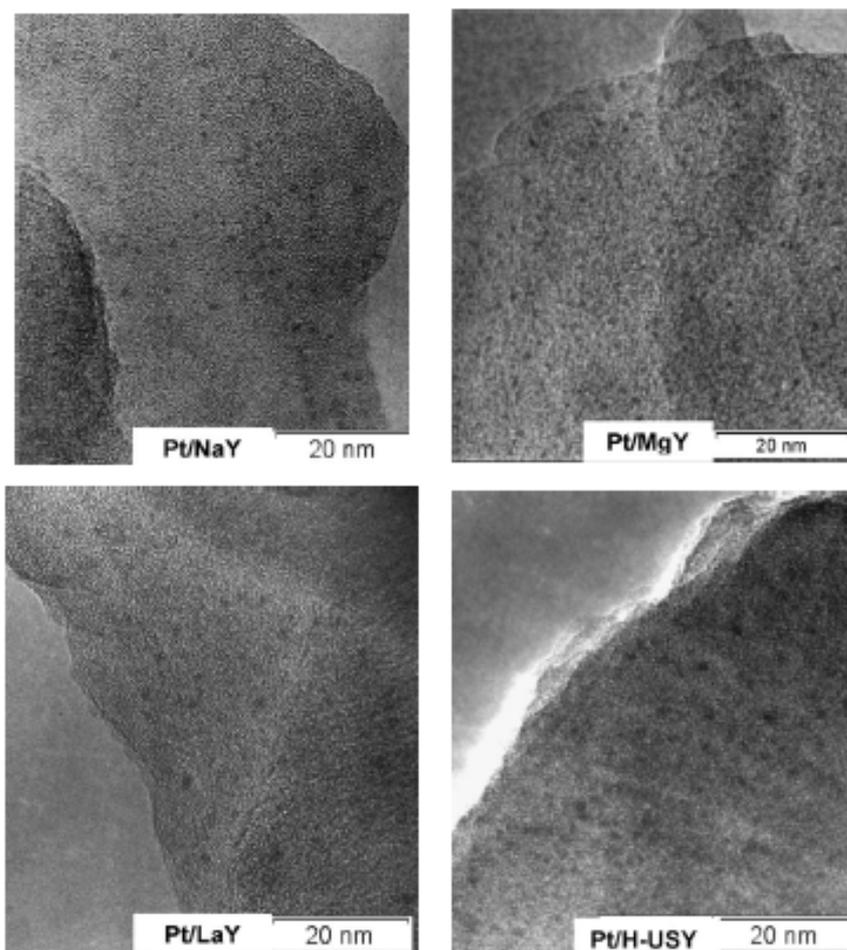


FIGURA 2.9: Imagens de HRTEM das amostras Pt/Y (JI *et al.*, 2005).

Outra observação seria com relação ao “spillover” de H₂. MILLER *et al.*, (1993), em seu estudo já haviam relatado que a quantidade de spillover pode ser muito grande no caso de suportes com grandes quantidade de sítios ácidos de Brønsted, diminuindo por sua vez com o aumento da temperatura de redução . Apesar desta relevante informação, os autores deste estudo não fizeram um estudo acerca dos tipos de sítios ácidos presentes nos catalisadores e seus diferentes suportes, por exemplo, através da realização de um infravermelho de piridina, assumindo a premissa de que como os catalisadores foram preparados por impregnação e não por troca iônica, a interferência de spillover seria menor.

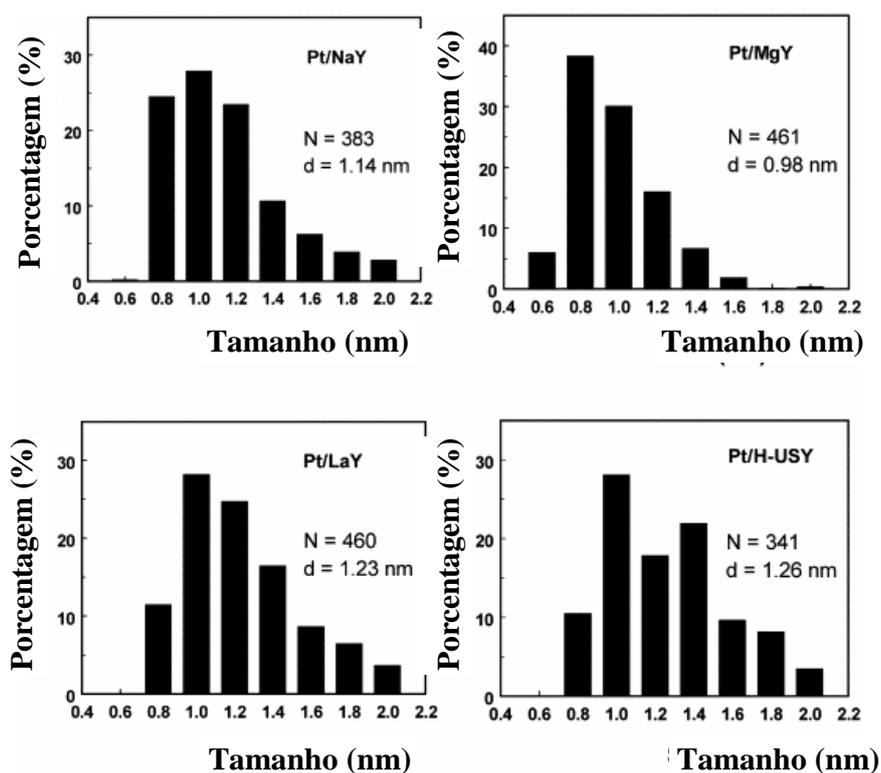


FIGURA 2.10 Histogramas com distribuição do tamanho de partículas de Pt das amostras Pt/Y obtida por análise computacional (350 – 450 partículas de Pt foram analisadas). D é o tamanho médio da partícula de Pt (JI *et al.*, 2005).

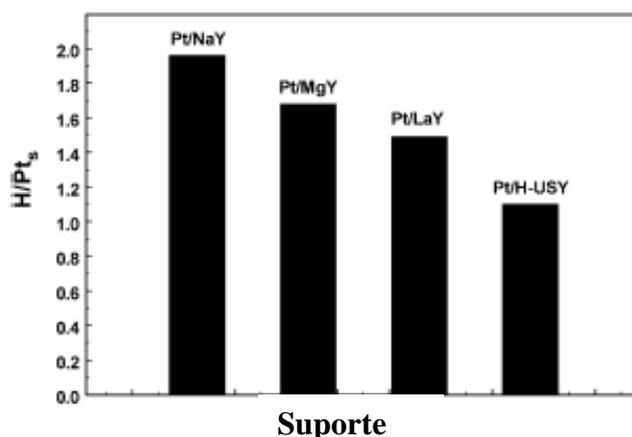


FIGURA. 2.11. Histograma do número de átomos de H quimissorvidos por átomo de Pt superficial calculado por valores de H/M e dispersões de Pt experimentais. Os últimos valores são obtidos do diâmetro médio da partícula de Pt determinado por HRTEM (JI *et al.*, 2005).

Ainda com relação aos catalisadores de platina suportados, IMRE *et al.* (2003), apresentaram uma interessante estudo sobre a investigação da geração de sítios ácidos em zeólitas faujasitas contendo platina. A platina foi incorporada utilizando-se os métodos de impregnação úmida ou troca iônica, sendo utilizado como suporte uma zeólita NaY.

Vale ressaltar que os autores realizaram pré-tratamentos distintos, a saber: (i) “autorredução”: temperatura aumentando sob vácuo constante até 723 K e permanecendo por 2 horas, (ii) redução a 573 K por 1 horas com H₂ puro, (iii) oxidação: aquecimento a 723 K sob oxigênio por 2 horas e (iv) redução desta amostra oxidada com H₂ a 573 K, sendo esta amostra denominada de oxidada-reduzida.

A acidez dos catalisadores foi medida através de experimentos de adsorção de piridina a 473 K por uma hora, seguida de vácuo na mesma temperatura. Além disso, foram realizadas análises de TEM e DRX. Analisando as análises de IV de piridina na região das hidroxilas entre 4000 e 2600 cm⁻¹, os autores observaram que a amostra

impregnada e reduzida diretamente com hidrogênio apresenta a menor formação de sítios ácidos de Brønsted (FIGURA 2.12). Por outro lado, as amostras que por sua vez passaram por oxidação apresentam intensidades das bandas de OH visivelmente superior, pois as espécies óxidas podem ter reagido com os sítios ácidos por $\text{PtO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pt}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ou podem ser reduzidas pelo H_2 por $\text{PtO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$.

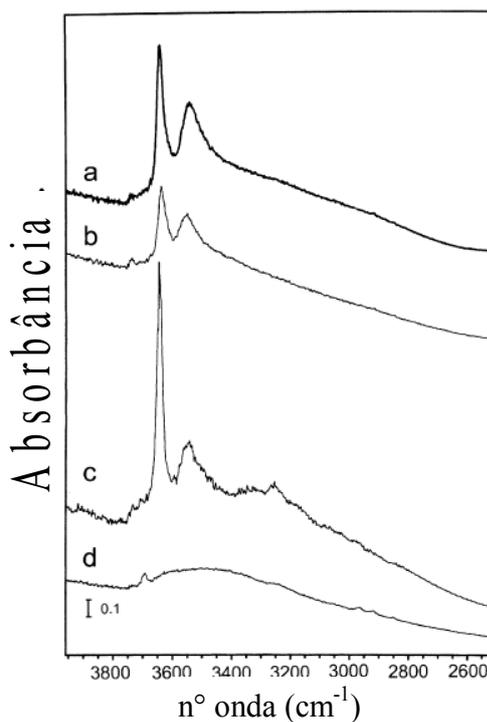


FIGURA 2.12: Região de OH do espectro de IV de piridina da amostra PtNaY preparada por troca iônica após tratamento em (a) O_2 a 773 K seguida por redução em H_2 a 573 K, (b) O_2 a 773 K, (c) vácuo a 723 K, “autorredução” preparada por impregnação de Pt após tratamento em (d) vácuo a 723 K seguido por redução em H_2 a 573 K. (IMRE *et al.*, 2003)

Analisando a região entre 1650 e 1400 cm^{-1} , onde são encontrados os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, os autores verificaram a presença de acidez de Brønsted elevada, indicada pela banda de adsorção de íon piridinium a 1542 cm^{-1} . No caso das amostras autoreduzidas, oxidadas e oxidadas reduzidas, os espectros são muito similares, sendo apresentado o referente a amostra oxidada-reduzida (FIGURA 2.13) verificando-se

inclusive que a referida banda a 1542 cm^{-1} permanece mesmo após 673 K . A região em torno de 1450 cm^{-1} , característica dos sítios ácidos de Lewis, também é muito similar nestas amostras. A piridina adsorvida a 1440 cm^{-1} mostra a presença de sítios ácidos de Lewis fracos, pois desaparecem acima de 473 K . Isto provavelmente se deve ao fato de a piridina provavelmente estar adsorvida nos íons Na^+ remanescentes após a troca iônica. Os verdadeiros sítios ácidos de Lewis, onde a piridina adsorve a 1454 cm^{-1} existem em maior quantidade na amostra oxidada, como pode ser observado na FIGURA 2.14. É importante ressaltar que a amostra preparada por impregnação seguida por tratamento com H_2 apresentou uma quantidade muito menor de sítios de Brønsted (FIGURA 2.15) e predominância de sítios de Lewis.

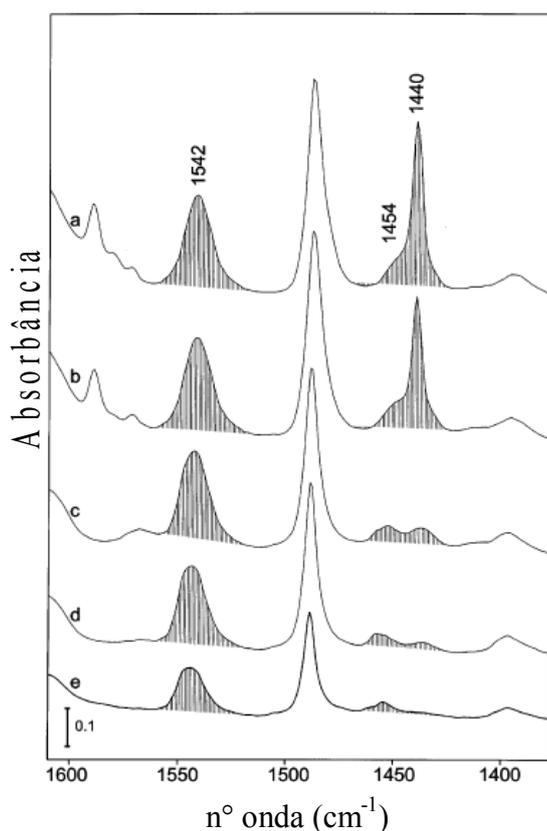


FIGURA 2.13. Espectro de IV de piridina na amostra PtNaY oxidada-reduzida evacuada (a) temperatura ambiente, (b) 373 K , (c) 473 K , (d) 573 K e (e) 673 K (IMRE *et al.*, 2003).

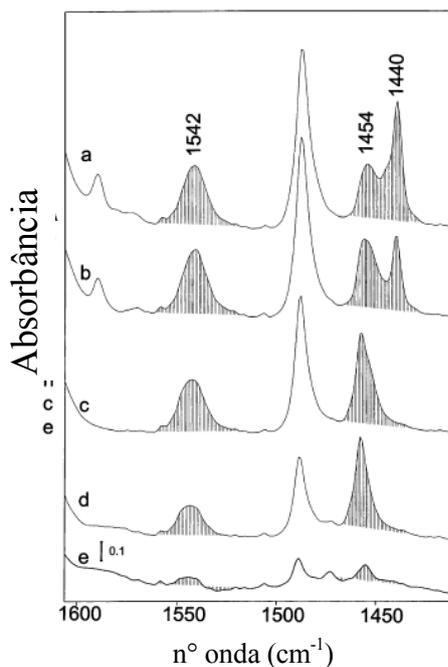


FIGURA 2.14. Espectro de IV de piridina na amostra PtNaY oxidada evacuada (a) temperatura ambiente, (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K e (e) 673 K (IMRE *et al.*, 2003).

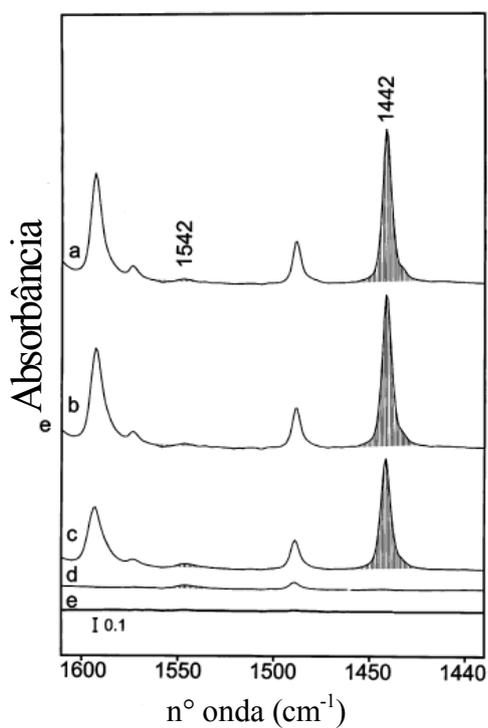


FIGURA 2.15. Espectro de IV de piridina na amostra PtNaY impregnada evacuada (a) temperatura ambiente, (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K e (e) 673 K (IMRE *et al.*, 2003).

Analisando as análises de TEM, ao fazer as análises das amostras preparadas por troca ou impregnação, as diferenças são claras (FIGURA 2.16). No primeiro caso, as partículas de Pt provavelmente estão situadas nos poros da zeólita, enquanto por impregnação as mesmas estariam aglomeradas na superfície. Sabendo-se que o espaço máximo para uma partícula nos poros de uma zeólita pode ser representado por uma esfera de 1,3 nm de diâmetro, pode-se sugerir que nas amostras preparadas por troca iônica, o tamanho de partículas deve ser próximo desta medida, ou seja, se o tamanho de partículas fosse muito maior que 1,3 nm, o metal estaria na superfície externa, como no caso das partículas preparadas por impregnação, cujo diâmetro avaliado por TEM foi de 20nm.

As análises de TEM para os catalisadores de troca iônica indicaram um tamanho médio de partícula de Pt de 2 nm, valor maior que 1,3 nm, indicando que possivelmente estariam localizadas nas grandes cavidades existentes na estrutura da faujasita. No entanto, o crescimento das partículas metálicas dentro destas cavidades estaria levando ao colapso da estrutura do suporte, como verificado por DRX. Apesar da análise interessante feita pelos autores, os mesmo não citam, em momento algum o teor de Pt utilizado no preparo dos catalisadores, informação esta fundamental.

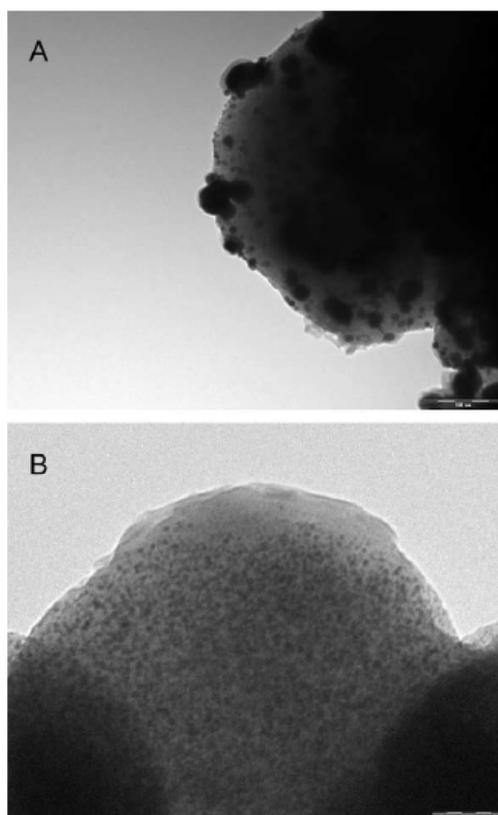


FIGURA 2.16. Imagens de TEM das amostras impregnada (A) e preparada por troca iônica (B) após auto-redução (IMRE *et al.*, 2003).

CARRIÓN *et al.* (2006), estudaram catalisadores PtMo suportados em sílica mesoporosa dopada com zircônia na hidrogenação da tetralina, sendo este suporte escolhido devido a resultados promissores encontrados quando o Ni foi utilizado como fase ativa. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida sobre o suporte com soluções aquosas de $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo 1% o teor de cada metal. Os autores demonstraram que através da microscopia é possível obter informações confiáveis acerca do tamanho das partículas metálicas e de sua distribuição (FIGURA 2.17), sendo uma dispersão muito melhor encontrada para os catalisadores preparados via precursor polinuclear ($[\text{Pt}_2\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6\text{PPh}_3]_2$) cujas partículas apresentaram diâmetros menores que 6 nm (diâmetro médio de 2,7 nm); enquanto o método tradicional de preparação levou a um tamanho médio de partículas de 19,5 nm, devido a existência de

partículas maiores. Além disso, verificou-se que a maior parte das partículas visualizadas por TEM era maior que o diâmetro médio de poros do suporte (3,2-4,3 nm), bem como os valores de S_{BET} permaneceram praticamente inalterados, ou seja, mesmo com a maior parte das partículas estando localizadas na superfície, não houve impedimento de acesso aos poros.

Além disso, os autores verificaram através de TPD de NH_3 que houve uma redução da acidez em relação ao suporte após a introdução dos metais (FIGURA 2.18), sendo que o método de preparação com precursores tradicionais levou a catalisadores mais ácidos, segundo os autores, devido ao maior tamanho das partículas presentes, que por sua vez estariam bloqueando de maneira menos efetiva os sítios ácidos do suporte.

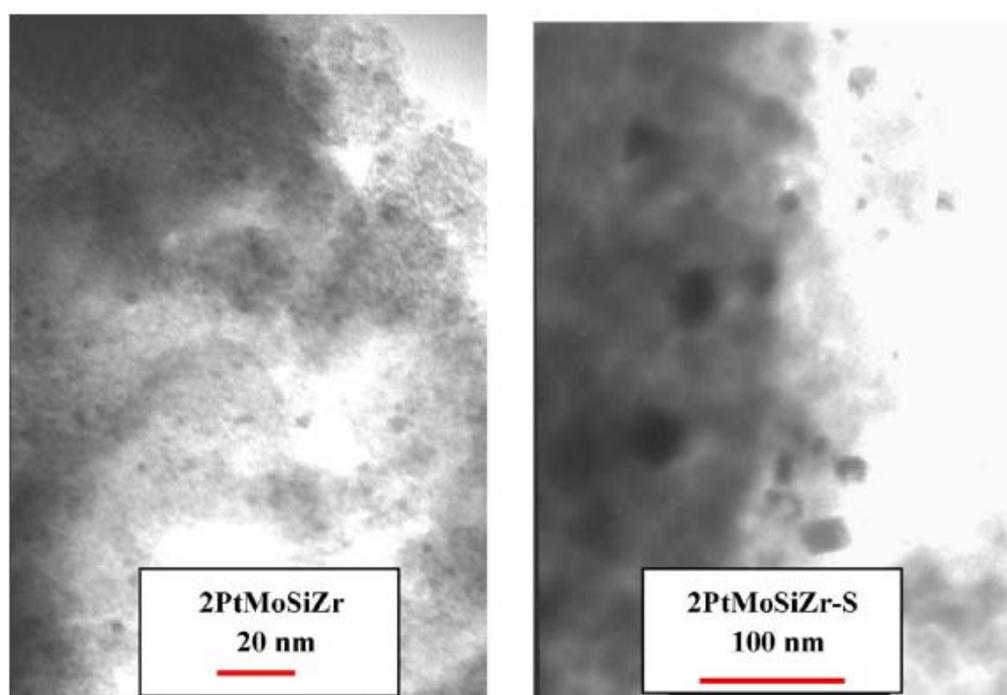


FIGURA 2.17: Imagens de TEM dos catalisadores PtMo com teor total de 2%. (CARRIÓN *et al.*, 2006).

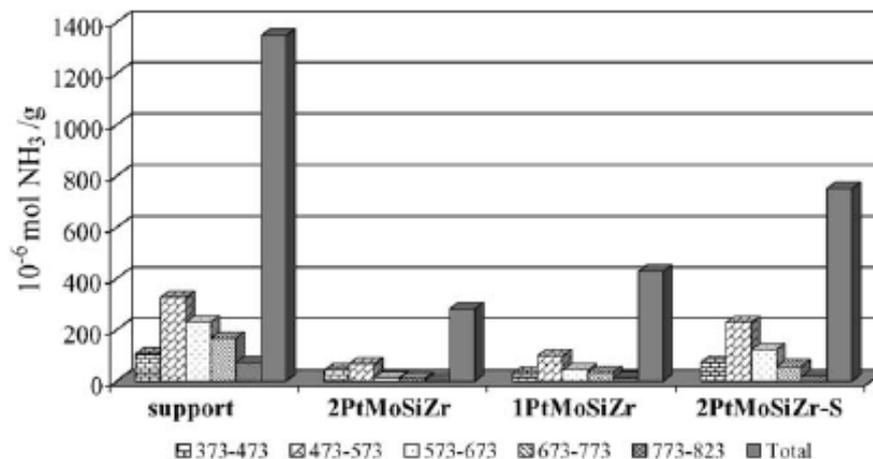


FIGURA 2.18: Acidez do suporte SiZr-5 e dos catalisadores reduzidos PtMo obtida por TPD de NH₃ (CARRIÓN *et al.*, 2006).

No entanto, informações interessantes devem ser analisadas quando os autores estudam estes catalisadores preparados na hidrogenação da tetralina. A primeira delas é que não fica claro nas duas temperaturas de estudo (548 e 623 K) em que faixa de conversão os catalisadores são estudados para as seletividades de trans-decalina em torno de 60% e 80% apresentadas para as respectivas temperaturas.

Além disso, no estudo de tiotolerância (FIGURA 2.19) os autores apresentam apenas um estudo para o catalisador que apresenta a maior acidez total, ou seja, o preparado com os precursores e método tradicionais; apesar desta acidez total não revelar com clareza os tipos de sítios ácidos presentes e do fato de a mesma não ter sido capaz de aumentar a tiotolerância do catalisador. Uma vez que o foco do trabalho é o preparo de catalisadores utilizando precursor organometálico, uma comparação do ponto de vista de seletividade e tiotolerância destes catalisadores seria fundamental, uma vez que os mesmos apresentaram diferenças marcantes na microscopia e indícios da existência de sítios ácidos diferentes.

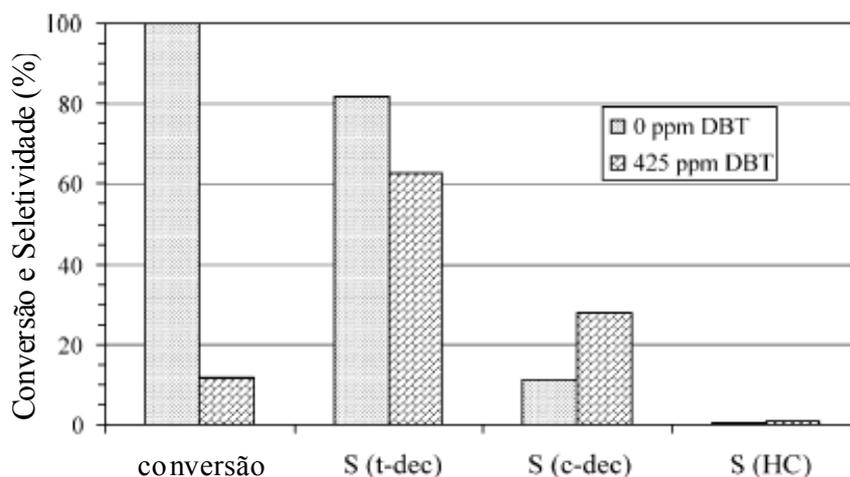


FIGURA 2.19: Conversão e seletividade na hidrogenação da tetralina na presença de 425 ppm de DBT, sobre o catalisador 2PtMoSiZr-S. Tempo de reação: 7 h, T=588 K (CARRIÓN *et al.*, 2006).

Também buscando um maior conhecimento das características do par Pt-Mo, ZAFEIRATOS *et al.*(2005), realizaram um interessante estudo acerca de catalisadores de Pt e PtMo suportados em TiO₂, sendo verificada por eles uma mudança significativa nas características de adsorção e dessorção de Pt em relação ao CO quando na presença de molibdênio. Estudando a adsorção de CO através de medidas de DRIFTS, pela FIGURA 2.20 podem ser visualizadas as bandas encontradas pelos autores. A primeira região estaria na faixa de 1950-2100 cm⁻¹, que freqüentemente tem sido atribuída a CO linearmente adsorvido em Pt(CO_L). Freqüências na faixa de 1950 a 1750 cm⁻¹ foram atribuídas por estes e outros autores a espécies de CO com mais de duas ligações (CO_{MB}) (TANAKA e WHITE, 1983).

Além disto, sabe-se que a adsorção de CO em sítios de Ptⁿ⁺ catiônicos tem sido observada entre 2184-2120 cm⁻¹ (HADJIIVANOV, 1998; YU *et al.*, 1997). Tais espécies, especialmente quando se trata do uso de uma zeólita como suporte, estão ligadas de maneira muito instável aos sítios de Pt, dessorvendo após vácuo à temperatura ambiente.

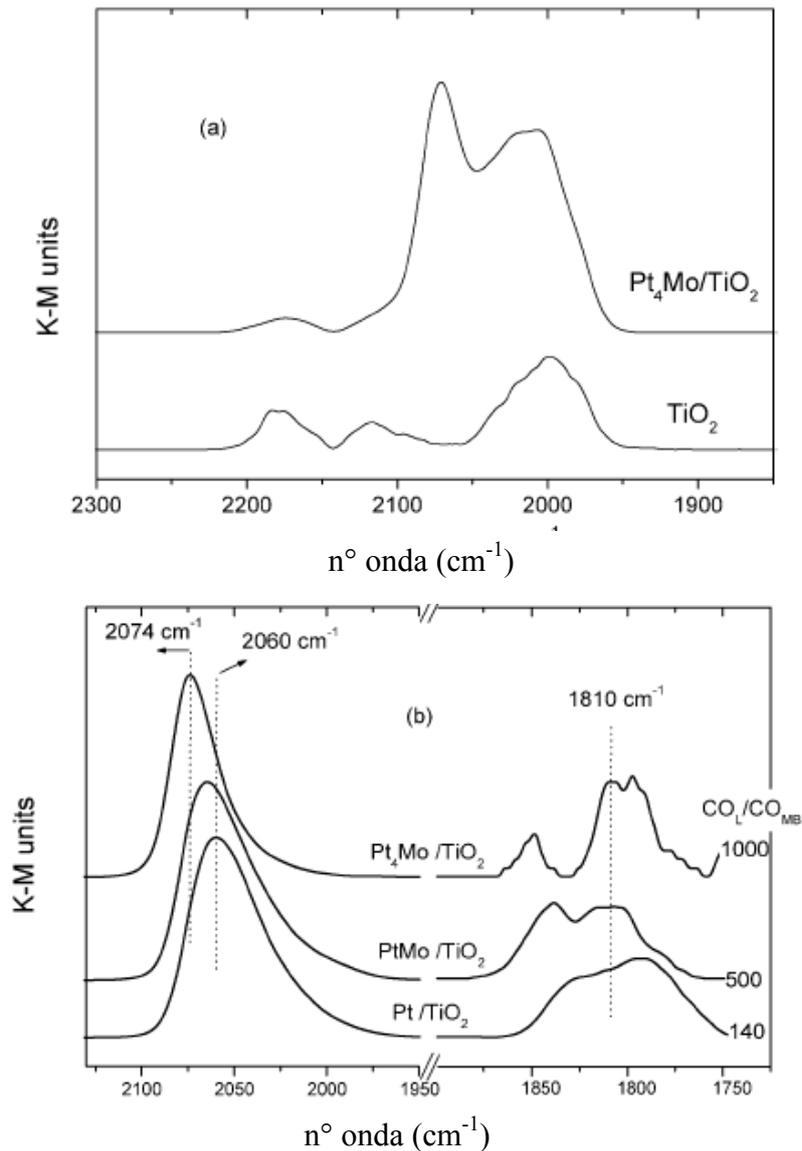


FIGURA 2.20: (a) Espectro de DRIFTS sob fluxo de 7% CO/He a 300 K. (b) Espectro de DRIFTS normalizado em intensidade a 300 K para cobertura de saturação de CO adsorvido em catalisadores 5% de Pt, Pt–Mo e Pt₄–Mo suportados em TiO₂ e subsequente exposição a He por 2 min. (ZAFEIRATOS *et al.*, 2005).

Ainda com relação à adsorção de CO em sítios Ptⁿ⁺ HADJIIVANOV (1998) chegou à conclusão de que a co-adsorção de moléculas de água pode levar a um deslocamento da banda de CO adsorvido nestes sítios de 2138 cm⁻¹ para 2114 e 2088 cm⁻¹. O autor chegou a

esta informação considerando que a água pode agir como um doador de elétrons (base de Lewis) para o sítio Pt^{n+} , de modo que a densidade eletrônica aumenta.

No entanto, nenhuma adsorção na referida faixa foi encontrada no estudo de ZAFEIRATOS *et al.*(2005), embora os experimentos de XPS tenham mostrado Pt parcialmente reduzida. Isto pode estar relacionado à coexistência de água na superfície do catalisador, que pode por sua vez desestabilizar os sítios de Pt^{n+} ou induzir o deslocamento da banda, ficando portanto dentro da faixa de CO_L . As espécies de CO em torno de 2000 cm^{-1} são por sua vez atribuídas à adsorção de CO em TiO_2 .

Além disso, os autores verificaram que a banda correspondente a CO_L em Pt que dominava os espectro de Pt/TiO_2 sofreu um deslocamento para 2064 e 2074 cm^{-1} . No caso dos catalisadores contendo Mo , bandas em torno de 2090 e 2050 cm^{-1} correspondente ao CO_L também foram observadas. Desta maneira, fica evidente que vários fatores, entre eles dispersão, microestrutura da partícula de Pt e possível transferência de carga na vizinhança dos sítios de adsorção de Pt podem influenciar a posição da banda. A outra banda observada pelos autores, a 1810 cm^{-1} , refere-se às espécies de CO com mais de duas ligações (CO_{MB}), que por sua vez também tem influência direta pelo Mo , como visualizado também pela FIGURA 2.20.

Estas características ficam ainda mais evidentes quando os autores estudam a cobertura de CO_L em função de determinada temperatura através de TPD de CO sob fluxo de He , que pode ser visualizado pela FIGURA 2.21. Fica evidente que no caso de catalisadores contendo Mo , existe apenas um decréscimo contínuo do perfil de dessorção com o aumento da temperatura, ao passo que no catalisador Pt/TiO_2 existe um máximo em

torno de 420 K antes de começar a diminuição. Entretanto, quando o estudo de TPD é realizado sob fluxo de H_2 , observa-se um comportamento diferente (FIGURA 2.22), ou seja, o CO desorve em temperaturas mais altas em todos os casos, sendo mais evidente nos catalisadores PtMo. Tal comportamento pode estar relacionado, entre outros fatores, com a menor razão atômica Pt/Mo encontrada quando comparando os teores nominal e real dos catalisadores, o que por sua vez é um indicativo de segregação do molibdênio na superfície dos cristalitos de Pt. Além disso, os experimentos de XPS realizados pelos autores mostraram a existência de vários estados de oxidação de molibdênio, a saber, Mo III, Mo IV, Mo V e Mo VI, indicando deste modo que existe um efeito da platina nos estados de oxidação do molibdênio, chegando os autores à conclusão de que a Pt forma complexos estáveis com as espécies oxidas de Mo.

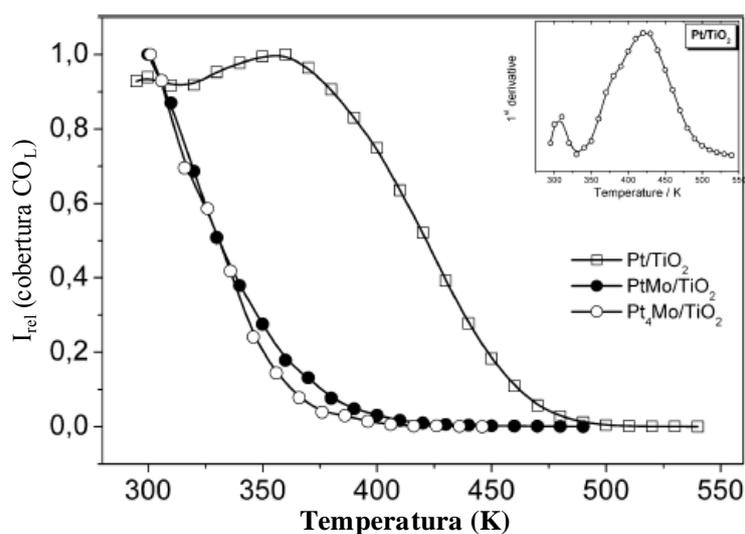


FIGURA 2.21: Curvas normalizadas de CO_L para os catalisadores Pt, Pt–Mo e Pt₄–Mo suportados em TiO_2 . Inicialmente a mostra foi exposta a um fluxo de 7% CO/He por 30 min e então foi realizado tratamento térmico sob fluxo de He. (ZAFEIRATOS *et al.*, 2005).

O estudo realizado pelos autores em questão seria ainda mais esclarecedor com a inclusão de uma análise simples de TPD de He e experimentos de quimissorção para cálculo de dispersão, uma vez que uma provável formação de bronze poderia estar ocorrendo sob o fluxo de H₂, o que evidentemente alteraria o comportamento dos catalisadores bimetálicos.

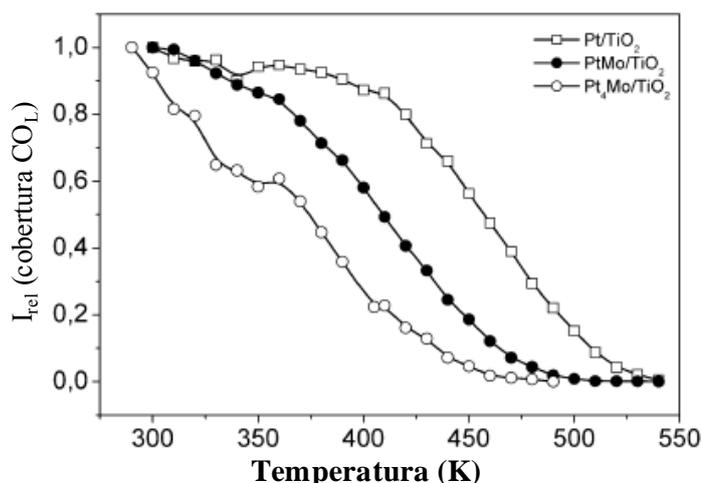


FIGURA 2.22: Curvas normalizadas de CO_L para os catalisadores Pt, Pt–Mo e Pt₄–Mo suportados em TiO₂. Inicialmente a mostra foi exposta a um fluxo de 7% CO/He por 30 min e então foi realizado tratamento térmico sob fluxo de H₂ (ZAFEIRATOS *et al.*, 2005).

Com base nos estudos apresentados nesta seção, foi possível observar que as propriedades dos catalisadores utilizados na reação de hidredesnitrogenação são determinadas basicamente pelo tipo de suporte empregado e pela localização, tamanho, dispersão e estrutura das partículas metálicas. Outra informação relevante está relacionada ao fato de que a tiotolerância de catalisadores à base de platina pode ser aumentada tanto com a utilização de zeólitas como suportes como também pela adição de possíveis promotores. Apesar de alguns estudos presentes na literatura, ainda não se chegou a um consenso sobre um catalisador considerado “ideal” para a reação de HDN da quinolina, ou

seja, um catalisador que alie atividade satisfatória e boa tioreistência. Dentro deste contexto, neste trabalho foi realizado um estudo detalhado de catalisadores à base de platina e molibdênio para a reação de hidrodessnitrogenação da quinolina. Deste modo, foi dada ênfase ao estudo das propriedades superficiais dos catalisadores através de diversas técnicas de caracterização, tentando esclarecer de que maneira a presença de Mo, aliada às propriedades características das zeólitas influenciam no comportamento destes catalisadores na reação modelo de hidrodessnitrogenação da quinolina.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo, serão apresentados os métodos e os materiais utilizados na preparação, caracterização e verificação do desempenho dos catalisadores estudados.

Os testes catalíticos, a preparação dos catalisadores e quase a totalidade das análises de caracterização, foram realizadas nas instalações do Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro. Caso contrário haverá citação no texto indicando o local onde determinada análise foi executada.

3.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores monometálicos e bimetálicos foram preparados utilizando-se uma zeólita NaY de SAR 5 e os sais $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ da MERCK e $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, da ACROS Organics. Inicialmente a zeólita foi calcinada a 773K sob fluxo de 1000 mL/min de ar. A Pt foi incorporada à zeólita pelo método de impregnação ao ponto úmido com um teor de 1%(p/p). Após a impregnação, os catalisadores passaram por uma secagem a 383 K por 24 horas, seguida de calcinação, sob fluxo de 1000 mL/min de ar com uma taxa de 1K/min, a 623 K por 2 horas.

Os catalisadores de Mo suportados foram preparados por impregnação úmida da zeólita com solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na concentração de 1% p/p. Realizada esta etapa os catalisadores passaram por uma secagem a 383 K por 24 horas, seguida de calcinação a 773K com uma taxa de 1K/min sob fluxo de 1000 mL/min de ar. Ao final

deste procedimento obteve-se uma zeólita impregnada com 1% de Mo. A preparação dos catalisadores bimetálicos foi feita adicionando-se a Pt sobre o catalisador Mo/NaY, utilizando o mesmo procedimento adotado para os catalisador de Pt monometálico. Após a adição de 1% de Pt sobre o catalisador de Mo foi realizada uma secagem a 383 K por 24 horas, seguida de calcinação sob fluxo de 1000 mL/min de ar a 623 K e taxa de aquecimento de 1K/min.

O suporte HY necessário para a utilização na segunda série de catalisadores foi obtido através da troca do cátion de compensação da zeólita NaY com solução de NH₄Cl e posterior análise de FRX para que fosse garantida a remoção de todo o sódio. A segunda série de catalisadores utilizando o referido suporte HY foi preparada segundo a metodologia acima, com o objetivo de verificar a influência da acidez no desempenho catalítico. Os catalisadores com a respectiva nomenclatura adotada estão descritos na TABELA 3.1.

TABELA 3.1: Nomenclatura dos catalisadores.

<i>Catalisador</i>	<i>Teor nominal Pt-Mo (p/p)</i>
1Pt/NaY	1 – 0
1Mo/NaY	0 – 1
1Pt1Mo/NaY	1 – 1
1Pt/HY	1 – 0
1Mo/HY	0 – 1
1Pt1Mo/HY	1 – 1

3.2 Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100, com aquisição de dados computadorizada. Foram analisados os elementos Na, Si, Al, Mo, Pt e posteriormente os cátions trocados com o Na, a fim de verificar o teor real presente nos catalisadores. Para a realização destas análises, cerca de 500mg de cada amostra foram primeiramente pastilhadas com um diâmetro de 1,8 cm e depois analisadas de acordo com as condições apresentadas na TABELA 3.2.

TABELA 3.2: Condições das análises de FRX

<i>Elemento</i>	<i>Voltagem</i> (<i>kV</i>)	<i>Corrente</i> (<i>mA</i>)	<i>Filtro</i>	<i>Atenuador de</i> <i>intensidade</i>	<i>Fenda</i>
Mo	50	80	-	1/1	Fina
Al	30	130	-	1/1	Padrão
Si	30	130	-	1/1	Padrão
Na	30	130	-	1/1	Padrão
Pt	50	80	-	1/1	Fina

3.2.2 Caracterização Textural

A fim de caracterizar a textura dos catalisadores, foram feitas análises de área específica e distribuição de volume de poros da zeólita e de todos os catalisadores preparados.

A medida da área específica foi feita pelo método BET, que se baseia na determinação do volume de N₂ adsorvido a diversas pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido, empregando-se a equação de BET (BRUNAUER *et al.*, 1938). A área relativa à contribuição de microporos é determinada pelo método t-plot (HARKINS e JURA, 1973). O volume específico dos poros (com diâmetro na faixa de 20 a 600 Å) foi determinado a partir de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, pelo método BJH (BARRETT *et al.*, 1951). É por este método, também, que é calculado o valor do diâmetro médio de poros.

Para tal, foi utilizado um equipamento Micromeritics ASAP 2010, sendo o modelo BET empregado para a determinação da área específica e o método BJH para o volume de poros. Antes de serem analisadas, todas as amostras estudadas passaram por secagem a 373 K por 24 horas, e pré-tratamento em vácuo 573 K por 1 hora. Por fim, a obtenção das isotermas será feita pelo método volumétrico, com a adsorção de nitrogênio a 77K.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

Com a finalidade de se determinar as fases cristalinas presentes nos catalisadores preparados, utilizou-se a técnica de difração de raios X. As análises foram conduzidas em um aparelho Rigaku modelo Miniflex, com tubo de cobre, acoplado a um microcomputador NEC equipado com programa de aquisição de dados JEOL. Operou-se com radiação CuK α (40 KV, 40 mA), fazendo uso de um monocromador de grafite. A faixa angular estudada foi de 2° a 90° com incrementos de 0,05°, utilizando-se um tempo de contagem de um segundo por passo. Não foi realizado nenhum tratamento antes das análises.

3.2.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR tiveram a finalidade de verificar as diferentes espécies de Pt e Mo presentes nos catalisadores, bem como a interação entre os mesmos e com o suporte. A técnica consiste em submeter o catalisador uma mistura redutora com um aumento linear de temperatura.

Inicialmente, as amostras pesando cerca de 500 mg foram submetidas a um tratamento térmico a 573 K, por 30 minutos, sob fluxo de 30 cm³/min de Ar, com taxa de aquecimento de 10 K/min, a fim de eliminar a quantidade excessiva de água presente na zeólita. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. As reduções foram efetuadas da temperatura ambiente até 773 K para os catalisadores de Pt monometálicos e até 1173 K para os catalisadores de Mo e bimetálicos. A taxa de aquecimento foi de 10 K/min sob fluxo da mistura contendo 1,53% H₂/Ar (vazão de 30 cm³/min). A variação da concentração de H₂ do gás efluente do reator será acompanhada através de medida de um detector de condutividade térmica o qual envia o sinal para um sistema de aquisição de dados. O consumo total de H₂ será calculado pela integração da área sob a curva.

3.2.5 Dessorção à Temperatura Programada (TPD de NH₃)

A escolha de NH₃ para o estudo da acidez se deve ao fato de ser uma molécula pequena, apresentar forte basicidade, reagir tanto com sítio de Brønsted quanto de Lewis e desorver sem sofrer decomposição.

Primeiramente cerca de 200 mg da amostra passaram por uma secagem sob fluxo de He (30 mL/min) a 373 K por 1 hora, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5 K/min. Posteriormente os catalisadores foram reduzidos a 573K por 1 hora a uma taxa de 5K/min. Na etapa seguinte foi feita a adsorção de NH₃ através de uma mistura 4% NH₃/He (60 mL/min) a 423 K por 1 hora; a fim de garantir a formação de uma monocamada. Em seguida se realizará a dessorção, elevando-se a temperatura de 423K a 973 K a uma taxa de 20 K/min.

3.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV de piridina)

Os espectros de infravermelho foram registrados em um aparelho modelo Perkin Elmer System 2000. Uma pequena quantidade do material em estudo (25 mg) foi prensada para a obtenção da pastilha. O catalisador prensado foi alojado em um porta-amostras de vidro, devidamente colocado na célula da unidade correspondente. As amostras foram submetidas a secagem a 573K por 1 hora, seguida por redução a 573K por 1 hora. A varredura de espectro de IV ocorreu na faixa de 450 - 4000 cm⁻¹, sendo que foram realizadas 20 varreduras por espectro. Como referência foi utilizado o espectro da zeólita original, a qual sofreu os mesmos pré-tratamentos que as amostras analisadas. Este espectro serviu como fundo (“background”), para eliminar a contribuição do suporte.

3.2.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS de CO)

As análises foram realizadas com o objetivo de verificar possíveis interações entre os metais e dos mesmos com os suportes, sendo para tal utilizado um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 470 (resolução 4 cm^{-1} e detector MCT-A), equipado com um acessório de reflectância difusa (Spectra-Tech) com câmara para aquecimento até 1073K e janelas de ZnSe. As amostras, sem diluição ou empacotamento, foram tratadas *in situ*.

Primeiramente as amostras passaram por uma secagem com He (30 mL/min) a 673 K por 30 minutos, fazendo-se então um resfriamento a 303 K. Na etapa seguinte foi feita a redução do referido catalisador com H_2 a 573 K por 1 hora, sendo utilizada a mesma vazão da secagem. Depois de realizada uma limpeza com fluxo de He na temperatura de redução, o catalisador foi resfriado até 303 K, seguida pela adsorção de CO a 30 mL/min. Após adquirir o espectro referente ao CO adsorvido sem a presença de espécies possivelmente fisissorvidas, foram feitas dessorções a 423 K e 573 K, sendo possível deste modo inferir acerca da estabilidade das espécies adsorvidas.

3.2.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (DRS)

Pelo método de espectroscopia de reflectância difusa, a intensidade da luz espalhada em um determinado comprimento de onda a partir de uma camada de sólido de “espessura infinita” (em termos práticos 5 nm pode ser considerada uma espessura infinita) é comparada com o espalhamento obtido a partir de uma camada de sólido de “espessura infinita” de uma substância de referência não absorvente (branco). A razão entre a

intensidade luminosa espalhada a partir do catalisador e a espalhada pela referência é registrada em função do comprimento de onda, dando origem ao espectro de DRS.

As amostras foram analisadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5 UV-Vis-NIR, equipado com acessório de reflectância difusa “Harrick Sci.” e de geometria “Praying Mantis”. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e, de forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância $R(\lambda)$ da amostra foi dividida pela reflectância do suporte puro, antes do cálculo da função Schuster-Kubelka-Munk $F(R)$ (DE LANNAY, 1984). A faixa espectral estudada foi de 190 nm a 800 nm, com velocidade de 1800 nm.min⁻¹ e não foi feito nenhum pré-tratamento nas amostras.

3.2.9 Quimissorção de H₂ e CO

Estas análises foram realizadas a fim de que seja possível determinar a dispersão e a área metálica dos catalisadores preparados. As análises foram conduzidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2010C.

As amostras foram pré-tratadas no próprio equipamento a 573 K, sob fluxo de He por 1 hora e depois reduzidas à temperatura de 573 K (a uma taxa de aquecimento de 10 K/min), em fluxo de H₂ por 2 horas. Cada etapa de quimissorção foi precedida por vácuo a 573 K/30 minutos para limpeza da superfície do catalisador.

As análises foram conduzidas a 373 K e as medidas realizadas variando-se a pressão entre 0,07 e 0,43 bar. Com isto, obter-se-á a primeira isoterma, referente à quantidade total de hidrogênio e CO adsorvido.

O sistema passa então por uma limpeza com vácuo e o procedimento é repetido, obtendo-se com isto a segunda isoterma, referente à quantidade de hidrogênio ou CO fisissorvido. Por subtração obtém-se a quantidade de dos mesmos quimicamente adsorvida para cada valor de pressão. Para o cálculo da área metálica, foi utilizada a média destes valores e feita a consideração de que a estequiometria de adsorção de H₂ é igual a 2.

3.2.10 Difração de Raios X “in situ”

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Rigaku DMAX 2500 PC com radiação de cobre (CuK α λ = 1,5488 Å). O intervalo angular de 10-80] foi varrido com passos de 0,02°, utilizando um tempo de contagem de 10s por passo. Os tamanhos dos cristalitos de Pt (referente ao plano (111) da estrutura, foram avaliados através da equação de Scherrer, com os calores da largura a meia altura do pico de maior intensidade (“FWHM” – full width at half maximum) da zeólita NaY, PtO e Pt localizados em 2 θ = X, Y e Z, respectivamente:

$$d = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

Onde λ é o comprimento de onda do raio-X, k é um fator de forma da partícula (0,9 no caso de partículas cúbicas), β é a largura corrigida a meia altura do pico de difração (em radianos) e θ é o ângulo de difração. O parâmetro β foi determinado considerando a seguinte relação:

$$\beta = (B_{\text{obs}}^2 - b^2)^{1/2}$$

Onde B_{obs} é a largura observada a meia altura e b é a largura a meia altura do padrão interno, no caso da zeólita NaY. Os catalisadores foram tratados seguindo o mesmo procedimento de teste catalítico (Seção 3.3). Após a coleta de dados a temperatura ambiente e a 673K (mesma temperatura de teste catalítico), foi feito então um refinamento utilizando o método de Rietveld, visando diferenciar as contribuições de cada composto cristalino na amostra

3.3 Testes Catalíticos

3.3.1 Equipamento e Procedimento

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma unidade de alta pressão acoplada, em linha, a um cromatógrafo FID com coluna capilar. O cromatógrafo é dotado de um sistema de injeção automático, que permite análises contínuas durante períodos longos de reação. As condições do teste, incluindo as condições cromatográficas empregadas encontram-se descritas nas TABELAS 3.3 e 3.4 e o procedimento resumido no fluxograma apresentado na FIGURA 3.1. Para cada teste foram utilizados 200 mg de catalisador sem diluição do leito. Os resultados dos testes catalíticos são analisados em termos de atividade e seletividade utilizando os conceitos:

$$\text{Convers\~{a}o} = \frac{(\text{moles quinolina a limita\~{c}o} - \text{moles quinolina produtos}) * 100}{\text{moles quinolina a limita\~{c}o}}$$

$$\text{Seletividade HDN} = \frac{(\sum \text{moles produtos não hidrogenados}) * 100}{\sum \text{moles quinolina a alimentação}}$$

TABELA 3.3: Condições de Teste Catalítico

<i>Temperatura de redução</i>	573 K
<i>Taxa de aquecimento</i>	5 K/min
<i>Tempo</i>	2 horas
<i>Temperatura de reação</i>	673 K
<i>Pressão da reação</i>	50 bar
<i>Carga</i>	Quinolina (2% p/p) em cicloexano +(100 ppm a 500 ppm de S, sendo utilizado CS ₂)
<i>Vazão de carga líquida</i>	20 mL/h
<i>Vazão de H₂</i>	1000 mL/min
<i>Velocidade espacial</i>	78,4 h ⁻¹
<i>Tempo total de reação</i>	em torno de 20 horas

TABELA 3.4: Condições cromatográficas

<i>Tipo de detector</i>	FID
<i>Tipo de coluna</i>	DB1 (CPSIL 5CB)
<i>Temperatura do detector</i>	553 K
<i>Temperatura do injetor</i>	523 K
<i>Temperatura inicial do forno</i>	313 K
<i>Temperatura final do forno</i>	453 K
<i>Taxa de aquecimento</i>	5 K/min
<i>Tempo de patamar</i>	35 min
<i>Gás de arraste</i>	He 1,5 mL/min

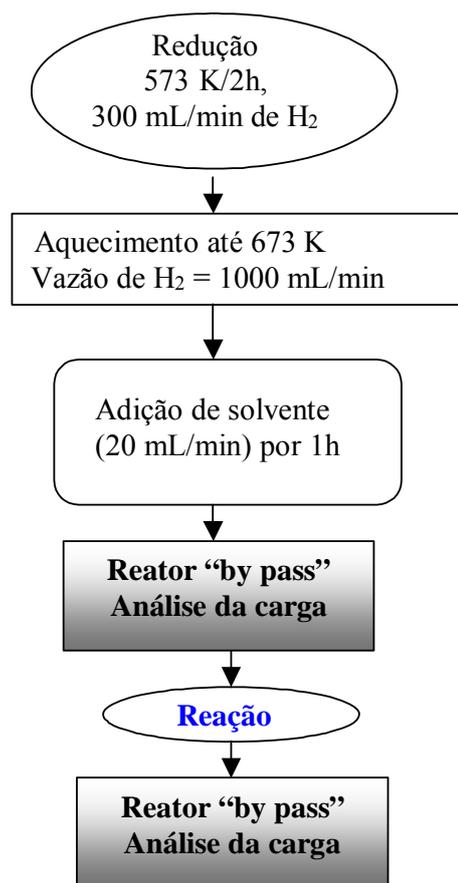


FIGURA 3.1: Fluxograma Simplificado do Procedimento dos Testes Catalíticos

3.3.2 Estabilidade na presença de enxofre

Nesta última etapa do trabalho, o catalisador que apresentou o melhor desempenho na reação de HDN da quinolina foi testado algumas vezes com teor de enxofre na carga variando de 100 a 500 ppm. Desta forma, a estabilidade do catalisador em condições mais severas de enxofre foi obtida.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

Os teores de platina e molibdênio dos catalisadores monometálicos e bimetálicos foram determinados por FRX e os valores encontrados são apresentados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1: Resultados dos teores metálicos

<i>Amostra</i>	<i>Teor nominal</i>	<i>Teor FRX</i>	<i>Teor FRX</i>	<i>Teor FRX</i>
	<i>Pt - Mo</i>	<i>Mo</i>	<i>Pt</i>	<i>Na</i>
1Pt/NaY	1 – 0	0	1,0	6,2
1Mo/NaY	0 – 1	1,0	0	6,2
1Pt1Mo/NaY	1 – 1	1,0	1,1	6,2
1Pt/HY	1 – 0	0	1,0	0,2
1Mo/ HY	0 – 1	1,1	0	0,2
1Pt1Mo/ HY	1 – 1	1,0	0,9	0,2

A primeira observação é que os teores nominal e real dos catalisadores monometálicos e bimetálicos estão com valores muito próximos (1%) estando as pequenas variações observadas dentro do erro permitido no método de análise. A segunda observação é que apesar da incorporação de platina em zeólitas NaY ser feita geralmente

tendo como base o estudo clássico apresentado por GALLEZOT (1979), optou-se pela adição de platina por impregnação seca, a fim de evitar a perda de Mo durante a etapa de lavagem do catalisador na preparação por troca iônica, como constatado por COLMAN (2003).

Além disso, através da TABELA 4.2, observa-se que as razões molares Na/Al permanecem com valores inalterados com relação à zeólita em todos os catalisadores, o que pode ser um indicativo de que provavelmente não houve substituição dos cátions de compensação da zeólita NaY. Vale ressaltar que uma vez que durante a preparação da zeólita HY, houve a substituição dos cátions de compensação Na^+ , não é possível obter esta relação para os catalisadores suportados em HY.

Verifica-se ainda através da TABELA 4.2 uma pequena desaluminização na zeólita HY e nos catalisadores preparados tendo a mesma como suporte. Esta desaluminização pode estar relacionada a algum tipo de fragilidade ocasionada na estrutura durante a preparação da zeólita HY tendo como base a zeólita NaY, sendo que fica mais evidente com a adição dos metais, especialmente após a adição de molibdênio. Vale ressaltar neste caso que esta desaluminização pode ser mais acentuada do que a observada, uma vez que as informações nesta análise fornecem o valor do SAR químico e não do SAR de rede.

TABELA 4.2: Razões atômicas globais

<i>Amostra</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Na/Al</i>
NaY	2,5	1,0
1Pt/NaY	2,5	1,0
1Mo/NaY	2,5	1,0
1Pt1Mo/NaY	2,5	1,0
HY	2,5	/
1Pt/HY	2,3	/
1Mo/ HY	2,2	/
1Pt1Mo/ HY	2,1	/

4.1.2 Caracterização Textural

Os valores de caracterização textural da zeólita e dos catalisadores são apresentados na TABELA 4.3.

TABELA 4.3: Resultados de caracterização textural

<i>Amostra</i>	<i>Área BET</i> <i>(m²/g)</i>	<i>Vol poros</i> <i>(cm³/g)</i>	<i>Vol mic</i> <i>(cm³/g)</i>
NaY	717	0,36	0,34
1Pt/NaY	715	0,36	0,36
1Mo/NaY	686	0,31	0,30
1Pt1Mo/NaY	703	0,35	0,35
HY	700	0,31	0,28
1Pt/HY	692	0,31	0,30
1Mo/HY	652	0,29	0,29
1Pt1Mo/ HY	696	0,30	0,29

Como já era esperado, a área específica encontrada para a zeólita NaY, que foi utilizada como suporte, foi bastante alta e portanto trata-se de uma estrutura predominantemente microporosa. Além disso, nos catalisadores monometálicos de Mo observa-se uma diminuição nos valores de área específica e do volume de poros com relação aos suportes sendo uma diminuição discreta tanto na zeólita NaY como na zeólita HY. No entanto, em ambos os casos ao adicionar a Pt a estes catalisadores monometálicos de Mo os valores de área e volume de poros voltam a ficar próximos aos valores encontrados para o suporte, provavelmente devido a redispersão do molibdênio após a adição da platina, com conseqüente desobstrução de poros.

LECLERCQ *et al.* (1994), estudando catalisadores bimetálicos Pt-Mo/SiO₂ preparados por co-impregnação atribuíram estas mudanças de área dos catalisadores à alta mobilidade das espécies de Mo, que acabavam por cobrir parte da superfície. Estas espécies estariam presentes, segundo os autores, tanto para o Mo depositado sobre catalisadores monometálicos de Pt, como para os catalisadores preparados através da adição de platina sobre catalisadores monometálicos de molibdênio, embora tenham constatado que as modificações eram menos significativas no último caso.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Para verificar a presença de espécies cristalinas de Mo nos diferentes catalisadores preparados, foram feitas medidas de DRX. A FIGURA 4.1 mostra os difratogramas de raios-X dos catalisadores e da zeólita NaY, utilizada para fins de comparação. Na FIGURA 4.2 é mostrado o difratograma do MoO₃, para melhor visualização das reflexões dos planos cristalinos, devido a grande diferença de intensidades de tais reflexões com relação às

outras amostras. Vale ressaltar que análise de DRX no MoO_3 apresentada na FIGURA 4.2 foi realizada apenas para verificar as posições características dos picos no óxido e que as mesmas não foram observadas nos catalisadores estudados.

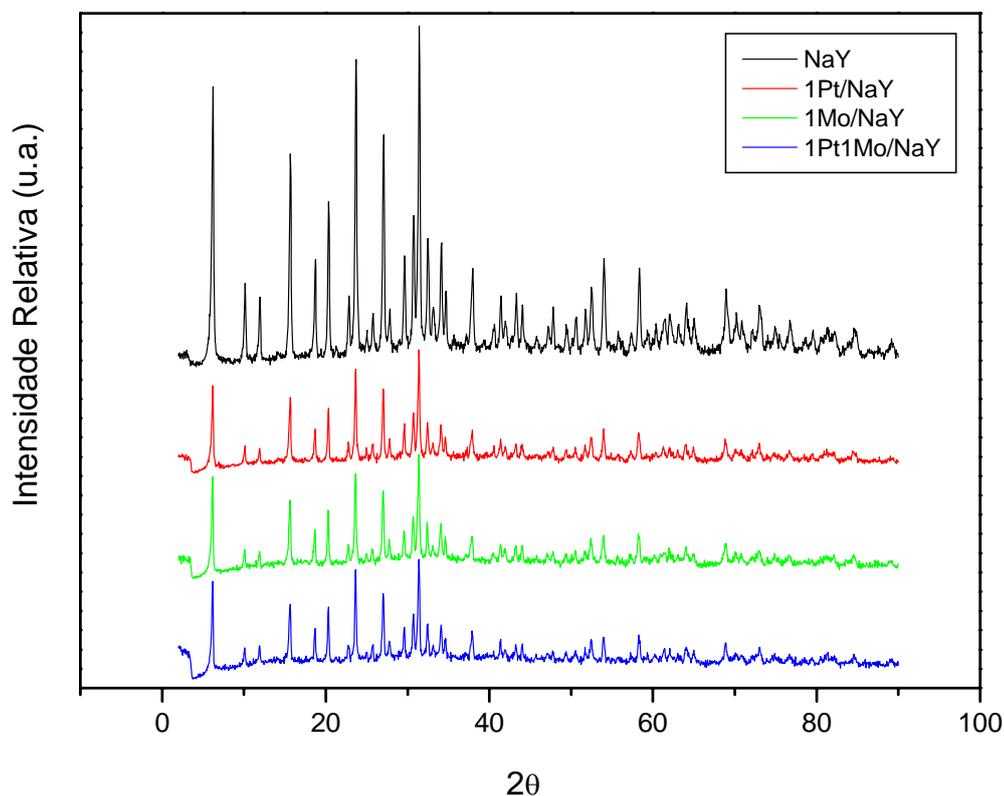


FIGURA 4.1: Difratograma de Raios-X dos catalisadores suportados em NaY

A análise dos difratogramas mostra que a introdução de metais aparentemente não afetou a integridade da estrutura da zeólita; havendo apenas um decréscimo de intensidade dos picos no caso dos catalisadores monometálicos e bimetálicos. Este decréscimo de intensidade observado não deve, no entanto, ser relacionado à perda severa de cristalinidade da estrutura, pois quando isto ocorre há uma diminuição significativa de intensidade de picos isolados o que não ocorre nos catalisadores apresentados na FIGURA 4.1, cuja diminuição ocorre em proporção semelhante (BALDANZA *et al.*, 1999).

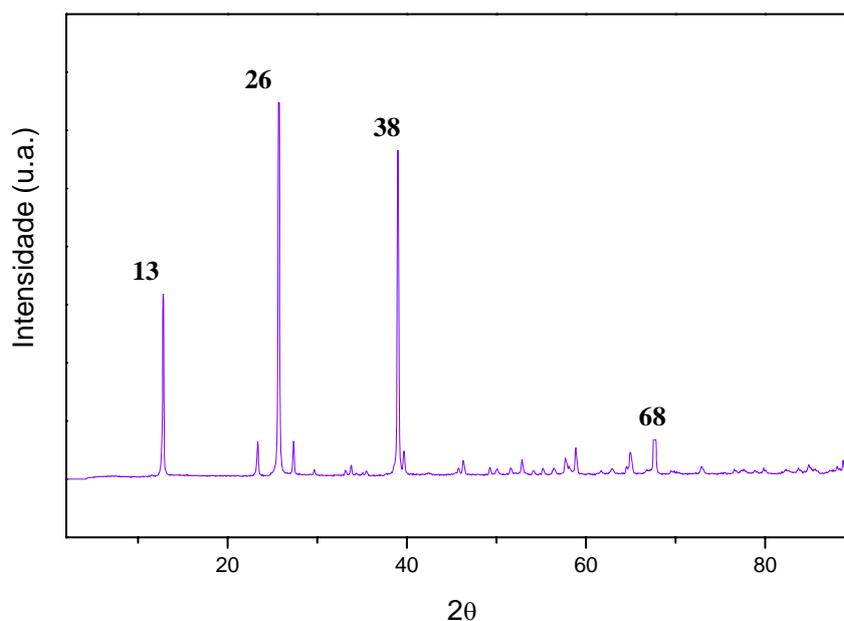


FIGURA 4.2: Difratoograma de Raios-X do MoO₃

TAN *et al.* (2002) estudaram a incorporação do Mo em uma zeólita HZSM-5 e verificaram que as intensidades dos picos entre 22-25° reduziram significativamente quando a temperatura de calcinação foi aumentada de 773 K para 1023 K. Tal resultado os levou à conclusão de que parte da estrutura da zeólita havia sido destruída com o uso de temperatura de calcinação elevada.

No caso dos catalisadores 1Pt/NaY, 1Mo/NaY e 1Pt1Mo/NaY, foi observado um comportamento diferente do verificado por TAN *et al.* (2002). Neste caso, os catalisadores exibem difratogramas com intensidades menores em todos os picos quando comparados ao difratograma da zeólita original. Este comportamento tanto pode ter sido causado por algum tipo de interferência causada na estrutura durante os procedimentos de secagem e calcinação, como também pela possível ocorrência de pequenas espécies oxidas de Pt e Mo nos canais da zeólita, como já verificado por CID *et al.* (1993) em catalisadores Mo/NaY com 1% p/p de metal. A análise revelou ainda que não foi possível detectar a presença de

cristais de Mo na superfície ou nas cavidades da zeólita, pois não foram observados picos correspondentes ao MoO₃ (FIGURA 4.2). LI *et al.* (1999), também não observaram a presença de cristais de Mo ao analisarem por DRX catalisadores NiMo/NaY com 5% de Mo. Os autores sugeriram que as partículas de fases óxidas de Mo, se presentes, seriam menores que 5 nm (WANG *et al.*, 1997, JANG *et al.*, 1999, LEOCADIO *et al.*, 2004), estando portanto fora da sensibilidade de leitura do aparelho. Deste modo, pode-se inferir que os catalisadores preparados com 1% de platina e 1% de molibdênio suportados na zeólita NaY encontram-se bem dispersos, com partículas de platina e de molibdênio muito pequenas.

4.1.4 Redução à Temperatura Programada

A análise de redução à temperatura programada teve como objetivo verificar a redutibilidade das espécies de Pt e Mo presentes nos catalisadores. Uma vez que a redutibilidade dos íons metálicos na zeólita depende fundamentalmente do seu potencial de redução e de sua interação com a zeólita e entre os metais presentes, torna-se possível inferir sobre os diferentes graus de redução destes íons.

As FIGURAS 4.3 a 4.5 mostram os perfis de redução dos catalisadores 1Pt, 1Mo e 1Pt1Mo suportados em NaY, sendo o grau de redução dos metais apresentado na TABELA 4.4, calculado levando em conta o consumo de H₂ na região destacada em cada figura à esquerda da linha tracejada. Os catalisadores suportados em HY não mostraram perfil de redução na faixa de temperatura estudada.

TABELA 4.4: Grau de redução dos catalisadores de Pt e Mo

Catalisador	Grau de Redução	Grau de Redução
	Pt (%) <i>Pt²⁺ a Pt⁰</i>	Mo(%) <i>Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺</i>
1Pt/NaY Região 1	75	/
1Mo/NaY Região 2	/	60
1Pt1Mo/NaY	90 Região 1	86 Região 2

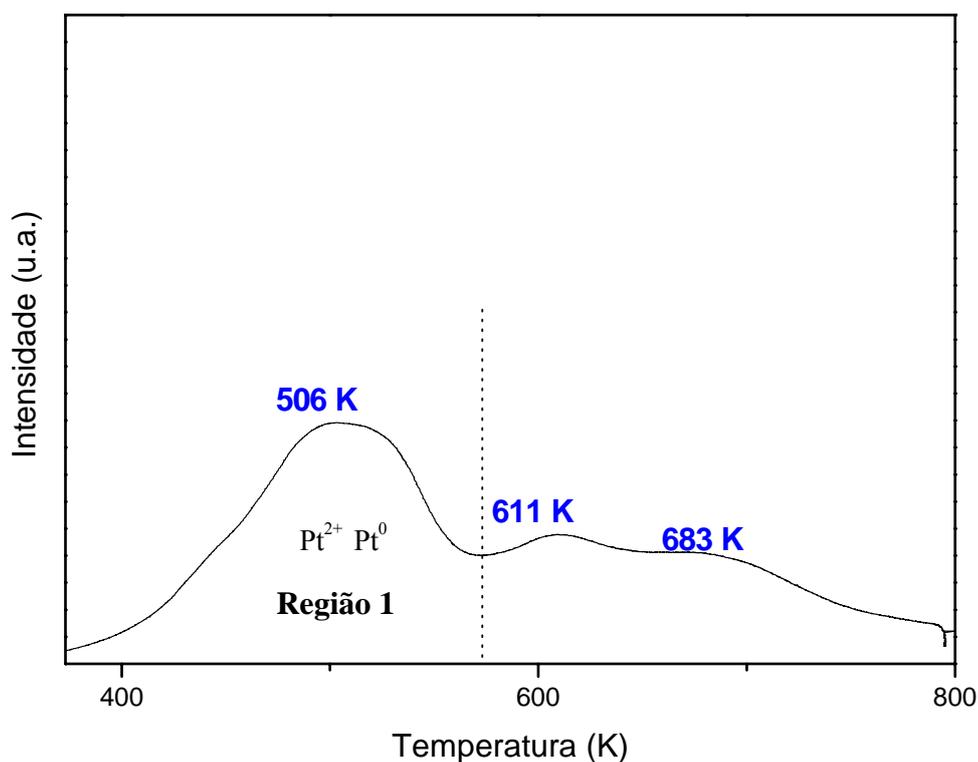


FIGURA 4.3: Perfil de redução do catalisador 1Pt/NaY

Observa-se no caso do catalisador 1Pt/ NaY (FIGURA 4.3) a presença de 3 regiões de redução em torno de 506 K, 611 K e 683 K. LIESKE *et al.* (1983), e SILVA *et al.*,(2000), atribuíram em seu estudo o pico que fica na região entre 480K e 560 K à

presença de espécies superficiais contendo cloro, tais como $[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ e $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s$. No entanto, cabe ressaltar que no estudo realizado por RADDI *et al.*, (2000) foi verificado um pico bem definido de redução de platina em torno de 423K, atribuído à redução exclusivamente de PtO. Como na FIGURA 4.3 o que se observa é um pico largo que começa em torno de 400 K e termina em torno de 580 K e adicionalmente verificando pela TABELA 4.4 que nesta região a platina já se encontra 75% reduzida, pode-se dizer que tanto espécies contendo cloro como PtO estão presentes. O pico em torno de 611 K seria referente à redução de espécies de Pt^{2+} à Pt^0 e o último pico em torno de 683 K às espécies de Pt^{4+} , ambos em pequena proporção.

No caso do catalisador monometálico de molibdênio, a redução só acontece em temperaturas mais elevadas, como observado na FIGURA 4.4. Não são identificados picos bem definidos, mas sim uma região de redução entre 914 K e 1204 K. De acordo com THOMAS *et al.* (1983), e REGALBUTO *et al.* (1994) o pico em torno de 900 K corresponde à redução de MoO_3 a MoO_2 , sendo que esta região de redução, que começa em torno de 773 K, poderia englobar também a redução parcial de Mo^{6+} a Mo^{4+} (GUTIÉRREZ *et al.*, 2007). O pico em torno de 1031 K, pode ser atribuído a uma segunda etapa de redução de espécies de Mo (Mo^{6+} a Mo^{4+}) (SILVA *et al.*, 2000) ou até mesmo a uma primeira etapa de redução de espécies tetraédricas Mo^{6+} que estariam em forte interação com o suporte. A temperatura mais alta de 1204 K compreende a redução das espécies de molibdênio restantes, incluindo as espécies tetraédricas de Mo altamente dispersas (SILVA *et al.*, 2000).

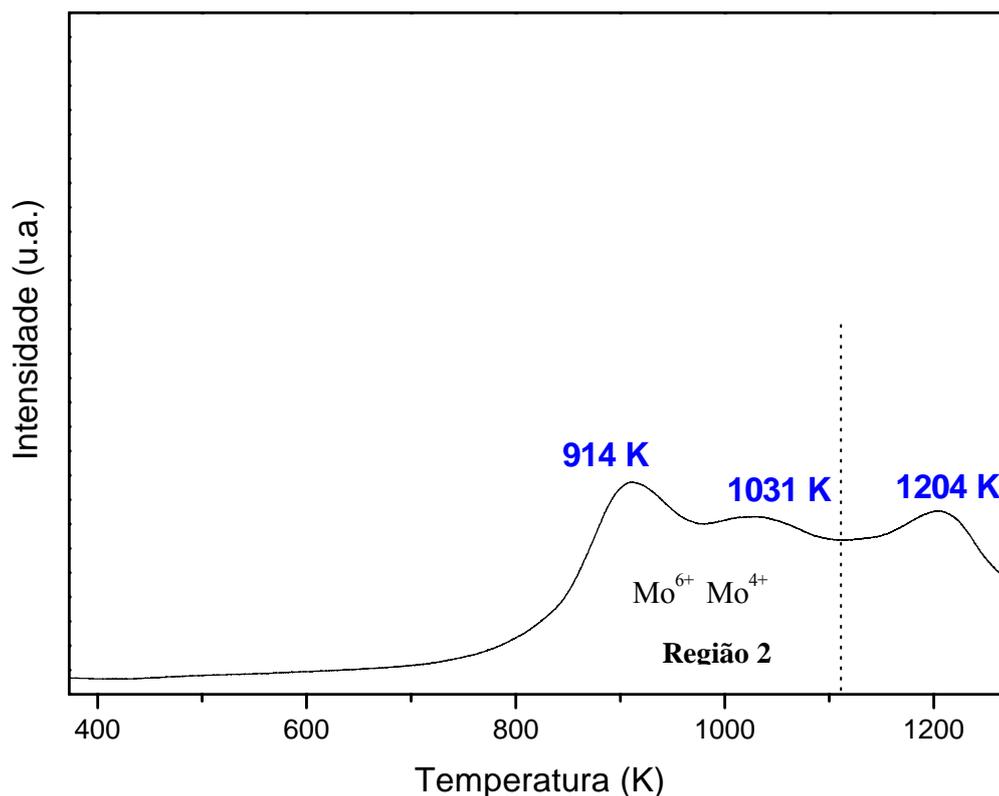


FIGURA 4.4: Perfil de redução do catalisador 1Mo/NaY

Com relação ao perfil de redução do catalisador bimetálico, observa-se que o molibdênio tem o seu perfil de redução completamente modificado após a adição da platina. Pode-se observar, através da FIGURA 4.5 que houve um deslocamento significativo para uma região de temperaturas mais baixas, sendo observado um pequeno ombro a 477 K e picos em 538 K, 696 K e 1120 K. A platina inicia sua redução em torno de 477 K com a redução das espécies superficiais contendo cloro e PtO seguida pela redução de Pt^{2+} a Pt^0 a 538 K, sendo que grande parte dela (90%) já está completamente reduzida antes de 673 K; como observado na TABELA 4.4. O pico a 696 K está associado à redução de Mo^{6+} a Mo^{4+} ; e as espécies de molibdênio mais dispersas ou de redução mais difícil estariam em torno de 1120 K, temperatura final inferior àquela verificada no caso do catalisador de Mo monometálico, que é de 1204 K.

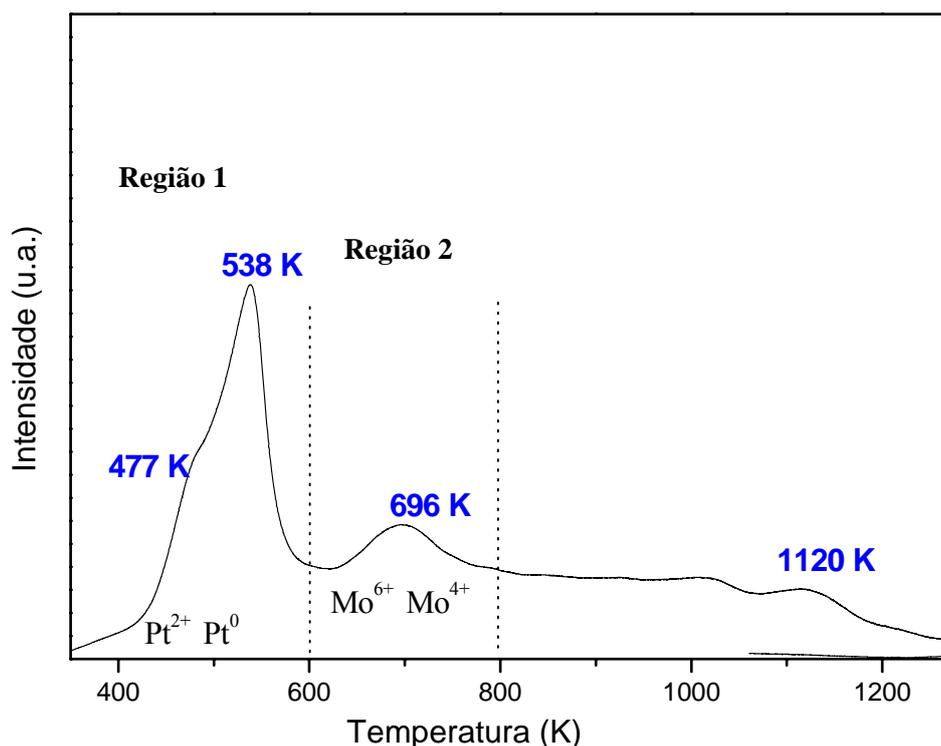


FIGURA 4.5: Perfil de redução do catalisador 1Pt1Mo/NaY

Alguns trabalhos sobre catalisadores bimetálicos têm mostrado o efeito de um metal mais facilmente redutível sobre um segundo metal de menor facilidade de redução. JAO *et al* (1996) observaram para catalisadores Ni-Pt suportados em mordenita que os perfis de temperatura de redução para os catalisadores bimetálicos diferiam daqueles obtidos para os catalisadores contendo somente Pt ou somente Ni. Nesse sentido, para catalisadores Co-Pd suportados em zeólita NaY (ZHANG e SACHTLER, 1990) foi observado que ocorre uma maior redutibilidade do Co na presença da Pd evidenciado pelo deslocamento do pico de redução para temperaturas menores. O mesmo foi verificado no caso de catalisadores Pd-Mo/Al₂O₃ no estudo de BALDANZA *et al.* (1999) com diferentes teores de molibdênio.

Cabe ressaltar também que a redução das espécies de platina foi promovida de uma região de 506K a 611 K para o caso do catalisador 1Pt/NaY para uma temperatura em

torno de 538 K para a redução das espécies de platina presentes no catalisador 1Pt1Mo/NaY. Isto de certo modo sugere que esteja havendo alguma interação entre as espécies de Pt e Mo.

4.1.5 TPD de NH₃

A fim de verificar a força ácida dos sítios presentes nos catalisadores foi utilizada a técnica de TPD de NH₃. As FIGURAS 4.6 a 4.9 mostram os perfis de dessorção da zeólita NaY e dos catalisadores nela suportados e as FIGURAS 4.10 a 4.13 se referem à zeólita HY e respectivos catalisadores. Analisando-se os perfis de dessorção na zeólita NaY e dos catalisadores tendo a mesma como suporte, pode-se observar que as amostras mostraram um máximo de dessorção de amônia em três regiões (em torno de 660K, 630K-680 K e 740 K-780 K); mesmas regiões observadas por INGELSTEN *et al.* (2003) e por LIU *et al.* (2000), em catalisadores de Pt suportados em sílica/alumina.

Na FIGURA 4.6, referente a zeólita NaY, observa-se uma temperatura de dessorção em torno de 800 K, sendo o referido pico de pequena intensidade. No entanto, o perfil de dessorção se altera completamente com a adição da platina e do molibdênio. Verifica-se pela FIGURA 4.7 que o catalisador monometálico de platina apresenta uma temperatura bem definida de dessorção em torno de 660 K enquanto no catalisador 1Mo/NaY (FIGURA 4.8) existe um pico em 605K. O catalisador bimetálico apresenta um perfil de dessorção semelhante ao observado para o catalisador 1Mo/NaY, apresentando um único pico bem definido na temperatura de 630 K

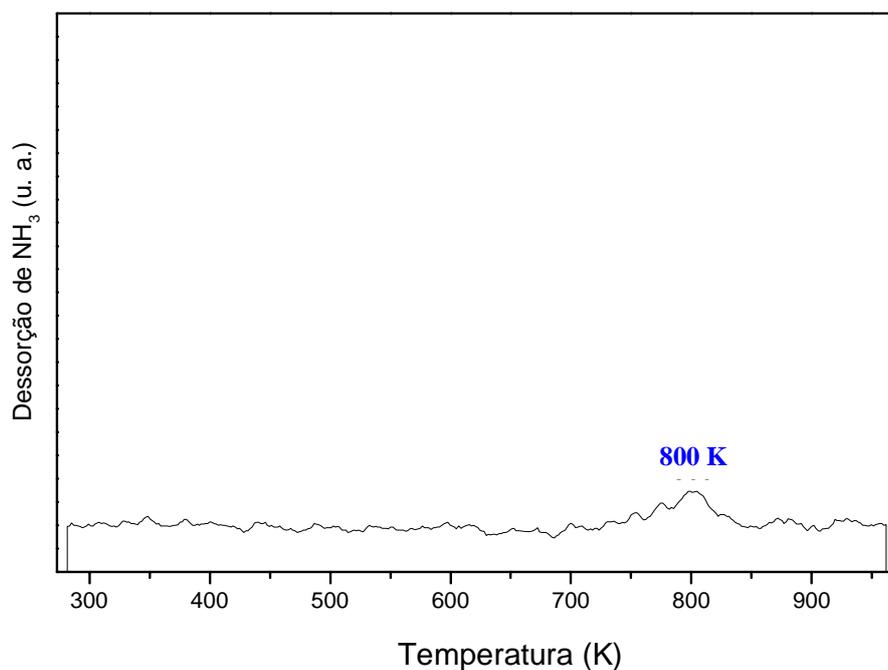


FIGURA 4.6: Perfil de dessorção de NH_3 da zeólita NaY

De acordo com o trabalho de LI *et al.* (1999), onde foram analisados em conjunto TPD de NH_3 e IV de piridina, os autores sugeriram que a região de dessorção em torno de 580 K seria denominada como região de sítios fracos, onde a adsorção aconteceria em sítios ácidos de Lewis. As outras duas regiões citadas anteriormente seriam referentes aos sítios considerados médios e fortes, sendo a adsorção feita preferencialmente em sítios ácidos de Brønsted. Estas informações estão de acordo com o que foi verificado nos catalisadores suportados na zeólita NaY.

O catalisador 1Mo/NaY apresenta grande parte de sua dessorção de NH_3 na região denominada de sítios fracos, com a predominância de sítios ácidos de Lewis; enquanto os catalisadores 1Pt/NaY (FIGURA 4.7) e 1Pt1Mo/NaY (FIGURA 4.9) só apresentam pico de dessorção de amônia na região denominada de sítios moderados, com picos únicos a 660 K 630 K respectivamente.

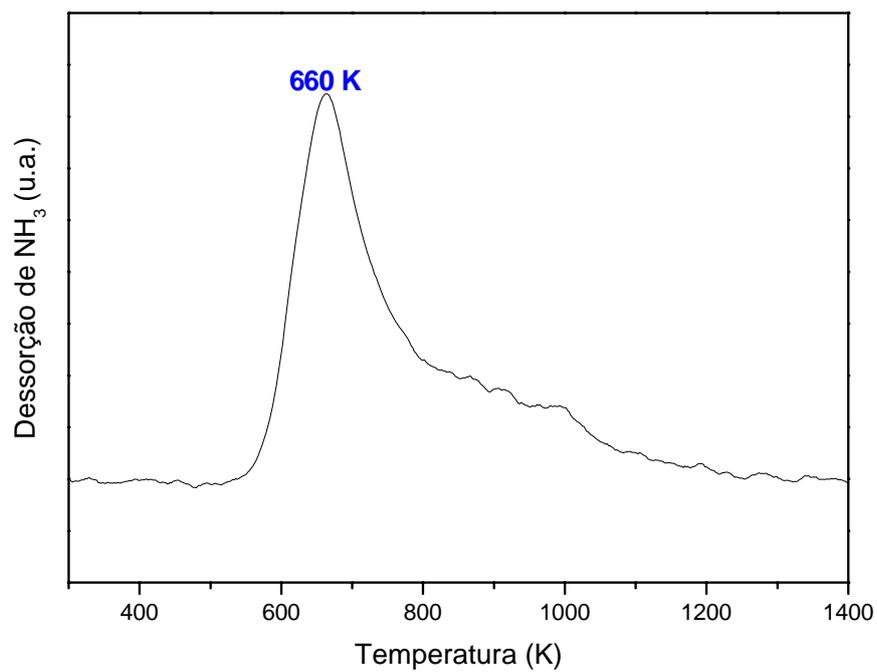


FIGURA 4.7: Perfil de dessorção de NH₃ do catalisador 1Pt/NaY

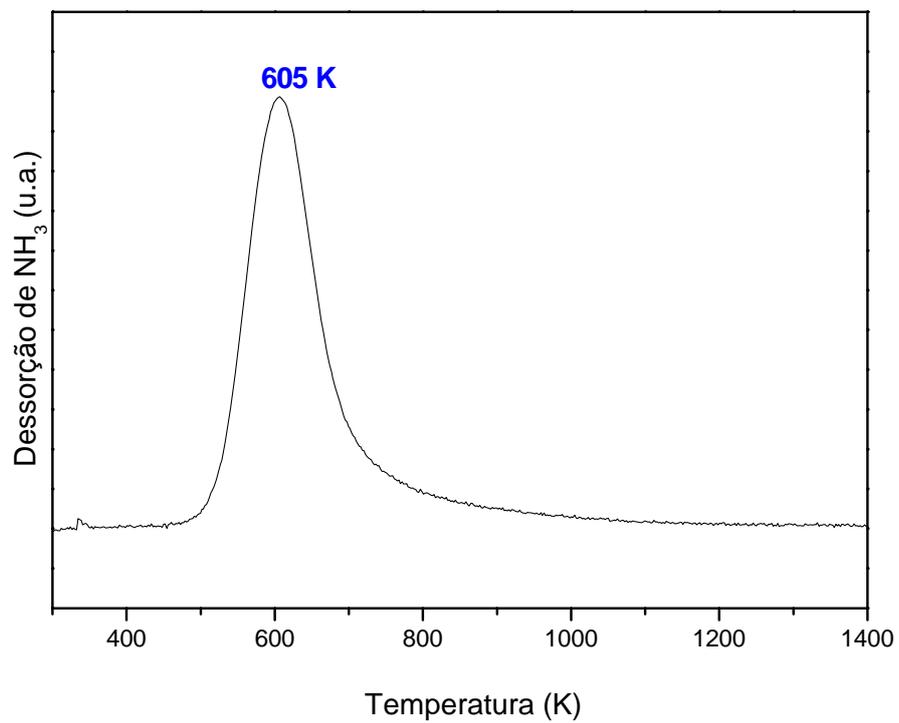


FIGURA 4.8: Perfil de dessorção de NH₃ do catalisador 1Mo/NaY

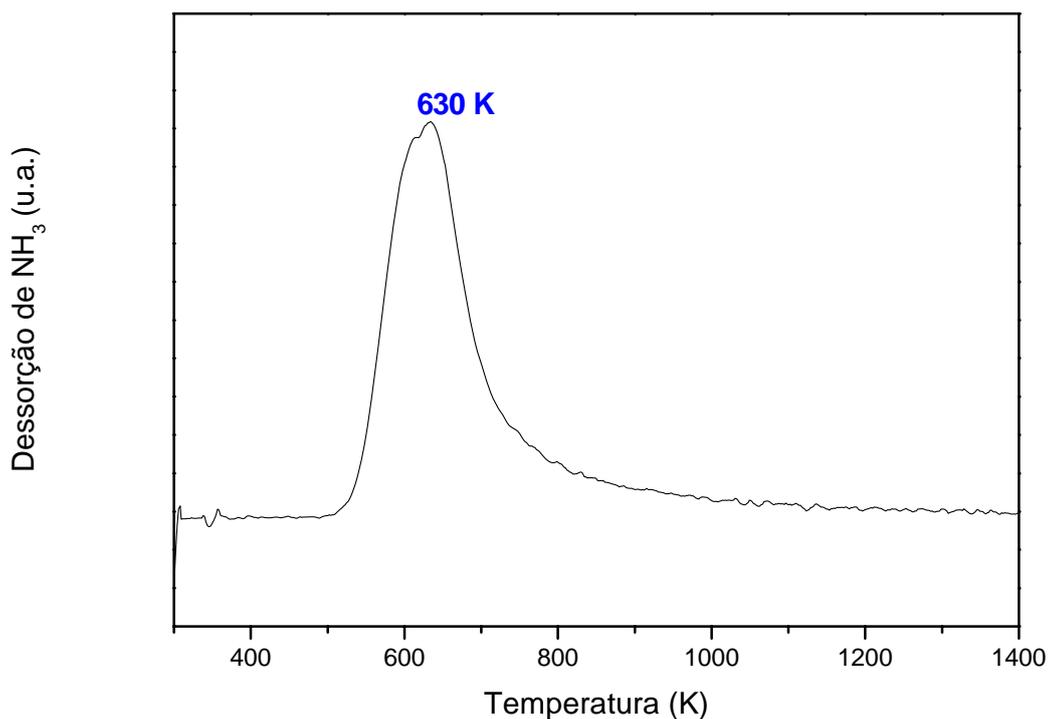


FIGURA 4.9: Perfil de dessorção de NH_3 do catalisador 1Pt1Mo/NaY

Analisando os perfis de dessorção dos catalisadores suportados na zeólita HY, observa-se a predominância de dessorção em temperaturas mais elevadas, sendo verificado que tanto os catalisadores como a zeólita HY dessorvem apenas em temperaturas acima de 650 K, possivelmente havendo apenas a formação de sítios ácidos de Brønsted. No entanto, uma vez que neste conjunto de catalisadores suportados em zeólita HY não estão disponíveis informações sobre o IV de piridina, isto não pode ser afirmado concretamente.

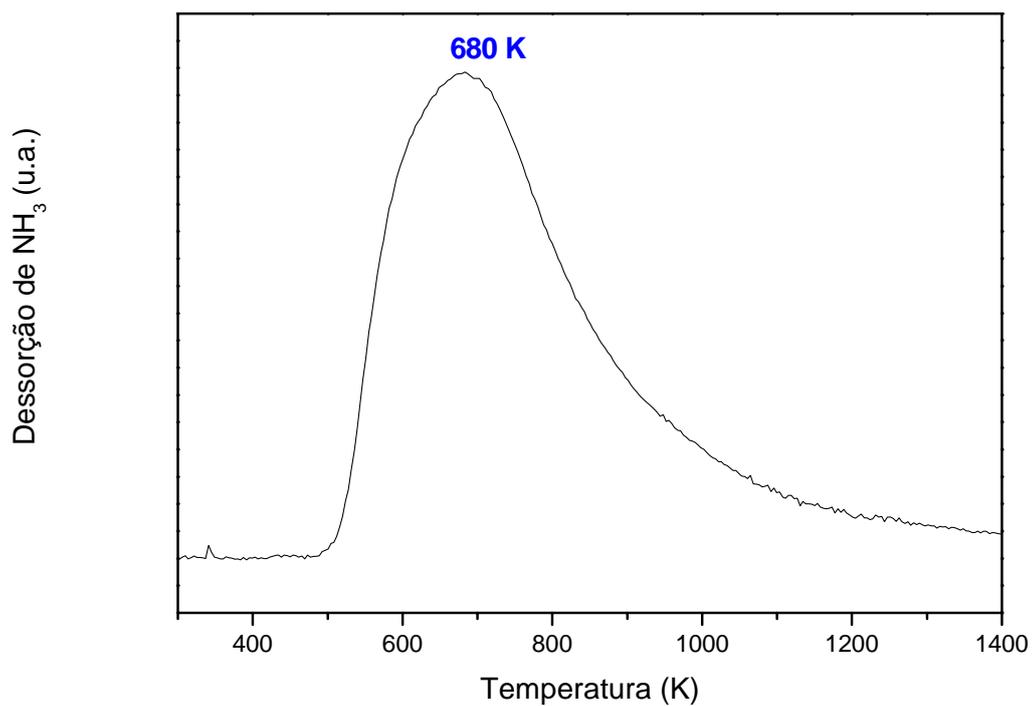


FIGURA 4.10: Perfil de dessorção de NH₃ da zeólita HY

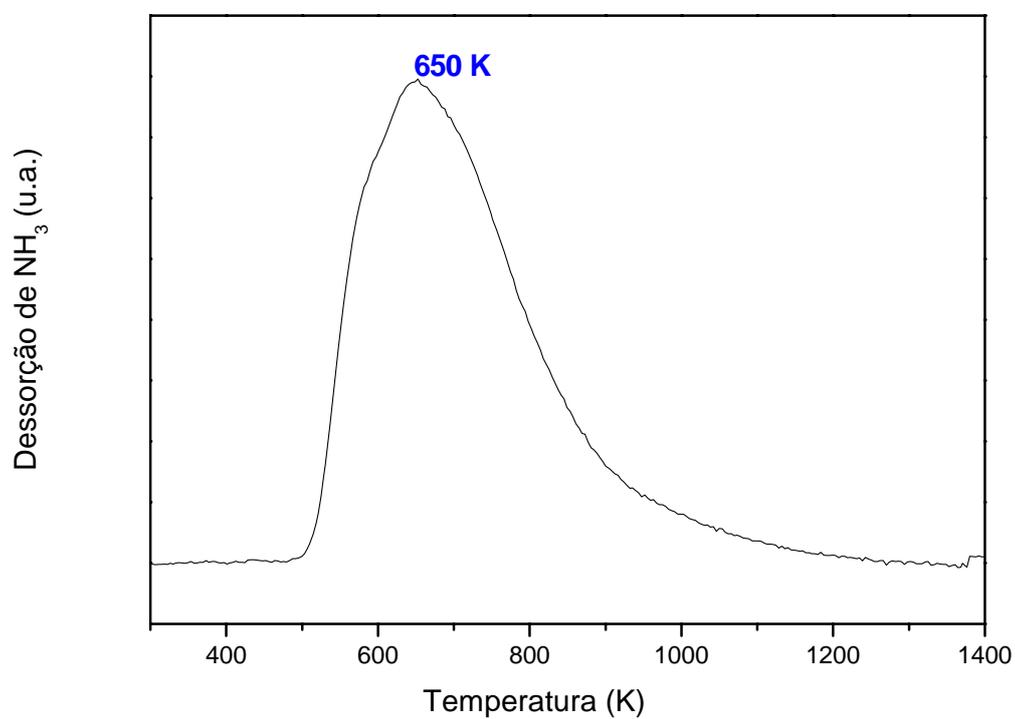


FIGURA 4.11: Perfil de dessorção de NH₃ do catalisador 1Pt/HY

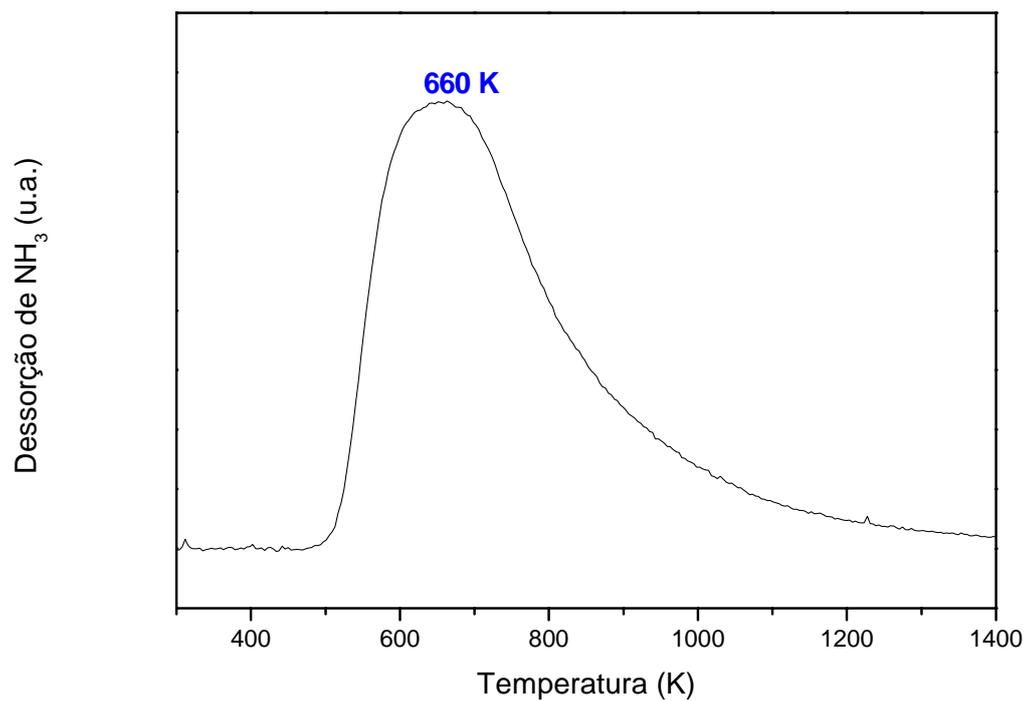


FIGURA 4.12: Perfil de dessorção de NH₃ do catalisador 1Mo/HY

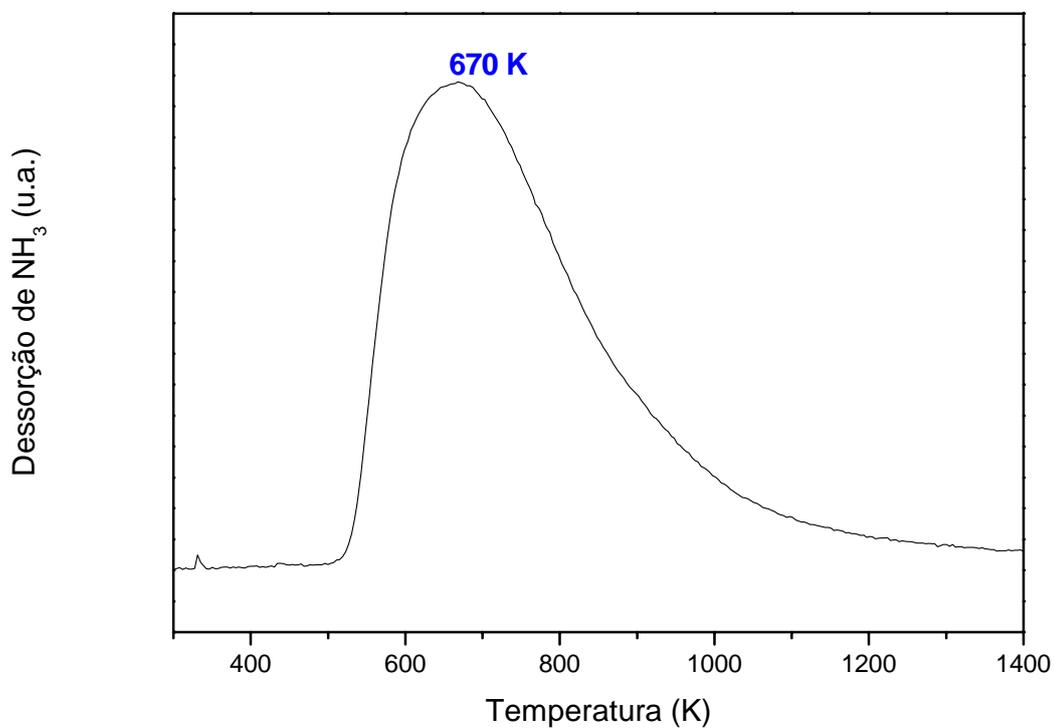


FIGURA 4.13: Perfil de dessorção de NH₃ do catalisador 1Pt1Mo/HY

A TABELA 4.5 apresenta os valores de acidez total medidos para cada uma das amostras Também são apresentados os valores de força ácida, de acordo com a quantidade de NH₃ dessorvida em cada uma das curvas. Através da tabela é possível verificar que a zeólita NaY não apresenta acidez elevada, pois o consumo de amônia por grama de catalisador é baixo, no entanto estes sítios estão concentrados na região de maior temperatura, adsorvendo as moléculas fortemente.

A adição da platina por impregnação seca fez com que a acidez total aumentasse com relação ao suporte NaY, sendo observada a mesma faixa de temperaturas do estudo realizado por COLMAN (2003), onde a platina foi incorporada pelo método de troca iônica. Adicionalmente, observou-se que a acidez total é menor no caso dos catalisadores preparados por impregnação seca, sendo o valor de consumo encontrado pelo referido autor para um catalisador equivalente preparado por troca iônica de 747,9 μmol NH₃/g catalisador.

TABELA 4.5: Acidez total e força ácida

<i>Amostra</i>	<i>Consumo</i> (μmol NH ₃ /g cat.)	<i>Dessorção de</i> NH ₃ (Kelvin)	<i>Força ácida</i> (%)		
			Pico 1	Pico 2	Pico 3
			580-600 K	630K-680K	740K-800K
NaY	20	800	/	/	100
1Pt/ NaY	133	660	/	100	/
1Mo/ NaY	803	605	100	/	/
1Pt1Mo/ NaY	600	630	/	100	/
HY	1430	680	/	100	/
1Pt/ HY	1340	650	/	100	/
1Mo/ HY	3850	660	/	100	/
1Pt1Mo/ HY	1390	670	/	100	/

Após a adição de molibdênio à zeólita NaY observa-se uma acidez consideravelmente maior em relação à zeólita e ao catalisador 1Pt/NaY e mantém um valor expressivo após a adição da platina para preparação do catalisador bimetálico. Este comportamento pode indicar possíveis interações entre os metais e dos mesmos com o suporte, uma vez que tanto o catalisador 1Mo/NaY como o catalisador 1Pt1Mo/NaY possuem sítios localizados na região dos sítios denominados moderados. Isto indica que apesar de haver uma quantidade pequena de Mo nos catalisadores bimetálicos, como já verificado por FRX, a sua alta mobilidade faz com que possa estar cobrindo a Pt, ou interagindo com a mesma mudando suas características de adsorção.

Analisando a zeólita HY e os catalisadores tendo a mesma com o suporte observa-se que tanto a zeólita como os catalisadores apresentam pico de dessorção na mesma região, com temperaturas na faixa de 630-680 K. Após a adição de molibdênio na preparação do catalisador 1Mo/HY o consumo por grama de catalisador aumenta consideravelmente, mas após a adição da platina para a preparação do catalisador 1Pt1Mo/HY obtém-se mesma faixa de valores encontrada para a zeólita HY e para o catalisador 1Pt/HY. Isto indica que uma vez que a zeólita em questão possui uma acidez muito maior que a da zeólita NaY, a adição dos metais não será determinante nas características de adsorção apresentadas pelo catalisador, prevalecendo sempre as características ácidas expressivas da zeólita HY.

4.1.6 Infravermelho de piridina

As análises de infravermelho de piridina foram feitas visando discriminar os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted presentes nos catalisadores. Os espectros de infravermelho

da zeólita NaY (FIGURA 4.14) apresentam 3 bandas bem definidas em 1142 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} , com dois pequenos ombros em 1573 e 1613 cm^{-1} . A banda localizada em 1442 cm^{-1} refere-se a adsorção em sítios ácidos de Lewis presente na zeólita, ressaltando que a piridina encontra-se adsorvida em sítios de Lewis fracos, uma vez que não estão mais presentes após dessorção a 573 K . A banda localizada em 1490 cm^{-1} , diz respeito a uma contribuição de sítios ácidos de Lewis e Brönsted, sendo que ROSENTHAL *et al.* (1998) e WANG *et al.* (1999), sugerem que a contribuição dois tipos de sítios é proporcionalmente igual nesta região. No entanto, uma vez que a absorvidade apresentada pela banda a 1490 cm^{-1} é pequena em relação a banda a 1442 cm^{-1} , tem-se a evidência de que apenas sítios ácidos de Lewis estão presentes. Isto se deve o fato de que os mesmos autores verificaram intensidades equivalentes para as referidas bandas quando existe a formação de sítios de Brönsted.

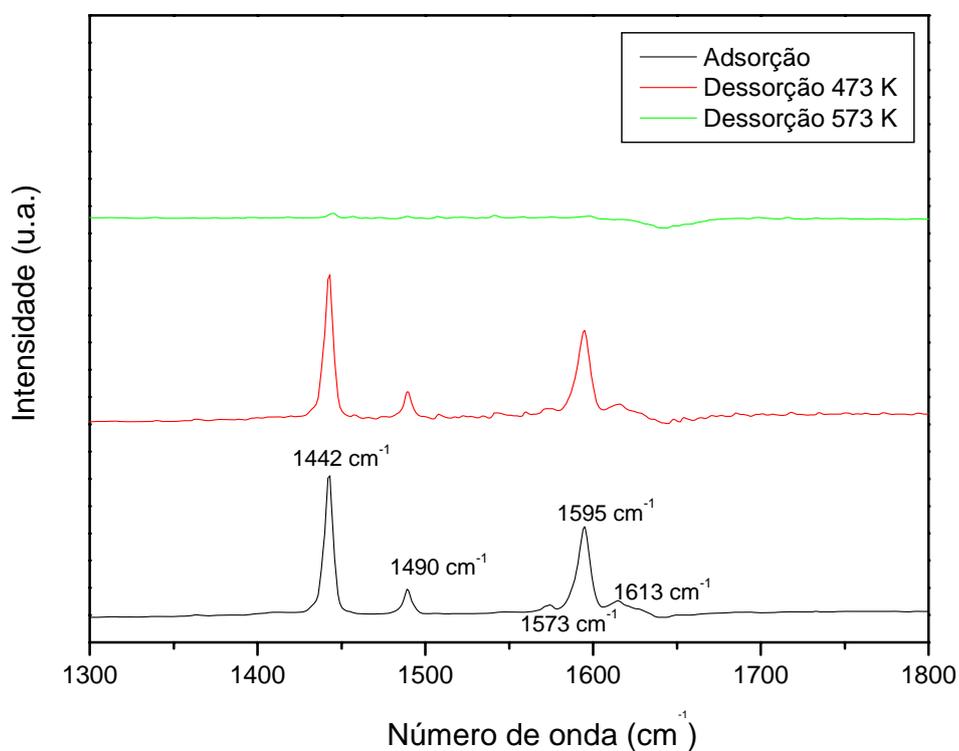


FIGURA 4.14: Espectros de IV de piridina da zeólita NaY

Analisando em conjunto a zeólita NaY com os catalisadores 1Pt/NaY e 1Mo/NaY observa-se pelas FIGURAS 4.15 e 4.16, que não são observadas diferenças significativas nos espectros, sendo verificadas as mesmas bandas tanto em posição como em intensidade nos catalisadores monometálicos de Pt e Mo. Isto sugere que apesar de a adição dos metais levar a um aumento da acidez total destes catalisadores, como verificado pelas análises de TPD de NH_3 , a mesma não é suficiente para modificar os tipos de sítios ácidos presentes na zeólita original.

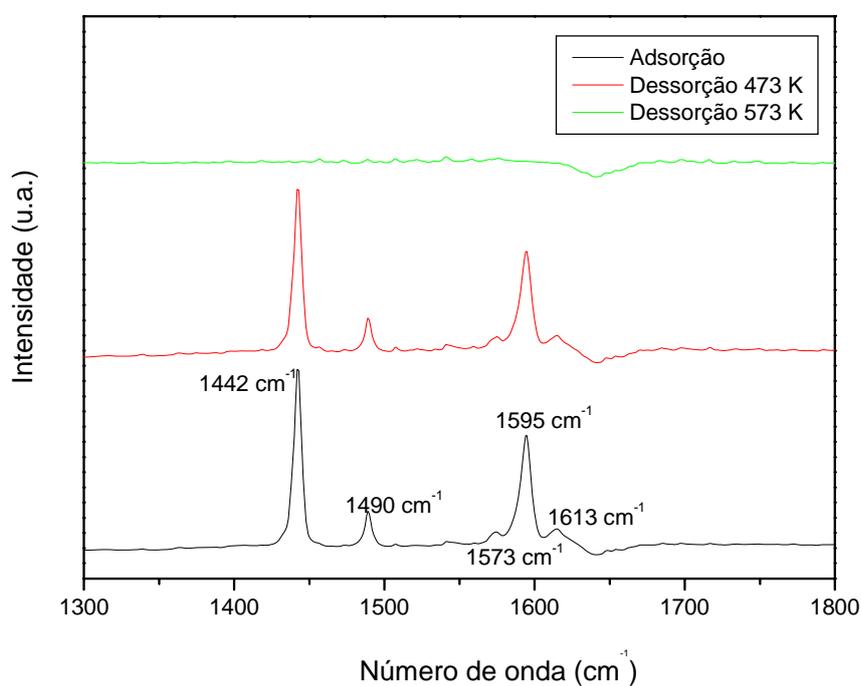


FIGURA 4.15: Espectros de IV de piridina do catalisador 1Pt/NaY

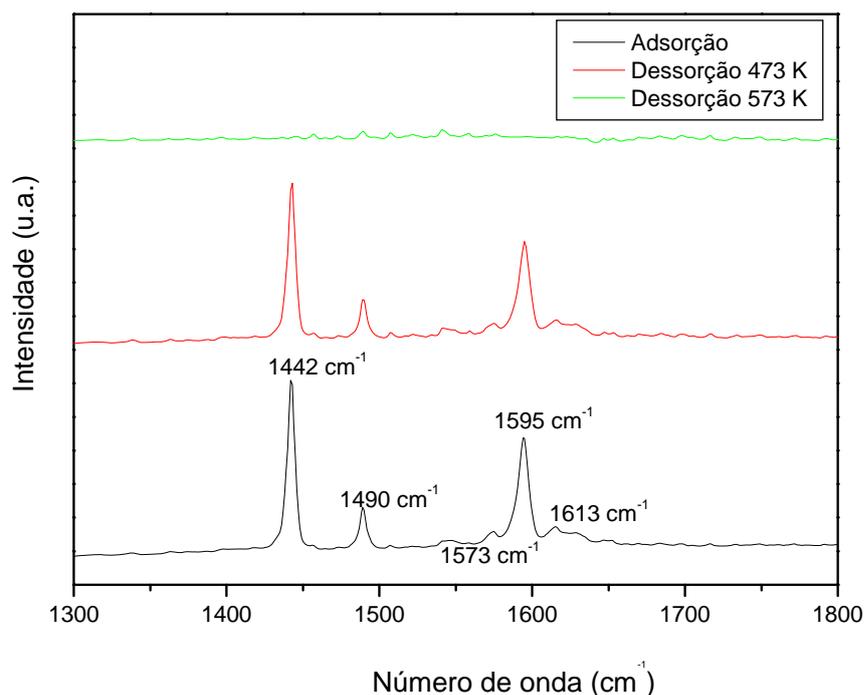


FIGURA 4.16: Espectros de IV de piridina do catalisador 1Mo/NaY

No entanto, algumas modificações podem ser visualizadas quando os espectros do catalisador bimetálico (FIGURA 4.17) são analisados. A primeira observação é que a intensidade de todas as bandas diminui, assim como ocorre o aparecimento de uma banda de intensidade discreta a 1548 cm^{-1} , sinalizando para a possível presença de sítios ácidos Brønsted. Estes resultados concordam com os resultados de TPD de NH_3 obtidos para este catalisador, onde 100% da dessorção de amônia está concentrada na região denominada de sítios moderados e fortes, que por sua vez estão diretamente relacionados à presença de sítios de Brønsted. O aparecimento destes novos sítios podem ser um indicativo de possíveis interações entre a platina e o molibdênio que apesar de pouco expressivas em termos de acidez, terão um papel fundamental no desempenho destes catalisadores nos testes catalíticos.

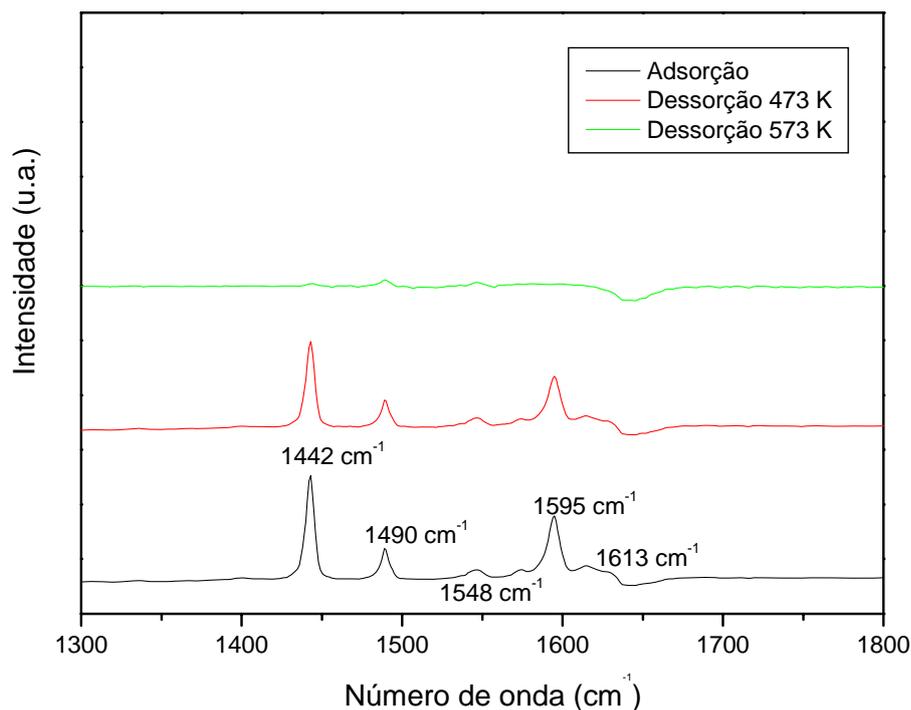


FIGURA 4.17: Espectros de IV de piridina do catalisador 1Pt1Mo/NaY

4.1.7 DRIFTS de CO

As análises de DRIFTS de CO são apresentadas nas FIGURAS 4.18 a 4.20 para os catalisadores suportados em zeólita NaY e nas FIGURAS 4.21 e 4.22 para os catalisadores 1Pt/HY e 1Pt1Mo/HY, respectivamente.

Nos espectros do catalisador 1Pt/NaY (FIGURA 4.18) são observadas as bandas em 1640, 2090, 2170, 2355, 3645 e 3695 cm^{-1} . A banda em torno de 2090 cm^{-1} encontra-se na região referente à adsorção de CO linearmente adsorvido em Pt metálica (ZAFEIRATOS *et al.*, 2005, SILVA *et al.*, 2000). Além disso, observa-se a presença de uma banda a 2170 cm^{-1} , que segundo SILVA *et al.*, (2000) e (YU *et al.*, 1997) refere-se à adsorção de CO em sítios de Pt^{II} , ou seja, sítios de platina de valência mais elevada; sendo estas bandas pouco

estáveis e desaparecendo logo após fluxo de He em temperatura ambiente. As bandas que aparecem na região acima de 3000 cm^{-1} são atribuídas à formação de grupos hidroxila na superfície. A banda em 1640 cm^{-1} , que está presente em todos os espectros apresentados, está relacionada, segundo MOHAMED *et al.*, (2000), à presença de uma espécie de formato do tipo $\nu(\text{OCO})_s$ que se forma devido à interação do CO com os grupos hidroxila da zeólita.

Com relação à banda localizada em 2355 cm^{-1} não há um consenso bem definido acerca de sua contribuição. BISCHOFF *et al.* (1993) associaram esta banda ao CO adsorvido em íons de Pt^{2+} em seu estudo com catalisadores Pt/NaY. Entretanto, a presença desta banda também foi confirmada por MATTOS *et al.* (2000) em catalisadores de platina suportados em zeólita NaX; sendo atribuídas neste caso à possível adsorção de CO_2 .

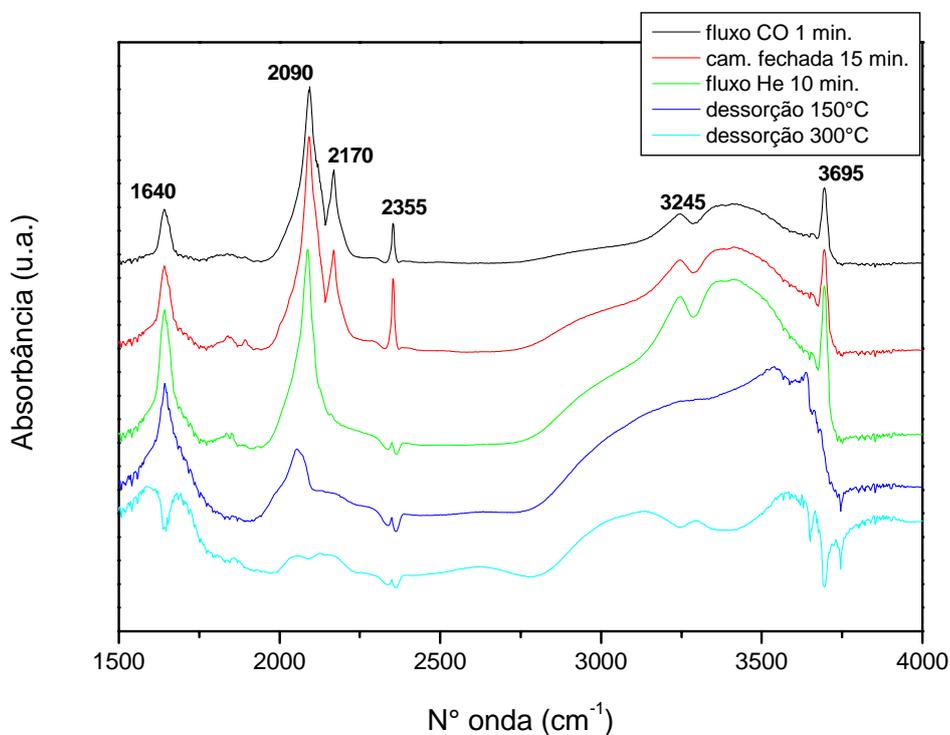


FIGURA 4.18: Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Pt/NaY

Analisando os espectros do catalisador 1Mo/NaY (FIGURA 4.19) observa-se que além da presença significativa de carbonatos adsorvidos na superfície a 1640 cm^{-1} , existe um duplete com intensidades de 2120 e 2165 cm^{-1} , que segundo SILVA *et al.* (2000) está relacionada a CO adsorvido em $\text{Mo}^{\delta+}$. Isto significa dizer que se refere à adsorção de CO em molibdênio de diversas valências, sendo que em 2120 cm^{-1} haveria a predominância de Mo^{6+} e em 2165 cm^{-1} a adsorção seria em Mo^{4+} , Mo^{3+} e Mo^{2+} . Cabe ressaltar que estas bandas não são estáveis, se tornando uma única banda após fluxo de He em temperatura ambiente, e desaparecendo por completo após a dessorção a 423 K .

Uma outra observação que dever ser feita é que a adição de molibdênio diminui visivelmente a adsorção de CO, provavelmente devido a alta mobilidade do molibdênio e possível recobrimento de parte da superfície, uma vez que as bandas em 2120 e 2165 cm^{-1} possuem uma intensidade menor e a adsorção de carbonatos acontece de maneira mais expressiva. Esta diminuição da adsorção de CO continua presente, embora de maneira menos significativa, quando os espectros do catalisador 1Pt1Mo/NaY (FIGURA 4.20) são analisados. Verifica-se que a banda referente à adsorção de carbonatos a 1640 cm^{-1} é similar à banda presente no catalisador 1Pt/NaY, bem como a adsorção de CO linearmente adsorvido em platina metálica diminui. A banda referente à adsorção de CO em Pt^{n+} não sofre alteração, ao passo que a banda de adsorção em $\text{Mo}^{\delta+}$ a 2165 cm^{-1} desaparece após a adição de Pt. Segundo alguns autores, entre eles BALDANZA *et al.* (1999), e JACOBS (1999), a diminuição ou até mesmo a eliminação da banda está relacionado à força de ligação do CO com a partícula em que este está adsorvido.

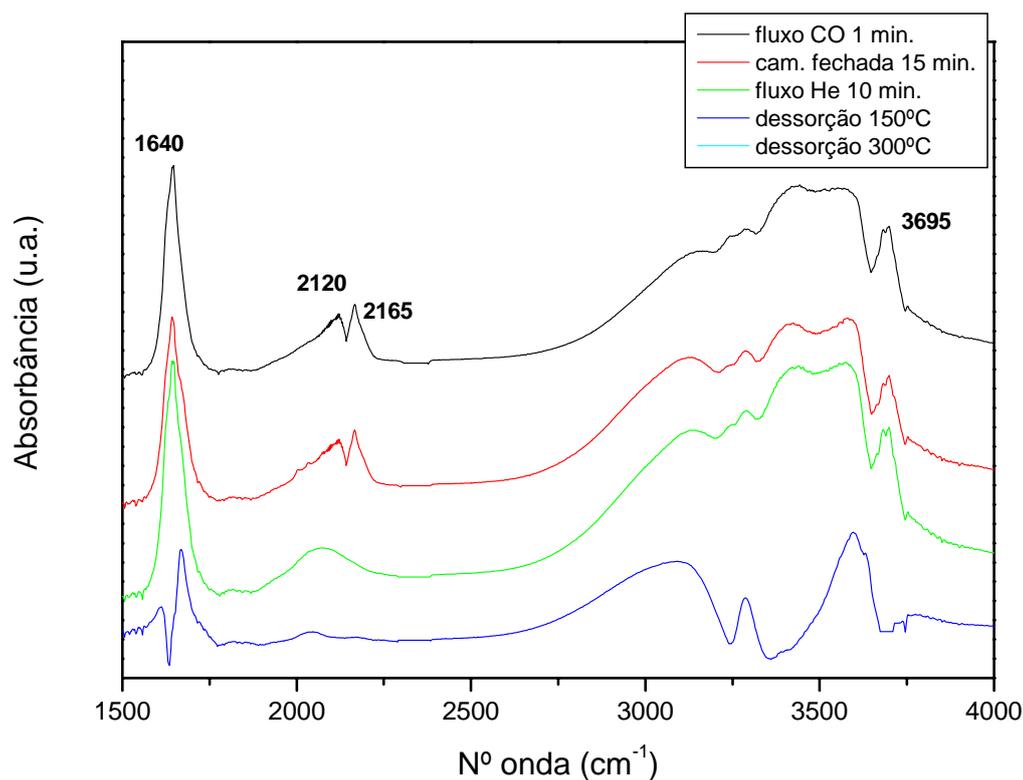


FIGURA 4.19: Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Mo/NaY

Ainda com relação ao catalisador 1Pt1Mo/NaY, uma vez que as partículas de molibdênio possuem alta mobilidade e a platina foi incorporada por impregnação no ponto úmido espera-se que a maior parte ou até mesmo a totalidade destas espécies esteja na superfície do catalisador. Paralelamente a esta informação, pelas análises de TPR foi possível visualizar a possível formação de uma nova fase Pt-Mo, fase esta que por sua vez adsorveria muito pouco ou nenhum CO. Esta afirmativa está de acordo com os resultados obtidos no estudo de ZAFEIRATOS *et al.* (2005), que além de verificar o efeito significativo da adição de platina nos estados de oxidação do Mo, concluíram que a mesma forma uma solução estável com as espécies óxidas de Mo, adquirindo características de adsorção distintas dos catalisadores monometálicos de Mo.

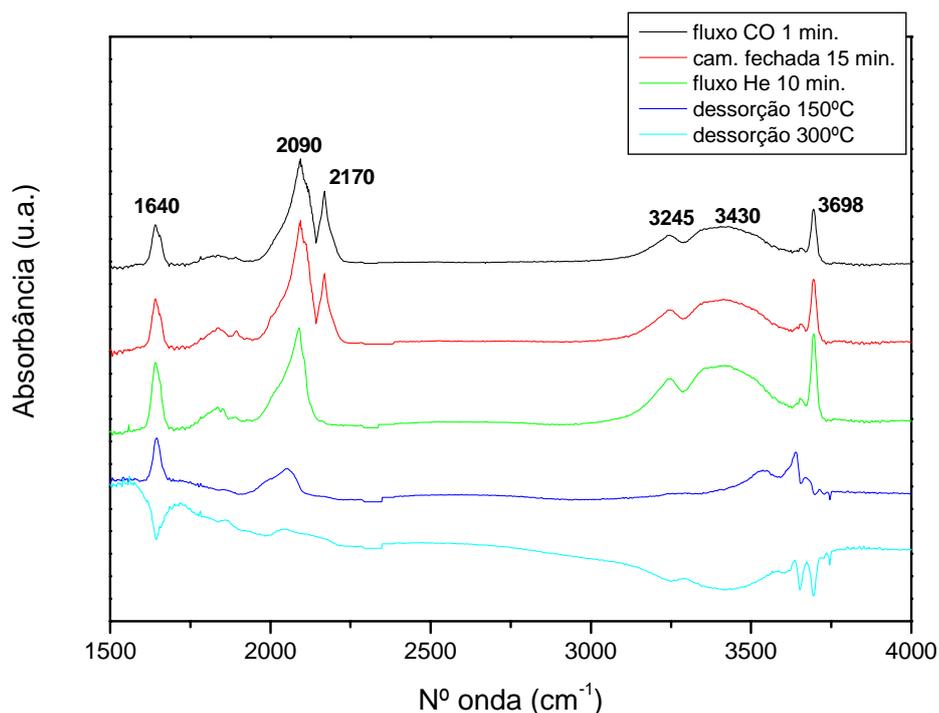


FIGURA 4.20: Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Pt1Mo/NaY

Com relação ao catalisador 1Pt/HY (FIGURA 4.21) apesar de serem observadas as mesmas bandas encontradas nos espectros do catalisador 1Pt/NaY, existem diferenças significativas no que diz respeito a intensidade. O catalisador de platina suportado em HY possui uma banda bem mais intensa em 1640 cm^{-1} , caracterizando uma maior adsorção de carbonatos na superfície do suporte. Além disso, a adsorção de CO em sítios de platina metálica (2090 cm^{-1}) é visivelmente menor, bem como a adsorção em Pt^{n+} a 2170 cm^{-1} e dos grupos hidroxila.

Os espectros do catalisador 1Pt1Mo/HY também são relativamente diferentes do homólogo suportado em NaY. Neste caso, a presença de carbonatos é marcante. Além disso, observa-se um deslocamento da banda a 2090 cm^{-1} para 2112 cm^{-1} , havendo também uma diminuição de intensidade. A banda em 2170 cm^{-1} (adsorção em Pt^{n+}) permanece

presente e neste caso o catalisador bimetálico também apresenta a banda em torno de 2352 cm^{-1} , cuja contribuição, como já discutido anteriormente, não é clara.

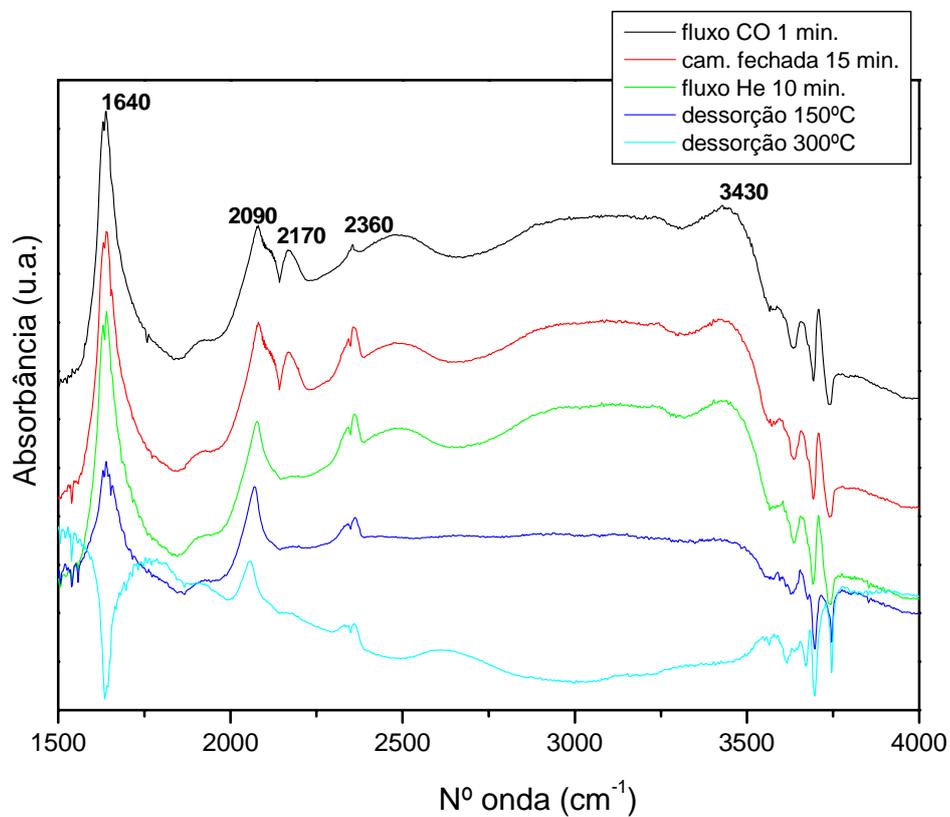


FIGURA 4.21: Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Pt/HY

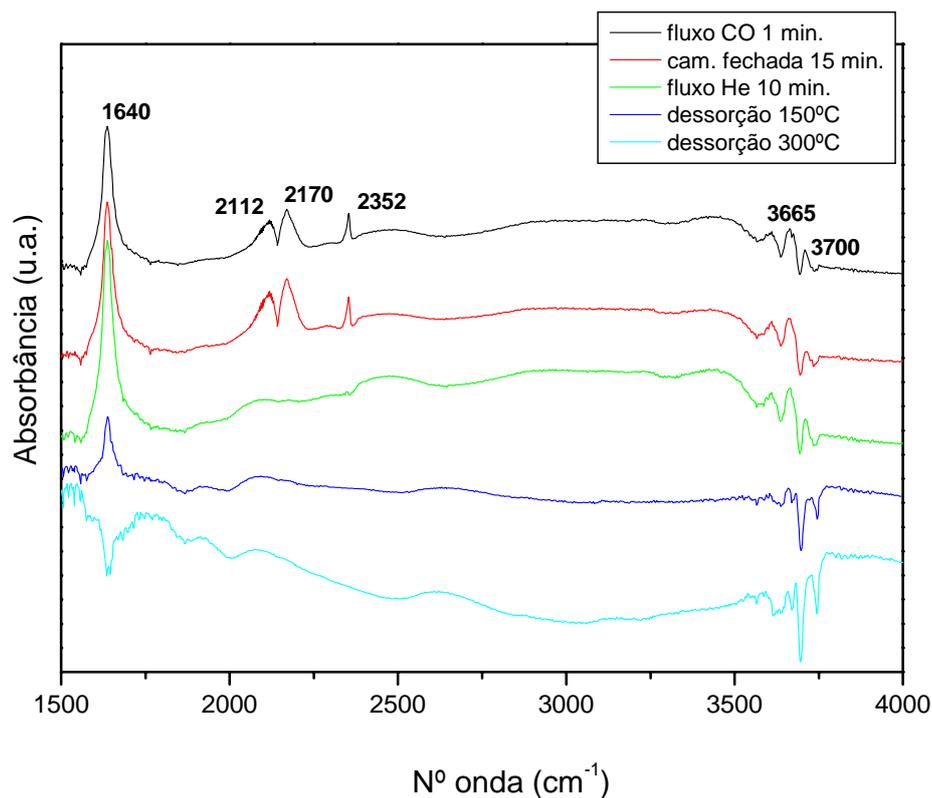


FIGURA 4.22: Espectros DRIFTS de CO para o catalisador 1Pt1Mo/HY

Esta diferença significativa observada nos espectros dos catalisadores apresentados, ao que parece indica que o suporte influencia diretamente nas características apresentadas pelos mesmos. Com isso, pode-se dizer que no caso dos catalisadores suportados na zeólita NaY as características predominantes são as apresentadas pelos metais e não pela zeólita. Isto já foi visualizado através das análises de NH₃, cuja acidez só foi modificada após a adição dos metais, permanecendo com as características dos mesmos.

Por outro lado, a zeólita HY permaneceu com suas características praticamente inalteradas mesmo após a adição dos metais. Esta acidez elevada apresentada pela zeólita HY, atua de maneira direta nas características de adsorção destes catalisadores, sendo isto refletido não apenas na adsorção de NH₃ e CO, mas posteriormente no desempenho catalítico dos catalisadores nela suportados.

4.1.9 DRS

Na FIGURA 4.23 são apresentados os espectros de DRS dos catalisadores 1Mo e 1Pt1Mo suportados em NaY. As FIGURAS 4.24 e 4.25 ilustram a transformação matemática das curvas de DRS proposta por WEBER (1995).

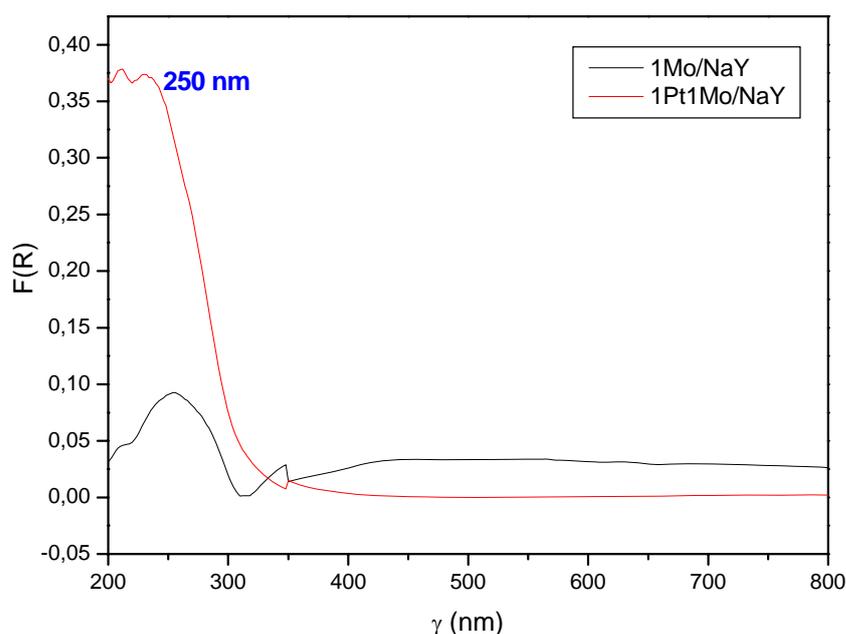


FIGURA 4.23: Espectros de DRS dos catalisadores 1Mo/NaY e 1Pt1Mo/NaY

Observa-se pelos espectros da FIGURA 4.23 que os dois catalisadores apresentam bandas largas, com intensidade máxima na região em torno de 250 nm, não havendo o aparecimento de bandas na região de 340 nm, característica da presença de MoO₃. Medidas clássicas de DRS realizadas para compostos padrões de molibdênio, como Na₂MoO₄.2H₂O e MoO₃ existentes na literatura (GIORDANO *et al.*, 1975) sugerem que a banda de absorção na região de 290-330 nm é característica de Mo⁶⁺ em coordenação octaédrica, enquanto a banda entre 250-290 nm é uma banda típica de Mo⁶⁺ tetraédrico. Estudos de LI *et al.*, (1999) com catalisadores Ni-Mo/NaY, Ni-Mo/USY, Ni-Mo/mordenita e Ni-

Mo/ZSM-5 apresentaram valores muito semelhantes para diversos teores de Mo, sendo o valor de comprimento de onda em torno de 250 nm atribuído ao Mo⁶⁺ tetraédrico.

Pela FIGURA 4.23 é possível verificar que os catalisadores de Mo suportados em NaY apresentaram um pico em torno de 250 nm, que corresponde a espécies de molibdênio em coordenação tetraédrica. As espécies de Mo na faixa de 340 nm estão relacionadas a espécies poliméricas de Mo⁶⁺, já detectadas por BALDANZA *et al.* (1999), provavelmente em coordenação octaédrica. Uma vez que o referido comprimento de onda não foi visualizado em nenhum dos catalisadores do estudo em questão, têm-se um forte indicativo de que não ocorre a formação de cristais de MoO₃, concordando com os resultados de DRX apresentados na seção 4.1.3.

No entanto, alguns autores atribuem as bandas entre 250-280 nm à absorção eletrônica da ligação Mo=O de espécies tetraédricas de molibdato (ABELLO, 2001; XIONG, 1999) em catalisadores de molibdênio suportados e FOURNIER *et al.* (1989), mostraram que o tamanho dos “clusters” e a distância entre eles tem maior influência na posição das bandas que a simetria local de Mo. Com isso, WEBER (1995) propôs uma relação para calcular o valor de energia de borda e assim inferir o número de vizinhos adjacentes aos “clusters” de Mo. Deste modo, as curvas de $F(R)$ versus λ foram transformadas de acordo com o modelo proposto por WEBER (1995) e forneceram informações em termos de $(F(R).h.v)^2$ versus energia (eV).

A curva referente ao catalisador 1Mo/NaY (FIGURA 4.24) apresentou um valor de energia de 4 eV, que está bem próximo do valor encontrado por LEOCADIO *et al.* (2004) de 4,46 eV em catalisadores com 5 e 15% de molibdênio. O catalisador bimetálico

(FIGURA 4.25) além da energia de borda em torno de 4 eV, apresentou uma outra banda, com energia de 3,7 eV. Analisando estes valores em conjunto com a FIGURA 4.26, que se refere aos valores encontrados por WEBER (1995) em seu estudo com compostos padrões de Mo, verifica-se que o valor de energia de 4 eV se aproxima do valor de energia apresentado pelo ânion $[\text{MoO}_4]^{2-}$, o que por sua vez indica que tanto o catalisador 1Mo/NaY quanto o catalisador 1Pt1Mo/NaY contém “clusters” de Mo com baixo grau de aglomeração. Isto significa dizer que a localização e a alta intensidade relativa das bandas observadas indicam a existência em ambos de espécies de Mo^{6+} dispersas no catalisador, ou pequenos “clusters” de Mo semelhantes ao anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$.

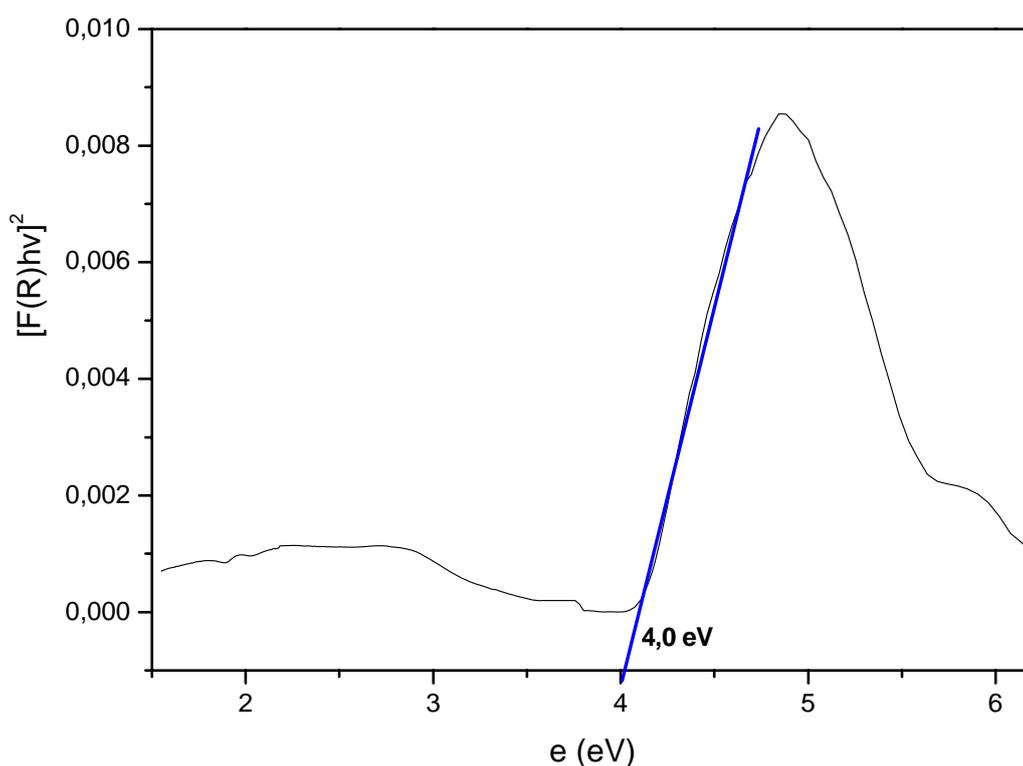


FIGURA 4.24: Transformação do espectro de DRS do catalisador 1Mo/NaY para obter a energia de borda de absorção.

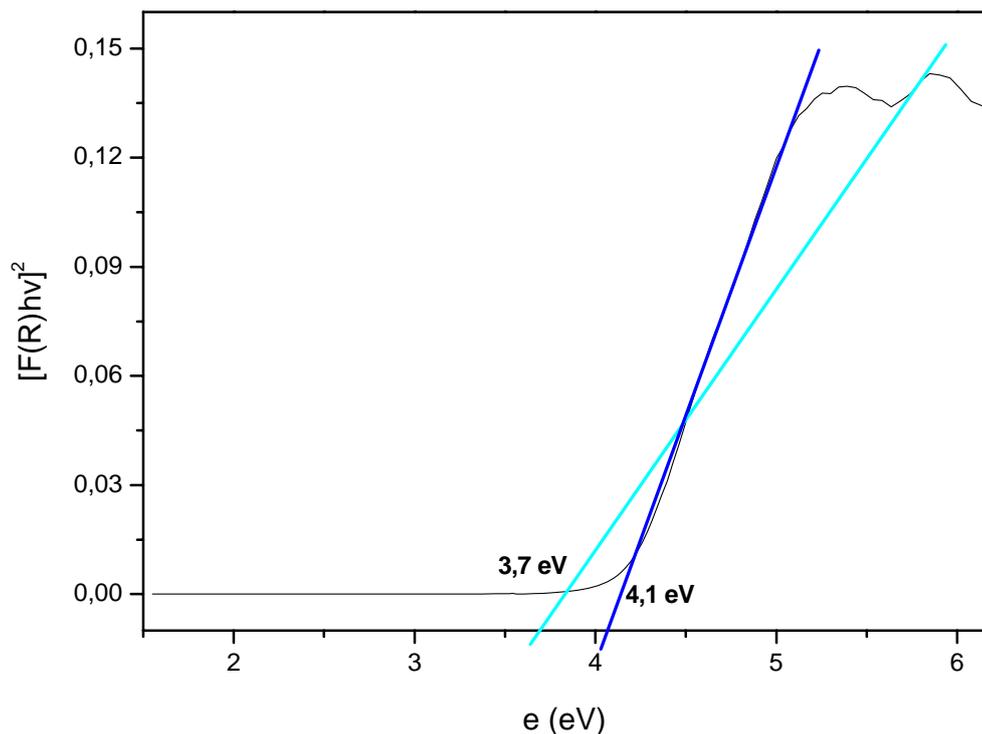


FIGURA 4.25: Transformação do espectro de DRS do catalisador 1Pt1Mo/NaY para obter a energia de borda de absorção.

Adicionalmente, o catalisador bimetálico também apresenta a ocorrência de ânions $[Mo_2O_7]^{2-}$ também em coordenação tetraédrica, com valor de em torno de 3,7 eV. Uma vez que a existências destes ânions foi verificada apenas na curva referente ao catalisador bimetálico, tem-se um indicativo de que houve uma reestruturação do molibdênio da superfície após a adição da platina, o que por sua vez pode ter levado à formação de uma nova fase ativa Pt-Mo, com características distintas.

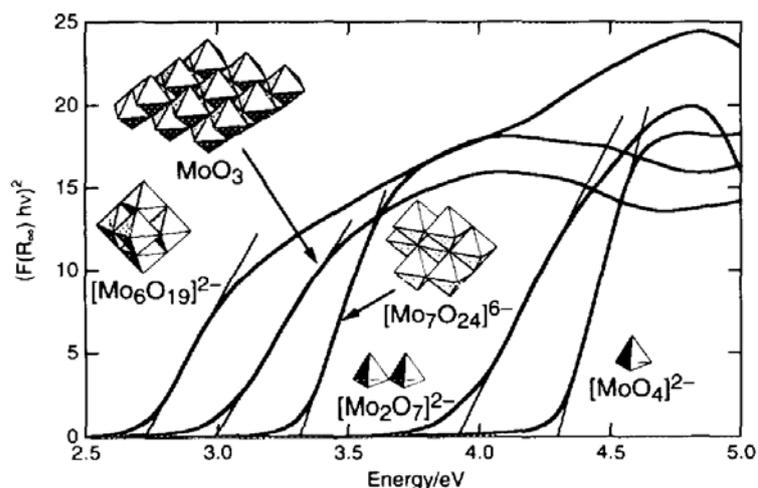


FIGURA 4.26: Energias de borda de absorção de compostos padrões: (tetrabutylamonium)₂ Mo₆O₁₉, MoO₃, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, (tetrabutylamonium)₂Mo₂O₇ e Na₂MoO₄. (WEBER, 1995).

4.1.9 Quimissorção de H₂ e CO

A TABELA 4.6 apresenta os resultados das medidas de quimissorção de H₂ e CO realizadas nos catalisadores monometálicos de platina e nos bimetálicos, sendo o valor da dispersão calculado levando em conta o número de átomos de platina.

TABELA 4.6: Resultados da quimissorção de H₂ e CO

<i>Catalisador</i>	<i>H₂ Quimissorvido</i> ($\mu\text{mol/gcat}$)	<i>D_{H2}</i> (%)	<i>CO Quimissorvido</i> ($\mu\text{mol/gcat}$)	<i>Razão</i> <i>CO/H₂</i>
1Pt/NaY	3,2	36,2	10,7	3,3
1Pt1Mo/NaY	31,9	65,2	47,3	1,5
1Pt/HY	3,0	30,3	10,1	3,4
1Pt1Mo/HY	31,7	59,8	35,5	1,1

Através dos resultados de quimissorção de H₂, observa-se primeiramente que o catalisador 1Pt/NaY adsorve cerca de 3 μmol de H₂ por grama de catalisador, sendo este cerca de 10 vezes menor que o valor encontrado para o catalisador 1Pt1Mo/NaY, que foi de 31,9 μmol de H₂ por grama de catalisador. Além disso, ao serem analisados os resultados referentes a dispersão da platina verifica-se que existe uma diferença significativa entre estes catalisadores, sendo encontrado cerca de 36% de dispersão para o catalisador monometálico e de cerca de 65% para o catalisador bimetálico. A primeira vista, a justificativa deste comportamento está relacionada à alta mobilidade das partículas de molibdênio, que durante a recalcinação a que foram submetidas após a adição da platina levam a uma melhor dispersão da mesma (LECLERCQ *et al.*, 1994). No entanto, através de uma análise simples de TPD de He, onde os catalisadores passaram por redução na temperatura de 573 K seguida de limpeza com He e aumento de temperatura sob fluxo de He, é possível visualizar através da FIGURA 4.27 a possível formação de bronze no catalisador 1Pt1Mo/NaY, o que por sua vez estaria “mascarando” os valores de dispersão de platina apresentados por este catalisador.

Vale ressaltar neste caso que SILVA *et al.* (2000) também verificaram a formação de bronze em catalisadores Pt-Mo suportados em alumina mesmo com baixos teores dos metais, obtendo da mesma maneira uma “falsa” dispersão maior da platina no catalisador bimetálico. É importante ressaltar que apesar do maior consumo de hidrogênio nas análises de quimissorção do catalisador bimetálico devido formação de bronze e ao “spillover” de hidrogênio, a hipótese de estar havendo uma redispersão da platina pelo molibdênio não deve ser descartada.

Os catalisadores suportados na zeólita HY seguem o mesmo comportamento apresentado pelos catalisadores suportados em NaY, sendo que os valores encontrados para a dispersão dos catalisadores monometálicos e bimetálicos estão na mesma faixa.

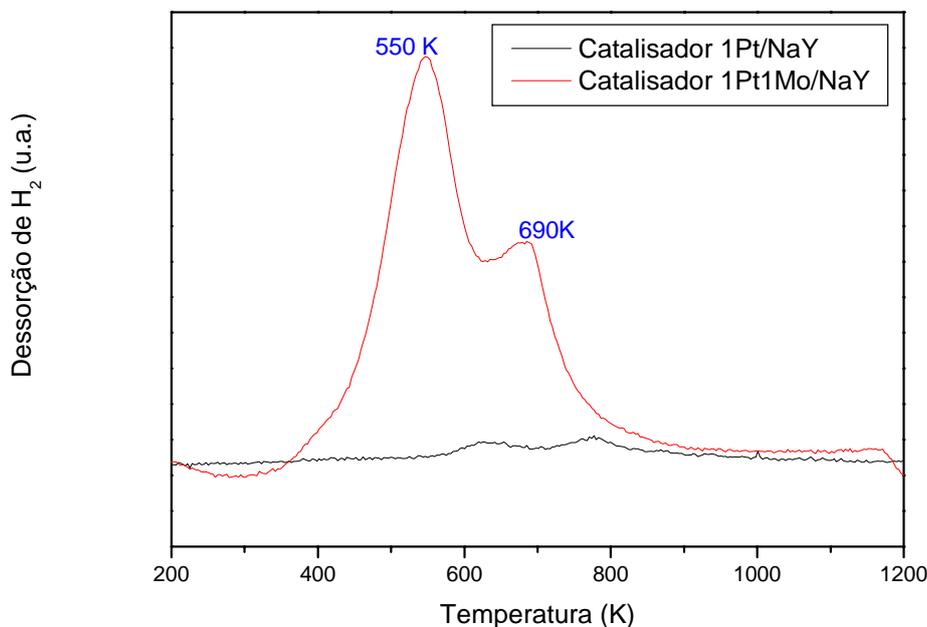


FIGURA 4.27: Verificação de formação de bronze no catalisador 1Pt1Mo/NaY

Com relação à quimissorção de CO, observa-se que o mesmo encontra-se adsorvido tanto na platina como no molibdênio. Deste modo, torna-se difícil calcular com precisão a quantidade de CO adsorvida em cada elemento. As medidas de quimissorção de hidrogênio mostraram que o número de átomos de Pt expostos na superfície do catalisador bimetálico é maior que a observada no catalisador monometálico de platina. Os resultados das análises de DRIFTS de CO mostram que não existe a presença de adsorção em ponte na platina metálica nos catalisadores em questão, e além disso, a adsorção na forma linear é menor no catalisador bimetálico. No entanto, isto não se reflete aqui, uma vez que o CO também adsorve no molibdênio e faz com que a relação CO/H₂ diminua ao invés de aumentar.

Outro fator que dificulta saber qual é quantidade real que se adsorve em Pt ou em Mo é o efeito promotor que existe da platina sobre o molibdênio, como constatado pelas análises de TPR. Segundo SILVA *et al.* (2000) o CO só adsorve no molibdênio reduzido e a presença da platina facilita a redução do mesmo. Este aumento pode estar relacionado tanto ao “spillover” de hidrogênio, que facilita a redução das espécies de Mo presentes, como pela possível presença de Mo mássico. Neste caso, vale lembrar que não foi constatada a presença de MoO₃ nas análises de DRX, bem como verificado pelas análises de DRS valores de energias de borda entre 3,7 e 4,1 eV, que correspondem a pequenos íons de Mo em forma tetraédrica. Estas espécies por sua vez possuem alta mobilidade e baixa interação com o suporte, tendo deste modo sua redução facilitada. Em presença de H₂ puro e aliado ao efeito de “spillover” de H₂ a redução destas espécies ocorre de maneira mais efetiva, aumentando então a quantidade de Mo reduzido e conseqüentemente existindo maior disponibilidade para a adsorção de CO.

4.1.10 Difração de Raios X “in situ”

As FIGURAS 4.28 a 4.32 apresentam os padrões de DRX com o respectivo tratamento pelo método de Rietveld da zeólita NaY e dos catalisadores nela suportados, analisados após redução a 573 K e 673 K.

Detectar e mensurar o tamanho de nanopartículas em catalisadores metálicos suportados é de extrema importância para a caracterização do sistema catalítico, estando deste modo diretamente relacionado com o comportamento do mesmo na reação. Algumas propriedades em nanomateriais podem ser inferidas no refinamento da estrutura cristalina das fases na amostra (YOUNG, 1993). Isto é realizado modelando a estrutura cristalina e

efeitos de tamanho; sendo o modelo usado para simular o padrão de raios X produzido pela amostra. Os parâmetros envolvidos no modelo são variados até o padrão teórico se adequar aos resultados experimentais. Esta técnica, desenvolvida por H.Rietveld, é usada para refinar estruturas cristalinas a partir de um modelo policristalino. O refinamento de Rietveld possibilita não somente determinar a concentração e o tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra, mas também obter informações sobre os parâmetros de rede e possíveis defeitos na mesma. Uma boa correlação entre os dados experimentais e a curva simulada é evidenciada por uma linha praticamente nula quando é feita a diferença entre elas (YOUNG, 1993). O refinamento possibilita, desta maneira, uma completa distinção entre as fases presentes em cada amostra.

A FIGURA 4.28 mostra o difratograma da zeólita NaY, evidenciando os picos característicos na figura. Estes picos são observados em todas as análises (FIGURAS 4.29 a 4.32) sem que haja qualquer modificação, mesmo após os catalisadores passarem por redução.

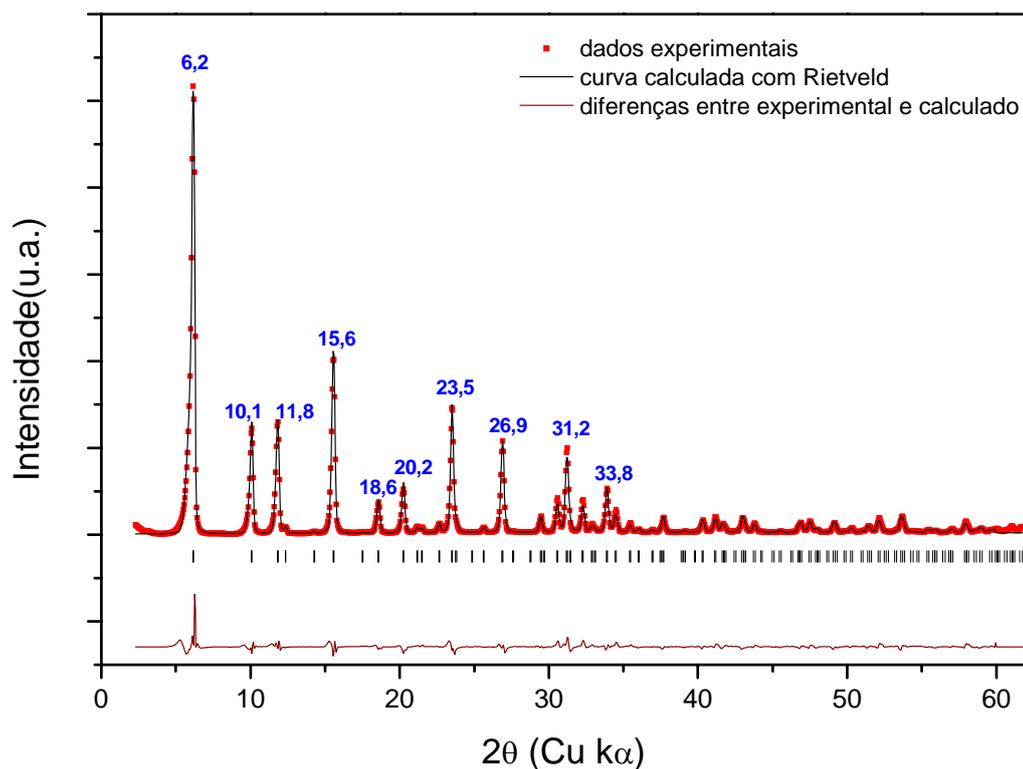


FIGURA 4.28: Refinamento pelo método de Rietveld da zeólita NaY

Analisando os difratogramas do catalisador 1Pt/NaY após redução a 573K e 673K (FIGURAS 4.29 e 4.31 respectivamente) observa-se o aparecimento em torno de $2\theta = 39,7^\circ$ do plano (111) da platina metálica. Este plano, por sua vez, aparece de modo discreto no catalisador reduzido a 573 K e fica mais evidente quando o catalisador é reduzido a 673 K. Fazendo-se uma ampliação de escala na região próxima deste pico e analisando em conjunto com a TABELA 4.7, podem ser feitas algumas observações. A primeira delas é que existe algum tipo de modificação na estrutura da zeólita, que pode ser constatada analisando a equação de Breck e Flanigen $N_{Al} = 115,2(a_0Z - 24,191)$ obtida no site www.iza-online.org e que leva em conta os parâmetros referentes à zeólita (a_0Z). Neste caso, tendo em vista que a zeólita NaY utilizada como suporte possui SAR igual a 5, a mesma deveria levar a um valor de a_0Z igual a 24,69. No entanto, pela TABELA 4.7 constata-se que o valor de a_0Z obtido pela análise de DRX “in situ” é de cerca de 24,80. o

que fornece um valor de SAR igual a 3,9, ou seja, houve modificação na estrutura original do suporte.

Além disso, pela TABELA 4.7 verifica-se que o mesmo não acontece com os parâmetros correspondentes à platina a_{0Pt} , cujos valores pouco diferem do valor teórico de 3,9231 Å. Além disso, analisando a quantidade aparente de platina em cada caso, observa-se apenas 0,55% da platina após a redução a 573 K, enquanto a 673 K o valor é de 1,01% de platina; valor este muito próximo do teor verificado para a mostra pela análise de FRX. Paralelamente a esta possível migração para superfície, verifica-se que houve alguma sinterização da platina, pois o valor da largura à meia altura (L_{111}) do pico da platina passa de 0,602985 radianos no caso do catalisador reduzido a 573 K para 0,4444 radianos para a redução a 673 K. Deste modo, pela equação de Scherrer descrita na seção 3.2.10 obtém-se tamanho de cristalitos de 139 Å e 188 Å, respectivamente. Esta informação concorda com as análises de DRIFTS de CO obtidas para o catalisador 1Pt/NaY, uma vez que não foi verificada adsorção na forma de ponte. Ou seja, uma vez que a platina se encontra na superfície com tamanho de cristalitos relativamente grandes, a mesma está menos dispersa, favorecendo deste modo a adsorção de CO na forma linear.

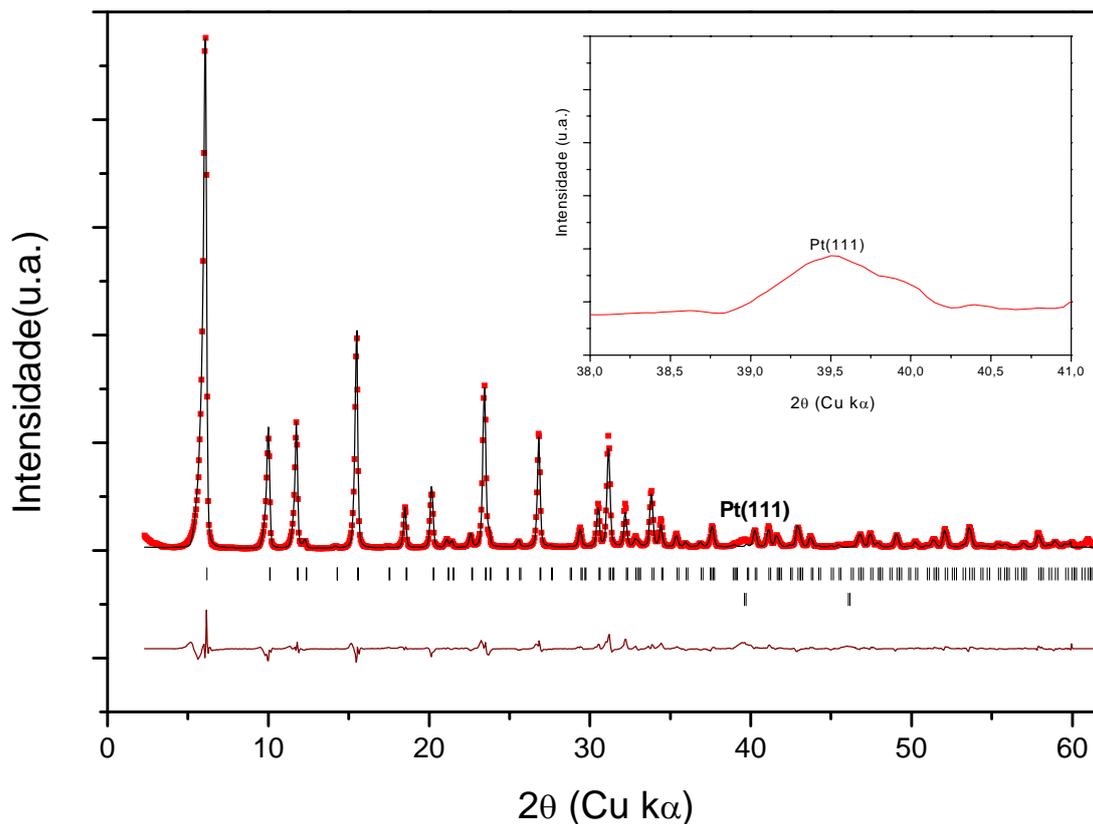


FIGURA 4.29: Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 1Pt/NaY após redução a 573 K

TABELA 4.7: Resultados de DRX “*in situ*”

	<i>1Pt/NaY</i>		<i>1Pt1Mo/NaY</i>	
	573 K	673 K	573 K	673 K
a_0Z	24,8027	24,8053	24,8046	24,8072
a_0Pt	3,9360	3,9409	3,9404	3,9415
Quant _(Pt)	0,55	1,01	0,32	0,90
$L_{(111)} Pt$	0,6029	0,4444	0,3736	0,5553
diâmetro	139 Å	188 Å	224 Å	150 Å

Analisando os resultados apresentados pelo catalisador 1Pt1Mo/NaY (FIGURAS 4.30 e 4.32) também se observa o plano (111) referente à platina em $2\theta = 39,7^\circ$, bem como através da TABELA 4.7 confirma-se algum tipo de modificação na estrutura da zeólita e a

preservação dos parâmetros da platina, com valores de a_{0Z} e a_{0Pt} muito semelhantes aos valores já citados para o catalisador bimetálico.

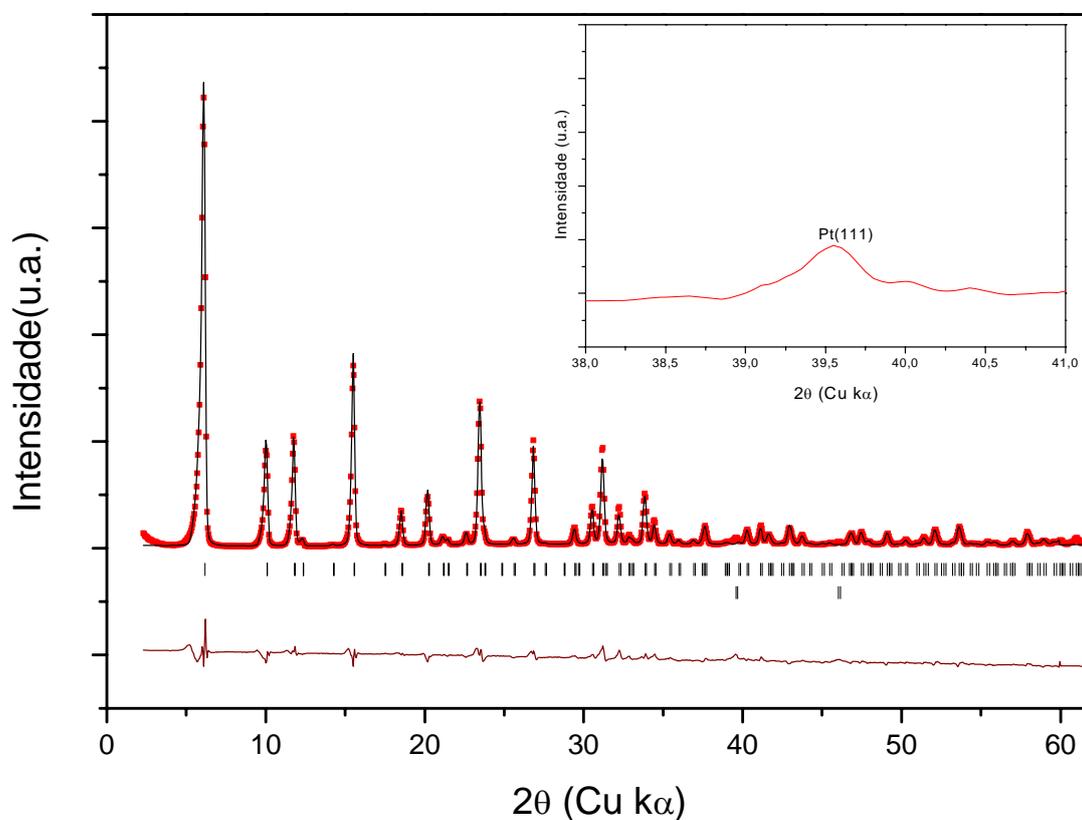


FIGURA 4.30: Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 1Pt1Mo/NaY após redução a 573 K

No entanto, analisando os valores de quantidade aparente de platina, observa-se pela TABELA 4.7 que após redução a 573 K apenas 0,32% da platina encontra-se na superfície, chegando a 0,90% após redução a 673 K. Além disso, verifica-se um aumento no valor da largura à meia altura (L_{111}), sendo este valor de 0,5553 radianos quando a redução é feita a 673 K, o que por sua vez leva a um tamanho de cristalito de 150 Å. Ou seja, o tamanho do cristalito fica menor após a redução na temperatura mais alta, ficando deste modo a platina mais dispersa na superfície.

Analisando a ampliação mostrada nos respectivos gráficos na região referente ao plano (111) da platina, observam-se diferenças significativas entre o catalisador monometálico e bimetalico dependendo da temperatura de redução. Para os catalisadores reduzidos a 573 K, observa-se que o pico referente ao plano (111) é mais largo no catalisador 1Pt/NaY (FIGURA 4.29) que no catalisador bimetalico (FIGURA 4.30), o que reflete diretamente na dispersão e no tamanho dos cristalitos de platina, que passam de 139 Å para 224 Å, ou seja, têm-se um indicativo de sinterizações nestas partículas.

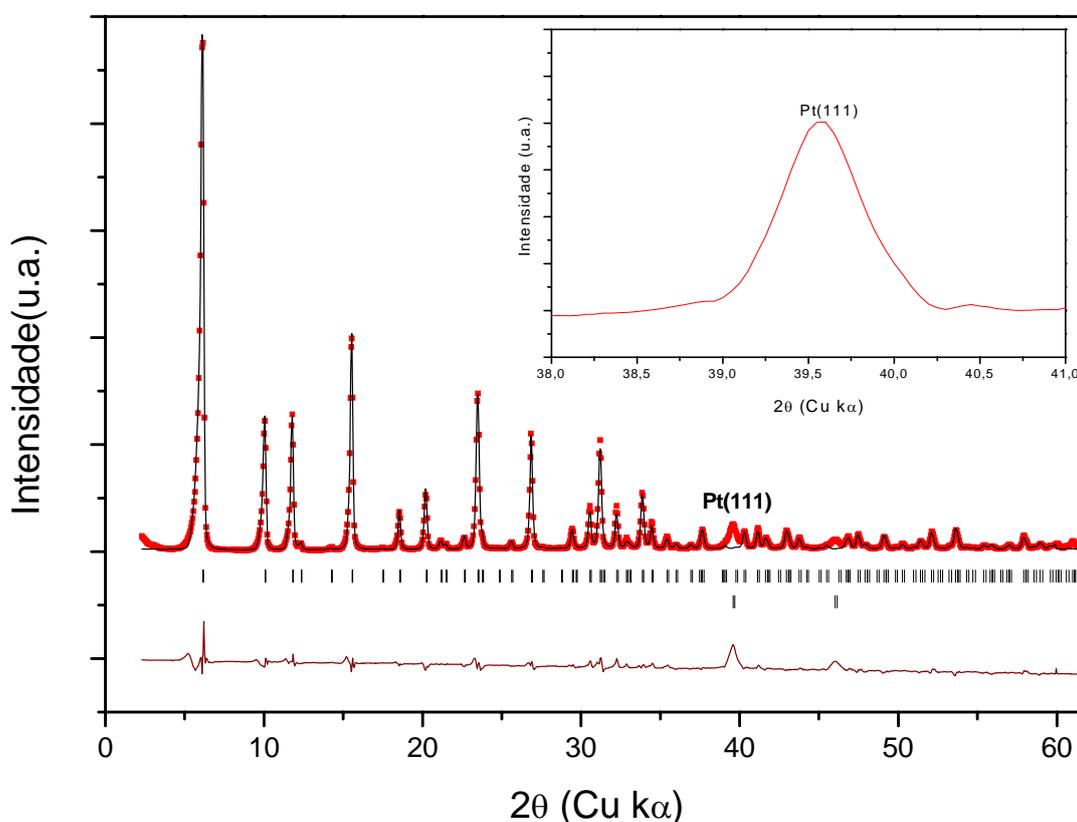


FIGURA 4.31: Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 1Pt/NaY após redução a 673 K

Por outro lado, quando estes mesmos catalisadores são reduzidos a 673 K (FIGURAS 4.31 e 4.32) observa-se um comportamento oposto. Neste caso, na ampliação da região correspondente ao plano (111) observa-se um pico consideravelmente mais largo

no catalisador bimetálico, o que leva a cristaltos menores que do catalisador monometálico de platina.

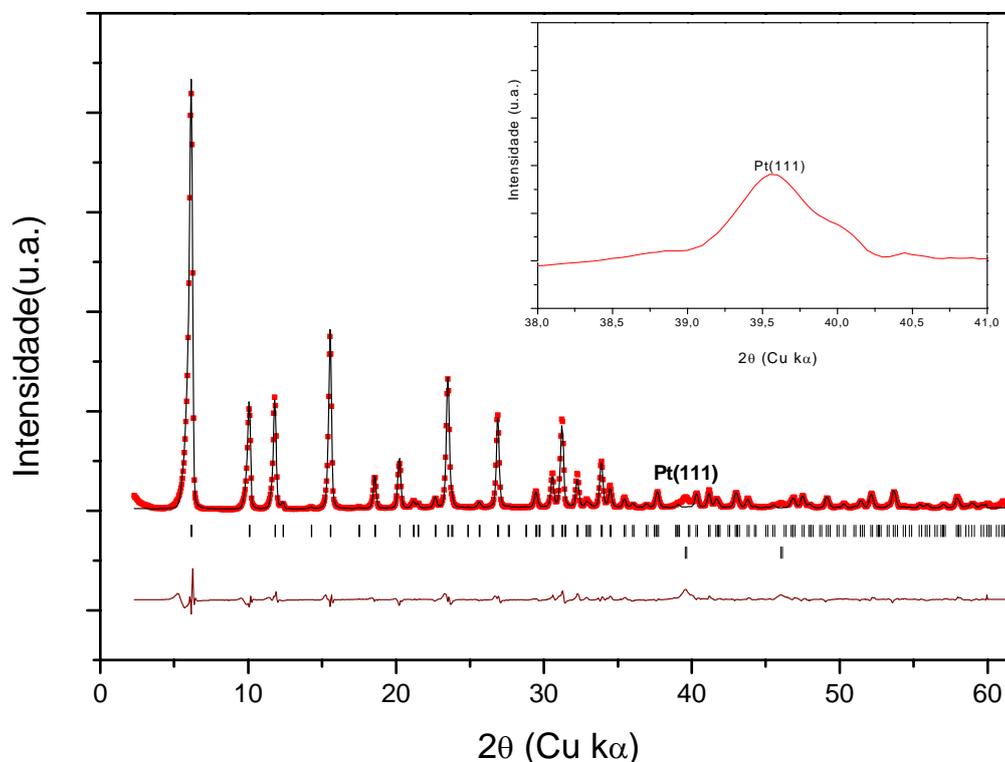


FIGURA 4.32: Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 1Pt1Mo/NaY após redução a 673 K

Além disso, vale ressaltar que não foram verificadas fases correspondentes ao molibdênio em forma óxida nos catalisadores bimetálicos analisados. Uma vez que pelas análises de DRX tradicional não foi evidenciada a presença de MoO_3 , bem como as análises de DRS indicaram a presença apenas de pequenos íons nestes catalisadores, têm-se um forte indicativo de que estas partículas de molibdênio estão dispersas de tal maneira que evitam a completa sinterização da platina, bem como possibilitam uma pequena redispersão da mesma. Esta redispersão da platina no catalisador bimetálico, ficou evidenciada nas análises de quimissorção de hidrogênio, no entanto a constatação da

formação de bronze e de possível “spillover” neste sistema tornou difícil a quantificação deste aumento de dispersão.

4.2 Testes Catalíticos

O desempenho dos catalisadores foi avaliado em condições estabelecidas após testes onde foram obtidas as melhores condições de operação, eliminando desta maneira a contribuição de efeitos difusivos. Foi utilizada massa de catalisador de 200 mg e vazão de carga de 20 mL/h. A temperatura de 673 K foi fixada levando em conta estudos realizados por COLMAN (2003) com catalisadores suportados em NaY, que constatou que abaixo desta temperatura nas mesmas condições de operação os valores de conversão eram muito baixos. Os resultados obtidos nos testes experimentais são apresentados a seguir e levaram em conta a rota proposta por COCCHETTO e SATTERFIELD (1981) apresentada anteriormente na FIGURA 2.1 para o cálculo de seletividade.

4.2.1 Conversão e Atividade

A FIGURA 4.33 apresenta o gráfico de conversão *versus* tempo para os catalisadores 1Pt/NaY e 1Pt1Mo/NaY testados a 473 K. Cabe ressaltar que os testes foram realizados 3 vezes, a fim de comprovar a confiabilidade dos resultados. Os catalisadores suportados na zeólita HY não apresentaram atividade nas condições experimentais empregadas. Neste caso é importante ressaltar que possivelmente houve um efeito negativo da temperatura elevada de reação sobre estes catalisadores, uma vez que em estudos realizados anteriormente (PI 0501007-1) com temperatura de reação de 603 K mostraram que o catalisador suportado em HY é mais ativo e seletivo para a reação em questão. Além disso, não pode ser descartada a possível formação de coque no catalisador, uma vez que a

alta temperatura poderia estar levando à formação de aromáticos a partir do ciclohexano, que é o solvente da carga reacional.

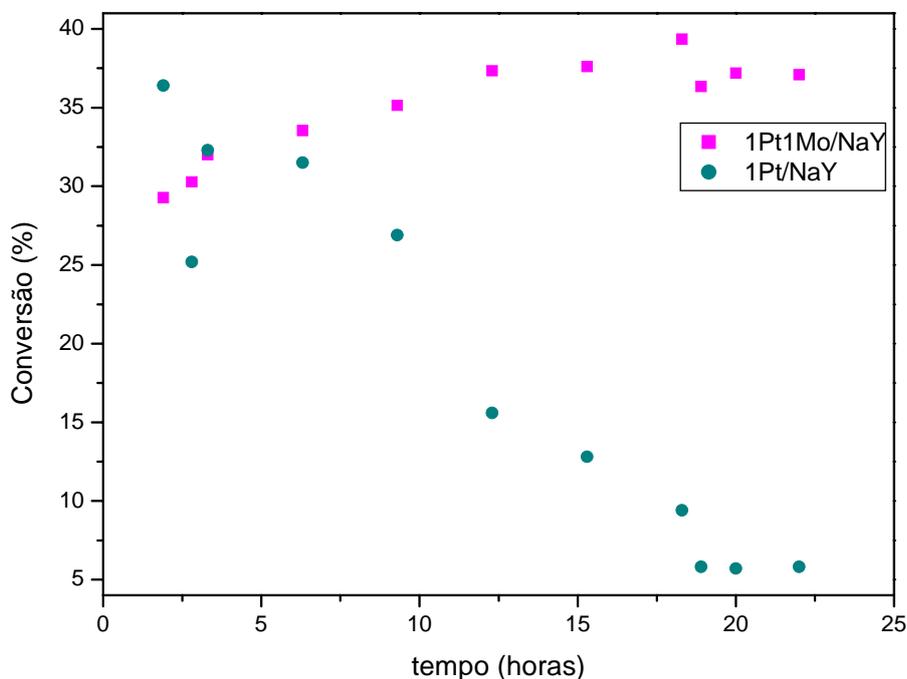


FIGURA 4.33: Gráfico comparativo de conversão *versus* tempo

A primeira observação que pode ser feita é que o catalisador monometálico de platina inicia a reação apresentando um aumento nos valores de conversão, sendo que em torno de 6 horas de reação, a conversão dos dois catalisadores está na faixa de 30%. Passada esta etapa inicial, os valores de conversão do catalisador 1Pt/NaY começam a diminuir continuamente, chegando a valores abaixo de 10% na etapa final da reação. O comportamento apresentado por este catalisador possivelmente se deve ao fato de ter havido envenenamento da platina pelo enxofre presente na carga reacional, o que inclusive já foi verificado por (CHANG *et al.*, 1997), além da possível formação de coque. Por outro lado o catalisador bimetálico apresenta um comportamento oposto, uma vez que a conversão continua a aumentar no decorrer da reação, estabiliza em um valor relativamente constante após 10 horas de reação e mantém esta característica até o final do teste. Este

comportamento pode ter algumas explicações entre elas o fato da platina encontra-se mais dispersa, bem como pela possibilidade do enxofre presente na carga estar de certo modo sulfetando as partículas de molibdênio da superfície, o que evita o envenenamento da platina e a deixa livre para reagir.

Através dos valores obtidos para a atividade dos catalisadores 1Pt/NaY e 1Pt1Mo/NaY (FIGURA 4.34) observa-se que a atividade do catalisador bimetálico é cerca de 4 vezes maior que a do catalisador monometálico. Como já constatado pelas análises de TPR, a adição de platina faz com que o molibdênio apresente um grau de redução mais elevado no catalisador bimetálico, havendo inclusive uma formação significativa de Mo^{4+} . Estas espécies de molibdênio podem estar formando ligações com o enxofre presente na carga, inibindo deste modo o envenenamento da platina e aumentando a atividade do catalisador. Além disso, é importante lembrar que pelas análises de DRS foi verificado o aparecimento de uma possível fase ativa Pt-Mo no catalisador bimetálico, formada pela reestruturação do molibdênio superficial após a adição da platina. Isto por sua vez concorda com as análises de DRIFTS de CO, que mostraram que houve uma diminuição significativa da banda de adsorção de CO linear em platina metálica no catalisador 1Pt1Mo/NaY.

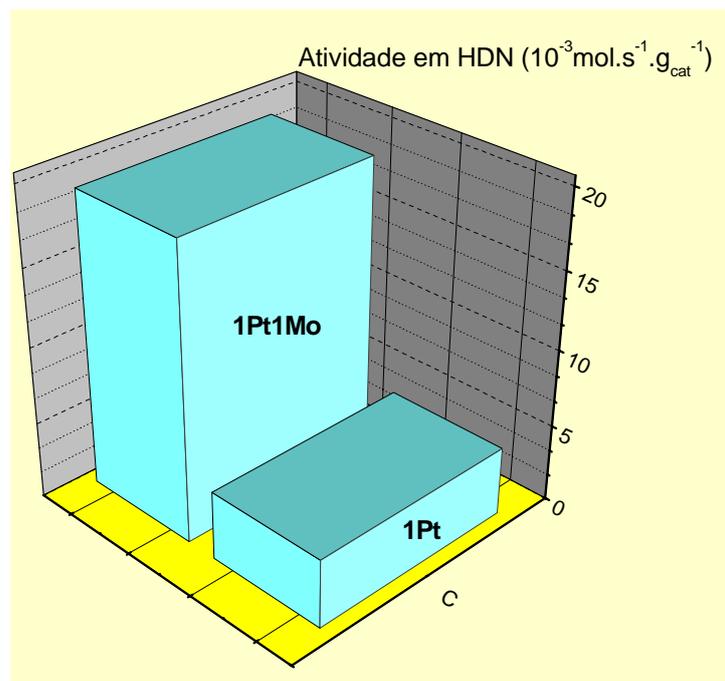


FIGURA 4.34: Valores de atividade dos catalisadores suportados em NaY

Além disso, é importante dizer que apesar de todos os catalisadores terem sido testados passando por redução a 573 K, os mesmos ficaram sob fluxo de hidrogênio enquanto a temperatura foi aumentada até chegar à temperatura do teste catalítico de 673 K. Vale lembrar neste caso que as análises de DRX *in situ* mostraram diferenças significativas quando os difratogramas foram obtidos após redução a 573 K ou a 673 K. Foi verificado que além da presença de partículas muito pequenas de molibdênio (confirmadas pelas análises de DRS), o mesmo impediu que houvesse uma completa sinterização das partículas de platina, levando por sua vez a cristálicos de platina menores e mais dispersos. Observa-se deste modo um papel fundamental do molibdênio na estrutura do catalisador, uma vez que estas espécies além de ajudar no aumento da dispersão da platina, impedem que a mesma seja envenenada pelo enxofre, o que leva deste modo a um catalisador mais ativo para a reação.

4.2.2 Seletividade e Distribuição dos Produtos

A FIGURA 4.35 apresenta os valores de seletividade para os catalisadores 1Pt/NaY e 1Pt1Mo/NaY. Estes valores foram obtidos levando em conta a formação de propilbenzeno (PBz), propilcicloexeno (PCHE) e propilcicloexano em uma isoconversão em torno de 30%.

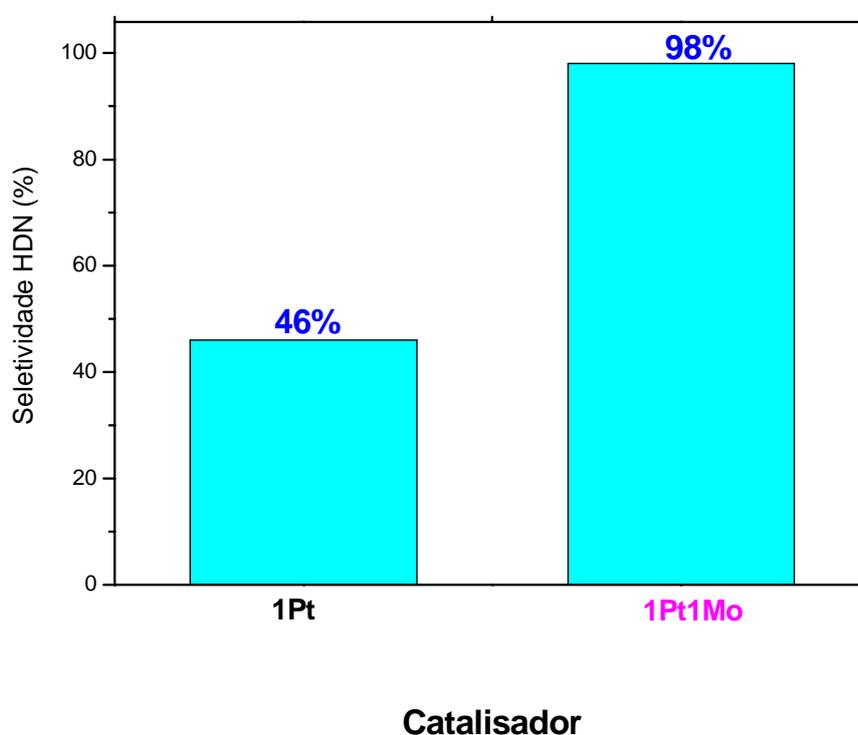


FIGURA 4.35: Seletividade para hidrodessnitrogenação obtida na isoconversão

Através da FIGURA 4.35 que a seletividade do catalisador bimetálico é cerca de duas vezes maior que a do catalisador monometálico. Além disso, analisando esta informação em conjunto com a distribuição de produtos de cada catalisador na TABELA 4.8, podemos visualizar características distintas.

Observa-se primeiramente que apenas o PCHE não foi detectado nos dois catalisadores e que a DHQ se formou em quantidade muito pequena no catalisador bimetalico. Além dos compostos representados na rota desta reação, foram detectados também alguns outros (não identificados) na reação catalisada pelo 1Pt1Mo/NaY, o que indica a ocorrência de outras reações além das indicadas. Uma hipótese para este comportamento de acordo com PRINS *et al.* (1997), em um estudo que teve como base a mesma rota apresentada por COCCHETO e SATTERFIELD (1981) seria que durante a hidrogenólise de espécies como 1,2,3,4-THQ, OPA ou 5,6,7,8-THQ outros intermediários presumivelmente se formariam e as reações de recombinação destas espécies reativas competiriam com as outras reações mais importantes do mecanismo.

TABELA 4.8: Distribuição de produtos na reação de HDN da quinolina

<i>Catalisador</i>	<i>T_{Reação}</i> (K)	<i>Conv.</i> <i>Quinol.</i> (%)	<i>Selet.</i> <i>HDN</i> (%)	<i>Distribuição de Produtos</i> (%)					
				PCH	PBz	PCHE	DHQ	BzTHQ	Outros
1Pt/NaY	673	31	46	66,8	18,8	0	0	14,4	0
1Pt1Mo/NaY	673	35	98	58,3	34,6	0	1,3	4,1	1,7

Analisando os produtos formados em quantidade mais expressiva algumas observações adicionais podem ser feitas. O PCH foi o produto predominante nos testes realizados nos dois catalisadores. Entretanto, a formação de PBz é considerável no catalisador 1Pt1Mo/NaY. Uma vez que no caso do catalisador bimetalico existe uma menor presença de 5,6,7,8-THQ tem-se um indicativo de que no catalisador bimetalico existe além de considerável capacidade para hidrogenação um favorecimento da hidrogenólise pelo caminho superior da rota, ou seja, do caminho da reação com menor consumo de hidrogênio.

Este favorecimento da reação de hidrogenólise pelo catalisador bimetálico pode ser explicado por um conjunto de fatores. Além do fato de que partículas muito pequenas de molibdênio estão presentes, como constatado por DRS; verificou-se através do DRX *in situ* que na temperatura de 673 K estas espécies de Mo levam a uma pequena redispersão das partículas de platina, evitando sua completa sinterização e levando a cristaltos pequenos, ou seja, existem mais sítios ativos de platina disponíveis para a reação. Além disso, possivelmente existe a presença de um sinergismo entre a platina e o molibdênio, que por sua vez leva a formação de uma espécie ativa Pt-Mo. Esta espécie ativa, que pode ser visualizada na análise de DRS, ao mesmo tempo em que deixa sítios de platina livres para realizarem a hidrogenação, são ativas para a reação de hidrogenólise, explicando deste modo a formação significativa de proprilbenzeno (PBz) no catalisador bimetálico.

4.2.3 Teste de estabilidade e tioresistência

Tendo em vista os melhores resultados apresentados pelo catalisador 1Pt1Mo/NaY na HDN da quinolina com teor de enxofre na carga de 100 ppm, foram realizados testes variando o teor de enxofre de 150 ppm a 500 ppm. O tempo total deste teste foi de cerca de 75 horas, sendo o mesmo realizado duas vezes. A fim de comprovar a estabilidade do catalisador, na etapa final do teste foi feita com o mesmo teor de enxofre utilizado na carga inicial. Os resultados são apresentados na FIGURA 4.36.

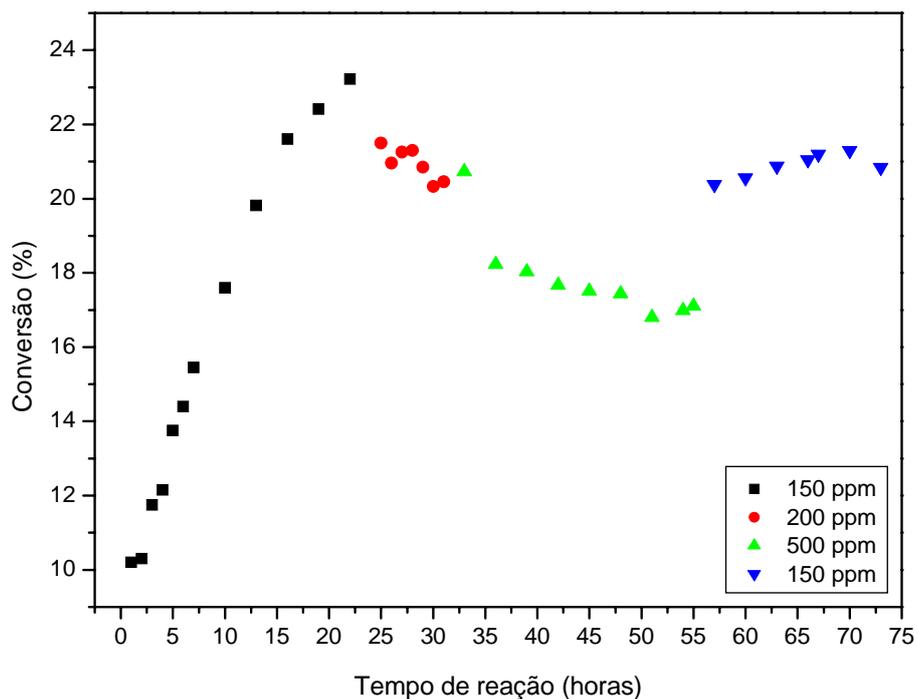


FIGURA 4.36: Teste de estabilidade e tioreistência do catalisador 1Pt1Mo/NaY

Observa-se em um primeiro momento que a conversão do catalisador aumenta nas primeiras 20 horas de teste, quando o teor de enxofre na carga é de 150 ppm, sem que haja uma tendência de diminuição. A diminuição nos valores de conversão é observada apenas com o aumento do teor de enxofre na carga para 200 e 500 ppm, ressaltando que esta diminuição não é tão significativa e passa de cerca de 23% com 150 ppm, 20% com 200 ppm e 17% com 500 ppm. Na etapa final do teste, quando o teor de enxofre na carga passou para o valor inicial de 150 ppm, observa-se que o valor de conversão volta para um valor muito próximo do inicial, ficando em torno de 21% e apresenta uma tendência a valores constantes.

Analisando todas estas informações, é possível dizer que um conjunto de fatores podem estar envolvidos na maior tioreistência apresentada pelo catalisador 1Pt1Mo/NaY. Em primeiro lugar, foi constatado pelas análises de TPR que após a adição da platina, o

molibdênio reduz em temperaturas mais baixas, havendo inclusive uma grande quantidade de molibdênio na forma de Mo^{4+} . Isto por sua vez propicia a formação de MoS_2 , ou seja, a afinidade de enxofre pelo segundo metal deixaria a platina livre para fazer a reação, como já verificado em estudos anteriores com catalisadores à base de platina e rutênio (PI 0501007-1).

No entanto, neste caso cabe ressaltar que tanto as análises de TPR como as análises de DRS mostraram a existência de algum tipo de sinergismo entre a platina e o molibdênio, havendo a formação de uma espécie Pt-Mo. Esta nova fase assume um papel fundamental no desempenho catalítico do catalisador bimetálico uma vez que além de não sofrer envenenamento pelo enxofre funciona como sítio ativo da reação, possivelmente na forma de Pt-Mo-S, continuando ativa e estável mesmo na presença de maiores teores de enxofre.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Com base nos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, as principais conclusões deste trabalho são:

- não houve alteração significativa nos valores de área específica de nenhum dos suportes após a adição dos metais;
- a adição de platina favoreceu a redução das espécies de molibdênio presentes em temperaturas mais baixas, provavelmente devido a uma possível interação entre os metais;
- através das análises de IV de piridina foi constatada a presença de uma pequena quantidade de sítios ácidos de Brønsted no catalisador 1Pt1Mo/NaY;
- pelas análises de DRIFTS de CO foi possível observar a presença de possíveis interações PtMo no catalisador 1Pt1Mo/NaY uma vez que a adsorção de CO linear em platina metálica é menor do que a apresentada pelo catalisador 1Pt/NaY;
- as análises de DRS demonstraram a presença de Mo na forma de pequenos íons, bem como o aparecimento de uma possível interação entre a Pt e o Mo que pode gerar um novo sítio ativo no catalisador 1Pt1Mo/NaY;
- as análises de quimissorção de H₂ indicaram que ocorre uma redispersão da platina no catalisador 1Pt1Mo/NaY, no entanto a quantificar este aumento de dispersão é difícil devido a presença de bronze e “spillover” de H₂ neste catalisador;

- as análises de DRX “in situ” revelaram que após redução a 673K as pequenas partículas de Mo estão dispersas de tal modo que evitam a sinterização da platina, promovendo a redispersão da mesma e a formação de pequenos cristalitos;

- o catalisador 1Pt1Mo/NaY foi o catalisador mais ativo e seletivo para a reação em questão, sendo constatado que a possível interação entre os metais favorece também a rota da reação com menor consumo de hidrogênio, uma vez que houve formação significativa de propilbenzeno. Além disso, foi possível verificar que os catalisadores suportados em HY não apresentaram atividade nas condições experimentais empregadas, provavelmente devido à forte adsorção da quinolina no suporte muito ácido;

- a interação entre os metais com a possível formação de um novo sítio ativo, faz com que o catalisador 1Pt1Mo/NaY apresente maior tiorresistência quando estudado com maiores teores de enxofre na carga reacional.

Para trabalhos posteriores sugere-se:

- realizar de estudos de IV de piridina nos catalisadores suportados em HY,

- realizar estudos de DRX “in situ” nos catalisadores suportados em HY para tentar verificar possíveis diferenças em relação aos suportados em NaY,

- realizar testes catalíticos com os intermediários da reação de HDN da quinolina, a fim de comprovar a rota utilizada ou propor modificações,

- realizar a reação em temperatura mais baixa, para verificar o favorecimento da reação.

Capítulo 6

Referências

Site da Agência Nacional de Petróleo: <http://www.anp.gov.br>

Site da International Zeolite Association <http://www.iza-online.org>

ABELLO, M. C., GOMES, M. F., FERRETTI, O., 2001 “Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. Effect of Mo loading”, *Applied Catalysis. A: General*, v. 207, pp. 421-431.

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R.M. 2004, “Reciclagem Química de Zeólitas Desativadas”. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, pp. 315-319.

AUGUSTO, C.C.C., ZOTIN, J.L., FARO Jr, A.C.F., 2001 “Effect of sulfur or nitrogen poisoning on the activity and selectivity of Y-zeolite supported Pt-Pd catalysts in the hydrogenation of tetralin ”, *Catalysis Letters*, v. 75, pp. 37-43.

AHUJA, S. P., DERRIEN, M. L. e LE PAGE, J. F., 1984, “Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 9, pp. 272-281.

BALDANZA, M.A.S., VANNICE, M.A., SCHMAL, M., 1999, “Pd-xMo/Al₂O₃ catalysts for NO reduction by CO” *Journal of Catalysis*, v. 185, pp. 138-151.

- BARBIER, J., LAMY-PITARA, E., MARECOT, P., *et al.*, 1990, "Role of Sulfur in Catalytic Hydrogenation Reactions", *Advances in Catalysis*, v. 37, pp. 279-317.
- BIHAN, L.L., YOSHIMURA, Y.Y. 2002, "Control of hydrodesulfurization and hydrodearomatization properties over bimetallic Pd–Pt catalysts supported on Yb-modified USY zeolite", *Fuel*, v. 81, pp. 491-494.
- BISCHOFF, H., JAEGER, N.I., SCHULZ-EKLOFF, G., KUBELKOVA, L., 1993, "Interaction of CO with Platinum Species In Zeolites. Evidence for Platinum Carbonyls in Partially Reduced Zeolite PtNaX" *Journal of Molecular Catalysis*, v. 141, pp. 465-477.
- CARRIÒN, M.C., MANZANA, E.R., JALÓN, F.A., *et al.* 2006, "Hydrogenation of tetralin over mixed PtMo Supported on Zirconium Doped Mesoporous Silica: Use of Polynuclear Organometallic Precursors" *Journal of Molecular Catalysis*, v. 252, pp. 31-39.
- CHANG, J.R., CHANG, S.L., LIN, T.B. 1997, " γ -Alumina Supported Pt Catalysts for Aromatics Reduction: A Structural Investigation of Sulfur Poisoning Catalyst Deactivation" *Journal of Catalysis*, v. 169, pp. 338-346.
- CID, R., LLAMBIAS, F.J.G., GONZALEZ, M., AGUDO A.L. 1994, "Catalytic activity of Co, Mo and CoMo supported on NaY zeolite: hydrodesulfurization of gas oil at high pressure", *Catalysis Letters*, v. 24, pp. 147-157.

COCCHETTO, J. F. e SATTERFIELD, C. N., 1976, “Thermodynamic Equilibria of Selected Heterocyclic Nitrogen Compounds with their Hydrogenated Derivatives”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 15, n. 2, pp. 272-277.

COCCHETTO, J. F. e SATTERFIELD, C. N., 1981, “Chemical Equilibriums among Quinoline and its Reaction Products in Hydrodenitrogenation”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 20, pp. 49-53.

COLMAN, R.C. 2003, *Estudo das Fases Ativas de Catalisadores Bimetálicos em Zeólitas Y para a HDN*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CONCEIÇÃO, L., ALMEIDA, C., NASCIMENTO FILHO, I., DALLAGO, R., 2004, “Fracionamento em fase Sólida de Compostos Nitrogenados do Petróleo Marlim”, *Espaço Químico*, v. 1, pp. 13-17.

DAI, P. E. e LUNSFORD, J. H., 1980, “Catalytic Properties of Molybdenum Containing Zeolites in Epoxidation Reactions – I. Catalysts Preparation and Characterization” *Journal of Catalysis*, v. 64, pp. 173-183.

DAUZACKER, F., PALOMBO, E. R., “Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira”, *Bol. Téc. Petrobrás*, Rio de Janeiro, 46 (3/4): 256-269, jul/dez, 2003.

DE LANNAY, F., 1984, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, New York, Marcel Dekker, Inc..

EIJSBOUTS, S., van GESTEL, J. N. M., van VEEN, J. A. R. *et al.*, 1991, "The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and selectivity of alumina-supported sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo catalysts", *Journal of Catalysis* v. 131, pp. 412-432.

FOURNIER, M., LOUIS, C., CHE, M., *et al.* 1989, "Polyoxometallates as models for oxide catalysts : Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 119, pp. 400-414.

GALLEZOT, P., ALARCON-DIAZ, A., DALMON, J. A., *et al.*, 1975, "Location and Dispersion of Platinum in PtY Zeolites", *Journal of Catalysis* v. 39, pp. 334-349.

GALLEZOT, P., BERGERET, G., 1985, *Metal Catalysts Deactivation* - Ed. E. E. Peterson and A. T. Bell. Marcel Debber, Inc; New York.

GIORDANO, N.; BART, J.C.J.; VAGHI, A., *et al.*, 1975, "Structure and catalytic activity of MoO₃-Al₂O₃ systems : I. Solid-state properties of oxidized catalysts" *Journal of Catalysis*, v. 36, pp. 81-92.

GIOIA, F. e LEE, V., 1986, "Effect of hydrogen pressure on catalytic hydrodenitrogenation of quinoline", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 25 pp. 918-925.

GRANGE, P., 1986, "Catalytic Hydrodesulfurization", *Cat. Rev. Sci. Eng.* v. 21 pp. 135-181.

- GUTIÉRREZ, O.Y., VALENCIA, D., FUENTES, G.A., KLIMOVA, T. 2007, “Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization” *Journal of Catalysis*, v. 249, pp. 140-153.
- HARVEY, T.G., MATHESON, T.W. 1986, “Hydroprocessing catalysis by supported ruthenium sulphide” *Journal of Catalysis*, v. 101, pp. 253-261.
- HÉDOIRE, C., LOUIS, C., DAVIDSON, A., *et al.*, 2003, “Support Effect in Hydrotreating Catalysts: Hydrogenation Properties of Molybdenum Sulfide Supported on β-zeolites of Various Acidities” *Journal of Catalysis*. v. 220, pp. 433-44.
- HENRIQUES, C. A., 1985, *Estudo da Hidrodesnitrogenação da Quinolina Catalisada por Ni-Mo e NiCo-Mo Suportados*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- HENSEN, E. J. M , de BEER V. H. J., J. A. R., van SANTEN R. A. 2003, “On the sulfur tolerance of supported Ni(Co)Mo sulfide hydrotreating catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 215, pp. 353-357.
- HO, T.C.,1988, “Hydrodenitrogenation Catalysis”, *Cat. Rev. Sci. Eng.* v. 30 pp. 117-160.
- IMRE, B., HANNUS, I., KÓNYA, Z., KIRICSI, I. 2003, “IR spectroscopic reinvestigation of the generation of acid sites in Pt-containing faujasite zeólitas” *Journal of Molecular Structure*, v. 651-653, pp. 191-197.

INGELSTEN, H.H., SKOGLUNDH, M., FRIDELL, E. 2003, "Influence of the support acidity of Pt/aluminum-silicate catalysts on the continuous reduction of NO under lean conditions" *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 41, pp. 287-300.

IUPAC – "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units" *Pure Appl. Chem.* 31: 581-635 (1972).

JACOBS, G., GHADIALI, F., PISANU, A., BORGNA, A., ALVAREZ, W., RESASCO, D., 1999, "Characterization of the morphology of Pt clusters incorporated in a KL zeólita by vapor phase and incipient wetness impregnation. Influence of Pt particle morphology on aromatization activity and deactivation" *Applied Catalysis A: General*. v.188 pp. 79-98.

JAO R.M., LIN, T.B., CHANG, J.R. "Light Naphtha Isomerization over Mordenite-Supported Ni-Pt Catalysts: Effects of Ni on the Catalytic Performance for Pure Feed and Sulfur-Containing Feed" *Journal of Catalysis*, v.161, pp. 222-229.

JI, Y., EERDEN, A.M., KOOT, V. *et al.* 2005, "Influence of Support Ionicity on the Hydrogen Chemisorption of Pt Particles Dispersed in Y Zeolite: Consequences for Pt Particle Size Determination using the H/M Method", *Journal of Catalysis*, v. 234, pp. 376-384.

JIANG, H., WANG, L., CUI, W., XU, Y., 1999, "Study on the Period of Methane Aromatization over Mo/HZSM-5: Partial Reduction of Mo Species and Formation of Carbonaceous Deposit" *Catalysis Letters*, v. 57, pp. 95-102.

KATZER, J.R. e SIVASUBRANIAN, R., 1979, "Process and Catalysts needs for Hydrodenitrogenation", *Cat. Rev. Sci. Eng.*, v. 20 pp. 155-208.

KIM, S.C., SIMONS, J., MASSOTH, F.E. 2002, "HDN Activities of Methyl-Substituted Quinolines", *Journal of Catalysis*, v. 212, pp. 201-206

KOZAI, S. KABASHIMA, H., HATTORI, H., 2000, "Participation of acidic sites on catalyst in hydrodenitrogenation of quinoline", *Fuel*, v. 79 pp.305-310.

LAINE, R.M., 1983, "Comments on the Mechanism of Heterogeneous Catalysts of HDN Reaction", *Cat. Rev. Sci. Eng.* v. 25, pp. 459-474.

LECLERCQ, G., EL GUARBI, A., GENGEMBRE, L., *et al.*, 1994, "Bimetallic Catalysts .VI. Surface Composition of Pt-Mo/SiO₂ Catalysts: Influence of Reaction Media", *Journal of Catalysis*, v.148 pp. 550-561.

LEOCADIO, I. C. L., BRAUN, S., SCHMAL, M., 2004, " Diesel soot Combustion on Mo/Al₂O₃ and V/Al₂O₃ Catalysts: Investigation of the Active Catalytic Species" *Journal of Catalysis*, v. 223, pp. 114-121.

LI, D., NISHIJIMA, A. e MORRIS, D. E., 1999, "Zeolite -Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments I. Catalytic Activity and Spectroscopy", *Journal of Catalysis*, v. 182, pp. 339-348.

- LIAW, S.J., LIN, R., RAJE, A., DAVIS, B.H. 1997, "Hydrotreatment of coal-derived naphtha. Properties of zeolite-supported Ru sulfide catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 151, pp. 423-435
- LIESKE, H., LIETZ, H., SPINDLER, J. e VOLTER, J., 1983, "Reactions of platinum in oxygen and hydrogen-treated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum", *Journal of Catalysis*, v. 81, pp. 8-16.
- LIU, C., YINGMIN, Y. e ZHAO, H., 2000, "Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus", *Fuel Processing Technology* v. 86, pp. 440-460.
- MATTOS, L.V., ALVES, M.C.M., NORONHA, F.B., MORAWECK, B., MONTEIRO, J.L.F., 2000, "On the effect of the preparation conditions on the location and the size of platinum particles on zeolite NaX", *Studies in Surface Sci. Catalysis*, v. 130, pp. 1103-1108.
- McILVRIED, H. G., 1971, "Kinetics of the Hydrodenitrication of Pyridine", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 10, pp. 125-130.
- MILLER, J. T., MEYERS, B. L., MODICA, F. S., LANE, G. S., VAARKAMP, M., KONINGSBERGER, D. 1993, "Hydrogen Temperature-Programmed Desorption (H₂ TPD) of Supported Platinum Catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 143, pp. 395-408

MOHAMED, M.M., SALAMA, T.M., ICHIKAWA, R., *et al.*, 2000, “Spectroscopic Identification of Adsorbed Intermediates derived from the CO + H₂O Reaction on Zeolite-Encapsulated Gold Catalysts” *Journal of Colloid and Interface Science* v.224, pp. 366-371.

MOREAU, C., AUBERT, C., DURAND, R., *et al.*, 1988, “Structure-Activity Relationships in Hydroprocessing of Aromatic and Heteromatic Model Compunds over sulphided NiO-MoO₃/γAl₂O₃ and NiO-WO₃/γAl₂O₃ Catalysts: Chemical Evidence for the Existence of two types of Catalytic Sites” *Catal. Today* v.4, pp. 117-131.

OKAMOTO, Y., IMANAKA, T., 1988, “Interaction Chemistry between Molybdena and Alumina: Infrared Studies of Surface Hydroxyl Groups and Adsorbed Carbon Dioxide on Aluminas Modified with Molybdate, Sulfate or Fluorine Anions”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, pp. 7102-7112.

PEETERS, E., CATTENOT, M., GEANTET, C., BREYSSE, M., ZOTIN, J.L., 2008, “Hydrodenitrogenation on Pt/silica-alumina catalysts in the presence of H₂S: Role of acidity”, *Catalysis Today*, v. 133-135, pp. 299-304.

PEROT, G., BRUNET, G., CANAFF, G., e TOULHOAT, H., 1987, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, v. 96, pp. 865-874.

PI 0501007-1 “Processo para o hidroprocessamento catalítico de correntes de petróleo” (disponível no site www.inpi.gov.br)

PRINS, R., JIAN, M. e FLECHSENHAR, M., 1997, “Mechanism and Kinetics of Hydrodenitrogenation”, *Polyhedron*, v.16, pp. 3235-3246.

RADDI, L.R., SCHMAL, M., 2000, "The calcination effects on Pt/HZSM-5 catalysts in the aromatization of propane" *Applied Catalysis A: General*. v. 203, pp. 275-284.

REGALBUTO, J.R., HA, J-W., 1994, "A corrected procedure and consistent interpretation for temperature programmed reduction of supported MoO₃" *Catalysis Letters*. V. 29, pp. 189-207.

SARBAK, Z., LEWANDOWSKI, M., 2001, "Catalytic elimination of nitrogen organic compounds from the coal-liquid and structural properties", *Applied Catalysis A: General*, v. 208, pp. 317-321.

SATTERFIELD, C. N.; MODELL, M.; HITES, R.A. e DECLERCK, C. J.; 1978, "Intermediate Reactions in the Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v.17, pp. 141-148.

SHYAMAL, K. B., DALAI, A.K., ADJAYE, J., 2001, "Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil", *Energy Fuels*, v. 15, pp. 377 -383.

SILVA, M.A.P., VIEIRA, R.A.M., SCHMAL, M., 2000, "Interaction between Pt and MoO₃ dispersed over alumina" *Applied Catalysis A: General*. v. 190, pp.177-190.

SUCHANECK, A. J. 1990, Catalytic routes to low-aromatics diesel look promising, *Oil & Gas Journal* (7 mai) pp. 109.

- TAN, P.L., LEUNG, Y.L., LAI, S.Y., *et al.*, 2002, “The effect of Calcination Temperature on the Catalytic Performance of 2wt% Mo/HZSM-5 in Methane Aromatization” *Applied Catalysis A: General*.v. 228, pp. 115-125.
- THOMAS, E. M., VAN OERS, H. J., de BEER, J. A., MOULJIN, J., 1983, “Characterization of silica-supported molybdenum oxide and tungsten oxide. Reducibility of the oxidic state versus hydrodesulfurization activity of the sulfided state” *Journal of Catalysis*. v. 84, pp. 275-287.
- TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S., TOPSØE, N. Y. e PEDERSEN, E. 1986, “Recent Basic Research in HDS Catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Fund*, v. 25, pp. 25-36.
- WAGNER, C.; RIGGS, W.; DAVIS, L., *et al.*, “Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy” Perkin Elmer Coop. (1979).
- WANDAS, R., CHRAPEK, T., 2004, “Hydrotreating of middle distillates from destructive petroleum processing over high-activity” *Fuel Processing Technology*, v. 85, pp. 1333-1343.
- WANG J., LI, Q., YAO, J., 1997, “The effect of metal-acid balance in Pt-loading dealuminated Y zeolite catalysts on the hydrogenation of benzene” *Applied Catalysis A: General*. v. 184, pp. 181-188.

- WEBER, R.S., 1995, "Effect of local structure on the UV-visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides" *Journal of Catalysis*, v. 151, pp. 470- 474.
- XIONG, G., LI, C., FENG, Z., YING,P., XIN, Q., LIU J, 1999, "Surface Coordination Structure of Molybdate with Extremely Low Loading on γ -Alumina Characterized by UV Resonance Raman Spectroscopy", *Journal of Catalysis*, v. 186, pp. 234-237.
- YANG, S. H. e SATTERFIELD, C. N., 1983, "Some effects of sulfiding of a NiMo/Al₂O₃ catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline", *Calalysis Letters*, v. 46 pp. 43-48.
- YASUDA, H. e YASHIMURA, Y. 1997, "Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene", *Calalysis Letters*, v. 46 pp. 43-48.
- YOUNG, R.A., 1993, "The Rietveld Method", *International Union of Cristallography*, Oxford University Press (disponível em www.books.google.com)
- YU. A., SHPIROA, E.S., TKACHENKOA, O.P., *et al.*, 1997, "Evidence for Monatomic Platinum Species in H-ZSM-5 from FTIR Spectroscopy of Chemisorbed CO", *Journal of Catalysis*, v. 169, pp. 382-388.
- ZEDENEK, V., CINIBULK, J., GULKOVA, D., 2004, "Promotion of Mo/Al₂O₃ sulfide catalyst by noble metals in simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and

hydrodenitrogenation of pyridine: a comparative study” *Applied Catalysis A: General*.
v.272, pp. 99-107.

ZHANG,Z.; SACHTLER,W.M., Y., 1990, “Location, ligancy and reducibility of metal ions in zeolite cages: Co and Pd in NaY”, *Chem. Soc. Faraday Trans* v. 86, pp. 2313-2319.

ZAFEIRATOS, S., PAPAKONSTANTINOY, G., JACKSIC, M.M., NEOPHYTIDES, S.G., 2005, “The effect of Mo oxides and TiO₂ support on the chemisorption features of linearly adsorbed CO on Pt crystallites: an infrared and photoelectron spectroscopy study”, *Journal of Catalysis*, v. 232, pp. 127-136.