



COPPE/UFRJ

**HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DO ANISOL EM CATALISADORES DE Ni-Mo
SUPPORTADOS**

Adriana Galdino Figueira de Souza

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia Química.

Orientador(es): Martin Schmal

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Rio de Janeiro

Março de 2009

HIDRODESORIGENAÇÃO (HDO) DE ANISOL EM CATALISADORES DE
Ni-Mo SUPORTADOS

Adriana Galdino Figueira de Souza

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

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D. Sc.

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

Prof. Lucia Regina Raddi de Araujo, D. Sc.

Prof. Alexandre Moura Stumbo, D. Sc.

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

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2009

Souza, Adriana Galdino Figueira de

Hidredesoxigenação (HDO) de anisol em catalisadores de Ni-Mo suportados / Adriana Galdino Figueira de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVII, 135 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 122-135.

1. Hidredesoxigenação 2. Anisol 3. Catalisadores para hidrotratamento. I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Não existe nada de completamente errado no mundo, mesmo um relógio parado, consegue estar certo duas vezes por dia. (Paulo Coelho)

Aos meus filhotes Gabriel, Daniel e Isabelle.

AGRADECIMENTOS

À Deus, criador de todas as coisas e pai de todos os dons.

Aos meus orientadores Martin Schmal e Luiz Borges, por confiarem em mim, pela amizade, orientação e confiança e pela extrema paciência e sabedoria ao lidar comigo;

Ao meu marido Ezequiel pelo amor, amizade, companheirismo e dedicação, apesar de algumas vezes ter sido deixado de lado, para que esse trabalho pudesse ser concluído. Amo você;

Aos meus filhotes Gabriel, Daniel e Isabelle. Amo vocês, minha vida é pra vocês, tudo que sou e o que desejo ser é pra vocês e por vocês.

Aos meus pais Pedro e Lucimar, e aos meus irmãos Andre, Flavia e Leonardo, por acreditarem em mim.

À tia Lucia, por segurar todas as minhas ondas e me ajudar em todas as etapas da minha vida e me deixar tranqüila sabendo que meus filhotes estão em boas mãos.

À grande amiga Dora e ao macarrão pela amizade, carinho e ajuda nas análises, sem vocês não seria possível a realização deste trabalho.

Aos amigos do NUCAT, companheiros verdadeiros, em especial à Rita, Patrícia, Marta, Antonio Roberto, Ayr, Andre, Fabrício, Karina, Fabio, Isabela, Claudinha, Cristiane, Silvia, Wagner, Erika e Crisóstomo. E a todos os outros que sempre estavam por perto dando uma força.

Aos técnicos do I-200 Leila, Anacleto, Soninha, Bruno, Thiago, Carlos Andre e em especial à Deborah e Franchini pelas análises e incansável ajuda durante toda a tese;

Aos coleguinhas da Petrobras que sempre me incentivaram, especialmente à Clarice e ao Fernando Pochmann pela força na etapa de conclusão deste trabalho.

À todos os que torceram e acreditaram em mim, pelo incentivo;

Ao CNPQ pela concessão da 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.)

HIDRODESOXIGENAÇÃO (HDO) DE ANISOL EM CATALISADORES DE Ni-Mo SUPPORTADOS

Adriana Galdino Figueira de Souza

Março/2009

Orientadores: Martin Schmal

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Programa: Engenharia Química

O objetivo desse trabalho foi o estudo da reação de hidrodeoxigenação (HDO) do anisol com catalisadores a base de Ni e Mo suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 . Avaliou-se a capacidade de HDO dos catalisadores monometálicos e bimetálicos, a influência do suporte e o efeito da sulfetação.

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, análise textural, dessorção a temperatura programada (TPD) de NH_3 , redução a temperatura programada (TPR) e espectroscopia de absorção na faixa do infra-vermelho, entre outras técnicas. Os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas de 250 e 300°C e pressão de 15 kgf/cm^2 ,

Dos catalisadores monometálicos apenas o catalisador $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ sulfetado apresentou uma pequena atividade para HDO. Os catalisadores bimetálicos foram mais eficazes para a reação de HDO, sendo o catalisador suportado em alumina o mais ativo e o catalisador suportado em zircônia o mais seletivo a produtos não-oxygenados. Sem a etapa de sulfetação, somente o catalisador NiMo/ZrO_2 apresentou alguma atividade para a reação de HDO. Os principais produtos encontrados foram fenol, benzeno e ciclohexano.

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

ANISOLE HYDRODEOXYGENATION IN Ni-Mo SUPPORTED CATALYSTS

Adriana Galdino Figueira de Souza

March/2009

Advisors: Martin Schmal

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Department: Chemical Engineering

The anisole hydrodeoxygenation (HDO) reaction was studied with Ni and Mo based catalysts supported on Al_2O_3 and ZrO_2 . The HDO capacity of monometallic and bimetallic catalysts, the support influence and the sulfidation effect were evaluated.

The catalysts were characterized by the following techniques: X-ray diffraction, textural analysis, temperature programmed desorption (TPD) of NH_3 , temperature programmed reduction (TPR) and infra-red spectroscopy, among others. The catalytic testes were conducted at 250 and 300°C and 15 kgf/cm².

Among the monometallic catalysts, only the Mo/ Al_2O_3 sulfided catalyst show some HDO activity. The bimetallic catalysts were more effective for the HDO reaction, with the alumina supported catalyst being more active and the zirconia supported catalyst more selective to non-oxygenated compounds. Only the NiMo/ ZrO_2 catalyst show some HDO activity without the sulfidation step. The main observed products were phenol, benzene and cyclohexane.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	lx
ÍNDICE DE TABELAS	Xiii
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 – O Hidrotratamento	05
2.2 – Catalisadores a base de Ni-Mo suportados em alumina	08
2.3 – Catalisadores a base de Ni-Mo suportados em zircônia	17
2.4 – Catalisadores sulfetados	23
2.5 – Modificação dos catalisadores de Hidrotratamento	27
2.6 – Hidrodeoxigenação	29
2.6.1 – Introdução	29
2.6.2 – Compostos oxigenados	31
2.7 – Catalisadores para HDO	35
2.8 – HDO de compostos oxigenados modelo	39
2.8.1 – Fenol	39
2.8.2 – Anisol	42
2.8.3 – Furanos	45
2.8.4 – Outros compostos oxigenados	49
2.9 – Efeito da sulfetação na HDO	54
2.10 – Comparação ente HDS e HDO	62

3 – OBJETIVOS DA TESE	64
4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	65
4.1 – Preparo dos catalisadores	65
4.2 – Preparo da carga	67
4.3 – Testes catalíticos	68
4.4 – Caracterização dos catalisadores	72
4.4.1 – Fluorescência de raios-X	72
4.4.2 – Caracterização textural	72
4.4.3 – Difração de Raios X (DRX)	73
4.4.4 – Redução a temperatura programada (TPR)	73
4.4.5 – Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD de NH ₃)	74
4.4.6 – Espectroscopia de Reflectância difusa no UV-Visível (DRS)	74
4.4.7 – Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	75
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1 – Caracterização dos catalisadores	77
5.1.1 – Composição química	77
5.1.2 – Propriedades texturais	78
5.1.3 – Difração de raios-X (DRX)	80
5.1.4 – Espectroscopia de refletância difusa (DRS)	83
5.1.5 – Redução a temperatura programada (TPR)	85
5.1.6 – TPD de NH ₃	90
5.1.7 – Espectroscopia de absorção na região do infra vermelho	94
	97

5.2 – Avaliação Catalítica	
5.2.1 – Testes preliminares	97
5.2.2 – Testes catalíticos	99
5.2.2.1 – Desempenho dos catalisadores monometálicos Sulfetados	100
5.2.2.2 – Distribuição dos produtos para os catalisadores monometálicos sulfetados	101
5.2.2.3 – Catalisadores bimetálicos – Testes sem a etapa de sulfetação.	104
5.2.2.4 – Desempenho dos catalisadores bimetálicos sulfetados.	106
5.2.2.5 – Distribuição dos produtos nos catalisadores bimetálicos.	111
5.2.2.6 – Discussão dos resultados.	115
6 – CONCLUSÕES	119
7 – SUGESTÕES	121
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Reserva de petróleo no Brasil (Fonte: EPE 2007)	01
FIGURA 2.1: Espectro de UV-visível dos catalisadores a base de Mo variando o teor de 1 a 24% e do catalisador NiMo suportados em alumina (DUAN e col, 2007).	09
FIGURA 2.2: Espectro de DRS do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ preparado por (a) impregnação seca; (b) por co-precipitação (c) após calcinação; (d) mistura mecânica de Ni(NO ₃) ₂ e Al ₂ O ₃ ; (e) NiO; (f) NiAlO ₄ e (g) Ni(OH) ₂ (SAVVA e col., 2008).	11
FIGURA 2.3: Resultado de TPR do NiO mássico (ALBERTON, 2006).	12
FIGURA 2.4: Perfis de TPR dos catalisadores (A) 8% Ni/γ-Al ₂ O ₃ e (B) 16% Ni/γ-Al ₂ O ₃ . (ALBERTON, 2006).	13
FIGURA 2.5: Perfis de TPR dos catalisadores com vários teores de Mo (BALDANZA e col., 1999).	14
FIGURA 2.6: Atividade de Mo e Ni-Mo durante as 20 primeiras horas a 673 K na reação de HDS do tiofeno (VOGELAAR e col., 2007).	16
FIGURA 2.7: Perfis de TPR de Mo / ZrO ₂ com diferentes quantidades de Mo (MAITY e col, 2000).	18
FIGURA 2.8: Perfil de TPR do catalisador 14% Ni/ZrO ₂ com o suporte preparado por diferentes métodos (SONG e col., 2008).	20
FIGURA 2.9: Difractogramas de Raios X para a ZrO ₂ calcinada em diferentes temperaturas (JIA e col., 2005).	21

- FIGURA 2.10: Espectros de TPR dos catalisadores sulfetados: (1) Ni/Zr(650); (2) Mo/Zr(650); (3) Ni-Mo/Zr(550) antes da calcinação; (4) Ni-Mo/Zr(550) após a calcinação; (5) Ni-Mo/Zr(650) (JIA e col., 2005). 22
- FIGURA 2.11: Representação esquemática do modelo da sinergia de contato (DELMON e GRANGE, 1998). 23
- FIGURA 2.12: Representação esquemática do modelo Rim-Edge (DAAGE e col., 1994). 24
- FIGURA 2.13: Ilustração das fases no catalisador Co-Mo sulfetado (LAURITSEN e col., 2007). 26
- FIGURA 2.14: Evolução do grau API dos petróleos nacionais processados nas refinarias. Fonte: PETROBRAS, 2004. 30
- FIGURA 2.15 – Principais compostos oxigenados presentes no petróleo. (FURIMSKY, 2000). 31
- FIGURA 2.16: Estruturas típicas de compostos oxigenados presentes nos bio-combustíveis proveniente de pirólise de Biomassa (FURIMSKY, 2000). 32
- FIGURA 2.17: Comparação entre catalisadores utilizados na reação de HDO do benzofurano. (RAMANATHAN e OYAMA, 1995). 36
- FIGURA 2.18: Esquema reacional para HDO do fenol (SENOL e col., 2007). 40
- FIGURA 2.19: Perfis de concentração de (■) fenol, (●) benzeno, (◆) ciclohexano, e (◇) ciclohexeno em ausência de H₂S à 250°C e 7,5 MPa de pressão com catalisador de Ni-Mo/Al₂O₃. (SENOL e colaboradores, 2007). 41
- FIGURA 2.20: Esquema simplificado das possíveis rotas de HDO do anisol (VILJAVA e col., 2000). 43

FIGURA 2.21: Esquema reacional do benzofurano proposto na literatura (adaptado de BUNCH & OZKAN, 2002).	47
FIGURA 2.22: Distribuição de produtos de HDO do benzofurano (SATTERFIELD e YANG, 1983).	48
FIGURA 2.23: Esquema reacional da Hidrodeoxigenação do dibenzofurano (LaVopa e Satterfield, 1987).	49
FIGURA 2.24: Esquema reacional da HDO da ciclohexanona (Olivas e col., 2001).	50
FIGURA 2.25: Esquema reacional da benzofenona em catalisadores de Pd suportados (BEJBLOVÁ e col., 2005).	51
FIGURA 2.26: Esquema reacional da HDO do benzaldeído (D. PROCHÁZKOVÁ e col, 2007).	52
FIGURA 2.27: Efeito do H ₂ S nas rotas reacionais do fenol (VILJAVA e col., 2000).	55
FIGURA 2.28: Efeito do H ₂ S na conversão de fenol em catalisadores sulfetados a 250°C e 1,5 MPa (SENOL e col., 2007).	56
FIGURA 2.29: Efeito da concentração de H ₂ S no rendimento de benzeno e hidrocarbonetos alifáticos na reação de HDO do fenol em catalisadores sulfetados a 250°C e 1,5 MPa. (SENOL e col., 2007).	57
.	
FIGURA 2.30: Efeito da sulfetação sobre a conversão, nas reações do benzofurano (a) e dos intermediários dihidrobenzofurano (b) e etilfenol (c) (BUNCH & OZKAN, 2002).	59

FIGURA 4.1: Fluxograma simplificado do preparo dos catalisadores.	66
FIGURA 4.2: Unidade de avaliação catalítica.	71
FIGURA 4.3: Célula de infravermelho utilizada nas análises de infravermelho in situ.	76
FIGURA 5.1: Difratograma de raios X da Alumina calcinada a 500°C.	80
FIGURA 5.2: Difratograma de Raios X dos catalisadores suportados em alumina.	81
FIGURA 5.3: Difratograma de Raios X do ZrO ₂ calcinado a 500°C	82
FIGURA 5.4: Difratograma de raios X dos catalisadores suportados em zircônia.	83
FIGURA 5.5: Espectro de DRS dos catalisadores MoAl e NiMoAl.	84
FIGURA 5.6: Perfil de redução do catalisador NiAl.	85
FIGURA 5.7: Perfil de redução do catalisador NiZr.	86
FIGURA 5.8: Perfil de TPR do catalisador MoAl.	87
FIGURA 5.9: Perfil de TPR do catalisador MoZr.	88
FIGURA 5.10: Perfil de TPR dos catalisadores bimetálicos NiMoAl e NiMoZr.	89
FIGURA 5.11: Perfil de dessorção de NH ₃ do suporte zircônia calcinado a 500°C.	91

FIGURA 5.12: Perfil de dessorção de NH ₃ do suporte alumina calcinado a 500°C.	92
FIGURA 5.13: Perfil de dessorção de NH ₃ do catalisador NiMoAl.	92
FIGURA 5.14: Perfil de dessorção de NH ₃ do catalisador NiMoZr.	92
FIGURA 5.15: Espectros de infravermelho do catalisador NiMoAl após secagem em fluxo de He, após sulfetação à 400°C e após adsorção de anisol à 200°C e 300°C.	95
FIGURA 5.16: Conversão em função da razão W/F.	98
FIGURA 5.17: Testes de longa duração do catalisador NiMoAl sulfetado realizados a 200°C, 250°C e 300°C e pressão de 15 kgf/cm ²	106
FIGURA 5.18: Teste de longa duração do catalisador NiMoZr sulfetado realizados a 250°C, 300°C e 350°C e pressão de 15 kgf/cm ² .	108
FIGURA 5.19: Conversão dos catalisadores NiMoAl e NiMoZr em função da temperatura.	109
FIGURA 5.20: Rota de hidrogenólise direta.	115
FIGURA 5.21: Rota de hidrogenação combinada com hidrogenólise.	116
FIGURA 5.22: Rota de transferência de metila com posterior hidrogenólise.	116

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1: Compostos contendo heteroátomos encontrados nas frações do petróleo (TOPSOE e col., 1996).	06
TABELA 2.2: Propriedades de suportes alternativos para catalisadores de hidrotratamento, comparadas às da alumina (adaptada de LUCK e col., 1991)	28
TABELA 2.3: Composição de algumas cargas (FURIMSKY, 2000):	33
TABELA 2.4: Temperatura de iso-reatividade e energia de ativação de alguns grupos ou compostos oxigenados (FURIMSKY, 2000).	34
TABELA 2.5: Seletividade da reação de HDO do anisol com o catalisador Co-Mo/Al ₂ O ₃ com e sem sulfetação (VILJAVA e col., 2000).	44
TABELA 2.6: Catalisadores e compostos modelo utilizados por alguns autores em trabalhos recentes.	53
TABELA 4.1 – Nomenclatura dos catalisadores.	67
TABELA 4.2 – Condições dos testes catalíticos.	69
TABELA 4.3 – Condições cromatográficas a serem utilizadas.	70
TABELA 5.1: Composição Química dos Catalisadores:	78
TABELA 5.2: Propriedades texturais das amostras:	79
TABELA 5.3: Consumo de NH ₃ (acidez total).	94
TABELA 5.4: Testes realizados com os suportes puros após sulfetação.	99

TABELA 5.5: Conversão total e HDO dos catalisadores sulfetados NiAl, MoAl, NiZr e MoZr nas temperaturas de 250°C e 300°C e pressão de 15 kgf/cm ² .	100
TABELA 5.6: Distribuição de produtos na reação do anisol com os catalisadores monometálicos sulfetados suportados em alumina.	102
TABELA 5.7: Distribuição de produtos na HDO do anisol com os catalisadores monometálicos sulfetados suportados em zircônia.	103
TABELA 5.8: Conversão e HDO dos catalisadores bimetálicos nos testes realizados sem sulfetação.	105
TABELA 5.9: Conversão total e HDO dos catalisadores bimetálicos com e sem a etapa de sulfetação.	110
TABELA 5.10: Seletividade para HDO obtida na isoconversão de anisol de 20%.	112
TABELA 5.11: Distribuição de produtos na isoconversão de anisol de 20%.	113
TABELA 5.12: Distribuição de produtos nos testes realizados sem sulfetação.	114

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO:

O desenvolvimento deste trabalho se dá numa época de grandes avanços na indústria do petróleo, devido ao aumento nos investimentos em exploração, produção e refino. Paralelamente, as reservas petrolíferas brasileiras vêm aumentando sistematicamente nos últimos anos, conforme indicado na FIGURA 1.1.

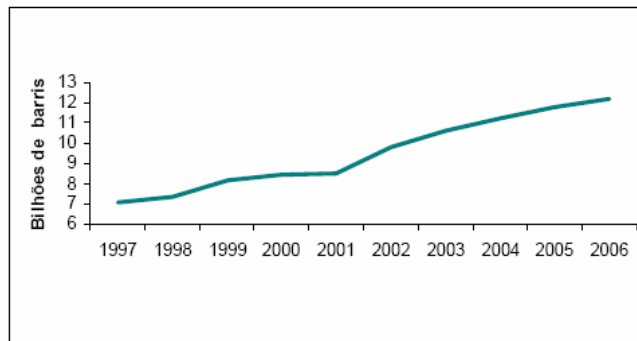


FIGURA 1.1: Reserva de petróleo no Brasil (Fonte: EPE 2007)

Entretanto, vale ressaltar que o cenário da produção de petróleo no Brasil e no mundo indica um aumento na descoberta de materiais compostos por hidrocarbonetos mais pesados. Assim, é crescente a necessidade de um melhor aproveitamento dessas cargas para atender às demandas de produtos finais com maiores valores agregados (como, por exemplo, combustíveis e matérias-primas para petroquímica).

O petróleo brasileiro pode ser considerado um petróleo pesado, por possuir compostos com longas cadeias de hidrocarbonetos. De uma maneira geral, quanto mais

pesado o óleo, maiores os teores de contaminantes. Logo, esta matéria-prima, ao passar pelo processo convencional de refino, produz combustíveis também com altos teores de contaminantes, o que faz necessário uma etapa para a retirada desses contaminantes a níveis compatíveis com a legislação ambiental vigente.

Neste contexto, a operação de Hidrotratamento (HDT) desempenha um papel muito importante no refino do petróleo. Nesta etapa ocorrem simultaneamente as reações de Hidrodessulfurização (HDS), Hidrodenitrogenação (HDN) e Hidrodeoxigenação (HDO), dentre outras.

Na reação de HDS, muito estudada na literatura, ocorre a retirada de compostos de enxofre, uma vez que estes compostos, quando queimados, geram a emissão de SO_x, que são compostos tóxicos e precursores da chuva ácida. Com o aumento das restrições ambientais, esta operação torna-se cada vez mais necessária.

Na reação de HDN, cujo interesse tem aumentado nas últimas décadas, ocorre a retirada de nitrogênio das moléculas. O principal fator de estímulo para retirada desses compostos é que a presença destes leva à formação de gomas que causam a desativação dos catalisadores de hidrotratamento.

Compostos oxigenados não causam problemas ambientais, uma vez que durante sua combustão o oxigênio é convertido em água. Entretanto, sua retirada é necessária uma vez que a presença destes compostos causa muitos problemas, tais como: alta viscosidade, baixo poder calorífico, corrosividade, imiscibilidade, instabilidade térmica e tendência a polimerizar durante estocagem e transporte. (GANDARIAS, 2008).

Normalmente, o conteúdo de compostos oxigenados presente no petróleo é menor que 2% (FURIMSKY, 2000). Este valor aumenta com o aumento do ponto de ebulição das frações derivadas do petróleo. Asfaltenos e resinas, que separadas pela destilação como resíduo, chegam a conter 8% de compostos oxigenados (FURIMSKY, 2000). Desse

modo, embora a HDO desempenhe um papel menos importante nas frações mais leves, sua importância aumenta com o processamento de resíduos mais pesados.

Paralelamente, vem crescendo o interesse em se processar biomassa, que do ponto de vista ambiental é um substituto atrativo para o petróleo. Na maioria dos casos, combustíveis derivados de biomassa, além de possuir neutralidade para CO₂, apresentam baixo teor de enxofre e de metais. Além disso, estes combustíveis podem ser produzidos em muitos países onde não existem reservas importantes de combustíveis de origem fóssil.

Óleos provenientes da biomassa liquefeita, normalmente denominados bio-óleos, contém uma grande quantidade de compostos oxigenados. Assim, nesse caso, se faz necessária a redução do teor de oxigenados para melhorar as propriedades dos líquidos e assegurar sua estabilidade durante a estocagem.

Como o Brasil é um país particularmente rico em recursos renováveis, cresce o interesse no processamento destes materiais e no desenvolvimento de tecnologias mais limpas para produção destes combustíveis.

A quantidade de compostos oxigenados nos bio-óleos, derivados de biomassa, pode chegar a 50% (FURIMSKY, 2000), aumentando assim a importância da reação de HDO. Dentre os compostos oxigenados presentes, os fenóis e os furanos estão em maior quantidade, entretanto, ésteres, ácidos carboxílicos, alcoóis aromáticos e alifáticos, cetonas e aldeídos também são detectados em quantidades consideráveis.

No presente trabalho, estudou-se o desempenho de catalisadores a base de Ni e Mo, suportados, na reação de hidroxidação do composto modelo anisol. Os catalisadores foram preparados por métodos convencionais, utilizando-se dois suportes, alumina (Al₂O₃) e zircônia (ZrO₂). A alumina foi utilizada como referência por ser o suporte

clássico para catalisadores de HDT, enquanto a zircônia foi escolhida por ter propriedades ácidas mais acentuadas.

Esta tese está organizada da seguinte forma: O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura, destacando os tipos de catalisadores utilizados, os compostos mais importantes e o efeito da sulfetação. Cabe ressaltar que a literatura não é muito rica quanto à HDO, reação muito menos estudada que a reação de HDS.

O objetivo da tese está apresentado no capítulo 3, enquanto o capítulo 4 descreve a metodologia experimental, com o detalhamento das técnicas empregadas na caracterização dos catalisadores e dos testes catalíticos.

Os resultados das caracterizações e dos testes catalíticos estão apresentados no capítulo 5, as conclusões no capítulo 6 e algumas sugestões encerram o trabalho no capítulo 7.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O HIDROTRATAMENTO:


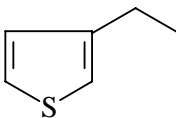
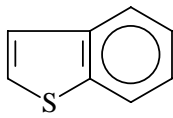
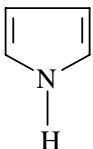
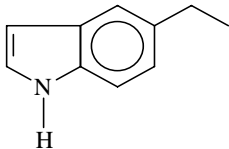
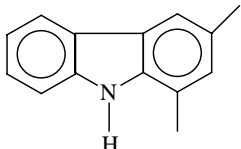
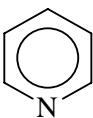
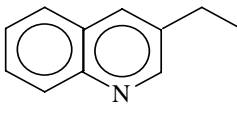
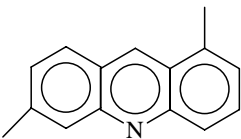

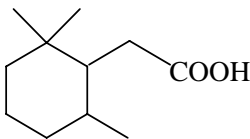
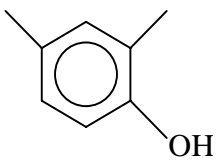
O Hidrotratamento (HDT) é uma importante etapa do refino do petróleo e consiste em uma variedade de processos de hidrogenação catalítica com o objetivo de remover heteroátomos das moléculas orgânicas que constituem o petróleo. Este processo tornou-se extremamente importante para fazer face às crescentes restrições das legislações ambientais e atender à demanda por combustíveis com baixo teor de impurezas, ajudando a melhorar a qualidade das emissões para o meio ambiente.

No HDT ocorrem várias reações simultâneas, das quais podemos destacar a hidrodessulfurização (HDS) para a retirada do enxofre, a hidrodesnitrogenação (HDN) para a retirada do nitrogênio, a hidrodesoxigenação (HDO) para a retirada do oxigênio e hidrodessmetalização para retirada de metais como níquel, vanádio, arsênio, etc. Além dessas reações, também devem ser consideradas as reações de hidrogenação (HYD), de hidrodessaromatização (HDA) e de hidroisomerização (ISOM).

Dos processos citados, a hidrodessulfurização, a hidrodesnitrogenação e a remoção de estruturas insaturadas, através da hidrogenação de olefinas e aromáticos, são as reações que encontram aplicação mais ampla na indústria do refino.

O petróleo, predominantemente composto por hidrocarbonetos, pode ter uma grande concentração de compostos contendo heteroátomos, dependendo de sua origem. As estruturas contendo heteroátomos são encontradas em diferentes frações. Entretanto, sua concentração aumenta nas frações mais pesadas e nos resíduos não-voláteis. A TABELA 2.1 apresenta alguns compostos típicos contendo heteroátomos encontrados nas diversas frações do petróleo.

TABELA 2.1: *Compostos contendo heteroátomos encontrados nas frações do petróleo (TOPSOE e col., 1996).*

Tióis (mercaptanas), sulfetos e dissulfetos	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos, Benzotiofenos e Dibenzotiofenos			
Pirróis, Indóis e Carbazóis			
Piridina, Quinolinas e Acridinas			
Furano, Ácidos Carboxílicos e Fenóis			

Na sequência das operações de refino, após a destilação é necessário que as frações geradas sofram pré-tratamento com hidrogênio para eliminação das impurezas. Dentre os motivos principais estão a diminuição das emissões de SOx provenientes da combustão das moléculas orgânicas contendo enxofre e a proteção dos catalisadores empregados nas etapas posteriores, uma vez que essas impurezas causam a desativação destes catalisadores.

A literatura sobre o HDT e os catalisadores utilizados no processo é bastante vasta. No entanto, como a maior parte dos trabalhos trata da reação de HDS, não é intenção desta revisão esgotar o assunto. O objetivo deste item é fornecer informações básicas de caracterização e de comportamento do sistema Ni-Mo para auxiliar na discussão dos resultados obtidos com este sistema na reação de HDO. Assim, os subitens a seguir tratam apenas do sistema Ni-Mo suportado em alumina e zircônia e da etapa de sulfetação.

2.2 – CATALISADORES A BASE DE Ni-Mo SUPORTADOS EM ALUMINA:

O catalisador NiMo/Al₂O₃ é o catalisador mais comumente utilizado para reação de H₂O. É necessário então conhecer as propriedades deste catalisador, analisando separadamente os efeitos do Ni e o Mo para melhor compreensão do comportamento do par Ni- Mo, sempre com o objetivo de melhor entender o papel destes na reação de H₂O.

Segundo dados da literatura (FOURNIER, 1989), espectros de Refletância Difusa na região do UV-visível de catalisadores de Mo suportados apresentam geralmente bandas entre 200 e 400 nm, correspondentes ao íon Mo⁺⁶.

FOURNIER e colaboradores (1989) mostraram que o tamanho dos “clusters” e a distância entre eles têm maior influência na posição das bandas que a simetria local do Mo. Esses autores observaram que, com o aumento do tamanho do “cluster” de Mo em catalisadores suportados, ocorria o alargamento e deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda. Em contrapartida, notaram um afinamento e deslocamento das bandas para menores comprimentos de onda com o aumento da dispersão de Mo.

Além disso, segundo WEBER (1995), há uma correlação empírica que possibilita, através da determinação da energia de borda, estimar que tipo de espécie de Mo predomina na superfície do catalisador. Correlacionando a energia de borda de compostos padrões de Mo, o autor verificou que poderia estimar o grau de agregação dos “clusters” de Mo (N_{Mo}). A energia de borda é estimada ajustando-se uma reta à porção linear da curva $[F(R) \cdot hv]^2 \times hv$ e verificando-se sua interseção com o eixo das abscissas.

LEOCADIO (2005) verificou para o catalisador Mo/Al₂O₃ uma energia de borda que corresponde às espécies dispersas de Mo presentes no catalisador igual a 4,5 eV, o que

corresponderia, segundo WEBER (1995), a nenhum (zero) vizinho adjacente, ou seja, à espécie MoO_4^{-2} .

Para a mistura física MoO_3 e Al_2O_3 , BRAUN (2000) observou uma banda larga e pouco intensa devido aos cristais de MoO_3 , em torno de 350 nm com $F(R)$ máximo igual a 0,05, enquanto o espectro dessa mistura após o tratamento térmico apresentava uma banda mais estreita, muito mais intensa ($F(R)=8$) e localizada em comprimentos de ondas menores (230 nm) que a do espectro anterior.

DUAN e col (2007) estudaram catalisadores à base de Mo suportados em uma alumina de alta área superficial ($280 \text{ m}^2/\text{g}$) com conteúdo de MoO_3 variando de 1 a 24% e ainda um catalisador a base de Ni-Mo com 16% de MoO_3 e 3,5% de NiO sulfetados com CS_2 a 300°C por 4 horas. Os autores utilizaram medidas de UV-visível para determinar as estruturas dos catalisadores. Os espectros obtidos estão apresentados na FIGURA 2.1.

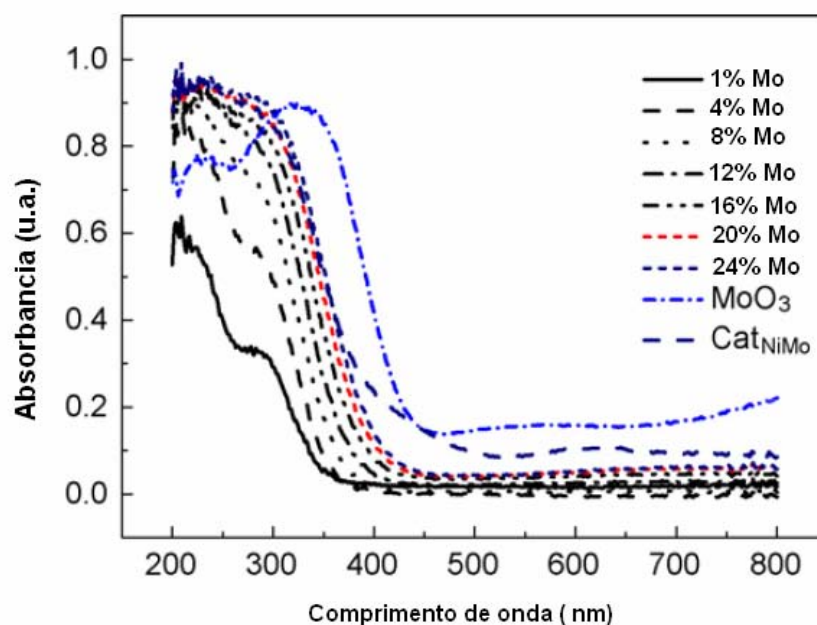


FIGURA 2.1: Espectro de UV-visível dos catalisadores a base de Mo variando o teor de 1 a 24% e do catalisador NiMo suportados em alumina (DUAN e col, 2007).

De acordo com os autores, para os catalisadores com menores teores de Mo, a espécie predominante sobre o suporte alumina é de Mo^{+6} . Com o aumento do teor de Mo espécies com menores valências tendem a aparecer na superfície do suporte. As bandas em 220-250 nm são atribuídas à absorção relativa à configuração eletrônica da ligação $\text{Mo}=\text{O}$ de molibdatos tetraédricos, enquanto a banda em 320 nm é atribuída à absorção da ligação em “ponte” $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ dos molibdatos octaédricos (XIONG e col., 1999; ABELLO e col., 2001).

Ainda segundo os autores, com o aumento da concentração de Mo podem se formar cristais de MoO_3 na superfície do catalisador e estes podem ser detectados pela análise de DRX.

Assim, de acordo com os resultados relatados por outros autores (XIE, 1990; FOURNIER, 1989; WEBER, 1995), o estreitamento da banda, o incremento de sua intensidade e a localização da banda em comprimentos de onda menores (200 – 300 nm) indicam a ocorrência do espalhamento do MoO_3 na superfície da alumina, resultando em espécies dispersas do Mo^{+6} .

SAVVA e col, (2008) estudaram catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 56% em massa de Ni, preparados por diferentes técnicas e analisaram os perfis de DRS destes catalisadores comparando com os perfis do NiO , NiAlO_4 e do $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Os resultados estão ilustrados na FIGURA 2.2.

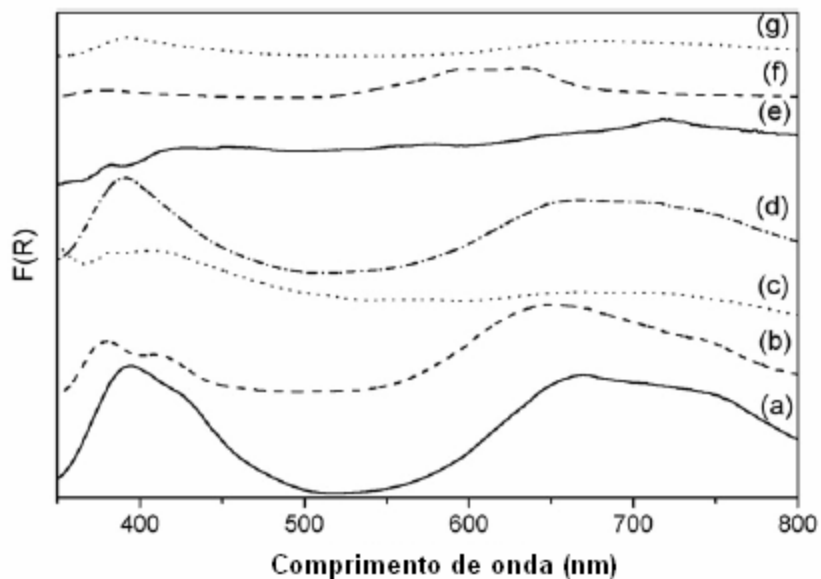


FIGURA 2.2: Espectro de DRS do catalisador Ni/Al_2O_3 preparado por (a) impregnação seca; (b) por co-precipitação (c) após calcinação; (d) mistura mecânica de $Ni(NO_3)_2$; e Al_2O_3 ; (e) NiO ; (f) $NiAlO_4$ e (g) $Ni(OH)_2$ (SAVVA e col., 2008).

Segundo os autores, o catalisador preparado por impregnação seca apresenta um pico referente ao NiO mássico em torno de 420 nm, indicando que uma parte do Ni pode ter precipitado após a secagem, provavelmente devido ao elevado teor do sal. O $NiAl_2O_4$ apresenta um dublete em 580 e 630 nm e o $Ni(OH)_2$ apresenta o principal pico em torno de 400 nm. Os autores compararam os espectros obtidos com dados de TG e concluíram que nos catalisadores Ni/Al_2O_3 após calcinação, existe sempre a formação de NiO e $NiAl_2O_4$.

A FIGURA 2.3 apresenta o perfil de redução a temperatura programada do NiO mássico determinado por ALBERTON (2006).

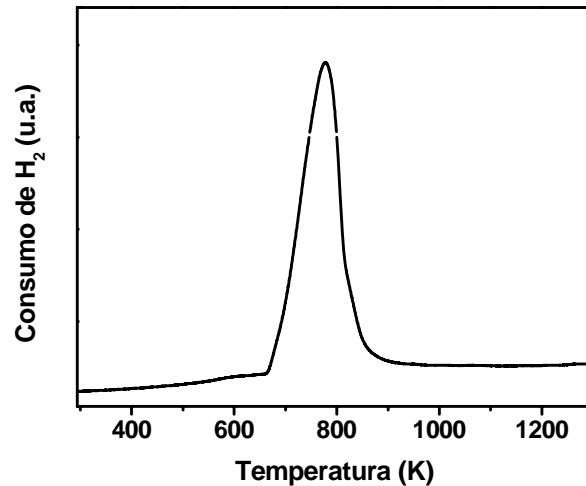


FIGURA 2.3: Resultado de TPR do NiO mássico (ALBERTON, 2006)

O perfil apresentado é semelhante ao apresentado por RODRIGUEZ e col. (2001) para o NiO mássico, com máximo por volta de 750K. Contudo, vários autores reportam o pico de redução do NiO em temperaturas inferiores, por volta de 590K (LIE col., 2006; RICHARDSON e col., 1994), enquanto existem referências relatando temperaturas intermediárias (MILE e col.. 1988; MORI e col., 2003).

Vários fatores contribuem para estas diferenças, dentre os quais podemos citar a concentração de H₂ empregada nos experimentos de TPR, o precursor do NiO utilizado e o método de preparação. Devido a este fato, deve-se ter cautela ao se comparar perfis de TPR com os reportados na literatura. Por outro lado, o tamanho dos cristais e a temperatura de calcinação do NiO puro não exercem influência na redutibilidade do mesmo (LI & CHENG, 1995; RICHARDSON & TWIGG, 1998).

Os perfis de TPR para os catalisadores suportados em γ -Al₂O₃ com diferentes concentrações de Ni foram igualmente determinados por ALBERTON (2006) e são apresentados na FIGURA 2.4.

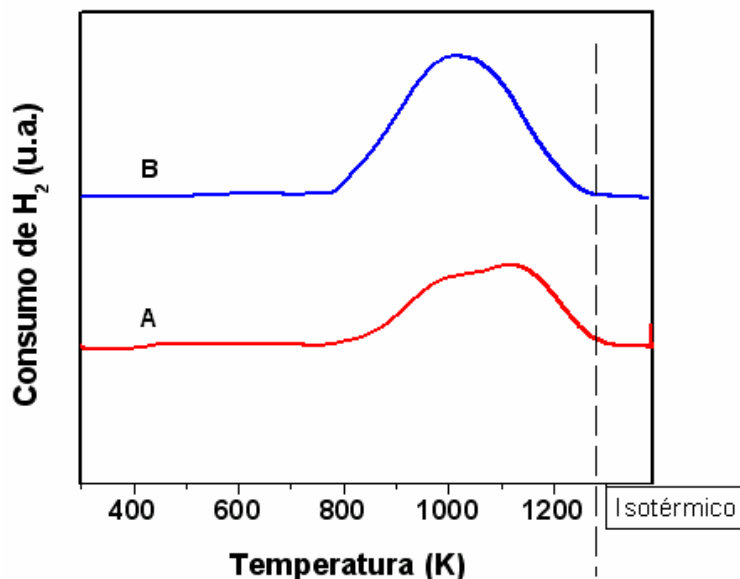


FIGURA 2.4: Perfis de TPR dos catalisadores (A) 8% Ni/ γ -Al₂O₃ e (B) 16% Ni/ γ -Al₂O₃.

(ALBERTON, 2006)

O perfil do catalisador 8% Ni/ γ -Al₂O₃ é mais achatado e possui um máximo próximo à temperatura de 1120 K. O catalisador 16% Ni/ γ -Al₂O₃ apresenta um perfil de redução que se assemelha a uma gaussiana, atingindo um máximo de 1020 K. Segundo o autor, o perfil obtido pode ser atribuído à formação de aluminato de níquel (NiAl₂O₄), em concordância com outros autores (SOUZA e col., 2004; LI e CHEN, 1995). A estequiometria de redução do NiAl₂O₄ é semelhante à do NiO, de acordo com a reação:



Ainda segundo o autor, além da presença do NiAl₂O₄, pode haver a presença de pequenas partículas de NiO com forte interação com o suporte, uma vez que o perfil do catalisador 8%Ni/Al₂O₃ sugere a presença de duas espécies com diferentes forças de interação, elevando a temperatura necessária para a redução dos catalisadores. O aumento do teor do metal parece induzir o catalisador a uma menor interação metal-

suporte, não permitindo a identificação das diferentes espécies presentes. Entretanto, vale ressaltar que ocorreu um ligeiro deslocamento para temperaturas de redução inferiores.

A não redução total dos catalisadores indica que há uma fração do metal que permanece na fase aluminato mesmo à temperatura de 1273K sob atmosfera redutora, em concordância com resultados reportados por outros autores (LI & CHEN, 1995; RICHARDSON e col, 1994).

Os perfis de TPR do molibdênio sobre alumina foram estudados por BALDANZA e col (1999) para diferentes concentrações de Mo e são mostrados na FIGURA 2.5

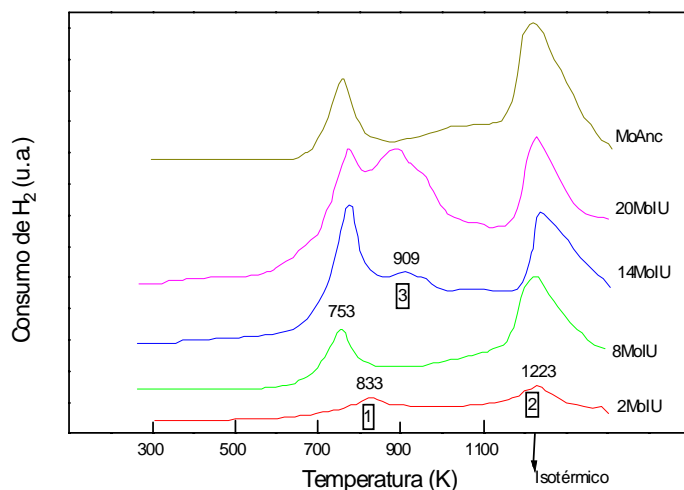


FIGURA 2.5: Perfis de TPR dos catalisadores com vários teores de Mo (BALDANZA e col., 1999).

Segundo os autores, a amostra com 2% (2Mo) apresenta dois máximos de redução situados em 833 (região 1 - baixa temperatura) e 1223 K (região 2 - alta temperatura). Na amostra 8 % Mo, os autores observaram também as mesmas duas

regiões de consumo de H_2 (alta e baixa temperatura), porém, com um deslocamento do pico de redução a baixa temperatura (região 1) para 753 K sem, entretanto, modificar o pico de redução a alta temperatura. Com o aumento do teor para 14% de Mo, verifica-se o aparecimento de outro pico de consumo de H_2 com máximo em torno de 900 K (região 3), que se torna mais expressivo na amostra com 20% de Mo (20Mo). O surgimento deste terceiro pico de redução coincide com o aparecimento de reflexões relativas à presença de espécies cristalinas.

Os catalisadores convencionais de HDT têm alta atividade inicial, entretanto, esta atividade é reduzida ao longo do tempo. Embora alguns autores (VOGELAAR e col., 2007) atribuam essa perda de atividade à sinterização, a maioria dos autores (NETZEL e col., 1996; FURIMSKY & MASSOTH, 1999; FONSECA e col., 1996) concorda que a desativação se deve principalmente à deposição de coque.

VOGELAAR e colaboradores (2007) estudaram a desativação dos catalisadores Ni-Mo/ Al_2O_3 e Mo/ Al_2O_3 na reação de HDS do tiofeno a 673K. A Figura 2.6 mostra a comparação entre estes catalisadores. Segundo os autores, após uma desativação inicial, os sistemas atingem um estado estacionário e mantêm a mesma atividade por um longo período de tempo.

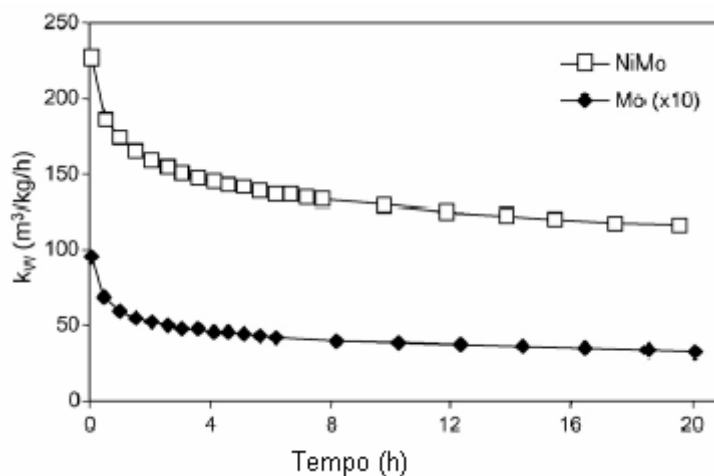


FIGURA 2.6: Atividade de Mo e Ni-Mo durante as 20 primeiras horas a 673 K na reação de HDS do tiofeno (VOGELAAR e col., 2007).

De acordo com os autores, análises de XPS e TEM demonstraram que durante a reação com o catalisador NiMo/Al₂O₃ ocorreu a sinterização e segregação da fase ativa, que seria o possível motivo da desativação inicial, uma vez que, segundo os autores, o coque depositado não afetou significativamente a atividade dos catalisadores, pois este se depositou preferencialmente no suporte.

Ainda segundo os autores, um comportamento diferente foi verificado no catalisador Mo/Al₂O₃, onde o coque foi o responsável pela desativação, por envenenamento da fase ativa.

2.3 – CATALISADORES A BASE DE Ni-Mo SUPORTADOS EM ZIRCÔNIA:

O foco de muitas pesquisas tem sido a modificação do suporte com o objetivo de se achar catalisadores de HDT mais ativos e seletivos. Diferentes materiais foram estudados como novos suportes. Dentre as opções apresentadas, a zircônia tem atraído especial atenção devido à sua alta estabilidade térmica, alta área específica e acidez, dentre outras características. Entretanto, relativamente poucos estudos foram publicados para este suporte.

MAITY e col. (2000) utilizaram medidas de DRX, TPR e Infravermelho para verificar a influência do teor de Mo na estrutura do catalisador Mo/ZrO₂. Os autores prepararam uma serie de catalisadores com o teor de Mo variando entre 2 e 10% de Mo, calcinados em fluxo de ar à 450°C por 6 horas e posteriormente sulfetados a 400°C por 2 horas com uma mistura de CS₂/H₂.

Os autores utilizaram neste trabalho uma zircônia comercial com área específica de 43 m²/g, que apresentou uma estrutura cristalina com as formas tetragonal e monoclinica, conforme observado por Difração de Raios X, entretanto, os autores não observaram picos referentes ao MoO₃ utilizando esta técnica.

Os autores analisaram também o perfil de TPR dos catalisadores com diferentes concentrações de Mo, e observaram diferentes comportamentos com o aumento da concentração de Mo, conforme demonstrado na FIGURA 2.7.

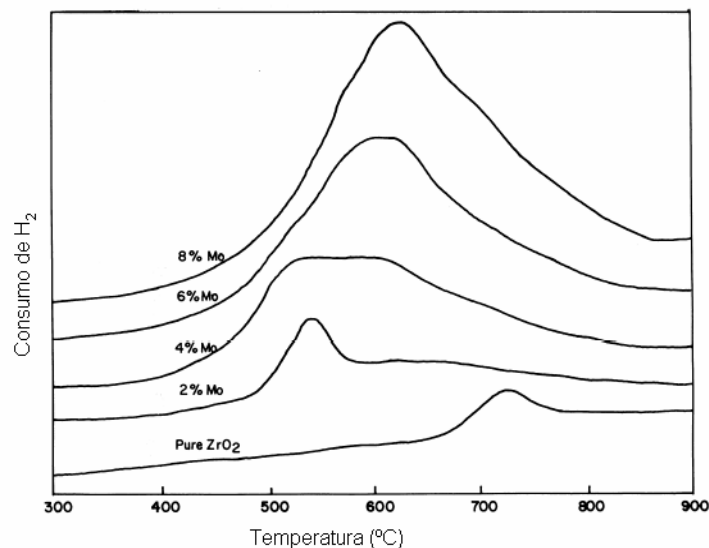


FIGURA 2.7: Perfis de TPR de Mo / ZrO₂ com diferentes quantidades de Mo (MAITY e col, 2000).

Os autores observaram um pico de redução em 726°C referente ao suporte puro, que após a adição de Mo não foi mais observado, indicando que a presença do Mo diminui a redutibilidade do suporte puro, mesmo para o teor de 2% de Mo. Para os catalisadores, os autores verificaram um único pico de redução que ia se deslocando à medida que aumentava a concentração de Mo. Segundo os autores, com menores concentrações de Mo as espécies predominantes são de Mo tetraédricas, que possuem maior interação com o suporte.

À medida que se aumenta a concentração de Mo, além das espécies tetraédricas passam a ocorrer também espécies octaédricas, que quando comparadas às anteriores são mais facilmente redutíveis. Contudo, devido ao perfil encontrado, os autores não conseguiram diferenciar entre as duas espécies. Os mesmos atribuíram o pico de menor temperatura às espécies octaédricas e o pico de maior temperatura às espécies tetraédricas.

Ainda de acordo com os autores, para concentrações de Mo acima de 8% são esperadas também espécies cristalinas de MoO_3 , entretanto neste trabalho os autores não observaram formação destas espécies, concordando com os resultados de DRX obtidos.

Os autores analisaram ainda os espectros de infravermelho dos catalisadores com diferentes concentrações de Mo e confirmaram a presença das espécies tetraédrica e octaédricas. Ainda neste trabalho, foram realizadas medidas de espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) para análise das energias do MoO_3 na forma bulk e do Mo/ZrO_2 . Os autores concluíram que ocorreu uma transferência eletrônica do suporte para o molibdênio, facilitando a redução do Mo, devido a esta transferência, melhorando assim a atividade do catalisador quando comparado com o catalisador suportado em alumina.

SONG e col. (2008) estudaram o catalisador NiO/ZrO_2 com 14% de Ni preparado por três diferentes métodos, onde eram modificados basicamente o pH e o modo de calcinação.

Os autores analisaram o perfil de TPR dos três catalisadores e verificaram a presença de dois picos de redução, conforme ilustrado na FIGURA 2.8.

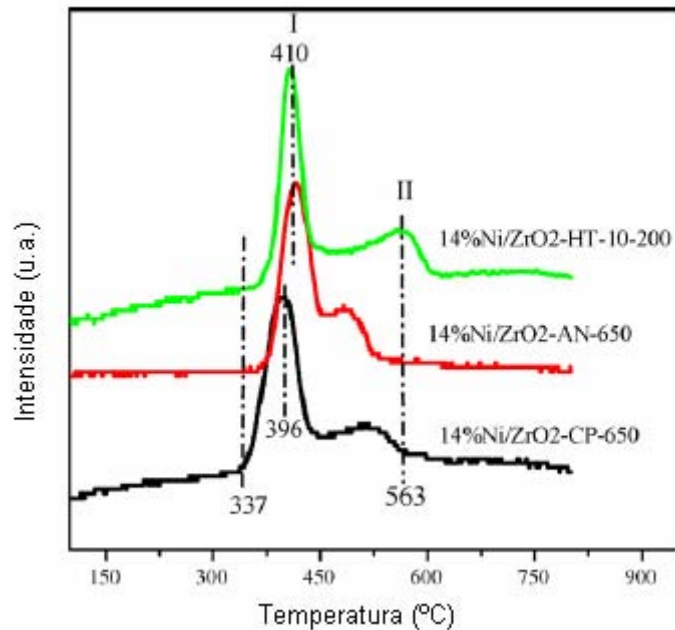


FIGURA 2.8: Perfil de TPR do catalisador 14% Ni/ZrO₂ com o suporte preparado por diferentes métodos (SONG e col., 2008)

Segundo os autores, o pico na temperatura de 563°C é atribuído à uma forte interação com o suporte. O outro pico, atribuído à presença de espécies com fraca interação com o suporte, variou de 337°C a 410°C de acordo com o método de preparação utilizado.

Na temperatura mais baixa, os autores observaram um pico mais largo do que o observado para temperaturas mais altas, independente do método de preparação, indicando que existiam mais espécies com interação fraca com o suporte do que espécies com forte interação. Entretanto, os autores não explicaram os fatores que causaram essas diferenças de interação.

Embora MAITY e col. (2000) e SONG e col. (2000) tenham observado pela técnica de DRX uma estrutura cristalina bem definida para a zircônia, JIA e col., (2005)

observaram estrutura cristalina apenas quando a temperatura de calcinação foi de 650°C. Em temperaturas de calcinação menores (550°C), os autores observaram uma fase amorfa para a zircônia, conforme pode ser observado na FIGURA 2.9.

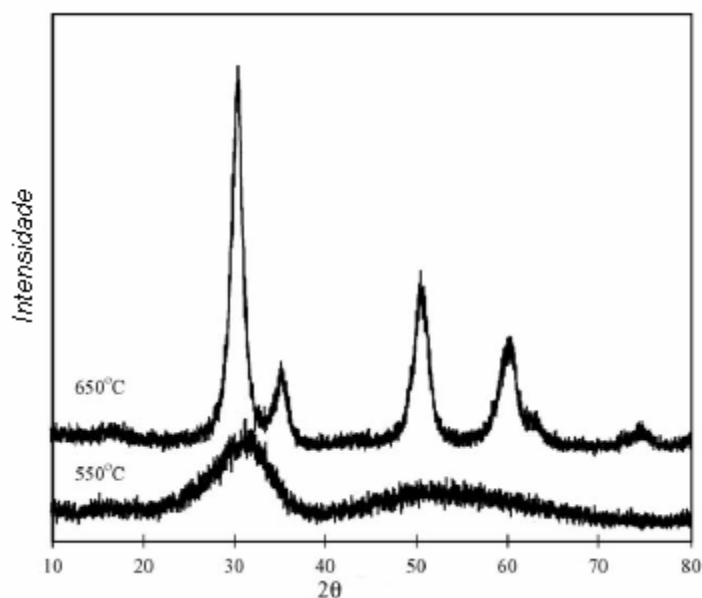


FIGURA 2.9: Difratogramas de Raios X para a ZrO₂ calcinada em diferentes temperaturas
(JIA e col., 2005)

Segundo os autores, com o aumento da área superficial da zircônia, esta se torna mais propensa a se apresentar de forma amorfa, com um pico principal de difração em torno de 30° na escala do ângulo de Bragg.

JIA e col. (2005) analisaram ainda o perfil de TPR de catalisadores contendo Ni (0,5%), Mo (20%) e Ni-Mo (0,5-20%) suportados nas duas zircônias, calcinadas a 550°C e 650°C, sulfetadas a 400°C. Os perfis estão ilustrados na FIGURA 2.10.

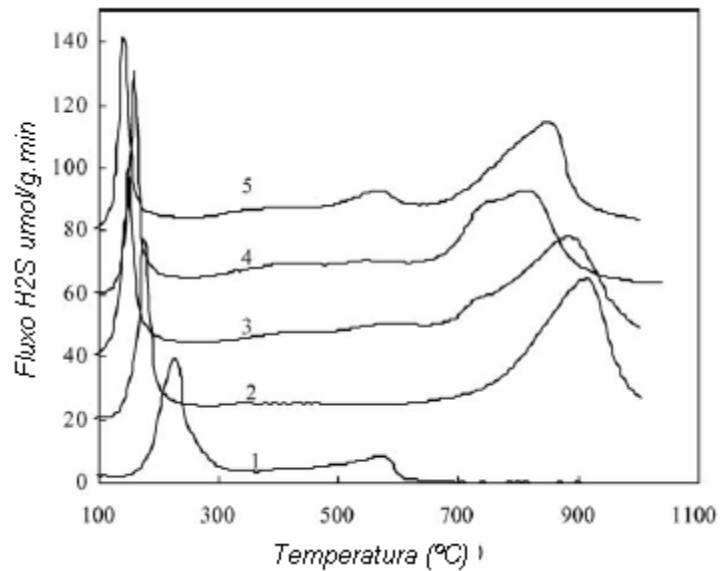


FIGURA 2.10: Espectros de TPR dos catalisadores sulfetados: (1) Ni/Zr(650); (2) Mo/Zr(650); (3) Ni-Mo/Zr(550) antes da calcinação; (4) Ni-Mo/Zr(550) após a calcinação; (5) Ni-Mo/Zr(650). (JIA e col, 2005)

Os autores observaram que a temperatura de redução no catalisador contendo Ni e Mo calcinado a 650°C foi menor do que quando o Mo estava sozinho, indicando que a introdução do Ni facilita a redução do Mo.

2.4 – CATALISADORES SULFETADOS:

Em relação aos catalisadores sulfetados, permanece indefinida a origem da sinergia catalítica entre os dois principais elementos da fase ativa. Dentre os modelos propostos para explicar essa sinergia estão os modelos clássicos da sinergia de contato (DELMON, 1979) e da fase Co-Mo-S (TOPSOE, 1996).

De acordo com a teoria da sinergia de contato, duas fases distintas estão presentes no catalisador, Co_9S_8 e MoS_2 e o contato entre estas fases resulta em um derramamento (“spill-over”) de hidrogênio do Co_9S_8 para o MoS_2 , aumentando a atividade intrínseca deste último. Ainda de acordo com esta teoria, dependendo do estado de redução do cátion de Mo, dois tipos de espécies ativadas são criadas: se átomos de enxofre são removidos, um sítio de coordenação insaturado triplo (CUS) é criado e é o centro ativo da hidrogenação; sob redução mais severa, um grupo MoSH avizinhando um centro CUS é criado e esse centro poderia ser o responsável pela atividade para as reações de HDT.

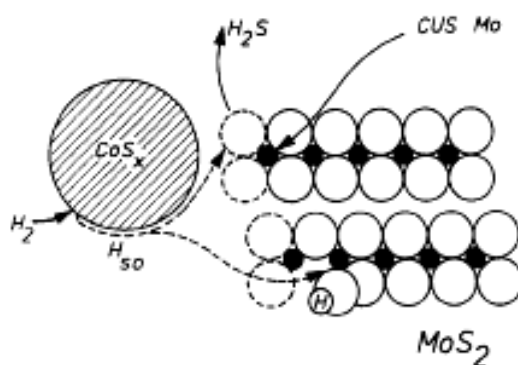


FIGURA 2.11: Representação esquemática do modelo da sinergia de contato (DELMON e GRANGE, 1998)

Segundo TOPSOE (1996), apesar de existirem outras fases tais como Co_9S_8 , CoAl_2O_3 e MoS_2 , a atividade catalítica pode ser atribuída basicamente à fase Co-Mo-S. Esta fase é constituída por monocamadas de MoS_2 e o cobalto estaria distribuído nos seus planos laterais. A teoria da fase Co-Mo-S ficou conhecida após a descoberta de um sinal especial na Espectroscopia de Emissão Mössbauer, obtido em catalisadores sulfetados, suportados e mássicos, que não havia sido observado para nenhuma das fases do cobalto conhecidas até então.

Outros autores (HENSEN e col., 2001) propõem a existência de dois tipos de fase Co-Mo-S, tipos I e II, com diferentes atividades e interações com o suporte. Estas fases são formadas de acordo com a temperatura de sulfetação empregada. Segundo os autores, a fase tipo 1 possui uma monocamada de MoS_2 mais dispersa e é considerada pelo autores como a fase mais ativa. A fase tipo 2 é caracterizada por uma menor dispersão e um maior grau de empilhamento.

De acordo com DAAGE & CHIANELLI (1994), os catalisadores MoS_2 se apresentam em pilhas de quatro ou cinco camadas, quando recém preparados. O modelo de “rim-edge” proposto pelos autores considera que os planos expostos aos reagentes apresentam diferentes reatividades (FIGURA 2.12).

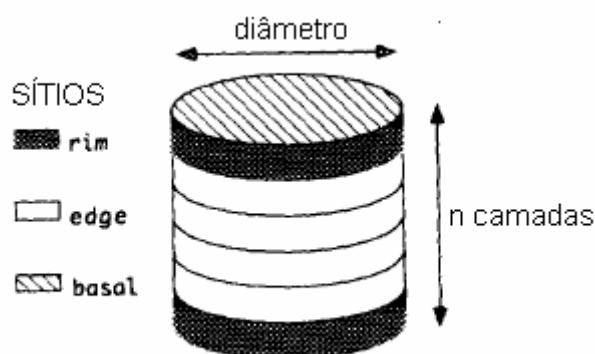


FIGURA 2.12: Representação esquemática do modelo Rim-Edge (DAAGE e col., 1994).

Segundo DAAGE e CHIANELLI (1994), os planos basais são inertes, enquanto que os planos da borda são reativos. A largura da pilha de placas de MoS_2 de determinado diâmetro influencia a seletividade através da variação da razão de sítios “rim” (ativos na hidrogenação e ruptura das ligações C-S) e sítios “edge” (ativos somente na ruptura das ligações C-S). Entretanto, existem dúvidas com relação à aplicação do modelo “rim-edge” aos catalisadores MoS_2 promovidos por Co e Ni, utilizados nos processos industriais de HDT, uma vez que o modelo inicial foi desenvolvido para catalisadores não promovidos. Além disso, busca-se geralmente maximizar a dispersão dos catalisadores de HDT a fim de se aumentar a atividade (YANG e col., 2008).

Alguns autores (KABE e col., 2000; SALMERON e col., 1982; CHIANELLI e col., 1985) tem relatado que os átomos de Co localizados nas bordas do MoS_2 (posições “edge”) são mais ativos, pois aumentam a disponibilidade do enxofre em locais próximos aos átomos de Co. No entanto, a origem do efeito promotor do Co continua a ser um assunto de intenso debate, visto que a maioria das análises feitas até hoje fornecem apenas evidências indiretas da localização do Co nas estruturas Co-Mo-S.

Segundo LAURITSEN e colaboradores (2007) o MoS_2 está presente como uma monocamada de S-Mo-S e os átomos de Co estariam situados nas bordas da nanoestrutura deste, formando a fase conhecida como Co-Mo-S, que também possui partes apenas de MoS_2 . Desta forma, o Co estaria presente em três fases do catalisador. A FIGURA 2.13 mostra a ilustração destas fases proposta por LAURITSEN e col. (2007).

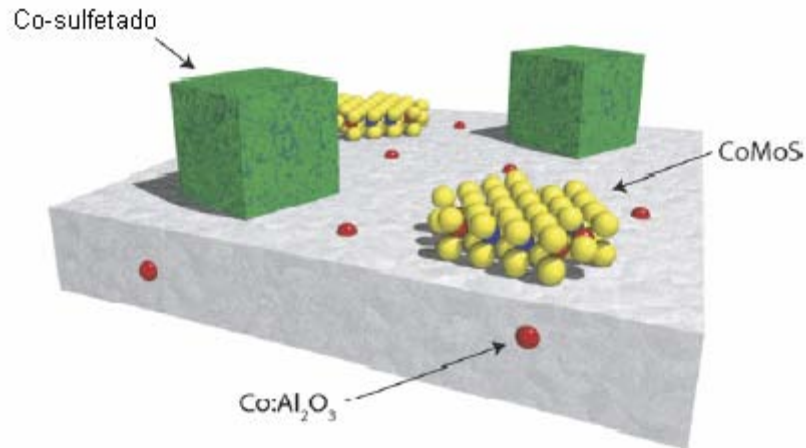


FIGURA 2.13: *Ilustração das fases no catalisador Co-Mo sulfetado (LAURITSEN e col., 2007).*

Segundo os autores, a fase Co-Mo-S é não estequiométrica com relação à razão Co / Mo. Alguns estudos têm sido realizados para o sistema contendo níquel e alguns autores tem relatado que este metal tem comportamento similar ao Co no seu efeito promotor, ou seja, o Ni forma a fase Ni-Mo-S que é considerada a fase ativa nas reações de hidrotratamento.

2.5 –MODIFICAÇÃO DOS CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO:

Nos últimos anos vem crescendo o interesse no desenvolvimento de catalisadores que atendam às novas exigências do mercado de combustíveis. É contínua a busca por catalisadores de HDT mais ativos e duráveis, que apresentem alta tolerância à presença de metais, limitações difusionais desprezíveis e facilidade de regeneração.

Dentre os aspectos analisados, destacam-se a mudança da fase ativa, variações nas metodologias de preparação dos catalisadores, mudança do suporte ou combinação desses aspectos. Foco especial tem sido dado à modificação do suporte para otimização do rendimento da reação e melhoria da seletividade.

Para serem utilizados como suportes de catalisadores de HDT, os materiais devem apresentar, além de propriedades químicas específicas, propriedades físicas e mecânicas que permitam suportar as condições de altas pressões e temperaturas utilizadas nas reações e na etapa de regeneração.

A γ - Al_2O_3 é o suporte utilizado na maioria dos catalisadores comerciais de HDT. Entretanto, suportes alternativos como SiO_2 , SiO_2 - Al_2O_3 e carbono, foram investigados e levaram a catalisadores que mostraram, em laboratório, boa atividade para a reação de HDS. Esses resultados estimularam o interesse dos pesquisadores na busca de novos suportes, dentre os quais podemos citar ZrO_2 , TiO_2 e MgO . Alguns trabalhos indicam ganhos de atividade de 4 a 5 vezes para catalisadores de Mo e W preparados com estes suportes (KLIMOVA e col., 2005; RANA e col., 2004).

LUCK e colaboradores (1991) compararam as propriedades da alumina com alguns suportes alternativos para catalisadores de HDT. A TABELA 2.2 resume estas comparações.

TABELA 2.2: *Propriedades de suportes alternativos para catalisadores de hidrotratamento, comparadas às da alumina (adaptada de LUCK e col., 1991)*

Propriedade	SiO₂/Al₂O₃	C	TiO₂	TiO₂Mo_x	cerâmicas	Argilas
Área superficial por unidade de volume	>	>	<	>	<<	<<
Custo	>	=	>	>	>	<
Resistência mecânica	=	<	<	<	>	>
Atividade potencial para HDS	<	>	>	>	<	<
Vantagem específica	HCC HDN	HDA	HCC HDA HDN	HCC HDA HDN	?	HDM
Regenerabilidade	=	<<	<	<	=	=

HCC: Hidrocraqueamento – HDM: Hidrodemetalização – HDA: Hidrogenação

Paralelamente, cresce o interesse na adição de um terceiro elemento (I, Cl, F, B, P, As, Cs, etc.) aos catalisadores tradicionais de HDT (TOPSOE, 1996). Segundo os autores, a incorporação de um segundo promotor aos sistemas catalíticos convencionais seria um dos caminhos para a obtenção de catalisadores mais ativos nas reações de HDT. Além de um aumento na atividade ou seletividade, a presença desses elementos pode aumentar o tempo de vida útil do catalisador.

Dentre estes, o fósforo foi o elemento mais amplamente estudado para catalisadores de HDT comerciais que possuem Ni (ou Co) e Mo (ou W) sulfetados, suportados em alumina. Estudos com cargas modelo e avaliações industriais

demonstraram claramente o seu efeito promotor em reações de HDT em geral e, em particular, em reações de HDN.

2.6 – HIDRODESOXIGENAÇÃO:

2.6.1 – Introdução:

A Hidrodesoxigenação (HDO) é uma das reações do Hidrotratamento, parte integrante do processo de refino do petróleo, que tem por objetivo remover compostos orgânicos oxigenados. Quando comparada com as reações de HDS e HDN, existem poucas referências sobre a HDO, provavelmente devido à menor quantidade de compostos oxigenados presentes no petróleo.

Entretanto, o interesse por esta reação vem crescendo junto com a necessidade de se processar cargas cada vez mais pesadas. Especificamente no cenário atual do Brasil, as novas reservas encontradas apresentam petróleos cada vez mais pesados, com maiores teores de oxigênio. A FIGURA 2.14 mostra a evolução do grau API (American Petroleum Institute) dos petróleos nacionais processados nas refinarias, com sua projeção até 2015. Vale lembrar que a escala API varia inversamente com a densidade relativa, logo, quanto menor o grau API mais denso é o petróleo.

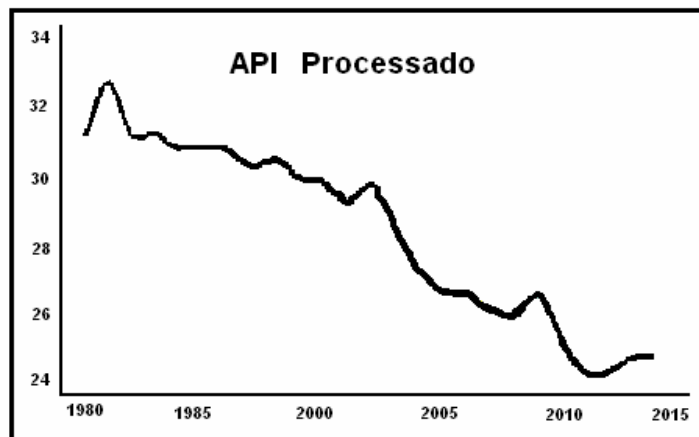


FIGURA 2.14: *Evolução do grau API dos petróleos nacionais processados nas refinarias.*

Fonte: PETROBRAS, 2004.

Em paralelo, o desenvolvimento de processos de obtenção de combustíveis a partir de materiais renováveis aumenta a necessidade de estudos sobre esta reação, uma vez que estes novos combustíveis, como os bio-óleos, apresentam elevados teores de oxigênio. Para se processar estes combustíveis, se faz necessária a redução destes conteúdos oxigenados para melhorar as propriedades dos líquidos e assegurar sua estabilidade durante a estocagem.

O Brasil é um país particularmente rico em recursos renováveis, logo, é crescente o interesse no processamento destes materiais e no desenvolvimento de tecnologias mais limpas para produção de combustíveis. Cabe lembrar que a queima dos compostos oxigenados não leva à emissão de poluentes atmosféricos, entretanto ocasiona outros problemas que levam a um baixo desempenho dos combustíveis.

A literatura não define um composto modelo padrão para a reação de HDO, nem apresenta mecanismos definidos para os poucos compostos apresentados. Diversos autores (VILJAVA e colaboradores, 2000; SENOL e colaboradores, 2005; DHANDAPANI

e colaboradores, 1998; ANGELICI e colaboradores, 1996) têm relatado que esta reação é competitiva com a reação de HDS, competindo pelos mesmos sítios catalíticos. Entretanto, ainda não existe um consenso quanto aos tipos de sítios ativos e o papel do suporte no desempenho dos catalisadores. As condições reacionais também não estão claramente definidas, nem sua relação com a conversão e a seletividade.

2.6.2 – Compostos oxigenados:

A FIGURA 2.15 apresenta algumas estruturas de compostos oxigenados presentes no petróleo.

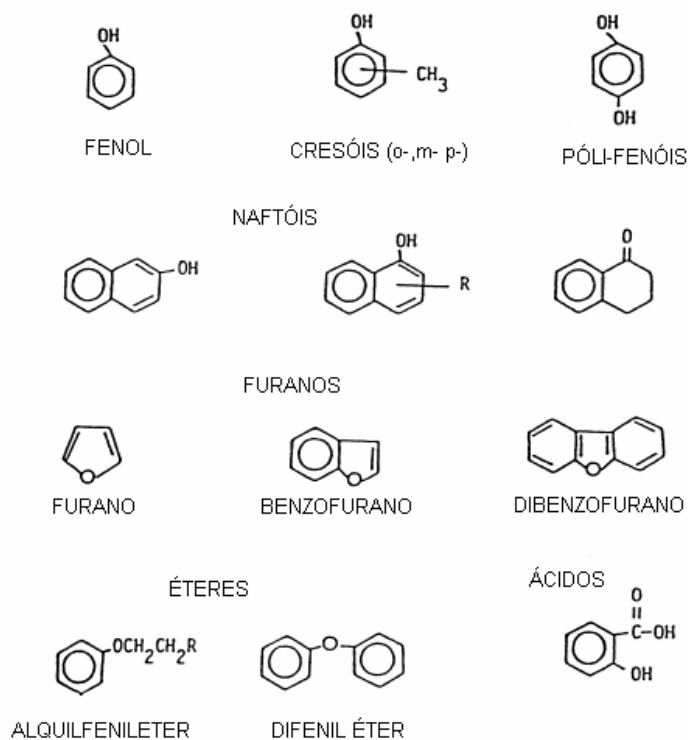


FIGURA 2.15 – Principais compostos oxigenados presentes no petróleo. (FURIMSKY, 2000)

De acordo com a FIGURA 2.15, podemos observar que, em sua maioria, os compostos oxigenados presentes no petróleo são de estrutura aromática, o mesmo sendo observado em combustíveis provenientes da Biomassa. Acredita-se que compostos alifáticos contendo o oxigênio sofram quebra da ligação C-O durante o hidrotreatamento, o que não ocorre com os compostos aromáticos, que precisam de condições especiais para que esta quebra ocorra.

A FIGURA 2.16 apresenta estruturas típicas de compostos oxigenados presentes nos bio-combustíveis provenientes de pirólise de Biomassa (FURIMSY, 2000).

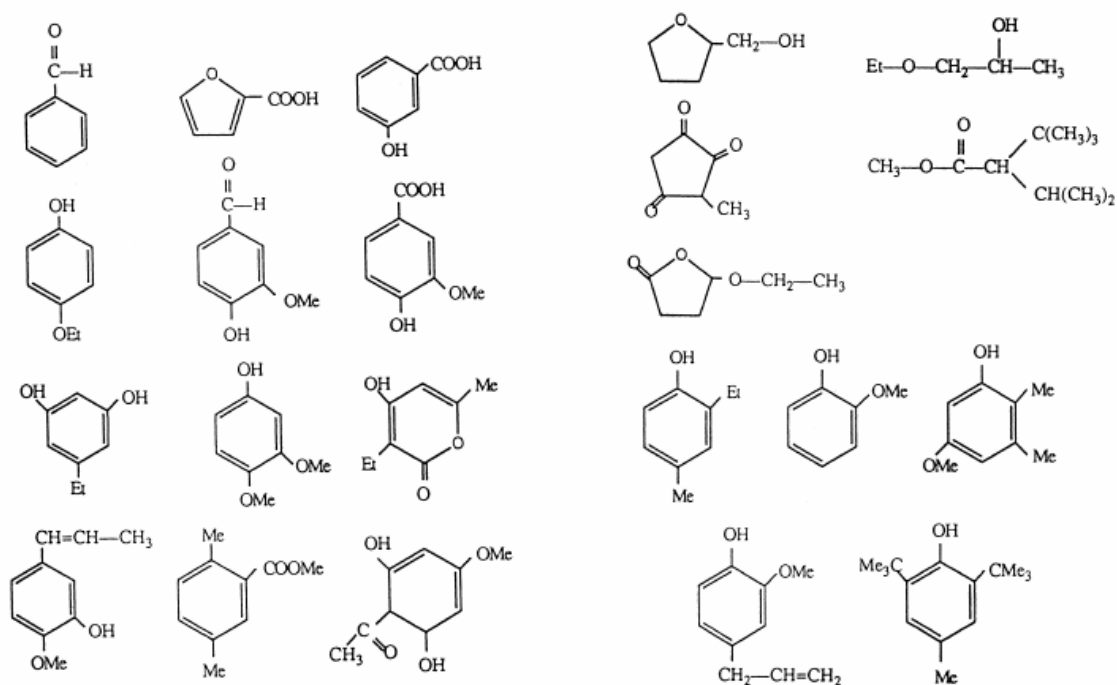


FIGURA 2.16: Estruturas típicas de compostos oxigenados presentes nos bio-combustíveis proveniente de pirólise de Biomassa (FURIMSKY, 2000)

Normalmente, o conteúdo de compostos oxigenados presente no petróleo é menor que 2% (FURIMSKY, 2000). Este valor aumenta com o aumento do ponto de ebulição das frações derivadas do petróleo. Asfaltenos e resinas, que são separadas por destilação como resíduos, chegam a ter 8% de compostos oxigenados (FURIMSKY, 2000). Desse modo, embora o HDO desempenhe um papel menos importante nas frações mais leves, sua importância aumenta com o processamento de resíduos mais pesados. A TABELA 2.3 mostra a composição de algumas cargas para HDO:

TABELA 2.3: *Composição de algumas cargas (FURIMSKY, 2000):*

	Petróleo convencional	Nafta	Bio-óleo Liquefeito	Bio-óleo Pirolizado
Carbono	85,2	85,2	74,8	45,3
Hidrogênio	12,8	9,6	8	7,5
Enxofre	1,8	0,1	< 0,1	< 0,1
Nitrogênio	0,1	0,5	< 0,1	< 0,1
Oxigênio	0,1	4,7	16,6	46,9

Quando trata-se de bio-óleos, a quantidade de compostos oxigenados pode chegar a 50% (FURIMSKY, 2000), aumentando assim a importância da reação de HDO. Dentre os compostos oxigenados presentes, os fenóis e os furanos estão em maior quantidade, entretanto, ésteres, ácidos carboxílicos, álcoois aromáticos e alifáticos, cetonas e aldeídos também são detectados em quantidades consideráveis.

A TABELA 2.4 mostra as temperaturas necessárias para reação e as energias de ativação de alguns compostos ou grupos oxigenados, para mesma reatividade.

TABELA 2.4: *Temperatura de iso-reatividade e energia de ativação de alguns grupos ou compostos oxigenados (FURIMSKY, 2000)*

	Temperatura para mesma reatividade (K)	Energia de ativação (kJ/mol)
Cetonas	476	12
Ácidos carboxílicos	556	26
Metoxi-fenol	574	27
4-metil-fenol	613	34
2-etil-fenol	640	36
Dibenzofurano	690	34

Os compostos oxigenados mais resistentes à HDO são os fenóis e os furanos, o que está de acordo com os dados da tabela acima. Outras funções oxigenadas também tem sido objeto de estudo, entretanto, ainda não existe um composto modelo para a reação de HDO como é o caso do tiofeno para a reação de HDS.

2.7 – CATALISADORES PARA HDO:

Embora não haja um consenso entre os autores com relação ao composto modelo utilizado para a reação de HDO, existe uma concordância no que se refere aos catalisadores utilizados nesta reação. Em diversos estudos, verificou-se que as reações de HDS, HDN e HDO ocorrem simultaneamente e que as reações de HDS e HDO ocorrem de maneira similar, apresentando algumas diferenças em relação à reação de HDN. Assim, os catalisadores utilizados para a reação de HDO são os mesmos estudados para HDS (FERDOUS e col, 2007; DHANDAPANI e col, 1998; MURTI e col, 2005).

Os catalisadores convencionais de HDT normalmente são constituídos por sulfetos de metais do Grupo VIB (Mo e W), promovidos por sulfetos de metais do grupo VIII (Co ou Ni), depositados num suporte à base de óxido refratário (alumina, sílica-alumina ou zeólita), podendo conter um ou mais aditivos (fósforo, flúor, etc.)

As combinações mais comuns de catalisadores para HDT são as famílias de pares Ni-Mo e Co-Mo com concentração em peso de 1 a 4% de Co ou Ni e 8 a 16% de Mo. O suporte mais comumente encontrado é a γ -Al₂O₃, com área específica variando entre 100 e 300 m²g⁻¹. A escolha do catalisador deve levar em conta a aplicação, atividade e seletividade desejadas. Segundo GRANGE e colaboradores (1997) para a reação de HDO a ordem de atividade dos pares seria: Ni-Mo > Co-Mo.

RAMANATHAN e OYAMA (1995) fizeram uma comparação entre catalisadores a base de carbetos e nitretos de Mo, W, Nb e V e um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ nas reações de HDN de quinolina e de HDO do benzofurano. De acordo com os autores,

ao comparar os catalisadores na reação de HDO, o mais ativo foi o Ni-Mo seguido do catalisador de nitreto de vanádio, conforme se observa na FIGURA 2.17.

Segundo RAMANATHAN e OYAMA (1995) o catalisador a base de Ni-Mo seria o mais indicado para a reação de HDO, conforme observado também por BUNCH e col. (2007).

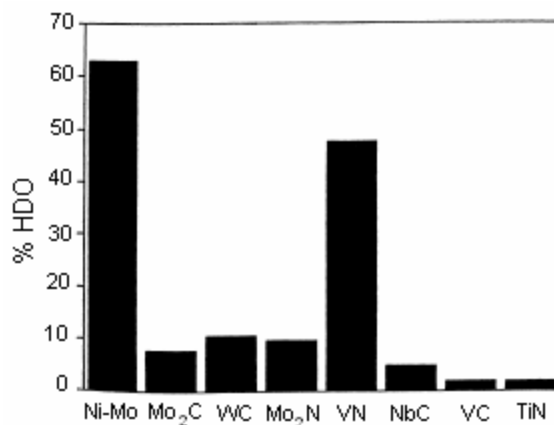


FIGURA 2.17: Comparação entre catalisadores utilizados na reação de HDO do benzofurano. (RAMANATHAN e OYAMA, 1995)

Outros catalisadores foram também estudados para a reação de HDO. BEJBLOVA e colaboradores (2005) utilizaram catalisadores à base de Pd, com 5% de teor nominal, em diferentes suportes, tais como carbono, zeólita ZSM5 e zeólita beta com variadas razões Si/Al, na reação de HDO da benzofenona à 130°C e 6 MPa de pressão.

Os autores encontraram altas conversões (próximas a 100%) com os catalisadores utilizados. Em relação à seletividade, os suportes que apresentaram maiores seletividades ao produto desejado difenilmetano, foram o carbono (98,8%) e a zeólita beta (de 96,6% a 99,1%). Os autores atribuíram esta melhor seletividade à acidez do suporte,

uma vez que quanto maior a relação Si/Al na zeólita beta, maior a seletividade ao composto desejado.

DHANDAPANI e colaboradores (1998) utilizaram carbeto de molibdênio como catalisador para a reação de HDO do benzofurano, à temperatura de 450°C e pressão atmosférica. Os autores encontraram baixa atividade para HDO (em torno de 10%), entretanto, este catalisador foi ativo para hidrogenação do cumeno na mesma temperatura (em torno de 90%). Quando as reações foram processadas em conjunto, a presença do benzofurano inibiu a hidrogenação do cumeno, indicando que as duas reações (HDO e hidrogenação) competem pelos mesmos sítios catalíticos.

MURTI e colaboradores (2005) utilizaram catalisadores comerciais à base de Níquel e Molibdênio, suportados em alumina, alumina acidificada e sílica-alumina sulfetados com 5% H₂S / H₂ a 360°C por 2 horas. Os autores observaram que o catalisador suportado em sílica-alumina foi o mais ativo para as reações de HDO em conjunto com as demais de HDT. Na temperatura de 360°C e pressão de 5 MPa o catalisador suportado em sílica-alumina forneceu conversão de 99%, enquanto que na mesma condição o catalisador suportado em alumina obteve conversão de 75%.

Neste estudo, os autores atribuíram a maior atividade à acidez do suporte e à alta área superficial. Mais especificamente, os autores concluíram que os sítios ácidos aumentam a atividade de hidrogenação e aceleram a reação de HDO.

O mesmo foi verificado por FERRARI e colaboradores (2002), que utilizaram catalisadores à base de Co e Mo suportado em carbono ativado comercial, variando a quantidade dos metais. O composto oxigenado utilizado neste estudo foi a metilacetofenona e os autores obtiveram conversão de 14%, mesmo na presença de outros compostos de enxofre e nitrogênio, ou seja, na ocorrência simultânea de outras

reações de HDT (HDS e HDN). Os autores atribuíram os resultados à acidez do suporte, uma vez que a quebra das ligações C-N e C-O foi acelerada sobre os sítios ácidos.

Uma desvantagem deste sistema foi a maior formação de coque, o que levou a uma rápida desativação dos catalisadores. Uma estratégia para aumentar a vida útil dos catalisadores seria otimizar a acidez do suporte.

Os autores verificaram também a influência da ordem de impregnação na preparação dos catalisadores. Quando o Co foi adicionado antes do Mo, a atividade para hidrogenação foi maior do que quando a ordem foi invertida, entretanto, comportamento inverso foi verificado para a HDO. Os autores concluíram que a ordem de impregnação é um parâmetro para controle da localização e distribuição da fase ativa e, conseqüentemente, da atividade catalítica. Os autores também determinaram que o catalisador monometálico de cobalto é mais ativo, mas menos estável. De uma forma geral, a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador foram melhoradas quando ambos os metais estavam presentes.

2.8 – HDO DE COMPOSTOS OXIGENADOS MODELO:

Existe uma grande diversidade de compostos oxigenados encontrados no petróleo, que leva a uma gama de reações com uma grande variedade de compostos intermediários, tornando mais difícil a análise dos resultados obtidos. Por esta razão são utilizados compostos modelo que representem os diversos tipos de oxigenados. Segue uma discussão sobre os compostos mais representativos.

2.8.1 – Fenol:

O fenol, típico representante dos compostos oxigenados, tem sido mencionado na literatura em alguns artigos (WEIGOLD e col., 1982; VILJAVA e col., 2000; SENOL e col., 2007). A HDO de fenóis acontece via duas rotas paralelas:

- 1) Rota de hidrogenólise direta, onde ocorre a quebra da ligação entre o átomo de oxigênio e o carbono aromático, gerando produtos aromáticos, ou;
- 2) Rota de hidrogenação combinada com hidrogenólise, quando o anel aromático é hidrogenado antes da ruptura da ligação carbono-oxigênio.

Na rota de hidrogenação combinada com hidrogenólise são gerados álcoois primeiramente e estes álcoois intermediários sofrem posteriormente reação de HDO, o que faz com que a reação ocorra mais facilmente (VILJAVA e col., 2000). Hoje, a legislação ambiental exige um decréscimo na concentração de aromáticos nos líquidos combustíveis, logo, esta rota reacional é a mais desejada.

Os dois mecanismos da reação de HDO de fenóis acontecem em diferentes tipos de sítios ativos no catalisador, entretanto, não há ainda um estudo detalhado a respeito dos sítios catalíticos que atuam em cada etapa desta reação (FURIMSKY, 2000).

A FIGURA 2.18 representa o esquema reacional da HDO do fenol proposto por SENOL e colaboradores (2007). Neste estudo, os autores utilizaram catalisadores à base de Ni-Mo e Co-Mo suportados em alumina e sulfetados em fluxo de 5% H₂S/H₂ a 400°C por 4 horas.

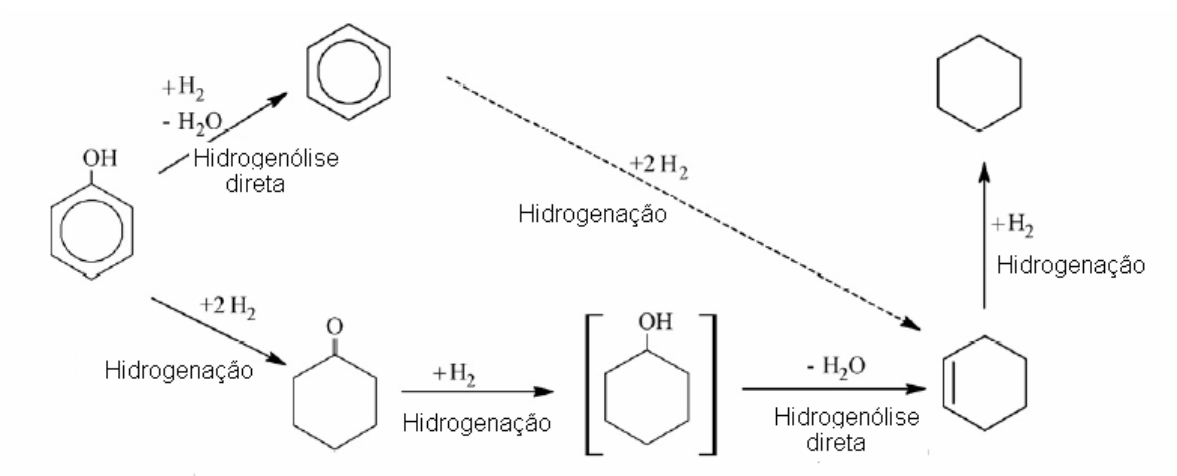


FIGURA 2.18: Esquema reacional para HDO do fenol (SENOL e col., 2007)

Os principais produtos da HDO do fenol encontrados pelos autores foram benzeno, ciclohexano e ciclohexeno, O benzeno foi formado pela reação de hidrogenólise direta e os hidrocarbonetos cíclicos foram formados pela hidrogenação do fenol que passou por uma etapa intermediária, onde foram formados ciclohexanol e ciclohexanona.

Os autores estudaram a HDO dos intermediários ciclohexanol e ciclohexanona e verificaram que ciclohexano e ciclohexeno foram os únicos produtos obtidos, indicando que o benzeno é proveniente de outra rota reacional. Uma parte do benzeno formado também foi hidrogenado levando à formação dos hidrocarbonetos cíclicos.

A FIGURA 2.19 mostra os perfis de concentração dos produtos ao longo do tempo, com o catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ sulfetado a 250°C, sem adição de agentes de sulfetação após o pré-tratamento inicial.

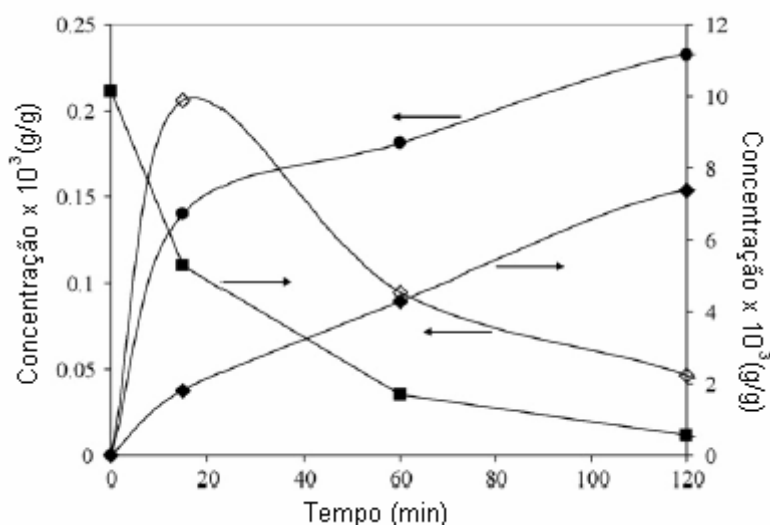


FIGURA 2.19: Perfis de concentração de (■) fenol, (●) benzeno, (▲) ciclohexano, e (◊) ciclohexeno em ausência de H₂S à 250°C e 7,5 MPa de pressão com catalisador de Ni-Mo/Al₂O₃. (SENOL e colaboradores, 2007).

A desidratação do álcool para produção de hidrocarboneto é um exemplo de HDO seguida de hidrogenação. SENOL e colaboradores (2005) utilizaram catalisadores Ni-Mo e Co-Mo e observaram maior formação de hidrocarbonetos quando o catalisador utilizado foi à base de Níquel-Molibdênio. Quando o catalisador utilizado foi à base de Cobalto-

Molibdênio, o principal produto obtido foi o benzeno. Este resultado está de acordo com a maior capacidade de hidrogenação do Níquel quando comparado ao Cobalto.

Neste mesmo estudo, os autores utilizaram ainda o benzeno como carga para o catalisador Ni-Mo nas mesmas condições reacionais e obtiveram conversão de 1,5% após 60 minutos de reação. Segundo os autores, isto indica que a hidrogenação do benzeno é desprezível nessas condições, logo, os mesmos concluíram que os hidrocarbonetos hidrogenados formados na reação são provenientes apenas da etapa de hidrogenação seguida de hidrogenólise, passando pelos intermediários hidrogenados oxigenados.

2.8.2 – Anisol:

VILJAVA e colaboradores (2000) estudaram a reação de HDO do anisol com um catalisador comercial CoMo/Al₂O₃ sulfetado, nas temperaturas de reação de 250°C e 300°C, com pressão total de 1,5 MPa. A sulfetação foi feita com 5% H₂S/H₂ a 400°C, por 4 horas. Os autores também verificaram a presença das duas rotas reacionais mencionadas para o fenol.

A FIGURA 2.20 mostra o esquema simplificado proposto pelos autores para as rotas possíveis da reação de HDO do anisol. A rota de hidrogenação combinada com hidrogenólise produz hidrocarbonetos cíclicos. Esta é a rota mais desejada e segundo os autores é favorecida pelo aumento da temperatura, mas os mesmos não conseguem estabelecer como este parâmetro influencia esta rota reacional.

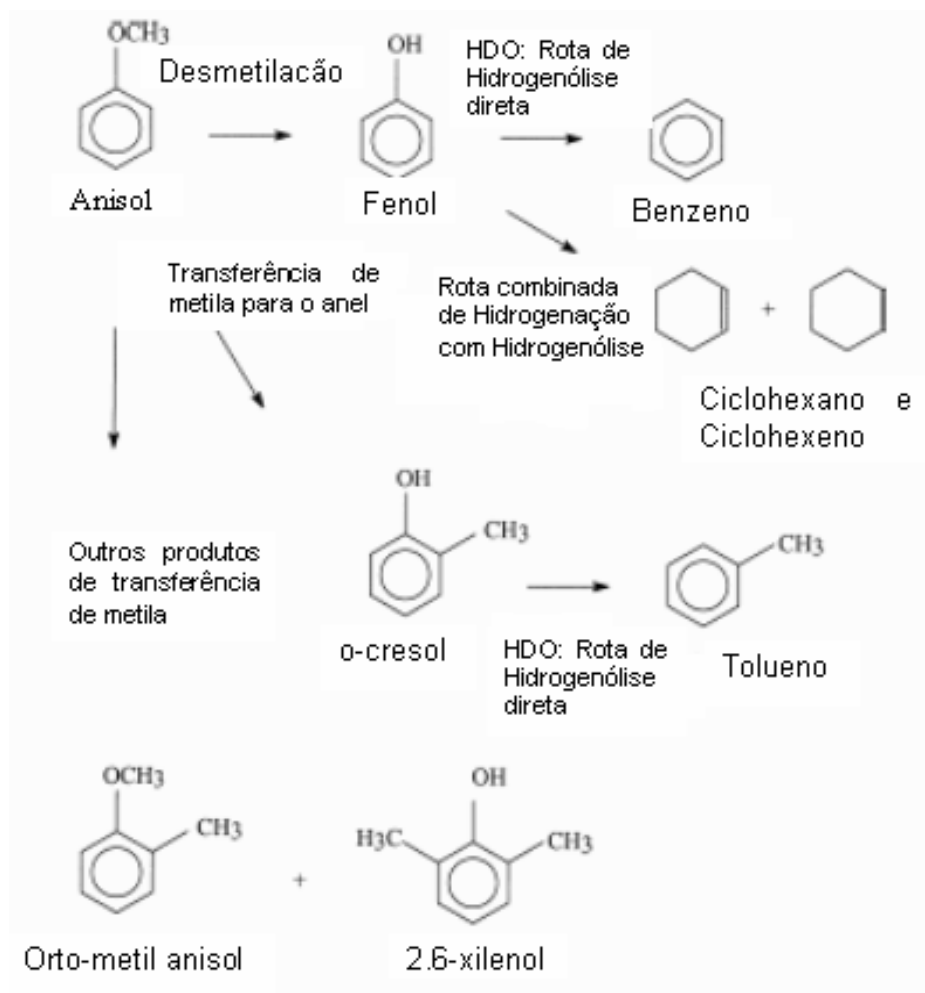


FIGURA 2.20: Esquema simplificado das possíveis rotas de HDO do anisol (VILJAVA e col., 2000).

O fenol foi um intermediário formado nessa reação. A 225°C, o único produto não oxigenado formado foi o benzeno. Na temperatura de 250°C verificou-se a presença de outro produto aromático, o tolueno, formado provavelmente pela hidrogenólise direta do orto-cresol. Os produtos hidrogenados ciclohexano e ciclohexeno somente foram detectados com a temperatura de reação de 300°C.

A TABELA 2.5 mostra a seletividade obtida na reação de HDO do anisol nas duas temperaturas reacionais estudadas, com catalisador Co-Mo/Al₂O₃ com e sem sulfetação. Segundo os autores, não houve modificação na seletividade ao longo do tempo de reação, mas esta foi fortemente influenciada pela temperatura.

É sabido que os catalisadores de HDT a base de Ni-Mo e Co-Mo são ativos somente na sua forma sulfetada (TOPSOE, 1996; FURIMSKY, 2000). Da mesma forma, a sulfetação também afeta o desempenho dos catalisadores na reação de HDO. VILJAVA e col. (2000) também observaram produtos sem oxigênio somente nos testes com os catalisadores sulfetados.

TABELA 2.5: Seletividade da reação de HDO do anisol com o catalisador Co-Mo/Al₂O₃ com e sem sulfetação (VILJAVA e col., 2000).

Produto / Seletividade (%)	Com sulfetação		Sem sulfetação
	250°C	300°C	250°C
fenol	48,4	40,8	50,0
benzeno	7,5	22,8	0,0
ciclohexano/ciclohexeno	0,0	4,3	0,0
tolueno	4,0	9,7	0,0
o-cresol	24,7	12,2	29,7
o-metilanol	1,4	0,0	5,4
2,6-xilenol	10,8	3,7	14,4

A rota de hidrogenólise direta foi mais favorecida que a da rota combinada (hidrogenação-hidrogenólise). Com o aumento da temperatura, ocorreu o favorecimento da rota combinada com diminuição da importância da rota de hidrogenólise direta.

Segundo os autores, isto indica que ou as duas etapas ocorrem nos mesmos sítios catalíticos competindo entre si ou dois sítios diferentes estão envolvidos e desativam à mesma taxa. Os autores não explicaram o efeito da temperatura, nem sua relação com o favorecimento de uma determinada rota reacional.

2.8.3 – Furanos:

Embora as estruturas furânicas sejam comumente encontradas no petróleo, sendo compostos bastante representativos, poucas referências são encontradas na literatura. FURIMSKY (2000) estudou a HDO do furano a 400°C com catalisadores à base de Co e Mo suportados em alumina, à pressão atmosférica. Neste estudo o autor observou que a sulfetação dos catalisadores dobrava o rendimento da reação.

Os produtos encontrados foram etileno, propano, propeno, butano, 1-buteno e cis e trans-buteno. O autor indicou que os hidrocarbonetos alifáticos saturados são provenientes da hidrogenação dos compostos insaturados formados como intermediários. Neste caso, também estavam presentes as duas rotas reacionais mencionadas para os compostos anteriores.

Segundo o autor, cálculos de equilíbrio termodinâmico revelam que, sob pressão de H₂, o anel furânico é completamente hidrogenado a tetrahydrofurano (THF). Então, o anel hidrogenado seria um importante intermediário antes da eliminação do oxigênio. FURIMSKY (1983) estudou outra rota reacional para o furano utilizando o THF como carga e verificou que a HDO foi três vezes mais rápida nas mesmas condições. Neste caso, o butadieno foi o principal produto, além de compostos C₃ e C₄, saturados e

insaturados. Outros autores (KORDULIS e col., 1990; BARTOK e col., 1998) também estudaram a HDO do tetrahidrofurano e relataram o butadieno como principal produto.

Dentre os compostos oxigenados existentes, os furanos são os que necessitam de temperaturas mais elevadas para maiores conversões na reação de HDO. Um estudo comparativo foi realizado por MURTI e colaboradores (2005) que avaliaram as reações de HDO do fenol e do benzofurano. Enquanto para o fenol foi observada conversão de 60% à temperatura de 360°C, para a conversão do benzofurano atingir um nível de conversão semelhante foi necessária uma temperatura em torno de 450°C, com todas as outras condições mantidas.

A Figura 2.21 apresenta o esquema reacional do benzofurano proposto por BUNCH & OZKAN (2002). A primeira etapa envolve a hidrogenação do anel furânico, para posterior conversão em etil, fenol para então se iniciar a reação de HDO. O esquema envolve etapas de hidrogenação anteriores à reação de HDO propriamente dita, logo, catalisadores à base de níquel, que possuem melhor ação hidrogenante, são preferidos para esta reação.

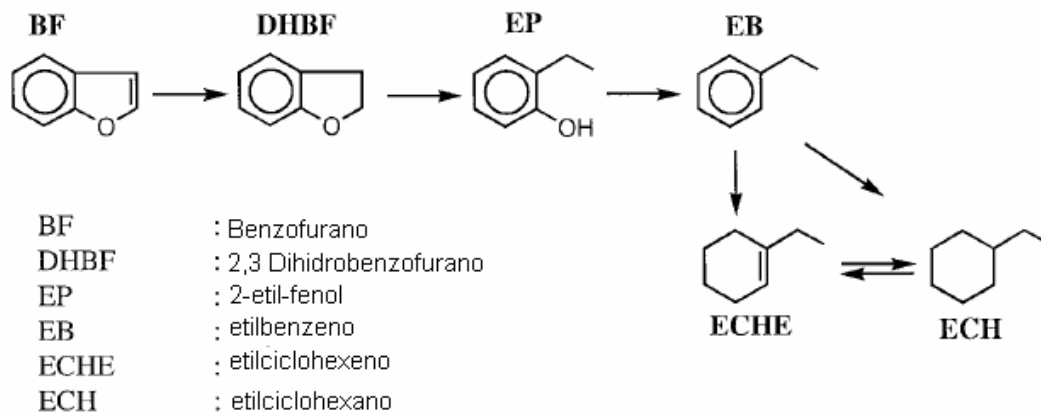


FIGURA 2.21: Esquema reacional do benzofurano proposto na literatura (adaptado de BUNCH & OZKAN, 2002)

Segundo este estudo, a formação de etil ciclohexano, principal produto hidrogenado, é favorecida pelo aumento da temperatura reacional e baixas pressões. Outros produtos, como benzeno, tolueno e etil fenol também foram detectados. SATTERFIELD & YANG (1983) também obtiveram distribuição de produtos semelhante, conforme apresentado na FIGURA 2.22. Segundo os autores, um aumento na velocidade espacial favorece a HDO, entretanto, os autores não detalham como este fator influencia a reação.

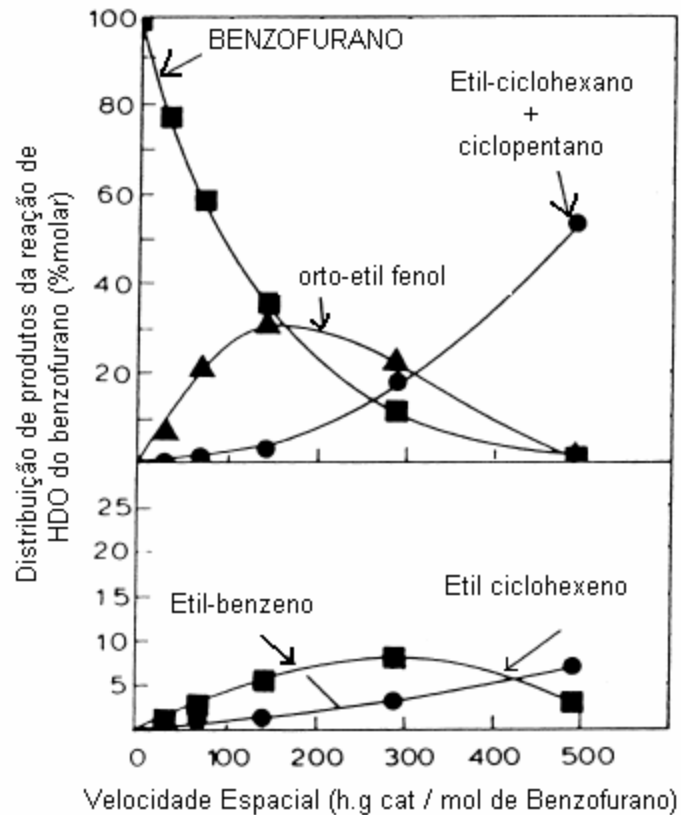


FIGURA 2.22: Distribuição de produtos de HDO do benzofurano (SATTERFIELD e YANG, 1983)

Outro composto oxigenado representativo das frações mais pesadas do petróleo é o dibenzofurano. Alguns autores (KRISHNAMURTHY e col., 1981 e HERTAN e col., 1985) estudaram sua HDO. Dentre os esquemas reacionais propostos está o de LAVOPA e SATTERFIELD (1987), indicado na FIGURA 2.23 a seguir.

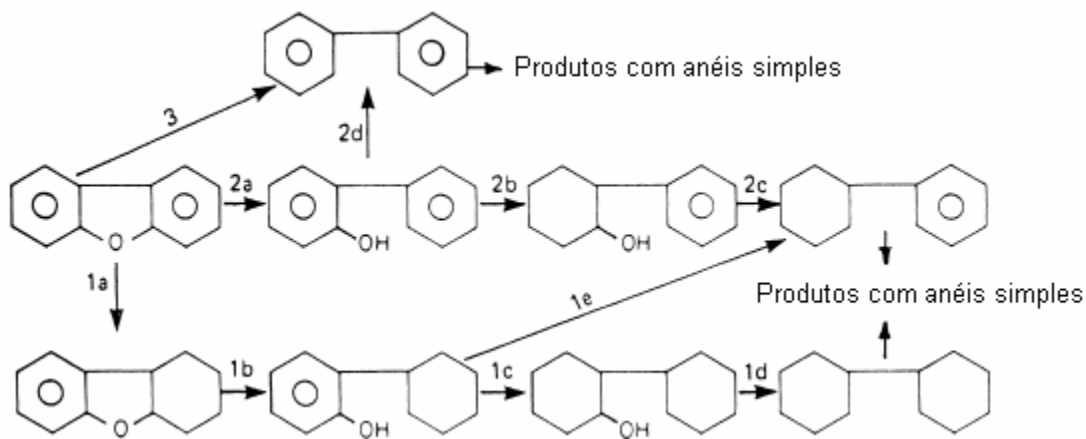


FIGURA 2.23: Esquema reacional da Hidrodeoxigenação do dibenzofurano (LaVopa e Satterfield, 1987).

Segundo este esquema, também podem ocorrer as rotas de hidrogenólise ou combinada hidrogenação – hidrogenólise, sendo que as duas levam aos mesmos produtos finais. Neste estudo, os autores utilizaram como catalisador o NiMo/Al₂O₃ pré-sulfetado. As temperaturas reacionais foram 350°C a 390°C e pressão de 7,0 MPa. O principal produto encontrado foi o ciclohexilbenzeno, entretanto, não foi explicado a influência das variáveis sobre as rotas reacionais.

2.8.4 – Outros Compostos oxigenados:

OLIVAS e colaboradores (2001) estudaram a HDO da ciclohexanona utilizando catalisadores não-suportados à base de Ni-W-S à pressão atmosférica e 120°C. Os

autores observaram alta seletividade (em torno de 90%) para ciclohexeno. A FIGURA 2.24 mostra o esquema reacional proposto pelos autores.

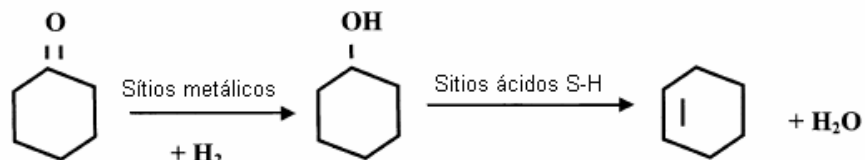


FIGURA 2.24: Esquema reacional da HDO da ciclohexanona (Olivas e col., 2001)

Segundo os autores, a ciclohexanona passa por uma etapa intermediária onde ocorre a hidrogenação da ligação C=O com a formação do ciclohexanol. Esta etapa de hidrogenação ocorre nos sítios metálicos do catalisador, onde o Ni tem importante papel. Posteriormente, o álcool formado como intermediário sofre desidratação resultando na formação de ciclohexeno.

De acordo com os autores, análises de XPS demonstraram que espécies WS₂, que são os sítios ácidos do catalisador, migram para a camada exterior do mesmo, facilitando a desidratação do álcool. Nas condições estudadas, sob pressão atmosférica e a 120°C, não foi observada formação de ciclohexano. Os autores concluíram que os sítios hidrogenantes estariam temporariamente ocupados com a hidrogenação do oxigênio e não conseguiriam realizar a hidrogenação – hidrogenólise.

BEJBLOVÁ e colaboradores (2005) estudaram a HDO da benzofenona em catalisadores à base de Pd sobre vários suportes. Este composto também passa por uma etapa intermediária onde é formado o álcool correspondente, conforme apresentado na

FIGURA 2.25. Os autores verificaram que com suportes mais ácidos ocorreu a formação direta do difenil metano, indicando a presença da rota de hidrogenação – hidrogenólise.

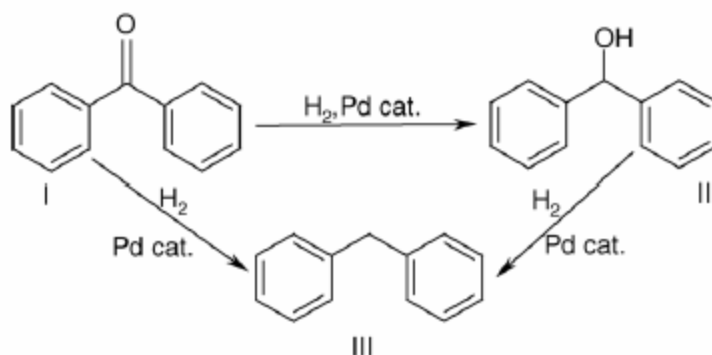


FIGURA 2.25: Esquema reacional da benzofenona em catalisadores de Pd suportados
(BEJBLOVÁ e col., 2005)

PROCHÁZKOVÁ e colaboradores (2007) estudaram a HDO do benzaldeído, utilizando catalisadores de Pd suportados sobre zeólita HZSM5. O esquema proposto pelos autores está ilustrado na FIGURA 2.26. Os autores verificaram a presença de duas rotas reacionais, uma vez que existia a possibilidade de se hidrogenar o anel aromático e a ligação carbonila e poderia também ocorrer a HDO do benzaldeído, pela quebra da ligação carbonila. Segundo estes autores, a HDO do benzaldeído foi favorecida pela presença dos sítios ácidos da zeólita.

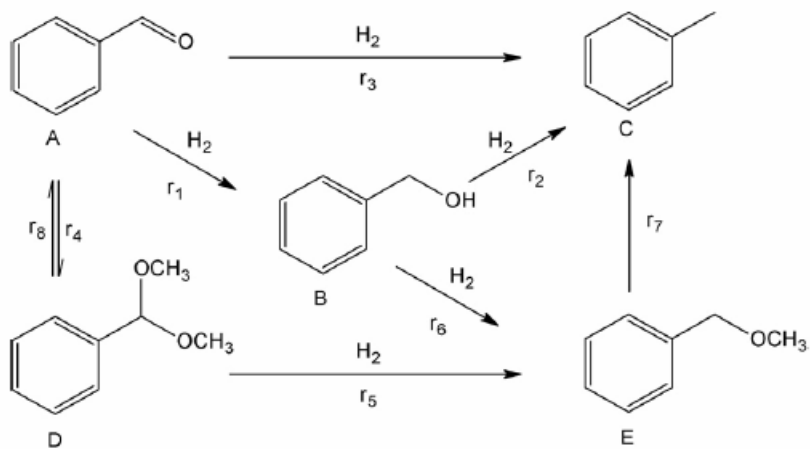


FIGURA 2.26: Esquema reacional da HDO do benzaldeído (D. PROCHÁZKOVÁ e col., 2007).

Outros compostos também foram estudados, tais como metil ésteres (SENOL e col., 2005), difenil éter (CHIRANJEEVI e col., 2005), benzaldeído (PROCHÁZKOVÁ e col., 2007), entre outros. A TABELA 2.5 mostra um resumo de alguns dos compostos utilizados recentemente como composto modelo e dos catalisadores utilizados pelos autores.

De acordo com a TABELA 2.6 observa-se que não existe um consenso na literatura a respeito de um composto modelo utilizado para a reação de HDO, como verificado para outras reações de hidrotreatamento. Dentre os compostos estudados, o fenol é o compostos encontrado num maior numero de trabalhos, seguido do benzofurano.

TABELA 2.6: *Catalisadores e compostos modelo utilizados por alguns autores em trabalhos recentes.*

Autor	Ano	Catalisador	Composto modelo
OYAMA e col.	2004	Ni ₂ P/SiO ₂	Benzofurano
SENL e col.	2005	CoMo-NiMo/Al ₂ O ₃	Metil Ester
VILJAVA e col.	2000	CoMo/Al ₂ O ₃	Anisol
CHIRANJEEVI e col.	2005	CoMo-NiMo/Al ₂ O ₃	Difenil éter
BEJBLOVÁ e col.	2005	Pd/diversos	Benzofenona
VILJAVA e col.	2001	CoMo/Al ₂ O ₃	Anisol
MURTI e col.	2005	NiMo/Al ₂ O ₃	Fenol
YANG e col.	2007	MoS ₂	Fenol
BUNCH, e col.	2008	NiMo/Al ₂ O ₃	Benzofurano

Em todos estes estudos está presente a rota de hidrogenação – hidrogenólise, que é a rota desejada na maioria dos casos, uma vez que normalmente se busca a obtenção de produtos não oxigenados e hidrogenados.

2.9 – EFEITO DA SULFETAÇÃO NA HDO:

A nível industrial, a HDO de compostos oxigenados ocorre na presença de compostos sulfurados. Estes compostos são convertidos em H_2S pela hidrodessulfurização, logo, se faz necessário determinar o efeito do H_2S (e de outros compostos sulfurados) nas reações de HDO, uma vez que a presença deste é necessária para manter o catalisador em sua forma ativa e afeta fortemente a seletividade de HDO e HDS.

No caso do processamento de derivados de biomassa, que não contém compostos sulfurados, a adição de H_2S é determinante para a estabilidade do catalisador e para a seletividade do processo, uma vez que é necessária a resulfetação do catalisador. Alguns autores (HUBER e col., 2007) indicam como alternativa para manter o catalisador em sua forma sulfetada: processar simultaneamente biomassa e uma carga tradicional derivada do petróleo. Entretanto, com base em alguns estudos (GANGARIAS e col., 2008) em escala de laboratório, a competição entre remoção de enxofre e oxigênio diminui notadamente a eficiência do HDT neste tipo de operação.

VILJAVA e colaboradores (2000) estudaram o efeito da sulfetação na reação de HDO do anisol adicionando diferentes quantidades de CS_2 e H_2S ao meio reacional. Os autores observaram mudanças na seletividade da reação à medida que se aumentava a quantidade de enxofre na carga. Embora a conversão de anisol para fenol aumentasse, a HDO do intermediário foi fortemente inibida, indicando que a rota de hidrogenólise havia sido prejudicada.

A FIGURA 2.27 mostra o efeito do aumento da quantidade de H_2S na conversão do fenol nas diferentes rotas de HDO: hidrogenólise direta e hidrogenação combinada

com hidrogenólise (VILJAVA e col., 2000), com o catalisador CoMo/Al₂O₃, a 250°C e 1,5 MPa.

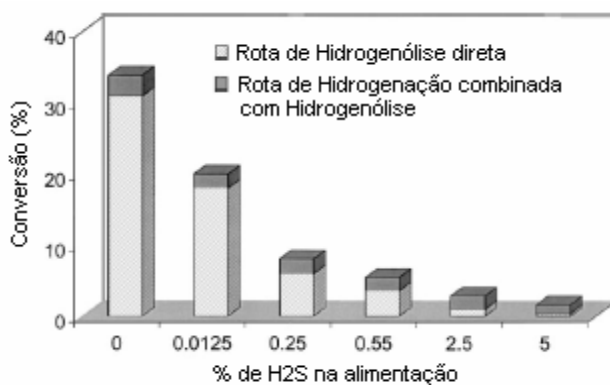


FIGURA 2.27: Efeito do H₂S nas rotas reacionais do fenol (VILJAVA e col., 2000)

De acordo com a FIGURA 2.27, os autores observaram que a adição de H₂S diminuiu a reatividade inicial do fenol. Quanto maior a quantidade de H₂S adicionada, menor a importância da rota de hidrogenólise direta. Comportamento similar foi observado para o anisol. À medida que era acrescentado H₂S, a conversão diminuía. Os autores concluíram que o H₂S é inibidor da rota de hidrogenólise direta.

SENOL e colaboradores (2007) também estudaram o efeito da adição de H₂S na HDO de compostos aromáticos e alifáticos utilizando como catalisadores os pares Ni-Mo e Co-Mo. Nos dois casos, os autores observaram diminuição na conversão do fenol à medida que se aumentava a concentração de H₂S na carga. A FIGURA 2.28 mostra o efeito da adição de H₂S no meio reacional na HDO do fenol a 150°C e 1,5 MPa.

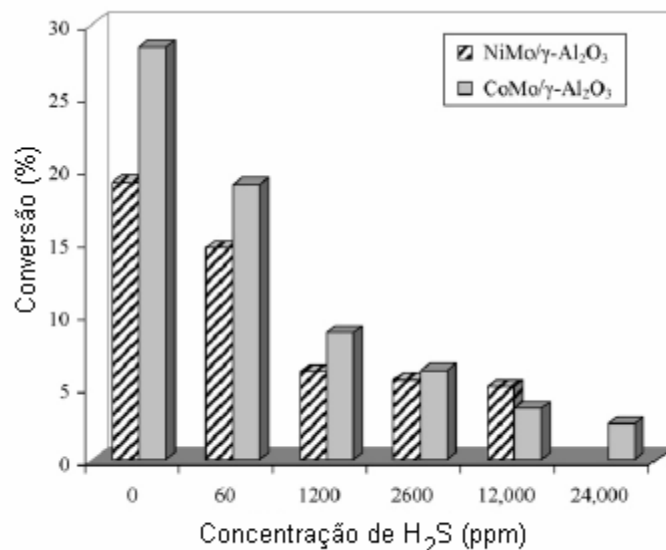


FIGURA 2.28: Efeito do H₂S na conversão de fenol em catalisadores sulfetados a 250°C e 1,5 MPa (SENOL e col., 2007)

Neste mesmo estudo, os autores verificaram que o aumento da concentração de H₂S também influenciou a seletividade tanto para compostos aromáticos quanto para compostos alifáticos. Os rendimentos dos produtos diminuíram com o aumento da concentração de H₂S, como indicado na FIGURA 2.29.

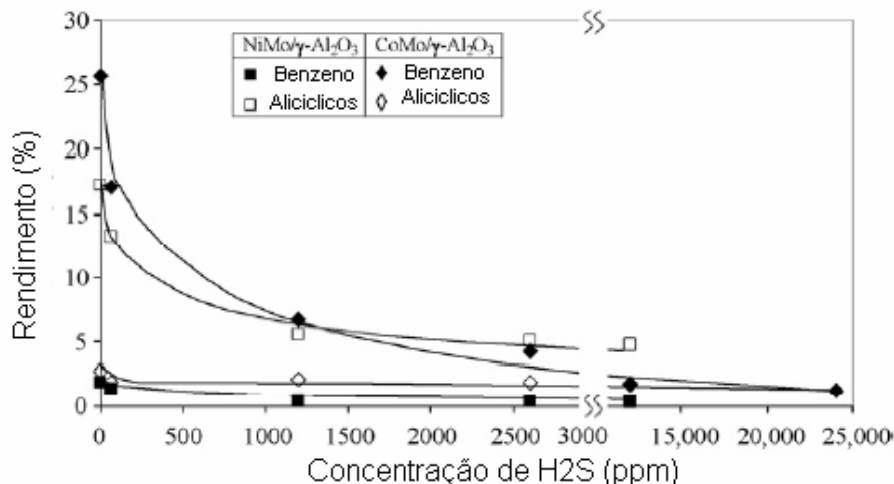


FIGURA 2.29: Efeito da concentração de H₂S no rendimento de benzeno e hidrocarbonetos alifáticos na reação de HDO do fenol em catalisadores sulfetados a 250°C e 1,5 MPa. (SENOL e col., 2007)

O H₂S teve efeito inibidor sobre as rotas de hidrogenação e hidrogenação-hidrogenólise. Os autores estudaram o efeito da sulfetação sobre as razões entre os rendimentos de hidrocarbonetos aromáticos (rota de hidrogenólise) e alicíclicos (rota de hidrogenação-hidrogenólise). A adição de H₂S reduziu estas razões. O decréscimo foi menor com o catalisador Ni-Mo, que indicou decréscimos proporcionais nas duas rotas reacionais. Com o catalisador Co-Mo a razão entre as rotas diminuiu drasticamente à medida que era aumentada a concentração de H₂S.

Os autores concluíram que, em condições idênticas, o fenol é menos reativo em catalisadores sulfetados do que compostos alifáticos contendo oxigênio tais como ésteres, álcoois e ácidos carboxílicos. Além disso, ao contrário da atividade para a HDO de compostos alifáticos oxigenados, a atividade para HDO do fenol foi maior com o Co-Mo do que com o Ni-Mo.

O efeito sobre a HDO do fenol foi oposto ao efeito da HDO dos compostos alifáticos oxigenados como desidratação e hidrólise, ao mesmo tempo em que retardou a reação direta da hidrogenólise do fenol devido à adsorção competitiva. Assim, os efeitos opostos podem ser explicados em termos dos diferentes mecanismos para a reação de eliminação de oxigênio. Esta diferença está relacionada com as diferenças eletrônicas e de estruturas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

Os autores concluíram ainda que as modificações no desempenho das HDO devido à adição de agentes de sulfetação à carga para manter a atividade catalítica e estabilidade depende da composição da mesma. Por exemplo, uma carga com maiores teores de compostos fenólicos irá ser afetada de maneira negativa pela adição de agentes de sulfetação. Em contrapartida, um efeito promotor será obtido para uma carga que contenha compostos alifáticos oxigenados.

Em outro estudo, BUNCH & OZKAN (2002) compararam a HDO do benzofurano com catalisador à base de Ni-Mo com e sem sulfetação. Os autores observaram que a falta da etapa de sulfetação favorecia a formação de intermediários oxigenados, além de necessitarem de maiores temperaturas para ocorrer. Outra diferença observada foi a formação do etil fenol, que só ocorreu em catalisadores sulfetados. A FIGURA 2.30 mostra as conversões do benzofurano e dos intermediários sobre catalisadores com e sem a etapa de sulfetação.

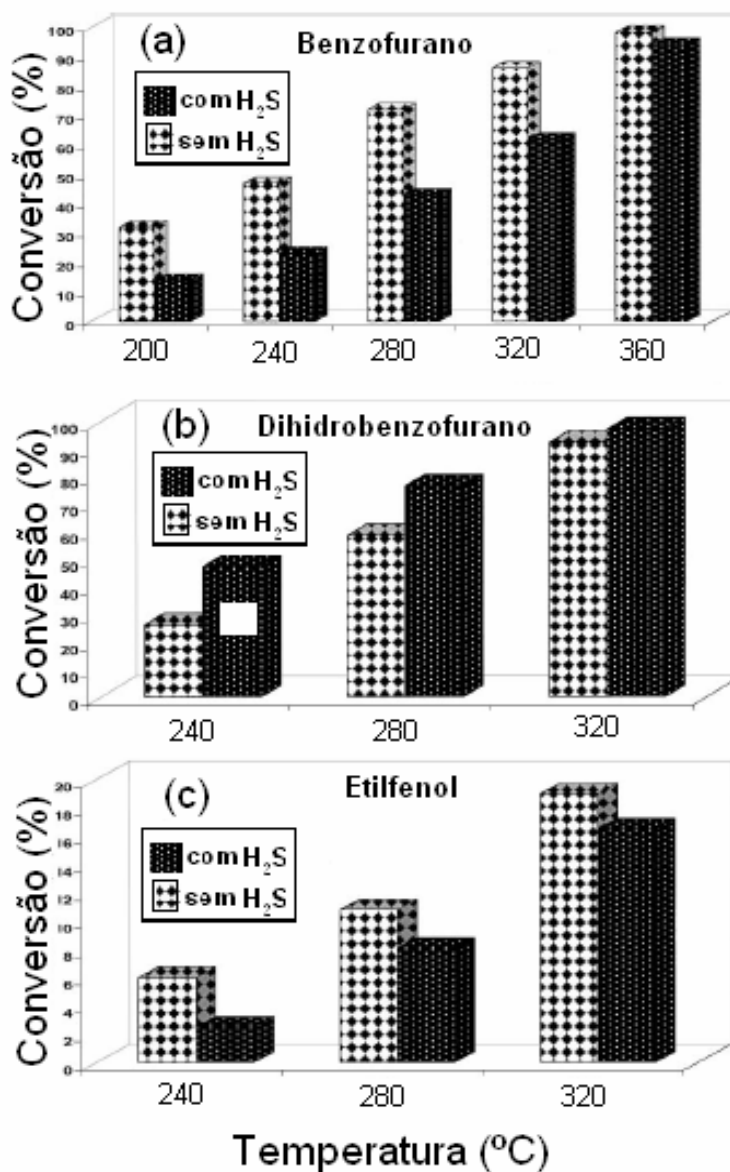


FIGURA 2.30: Efeito da sulfetação sobre a conversão, nas reações do benzofurano (a) e dos intermediários dihidrobenzofurano (b) e etilfenol (c) (BUNCH & OZKAN, 2002).

De acordo com a rota reacional proposta para o benzofurano, este composto e seu intermediário dihidrobenzofurano são convertidos por hidrogenação e por hidrogenólise, respectivamente. Os autores concluíram neste estudo que o H₂S inibiu a hidrogenação,

mas promoveu a hidrogenólise. Com o catalisador sulfetado, os autores observaram efeito inverso na sulfetação quando a carga utilizada era o etil fenol, concordando com estudos anteriores dos mesmos autores. Logo, podemos observar que a adição de H₂S à carga provoca uma diminuição na taxa de HDO, embora seja necessária uma pré-sulfetação para manter o catalisador em sua forma ativa.

Neste mesmo estudo, os autores observaram que para o catalisador apenas reduzido, sem sulfetação, somente a rota de hidrogenação ocorria. Como o catalisador reduzido possui uma significativa atividade de hidrogenação, este é capaz de converter parcialmente o benzofurano em compostos oxigenados hidrogenados. Ao contrário do etil fenol, que necessita da rota de hidrogenação-hidrogenólise para ser convertido, estes compostos hidrogenados podem sofrer reação SN₂ ou E₂ e produzir hidrocarbonetos.

A elevada atividade do catalisador sulfetado comparado ao reduzido é atribuída às suas diferentes estruturas superficiais. Alguns autores (VILJAVA e col., 1996; FERRARI e col., 2002) propõem que grupos SH predominam sobre grupos OH, que poderiam ser formados na superfície do catalisador reduzido em grandes quantidades.

Pode-se assumir que os grupos SH e OH são os responsáveis pela transferência do hidrogênio ativo para moléculas dos reagentes. A alta eficiência dos campos SH é conseqüência da menor força de ligação entre o heteroátomo e o carbono, de aproximadamente 25 Kcal/mol mais fraca do que a ligação O-H.

SENOL e colaboradores (2005) observaram que a conversão de ésteres alifáticos diminui ao longo do tempo, quando não é adicionado enxofre ao meio reacional. Quando o conteúdo de enxofre diminui ao longo da reação, o conteúdo de carbono aumenta, causando a desativação do catalisador, por deposição de coque.

Segundo os autores, outro fator que contribui para a desativação é a produção de água ao longo da reação, que também causa a desativação do catalisador. Os autores

observaram que maiores conversões são obtidas quando é adicionado mais H_2S e a água é continuamente retirada. Os produtos obtidos são hidrocarbonetos livres de oxigênio. A interconversão do éster para produção de ácidos e álcoois também foi observada, bem como a formação de CO_2 e CO , indicando a remoção de oxigênio nesta forma.

Em outro estudo, SENOL e colaboradores (2007) verificaram que a natureza dos sítios ativos também foi alterada na presença de fonte de enxofre. Segundo os autores, um aumento de 8000 ppm na concentração de H_2S enxofre diminuiu a conversão de 92% para 86%, indicando um efeito inibidor. O mesmo foi verificado por VOGELAAR e col (2007) no estudo da desativação do catalisador $NiMo/Al_2O_3$ sulfetado durante o hidroprocessamento.

Em relação à reação de HDN, a maioria dos autores concorda que esta é sempre inibida pelo H_2S . Quando as três reações são processadas em conjunto, a presença de enxofre aumenta apenas moderadamente a HDO, mas inibe completamente a HDN. Assim, é necessário se estabelecer um nível mínimo de sulfetação para otimizar o processo e obter melhores resultados.

2.10 – COMPARAÇÃO ENTRE HDS E HDO:

Existe concordância entre os autores de que as reações de HDS e HDO ocorrem nos mesmos sítios catalíticos, competindo entre si. DHANDAPANI e col. (1998) observaram ocorrência simultânea das reações de HDS, HDO e hidrogenação sobre catalisadores de Mo_2C utilizando como compostos modelos dibenzotiofeno, benzofurano e cumeno.

Os autores verificaram que a conversão do dibenzotiofeno caiu de 55% para 31% quando benzofurano foi adicionado ao meio reacional, ou seja, quando as reações de HDS ocorriam em paralelo com as de HDO. Os autores observaram também que a distribuição de produtos de HDO de furano foi muito diferente com a reação simultânea de HDS de tiofeno.

MURTI e col. (2005) fizeram um estudo comparativo de HDS, HDN e HDO, em conjunto e separadamente, com o catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A HDO foi a reação que necessitou de maiores temperaturas (450°C), para uma mesma conversão (60%) enquanto que as outras reações (HDS e HDN) ocorreram em temperaturas mais brandas ($360^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$). Segundo estes autores, HDN e HDO requerem completa hidrogenação dos anéis aromáticos uma vez que as ligações C-N e C-O são mais fortes em anéis aromáticos e, conseqüentemente, mais difíceis de serem rompidas.

Os autores também observaram diminuição no desempenho na reação de HDS quando compostos oxigenados foram acrescentados ao meio reacional. Na presença de enxofre e oxigênio, a reação de hidrogenação é menos estável, desativando rapidamente. Observou-se que a taxa de desativação foi menor quando estavam presentes apenas compostos de enxofre. Quando são acrescentados compostos oxigenados, tanto a reação

de hidrogenação quanto a de HDS apresentam perda de atividade. A distribuição de produtos também sofreu alteração na presença ou ausência de enxofre e oxigênio (DHANDAPANI e col., 2005).

Com base nos resultados apresentados nesse capítulo, fica claro que a reação de HDO depende de um conjunto de variáveis. As propriedades dos catalisadores utilizados na reação de HDO dependem do tipo de suporte empregado, bem como da estrutura das partículas metálicas. Como existem diferenças de reatividade entre os compostos oxigenados presentes no petróleo e disponíveis para estudo, além de diferentes condições reacionais disponíveis, ainda permanece indefinido um padrão para esta reação.

CAPITULO 3

OBJETIVOS DA TESE:

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da reação de hidrodessoxigenação do composto modelo anisol. Este composto foi escolhido por ser consideravelmente reativo e por já existirem alguns estudos na literatura. Mais especificamente, buscou-se definir uma condição reacional que favoreça a produção de compostos livres de oxigênio.

Os catalisadores utilizados são à base de Mo, promovidos ou não com Ni, suportados em alumina e zircônia. A alumina é o suporte clássico para reações de HDT e a escolha da zircônia como suporte alternativo se deu de acordo com as indicações da literatura, que revelam que suportes ácidos e com alta área superficial favorecem a reação de HDO. Assim, a zircônia utilizada neste estudo foi preparada de maneira a ter alta área superficial e alta acidez.

Além do estudo da influência do metal e dos suportes na conversão e seletividade a compostos não oxigenados, foi objetivo deste trabalho estudar o papel da sulfetação dos catalisadores. As condições reacionais, como temperatura e pressão, também foram otimizadas para definir uma melhor região de operação. A estabilidade dos catalisadores também foi avaliada realizando-se testes de longa duração em uma mesma condição.

CAPÍTULO 4:

METODOLOGIA EXPERIMENTAL:

Neste capítulo, serão apresentados os métodos e os materiais utilizados na preparação, caracterização e avaliação do desempenho dos catalisadores estudados. A preparação, as análises de caracterização e os testes catalíticos foram realizados nas instalações do Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

4.1 – PREPARO DOS CATALISADORES:

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados utilizando-se o método de impregnação com excesso de solução.

Para o preparo dos catalisadores suportados em alumina foi utilizada uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial fornecida pela Degussa. O material foi previamente calcinado a 500°C por 20 horas sob fluxo de ar sintético (AGA), utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C / min. Para o preparo dos catalisadores suportados em zircônia, foi utilizada uma amostra preparada por Rabelo Neto (2006) em trabalho desenvolvido no Núcleo de Catálise (NUCAT) da UFRJ, seguindo procedimento para obtenção de zircônia de alta área superficial.

Os catalisadores contendo níquel e molibdênio foram preparados da mesma maneira em ambos os suportes. Primeiramente, foi realizada uma impregnação com

solução de heptamolibdato de amônia (Merck), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em evaporador rotativo. A razão sólido / líquido utilizada foi de 1 grama para 6 mililitros.

Posteriormente, a amostra foi seca em estufa por 24 horas e então calcinada a 500°C por 2 horas, sob fluxo de ar com vazão de 50 mL / min e taxa de aquecimento de 5°C / min. Após a calcinação, o sistema com Mo suportado foi utilizado como suporte para a impregnação com excesso de solução de sal de níquel $\text{N}_2\text{NiO}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS Organics), seguindo o mesmo procedimento utilizado para o sal de Mo, sendo então novamente seco e calcinado nas mesmas condições.

Para os catalisadores monometálicos, o procedimento foi o mesmo, sendo que foi realizada apenas uma única impregnação com o sal do metal desejado e uma única calcinação após a impregnação com o metal.

A FIGURA 4.1 mostra um fluxograma simplificado dos procedimentos de preparo dos catalisadores.

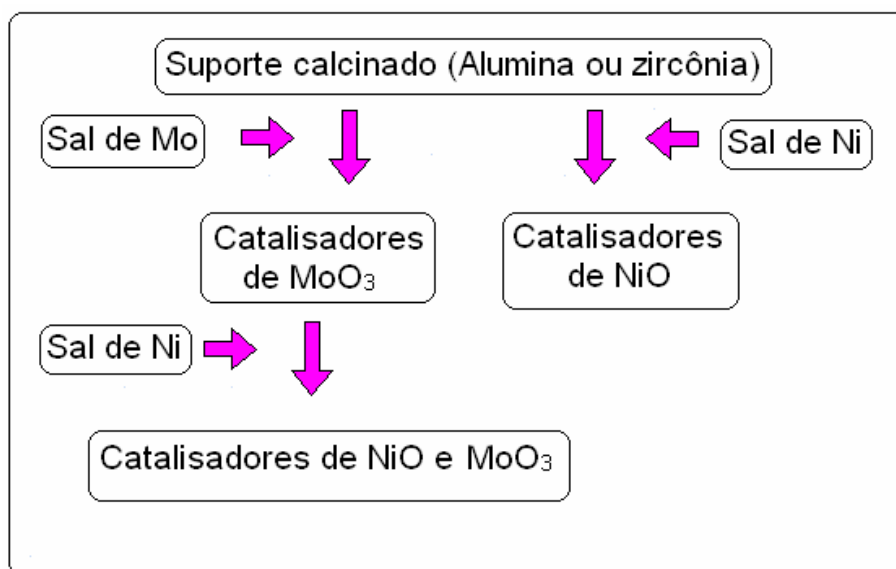


FIGURA 4.1: Fluxograma simplificado do preparo dos catalisadores.

Os catalisadores monometálicos tinham teores nominais de 15% de MoO_3 e 5% de NiO . Para efeito de comparação, os catalisadores bimetálicos também foram preparados com teores nominais de 15% de MoO_3 e 5% de NiO .

No total, foram preparados três catalisadores suportados em alumina e três catalisadores suportados em zircônia. A TABELA 4.1 mostra a nomenclatura dos catalisadores e sua respectiva composição nominal.

TABELA 4.1: Nomenclatura dos catalisadores:

Composição e teor nominal	Nomenclatura
5%NiO-15%MoO ₃ / Al ₂ O ₃	NiMoAl
5%NiO / Al ₂ O ₃	NiAl
15%MoO ₃ / Al ₂ O ₃	MoAl
5%NiO-15%MoO ₃ / ZrO ₂	NiMoZr
5%NiO / ZrO ₂	NiZr
15%MoO ₃ / ZrO ₂	MoZr

4.2 – PREPARO DA CARGA:

A carga utilizada nos testes catalíticos foi preparada com 2% em peso de anisol (MERCK) diluído em heptano PA (Vetec). Foram feitas bateladas onde a quantidade necessária de anisol era acrescentada ao heptano de modo a se obter 1,0 L de solução. A mistura era homogeneizada por agitação magnética e mantida sob refrigeração até o momento de sua utilização nos testes catalíticos.

4.3 – TESTES CATALÍTICOS:

Foram realizados testes com catalisadores sulfetados e não sulfetados. Nos testes feitos com sulfetação, os catalisadores foram pré-tratados com uma mistura de 5% de H₂S em H₂ (AGA) com vazão de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 5°C/min, da temperatura ambiente até 400 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 horas. Nos testes realizados sem sulfetação, os catalisadores foram pré-tratados com hidrogênio gasoso (AGA) com taxa de aquecimento de 5°C/min desde a temperatura ambiente até 400°C, permanecendo neste patamar por 4 horas.

Após a etapa de redução (com ou sem sulfetação), o catalisador era resfriado em atmosfera de He até a temperatura reacional de 200, 250 ou 300 °C, conforme o teste. Vale ressaltar que, na etapa de preparação, os catalisadores não sofreram redução, sendo esta realizada exclusivamente no pré-tratamento.

O reator de leito fixo utilizado foi feito de aço inoxidável em forma de U, com fluxo descendente. A massa de catalisador utilizada nos testes foi de cerca de 250mg, sendo todo o espaço restante do reator preenchido com pérolas de vidro. A temperatura do leito foi medida através do acoplamento externo de um termopar conectado a um programador de temperatura (Therma TH203).

A vazão de carga líquida utilizada em todos os testes de avaliação catalítica foi de 14,8 mL/h e a vazão de hidrogênio utilizada foi de 100 mL/min medida em um controlador de fluxo de massa da Brooks Instrument (modelo 0152). A pressão utilizada nos testes foi de 15 kgf/cm². Estes valores de vazão foram fixados após a realização de testes preliminares para se avaliar a existência de limitações difusionais. As condições dos testes encontram-se resumidas na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 – Condições do teste catalítico

Temperatura de redução	400°C
Taxa de aquecimento	5 °C/min
Tempo	4 horas
Temperatura de reação	200°C – 250°C ou 300°C
Pressão da reação	15 kgf/cm ²
Carga	2% Anisol em heptano
Vazão de carga líquida	14,8 mL/h
Vazão de H ₂	100 mL/min
Tempo total de reação	Aproximadamente 3 dias

A unidade de teste catalítico foi acoplada, em linha, a um cromatógrafo (Shimadzu CG17A) com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar (New scientific, DB1 com 60m, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de fase ativa tipo CPsil CB). O cromatógrafo era dotado de um sistema de injeção automático que permitia análises contínuas durante longos períodos de reação. As condições cromatográficas estão listadas na TABELA 4.3.

TABELA 4.3 – Condições cromatográficas utilizadas:

Tipo de detector	FID
Tipo de coluna	Capilar
Temperatura do detector	270°C
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura inicial da coluna	30°C
Tempo inicial	10 min
Taxa de aquecimento	5°C / min
Temperatura final	220°C
Tempo de patamar	10 min
Gás de arraste	He
Pressão na entrada da coluna	90 KPa
Razão de split	1 : 30

A FIGURA 4.2 mostra a unidade de avaliação catalítica, com o reator e sistema de alimentação à esquerda e o cromatógrafo à direita.

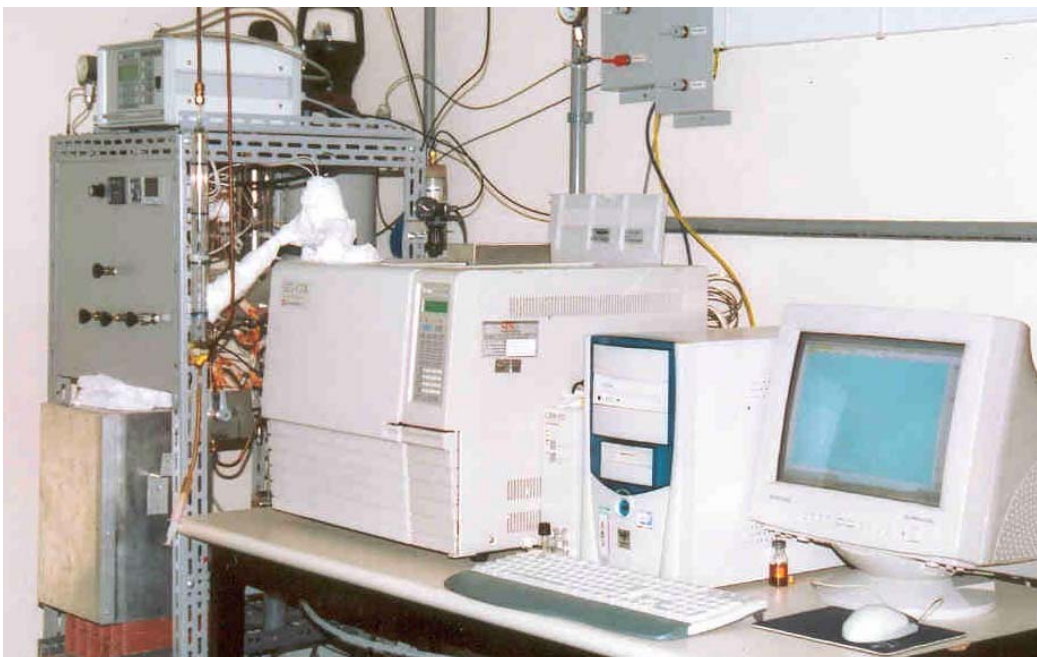


FIGURA 4.2: *Unidade de avaliação catalítica*

Os resultados dos testes catalíticos foram analisados levando-se em conta os parâmetros conversão e seletividade de HDO, utilizando-se os seguintes conceitos:

$$\text{Conversão} = \frac{(\text{mols de anisol na carga} - \text{mols de anisol nos produtos}) \times 100}{\text{mols de anisol na carga}}$$

$$\text{Seletividade HDO} = \frac{(\sum \text{mols de produtos não oxigenados}) \times 100}{\text{mols de anisol na carga}}$$

4.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES:

4.4.1 – 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 óxidos dos elementos Ni, Mo, Al e Zr, a fim de verificar o teor real presente nos catalisadores. Para a realização destas análises, foi feita uma pastilha com cerca de 500 mg e diâmetro de 1,8 cm, sem nenhum pré-tratamento inicial.

4.4.2 – Caracterização Textural:

A fim de se caracterizar a textura dos catalisadores, foram feitas análises de área específica e de distribuição de volume de poros dos suportes e dos catalisadores preparados.

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 100°C por 24 horas, e pré-tratamento a vácuo, a 300°C por 1 hora. Por fim, a obtenção das isotermas foi feita pelo método volumétrico, com a adsorção de nitrogênio a 77K.

4.4.3 – Difração de Raios X (DRX):

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

4.4.4 – Redução à Temperatura Programada (TPR):

Análises de TPR foram realizadas com a finalidade de se verificar as diferentes espécies de Ni e Mo presentes nos catalisadores, bem como a interação das mesmas com os suportes. A técnica consiste em submeter o catalisador a uma mistura redutora com um aumento linear de temperatura.

Inicialmente, as amostras pesando cerca de 200 mg foram submetidas a um tratamento térmico a 200°C , por 30 minutos, sob fluxo de 30 mL/min de Ar, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a fim de eliminar a possível presença de água. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. As reduções foram efetuadas da temperatura ambiente até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de 30 mL/min de uma mistura contendo 1,53% H_2 em Ar. A variação da concentração de H_2 do gás efluente do reator foi acompanhada com auxílio de um detector de condutividade térmica, o qual envia o sinal para um sistema de aquisição de dados.

4.4.5 – Dessorção de amônia à Temperatura Programada (TPD de NH₃)

A escolha da amônia para a avaliação da acidez das amostras se deve ao fato desta ser uma molécula pequena, apresentar forte basicidade, reagir tanto com sítios de Brönsted quanto com sítios de Lewis e de dessorver sem sofrer decomposição, até a temperatura considerável de 650°C.

Este método foi utilizado para se verificar a diferença entre a acidez da alumina e da zircônia, com o objetivo de se avaliar a possível influência desta diferença no desempenho dos catalisadores.

Primeiramente, cerca de 200 mg da amostra passaram por um pré-tratamento sob fluxo de He (30 mL/min) a 500 °C por 1 hora, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Na etapa seguinte, foi feita a adsorção de NH₃ através de uma mistura 4% NH₃/He (30 mL/min) a 100°C, por 30 minutos, a fim de garantir a formação de uma monocamada. Finalmente, realizou-se a dessorção da amônia, elevando-se a temperatura de 150°C até 600°C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.4.6 – 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 da amostra e a espalhada pela referência é registrada em função do comprimento de onda, dando origem ao espectro de DRS.

As amostras foram analisadas 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.

A faixa espectral estudada foi de 190 nm a 800 nm, com velocidade de varredura de 1800 nm.min⁻¹. Com exceção da secagem em estufa, as amostras não foram submetidas nenhum pré-tratamento.

4.4.7 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho:

Para se realizar as análises de espectroscopia no infravermelho, foi adaptada uma célula de vidro que permitisse analisar *in situ* a reação nas mesmas condições utilizadas nos testes catalíticos. A célula era equipada com válvulas de derivação que permitiam a mudança de gases de alimentação. Assim, a amostra podia receber ora o fluxo dos reagentes e ora receber gás inerte, sem contato com o meio externo. A FIGURA 4.3 mostra uma foto da célula utilizada nas análises de infravermelho.



FIGURA 4.3: *Célula de infravermelho utilizada nas análises de infravermelho *in situ*.*

As amostras foram preparadas da seguinte forma: uma pequena quantidade do catalisador (25 mg) foi prensada para a obtenção de uma pastilha auto suportada. A pastilha era então alojada em um porta-amostras de vidro pirex, que por sua vez era devidamente colocado na célula.

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento inicial *in situ* de secagem a 200°C sob fluxo de He. Após o resfriamento até temperatura ambiente, também em fluxo de He, foi feita a primeira leitura, que serviu de base para as demais análises. Após esta leitura, as amostras eram submetidas à sulfetação na unidade de testes catalíticos (sem pressão) em fluxo de 5% H₂S/H₂ a 400°C por 4 horas, sendo resfriadas em atmosfera de He. Após a etapa de sulfetação, foi feita uma nova leitura. Finalmente, as mesmas eram colocadas em contato com uma atmosfera de anisol, que era vaporizado para a célula por meio de um saturador, para uma terceira leitura. Esta última foi feita nas temperaturas de 200 e 300 °C.

Os espectros de infravermelho foram registrados em um aparelho Perkin Elmer System 2000, com resolução de 4 cm⁻¹, e representam o somatório de 50 varreduras.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Neste capítulo, serão apresentados os resultados de caracterização e avaliação catalítica para os catalisadores estudados.

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES:

5.1.1– Composição Química:

A composição química dos catalisadores foi obtida por análise de FRX e os teores dos óxidos presentes nas amostras estão apresentados na TABELA 5.1. Estes valores expressam a porcentagem em peso dos óxidos presentes:

TABELA 5.1: *Composição Química dos Catalisadores:*

Catalisador	NiO	MoO₃	Al₂O₃	ZrO₂
MoAl	---	17,3%	82,7%	---
NiAl	6,1%	---	93,9 %	---
MoZr	---	21,1%	---	88,9%
NiZr	5,9%	---	---	94,1 %
NiMoAl	5,0%	15,9%	79,1%	---
NiMoZr	5,5%	19,4%	---	75,1%

Em relação ao óxido de níquel, os catalisadores apresentaram teores reais próximos ao teor nominal, que era de 5% de NiO. Entretanto, em relação ao óxido de molibdênio, as análises de FRX indicam que as porcentagens de MoO₃ obtidas foram superiores ao teor nominal de 15% de MoO₃, principalmente para os catalisadores suportados sobre zircônia. As diferenças observadas podem ser consequência de uma diferença de valor de água de hidratação do sal precursor utilizado nos cálculos para o preparo dos catalisadores.

5.1.2 – Propriedades Texturais:

As propriedades texturais dos suportes após calcinação à 500°C e dos catalisadores contendo níquel e molibdênio foram obtidas por fisissorção de N₂ e estão resumidas na TABELA 5.2.

TABELA 5.2: *Propriedades texturais das amostras:*

Amostra	Área esp. BET (m² / g)	Volume de poros (cm³ / g)
Al₂O₃	244	1,063
MoAl	231	---
NiMoAl	233	0,78
ZrO₂	389	0,18
MoZr	195	---
NiMoZr	164	0,085

Conforme pode ser observado, o suporte zircônia apresenta uma área específica inicial elevada, muito acima da área específica inicial da alumina. No entanto, a área específica do suporte alumina diminuiu pouco após a introdução dos metais e as sucessivas calcinações, enquanto que para o suporte zircônia, a área caiu consideravelmente, para menos da metade, após a introdução dos mesmos.

Com objetivo de verificar se a redução da área superficial foi devida à introdução dos óxidos metálicos ou às sucessivas calcinações, o suporte zircônia foi calcinado duas vezes a 500°C, sem adição dos óxidos metálicos, e submetido à análise de BET, fornecendo uma área de 375,0 m²/g. Assim, a redução na área se deu devido à introdução dos óxidos metálicos no suporte, o que estaria causando um bloqueio nos poros do mesmo. Entretanto, cabe ressaltar que ainda assim a área apresentada é relativamente alta para este tipo de material.

5.1.3 – Difração de Raios X:

Para verificar a presença de espécies cristalinas nos catalisadores, foram realizadas medidas de DRX. O difratograma de raios X da alumina utilizada como suporte, calcinada a 500°C, está apresentado na FIGURA 5.1.

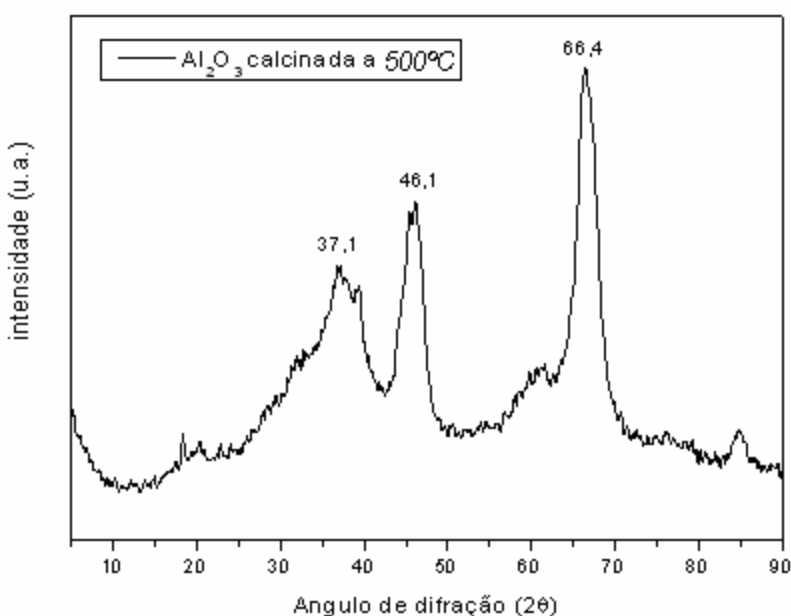


FIGURA 5.1 – Difratograma de raios X da Alumina calcinada a 500°C.

Os principais picos do difratograma se apresentam em $2\theta = 37,1^\circ$; $46,1^\circ$ e $66,4^\circ$ na escala do ângulo de Bragg, caracterizando este material como γ -alumina (SCHMITZ & DEVRIES, 1992).

Os difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em alumina estão apresentados na FIGURA 5.2. Os difratogramas apresentaram uma semelhança muito grande entre si, sendo identificados apenas os picos referentes ao próprio suporte. Uma

comparação entre as FIGURAS 5.1 e 5.2 indica que não há presença detectável das fases NiO e MoO₃ nos catalisadores suportados em γ -Al₂O₃. Segundo a literatura, somente teores de NiO acima de 8% poderiam ser detectáveis (LI & CHEN, 1995). Da mesma forma, também em relação ao MoO₃, seria necessária uma quantidade maior para detectar os picos no difratograma.

Ainda em relação ao NiO, além da baixa quantidade deste material presente no catalisador, este óxido possui picos semelhantes aos da γ -Al₂O₃. Isto faz com que os mesmos sejam mascarados na presença deste suporte.

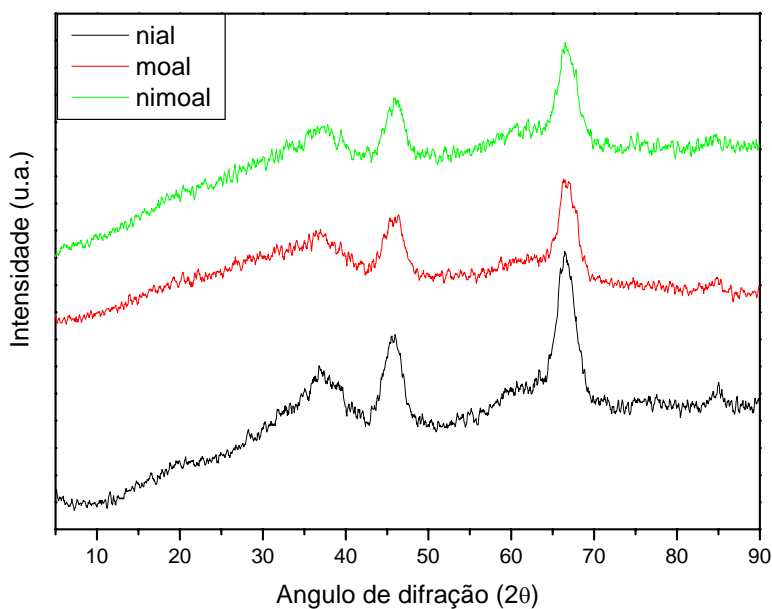


FIGURA 5.2 – *Difratograma de Raios X dos catalisadores suportados em alumina.*

A FIGURA 5.3 apresenta o difratograma de raios X do suporte zircônia calcinado a 500°C, utilizado como suporte para a segunda série de catalisadores.

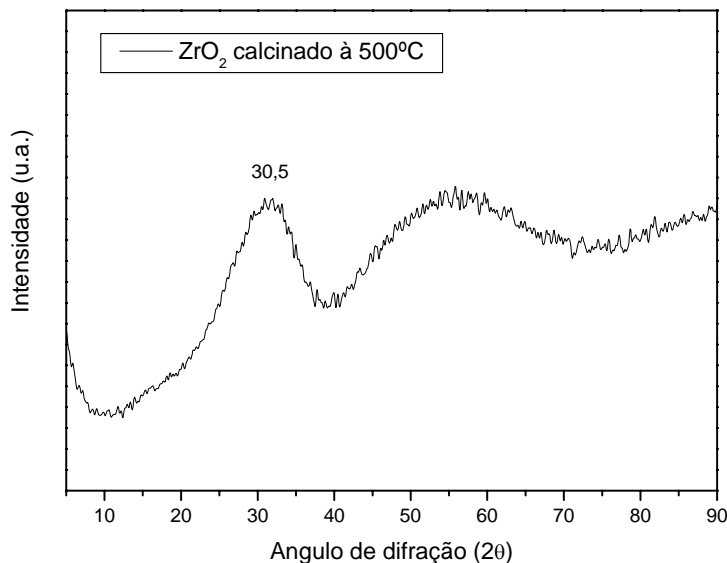


FIGURA 5.3 – Difratograma de Raios X do ZrO₂ calcinado a 500°C

De acordo com a literatura (SONG e col, 2008; MAITY e col, 2000) o difratograma é compatível com um óxido de zircônio de alta área superficial, apresentando um pico principal de difração em $2\theta = 30^\circ$ na escala do ângulo de Bragg, que representa a fase tetragonal, além de um pico em $2\theta = 55^\circ$, correspondente à fase monoclinica (MAITY e col., 2000). Não foram observados os picos referentes ao óxido de zircônio bem cristalino. A FIGURA 5.4 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores após a introdução dos óxidos metálicos.

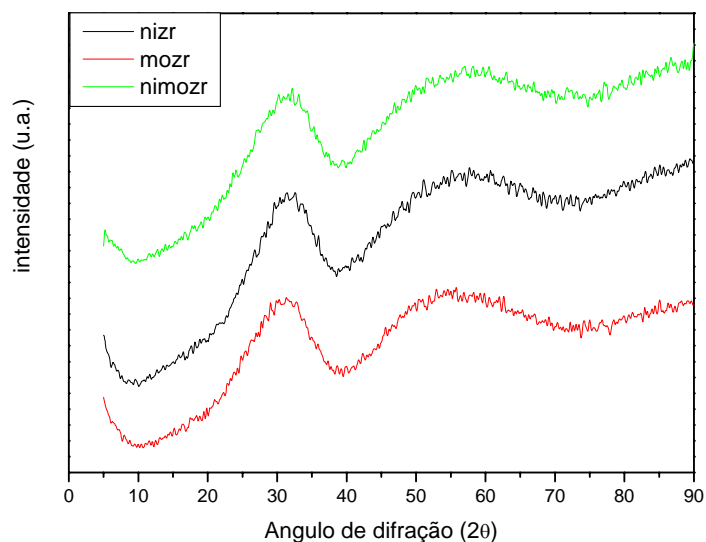


FIGURA 5.4 – *Difratograma de raios X dos catalisadores suportados em zircônia.*

Conforme já observado para a alumina, não foram detectados os picos referentes aos óxidos metálicos, concordando com os resultados observados por SONG e col. (2008), que mesmo trabalhando com um maior teor de NiO (14% de NiO suportado em ZrO_2) também não verificaram a presença de NiO pela técnica de DRX.

5.1.4 – Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-visível:

Com o objetivo de se obter dados complementares sobre os estados de oxidação e os estados de coordenação dos metais foram feitas análises de DRS dos catalisadores. A FIGURA 5.5 apresenta o espectro de DRS do catalisador MoAl tomando como base o suporte alumina e do catalisador NiMoAl tomando como base o sistema MoAl, para se verificar apenas a contribuição do níquel.

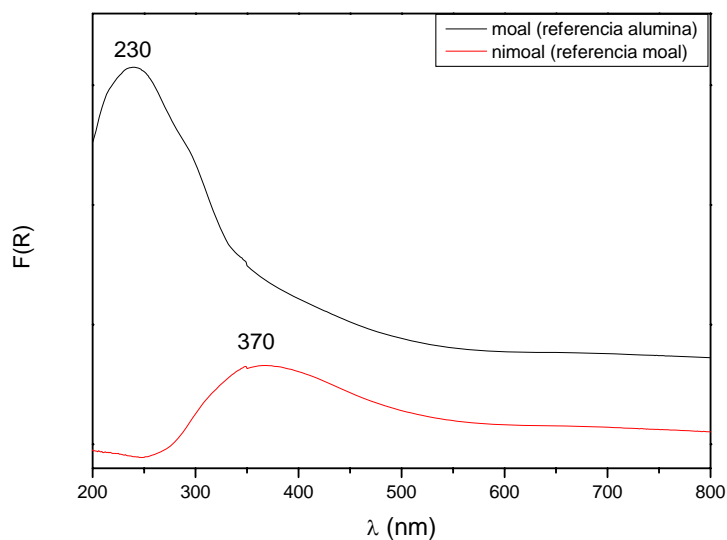


FIGURA 5.5 – Espectro de DRS dos catalisadores MoAl e NiMoAl.

O catalisador MoAl apresenta uma banda larga com máximo em 230 nm, sugerindo a presença de espécies de Mo^{+6} ligado ao oxigênio em coordenação tetraédrica (XIONG e col., 1999; ABELLO e col., 2001., DUAN e col., 2007). Uma pequena contribuição, presente na forma de um “ombro” pouco intenso em torno de 300 nm, sugere a presença de espécies de molibdatos em coordenação octaédrica. Este ombro não pode ser atribuído a presença de MoO_3 mássico, uma vez que pela análise de DRX não foi verificada a presença deste.

Para o catalisador NiMoAl, o espectro obtido pela subtração da contribuição do molibdênio indica a presença de um pico largo com máximo em 370 nm, referente apenas à contribuição do níquel. Este espectro está de acordo com os dados reportados na literatura (SAVVA e col, 2008) para catalisadores de Ni após calcinação e é referente à presença de espécies de Ni^{+2} em coordenação octaédrica.

5.1.5 – Redução à Temperatura Programada:

A análise de redução à temperatura programada teve como objetivo verificar a redutibilidade das espécies Ni e Mo presentes nos catalisadores. O perfil apresentado na FIGURA 5.6 mostra a redução do NiAl, que possui dois picos de redução, nas temperaturas de 675°C e de 970°C, com grau de redução de 95,6%.

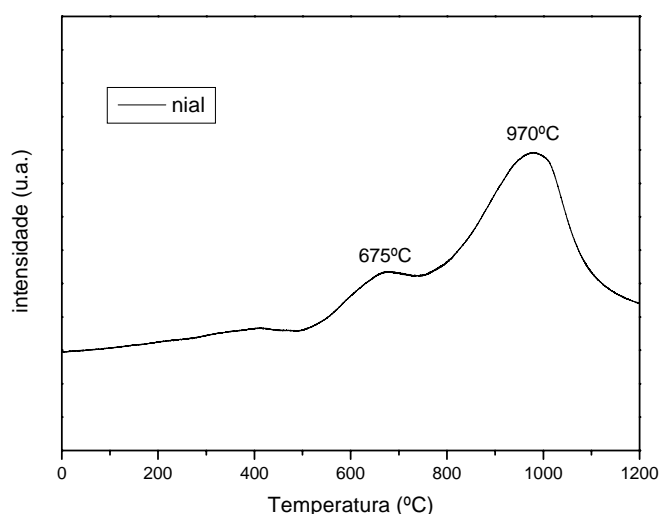


FIGURA 5.6: Perfil de redução do catalisador NiAl.

O perfil do catalisador NiAl é semelhante ao obtido por outros autores (SOUZA e col., 2004; LI e CHEN, 1995; GAYAN e col., 2009). O pico observado em 675°C pode ser atribuído a redução do Ni^{+2} da fase NiO. Ainda segundo os autores, catalisadores de Ni suportados em alumina, normalmente apresentam a formação de aluminato de níquel, que possui um pico de redução em temperaturas mais altas. Assim, o pico a 970°C poderia ser atribuído a redução do Ni com grande interação com o suporte.

A possível fase NiAl_2O_4 não foi identificada por DRX. Segundo a literatura (LI e CHEN, 1995), para uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de alta área específica, o NiAl_2O_4 se apresenta na forma de uma fase cristalina com pequenos cristais, não detectável por Raios X.

O perfil de redução do catalisador NiZr está ilustrado na FIGURA 5.7. Observou-se consumo de hidrogênio em uma larga faixa de temperatura iniciando em 300°C com pico máximo de redução em torno de 490°C, que pode ser atribuído à redução do Ni^{+2} . Observou-se também um ombro menor em 608°C.

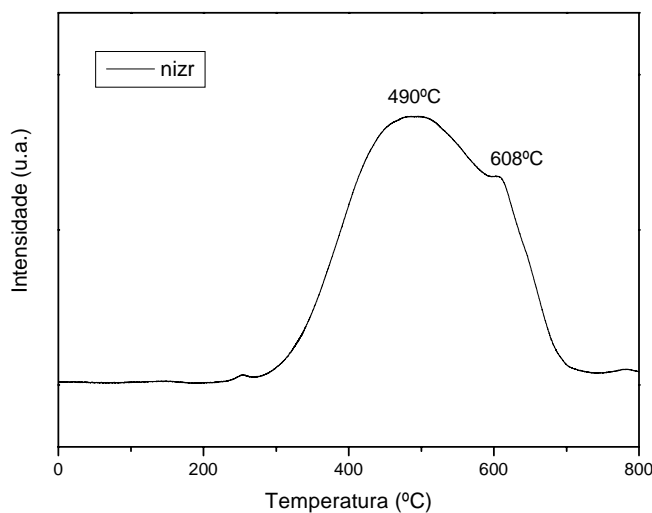


FIGURA 5.7: Perfil de redução do catalisador NiZr.

Este perfil indica a presença de espécies com diferentes interações com o suporte. O pico em 490°C pode ser atribuído a redução de espécies Ni^{+2} em fraca interação com o suporte, enquanto uma menor quantidade de espécies Ni^{+2} que possuem forte interação com o suporte estaria sendo reduzida em temperaturas mais altas. SONG

e col. (2008) também verificaram no perfil de TPR do catalisador NiO/ZrO₂ a presença de dois picos de redução.

Cabe ressaltar que, quando comparado com o catalisador NiAl o catalisador NiZr apresenta uma temperatura de redução menor, indicando que a interação do níquel com a zircônia é menor que com a alumina.

A FIGURA 5.8 mostra o perfil de TPR do catalisador MoAl, que apresenta dois picos de redução, em 507°C e 927°C. O primeiro pico pode ser atribuído a redução do Mo⁺⁶ a Mo⁺⁴ de estrutura octaédrica que são mais facilmente redutíveis (DOMINGUEZ-CRESPO e col., 2007) e o segundo pico pode ser atribuído a redução de espécies tetraédricas que possuem maior interação com o suporte.

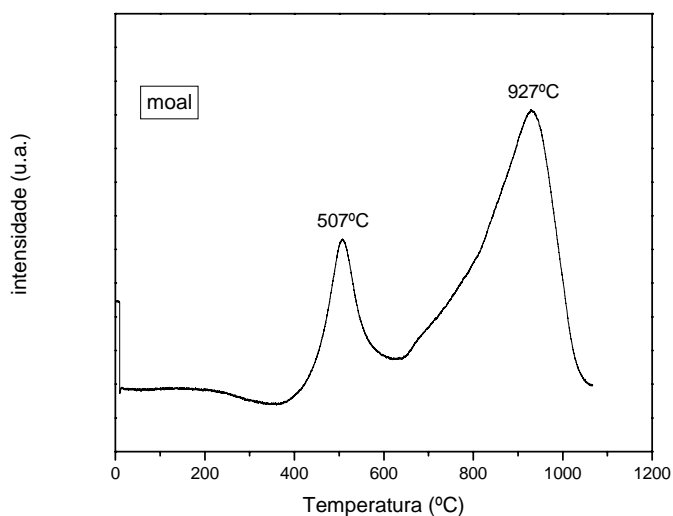


FIGURA 5.8: Perfil de TPR do catalisador MoAl

O perfil de TPR do catalisador MoZr está ilustrado na FIGURA 5.9. O catalisador MoZr apresenta 3 picos de redução, nas temperaturas de 597°C, 800°C e 1015°C.

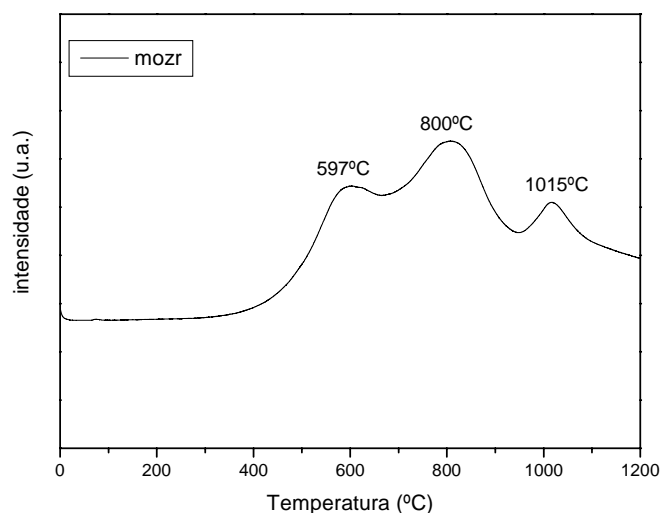


FIGURA 5.9: Perfil de TPR do catalisador MoZr.

Quando comparado com o catalisador MoAl, ambos apresentam um primeiro pico de redução a baixa temperatura que está relacionado à remoção de átomos de oxigênio da camada de cobertura, que conduz à redução de Mo^{+6} a Mo^{+4} (GUTIÉRREZ e col., 2007). A região de redução a altas temperaturas, comum aos dois catalisadores, pode ser atribuída à remoção dos átomos de oxigênio da camada de superfície existentes na fase dispersa com forte interação com o suporte.

Cabe ressaltar, que nos dois casos, os picos estão deslocados para temperaturas mais altas no catalisador MoZr, indicando uma maior interação com o suporte quando comparado ao MoAl. O pico a 800°C existente no catalisador MoZr e ausente no MoAl pode ser atribuído a uma segunda etapa de redução de espécies de Mo (Mo^{6+} a Mo^{4+}) ou

até mesmo a uma primeira etapa de redução de espécies tetraédricas Mo^{6+} que estariam em forte interação com o suporte. (SILVA e col., 2000).

Foram realizadas ainda análises de TPR nos suportes alumina e zircônia. Embora SONG e col. (2008) tenham observado consumo de H_2 para a zircônia pura, no presente trabalho não foi observado nenhum consumo de H_2 para este suporte, fato que também foi observado por VIEIRA (2008). O suporte alumina também não apresentou nenhum consumo de H_2 na análise de TPR.

A FIGURA 5.10 mostra o perfil de redução à temperatura programada dos catalisadores bimetálicos NiMoAl e NiMoZr.

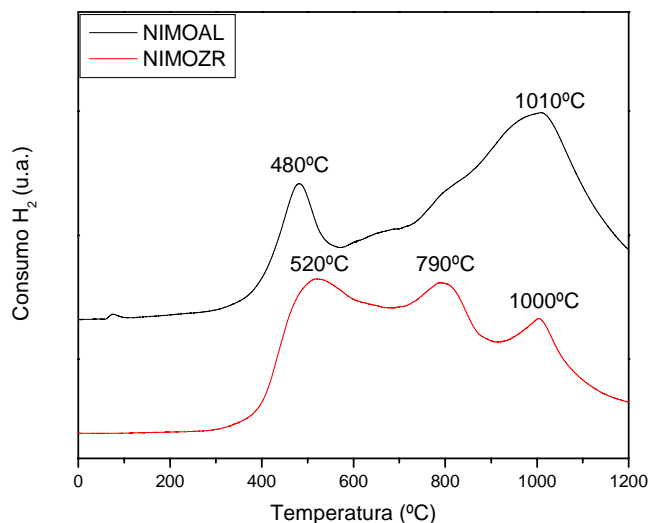


FIGURA 5.10: Perfil de TPR dos catalisadores bimetálicos NiMoAl e NiMoZr.

A análise dos perfis mostra que a adição de níquel modificou o comportamento de redução do molibdênio. No catalisador NiMoAl pode-se observar um deslocamento do pico de redução do Mo^{+6} a Mo^{+4} para temperaturas mais baixas.

O mecanismo de promoção do níquel na redução do molibdênio está relacionado, provavelmente, à dissociação da molécula de H_2 na superfície metálica reduzida do níquel. O hidrogênio atômico migraria então para vizinhanças do metal, reduzindo o molibdênio.

Comparando-se com os perfis de redução do níquel sobre a alumina, observa-se ainda a presença de um ombro em torno de $800^\circ C$, que corresponderia à redução de níquel com maior interação com o suporte.

Sobre a zircônia, foram observadas reduções em três temperaturas distintas ($520^\circ C$, $790^\circ C$ e $1000^\circ C$), mostrando que não há interação entre o Ni e Mo, mas redução de óxidos isolados.

4.1.6 – TPD de NH_3 :

A fim de verificar a força ácida dos sítios presentes nos catalisadores, foi utilizada a técnica de TPD de NH_3 num sistema acoplado a um espectrômetro de massas medindo a massa 15. As FIGURAS 5.11 e 5.12 mostram os perfis de dessorção dos suportes zircônia e da alumina após calcinação a $500^\circ C$, respectivamente. As FIGURAS 5.13 e 5.14 apresentam os perfis de TPD de NH_3 dos catalisadores suportados.

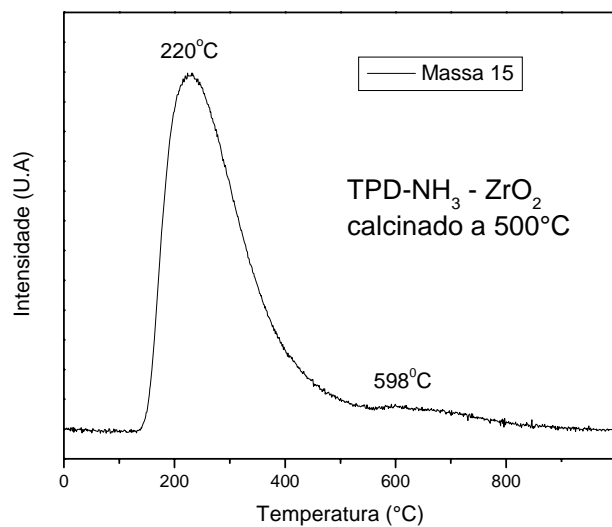


FIGURA 5.11: Perfil de dessorção de NH₃ do suporte zircônia calcinado a 500°C.

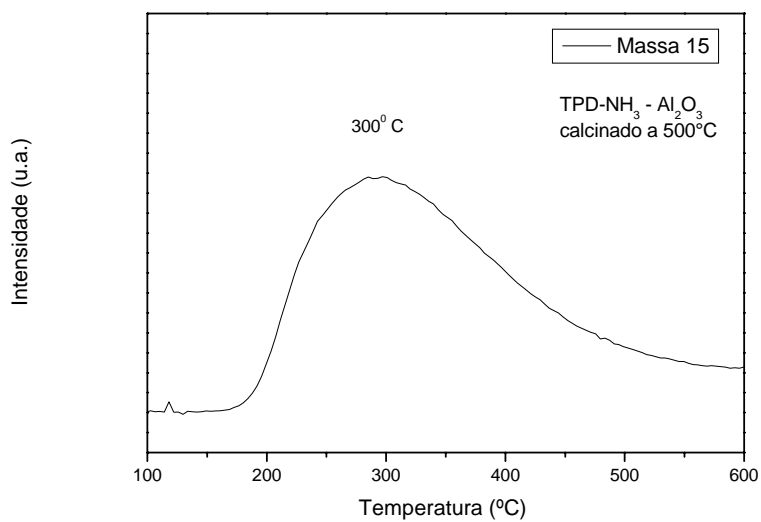


FIGURA 5.12: Perfil de dessorção de NH₃ do suporte alumina calcinado a 500°C

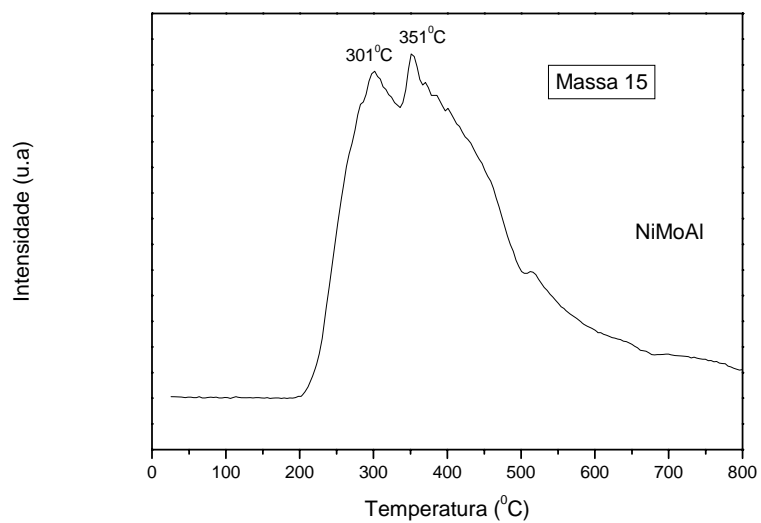


FIGURA 5.13: Perfil de dessorção de NH_3 do catalisador NiMoAl.

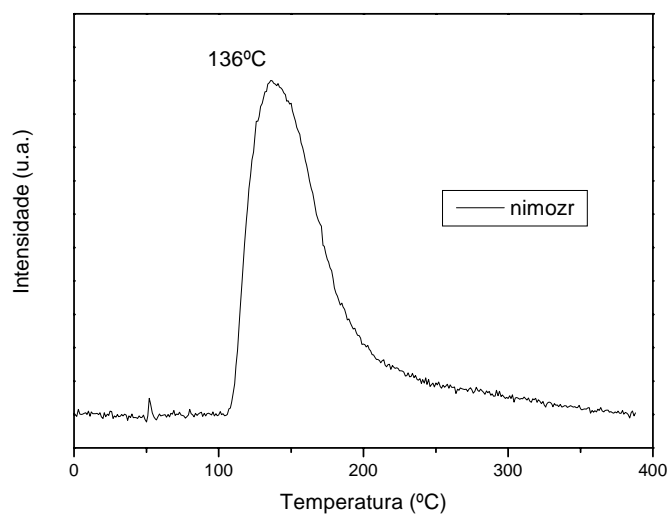


FIGURA 5.14: Perfil de dessorção de NH_3 do catalisador NiMoZr

Analisando-se o perfil de dessorção na zircônia (FIGURA 5.11), observa-se um único pico na faixa de 180 a 400°C, com máximo em 220°C. Para a alumina (FIGURA 5.12), o máximo de dessorção de amônia ocorre em torno de 300°C.

De acordo com o trabalho de LI e col. (1999), onde foram analisados em conjunto TPD de NH₃ e IV de piridina, a região de dessorção em torno de 300°C seria uma região de sítios fracos, onde a adsorção aconteceria em sítios ácidos de Lewis. A zircônia apresenta o principal pico de dessorção numa temperatura inferior, também de sítios fracos, entretanto a mesma apresenta maior acidez que a alumina. Cabe ressaltar que os eixos de intensidade das análises apresentadas não estão na mesma escala.

Após a introdução dos óxidos metálicos, houve uma expressiva modificação na acidez total dos dois suportes estudados. O catalisador NiMoAl apresentou o mesmo pico encontrado no suporte, entretanto, apresentou outro pico de dessorção muito próximo ao anterior e não apresentou picos de dessorção em temperaturas mais altas. Já no catalisador NiMoZr, houve uma diminuição na temperatura de dessorção em relação ao suporte. Esta diminuição de acidez em relação ao suporte pode ser explicada pela cobertura do suporte pelo Mo, diminuindo a quantidade de sítios ácidos disponíveis e modificando a acidez do suporte.

A TABELA 5.3 apresenta os valores de acidez total medidos para cada uma das amostras. De acordo com a quantidade de NH₃ dessorvida em cada uma das curvas, é possível verificar que o catalisador NiMoZr possui uma acidez maior que o NiMoAl. No entanto, estes sítios estão concentrados na região de menor temperatura (de menor força ácida). A adição dos óxidos metálicos diminuiu a acidez em relação ao suporte.

Estes resultados estão de acordo com os resultados de LI e col. (1999), entretanto como não foi possível analisar estas amostras por IV de piridina, não se pode determinar a proporção entre os sítios ácidos de Lewis e de Bronsted.

TABELA 5.3: Consumo de NH_3 (acidez total)

Amostra	$\mu\text{mol } NH_3 / \text{g catalisador}$	$\mu\text{mol } NH_3 / \text{m}^2 \text{ de catalisador}$
Al_2O_3	731	2,61
ZrO_2	1302	3,34
NiMoAl	548	1,96
NiMoZr	707	2,53

Cabe ainda lembrar que, por limitações experimentais, as medidas acima foram realizadas com os sistemas não sulfetados e que a etapa de sulfetação pode alterar de forma significativa a acidez dos materiais.

5.1.7 – Espectroscopia de absorção na região do Infra Vermelho:

A interação do H_2S e do anisol com os catalisadores foi estudada através da técnica de espectroscopia de infravermelho (IV). O objetivo dos testes foi identificar as espécies adsorvidas e dessorvidas quando o catalisador era submetido, em sequencia, à passagem de fluxo de H_2S/H_2 e de um fluxo de anisol.

A FIGURA 5.15 mostra o espectro de infravermelho do catalisador NiMoAl em diferentes momentos: após secagem em fluxo de He (linha preta), após sulfetação com 5% H_2S/H_2 *in situ* (linha vermelha) e após adsorção *in situ* de anisol à 200°C (linha verde) e 300°C (linha azul). Não foi possível analisar o NiMoZr devido a dificuldades experimentais na preparação da pastilha.

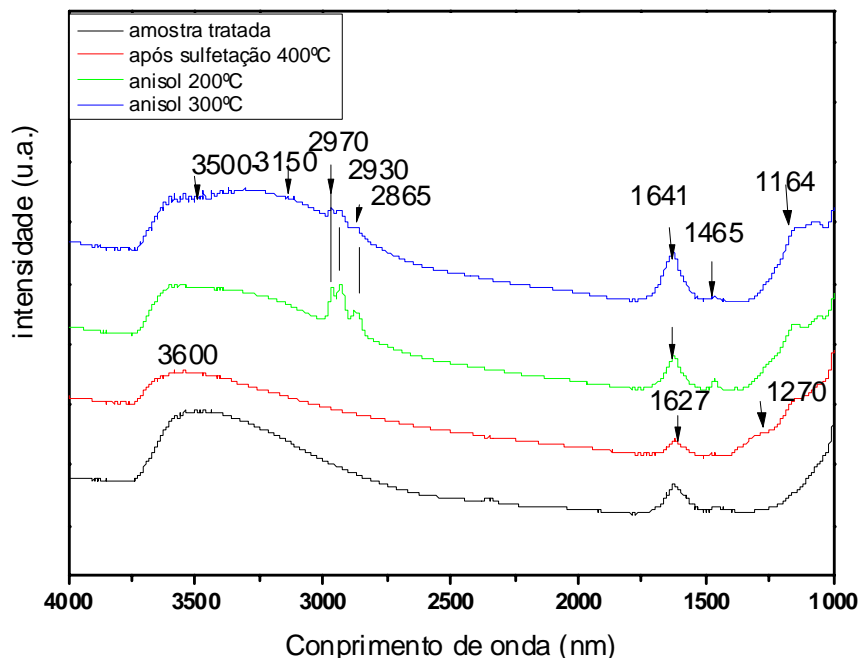
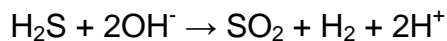


FIGURA 5.15: Espectros de infravermelho do catalisador NiMoAl após secagem em fluxo de He, após sulfetação à 400°C e após adsorção de anisol à 200°C e 300°C.

Após a sulfetação com H₂S a 400°C, o espectro apresentou bandas em 1627 cm⁻¹ e ombros de adsorção entre 1164 cm⁻¹ e 1270 cm⁻¹. Estas últimas bandas podem ser relacionadas à formação de espécies SO₂ quimissorvidas, possivelmente espécies sulfitos (LUO e col., 2002). Esta formação seria devida à reação entre o H₂S e as hidroxilas da superfície (OH⁻), segundo a equação a seguir:



A banda observada em 1627 cm⁻¹ é devida à água adsorvida (REDDY e col., 2005), confirmada pela banda a 3600 cm⁻¹. Cabe destacar que estas bandas permanecem estáveis com a introdução do anisol e aumento de temperatura.

Com a adição do anisol observa-se que as bandas relativas à sulfetação permanecem estáveis, aparecendo novas bandas em 1641 cm^{-1} e entre 2985 e 2970 cm^{-1} .

Não há na literatura trabalhos relativos à adsorção de anisol sobre os óxidos de Ni e Mo, com ou sem sulfetação e, portanto, as bandas de adsorção das espécies foram identificadas por analogia com espectros de compostos conhecidos.

Verificou-se o crescimento das bandas 1465 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} , sendo a primeira banda referente à deformação angular da ligação CH_x , também observada na região de 2865 a 2970 cm^{-1} (estiramento simétrico do CH_2 e CH_3) (BRADFORD e VANNICE, 1999; BUSCA e col., 1987). A banda característica em 1641 cm^{-1} corresponde às ligações $\text{C}=\text{C}$ (SILVERSTEIN e col., 1979). Entre 3500 e 3150 cm^{-1} verifica-se o crescimento de um ombro, referente à regeneração das hidroxilas da superfície do suporte.

As bandas com máximos em 3650 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos OH^- da superfície do suporte que foram regenerados e a banda em 1627 cm^{-1} seria referente a grupos OH^- devido à dissociação da água adsorvida (DAVYDOV, 1990). Com o aumento da temperatura pode-se observar a diminuição das bandas na região de 2865 a 2970 cm^{-1} , indicando o consumo das espécies adsorvidas com o decorrer da reação.

Cabe acrescentar que uma vez que o anisol foi o único composto introduzido, estas espécies correspondem ao próprio ou aos seus fragmentos ligados à superfície.

5.2 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA:

5.2.1 – Testes Preliminares:

Inicialmente, realizou-se um teste em branco, com o reator contendo apenas pérolas de vidro e não se observou conversão. Foram realizados ainda testes para se verificar eventuais efeitos de difusão externa e interna.

Para se verificar a presença de efeitos de difusão externa foram realizadas 2 séries de testes. Uma primeira série de 3 testes foi realizada variando-se a massa de catalisador e mantendo-se constante a vazão em 14,8 mL/min. Na segunda série, 3 testes foram realizados variando-se a vazão e mantendo-se constante a massa de catalisador em 0,250 g.

As massas de catalisador utilizadas foram 0,125g; 0,250g e 0,500 g. e as vazões volumétricas utilizadas foram 14,8 mL/min, 30 mL/min e 60 mL/min, sempre da mistura contendo 2% anisol / heptano. Foi constatado que a partir de um valor de $W / F = 8,33 \times 10^{-3}$ g/L/h não existiram limitações difusionais externas significativas, conforme indicado na FIGURA 5.16.

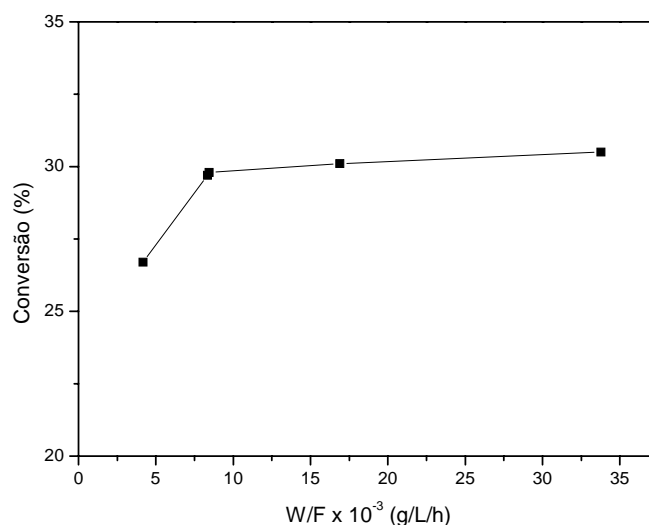


FIGURA 5.16: *Conversão em função da razão W/F*

Para verificar os efeitos de difusão interna foram realizados testes com duas granulometrias diferentes de catalisador. Os resultados de conversão foram praticamente idênticos, concluindo-se que, nas condições utilizadas, os efeitos difusionais internos eram desprezíveis.

A partir destes resultados foram definidas as condições padrão para os testes catalíticos, a saber: pressão de 15 kgf/cm², massa de catalisador de 250 mg, vazão de carga líquida de 14,8 mL/min e vazão de gás hidrogênio de 100 mL/min.

Definidas estas condições, foram realizados também testes somente com os suportes alumina e zircônia, nas temperaturas de 250 e 300°C. Os testes com a alumina não apresentaram nenhuma conversão. No caso da zircônia, observou-se conversão do anisol, mas o único produto encontrado foi o fenol. Assim, pode-se afirmar que os suportes não possuem atividade para a reação de HDO. Os resultados estão resumidos na TABELA 5.4

TABELA 5.4: Testes realizados com os suportes puros após sulfetação.

Suporte	Temperatura (°C)	Conversão total (%)	HDO (%)
Al ₂ O ₃	250	0	0
Al ₂ O ₃	300	0	0
ZrO ₂	250	5	0
ZrO ₂	300	3	0

5.2.2 – Testes Catalíticos:

Os valores de conversão apresentados a seguir são valores médios. Nos testes com sulfetação, os catalisadores sofreram pré-tratamento de redução com a mistura de 5% H₂S/H₂ e nos testes sem sulfetação com fluxo de H₂.

Para fins de apresentação dos resultados foram calculadas duas conversões para os testes catalíticos: a conversão total do anisol e a conversão para as reações de HDO, levando em consideração apenas a formação de produtos sem oxigênio. Vale ressaltar que como o heptano utilizado no preparo da carga continha alguns dos possíveis produtos (ciclohexano e benzeno) estes foram descontados nos cálculos.

A conversão foi calculada utilizando-se a razão entre o número de mols de anisol convertidos e o número de mols de anisol presentes na carga. Vale ressaltar que como a carga continha alguns dos possíveis produtos, estes foram descontados nos cálculos.

Para os valores de percentuais de HDO foi levada em consideração apenas a formação dos produtos não-oxigenados.

5.2.2.1 – Desempenho dos catalisadores monometálicos sulfetados:

Foram realizados testes com os catalisadores monometálicos com o objetivo de verificar a atividade para a reação de HDO. A TABELA 5.5 mostra a conversão total e a conversão em HDO dos catalisadores sulfetados NiAl, NiZr, MoAl e MoZr, nas temperaturas de 250°C e 300°C e pressão de 15 kgf/cm².

TABELA 5.5: *Conversão total e HDO dos catalisadores sulfetados NiAl, MoAl, NiZr e MoZr nas temperaturas de 250°C e 300°C e pressão de 15 kgf/cm².*

Temperatura	250°C				300°C			
Catalisador	<i>NiAl</i>	<i>MoAl</i>	<i>NiZr</i>	<i>MoZr</i>	<i>NiAl</i>	<i>MoAl</i>	<i>NiZr</i>	<i>MoZr</i>
Conversão total	75	30	5	10	100	60	16	18
HDO	0	0	5	6	0	6	3	10

Os suportes influenciaram de forma diferente os desempenhos dos catalisadores monometálicos com relação à conversão total e a conversão para HDO. Verificou-se que os catalisadores suportados em zircônia apresentaram conversões totais bem menores que os catalisadores suportados em alumina, nas duas temperaturas. Por outro lado, a conversão para HDO dos catalisadores suportados em alumina foi, em todos os casos, mais baixa que as conversões obtidas com os catalisadores suportados em zircônia.

Na temperatura de 250°C, os catalisadores suportados em alumina não apresentaram nenhuma conversão para a reação de HDO, enquanto que os catalisadores suportados em zircônia apresentaram conversão para HDO em torno de 5%. A 300°C o catalisador MoAl apresentou 6% de conversão para HDO, enquanto o MoZr apresentou 10%.

Os catalisadores apresentaram diferentes comportamentos em função da temperatura. O catalisador NiZr teve 5% de conversão total a 250°C e esta conversão triplicou com o aumento da temperatura para 300°C. Em contrapartida, a conversão HDO não se alterou significativamente (5% e 3%) com o aumento da temperatura. No caso do catalisador MoZr, as conversões total e HDO praticamente dobraram, passando de 10 e 6% para 18 e 10%, respectivamente.

5.2.2.2 – Distribuição dos produtos para os catalisadores monometálicos sulfetados:

A TABELA 5.6 mostra as distribuições de produtos obtidas nos testes com os catalisadores monometálicos sulfetados suportados em alumina.

TABELA 5.6: *Distribuição de produtos na reação do anisol com os catalisadores monometálicos sulfetados suportados em alumina.*

	250°C		300°C	
Catalisador	NiAl	MoAl	NiAl	MoAl
Conversão	75	30	100	60
HDO	0	0	0	6
Produtos:				
Benzeno	0	0	0	6
Ciclohexano	0	0	0	0
Tolueno	0	0	0	0
Fenol	42	44	43	40
O-Cresol	58	56	57	54

Embora a conversão total seja relativamente elevada, os principais produtos encontrados foram os produtos oxigenados fenol e o orto-cresol. Observa-se também que a temperatura não exerceu influência significativa na distribuição de produtos destes nos catalisadores. Apenas o catalisador MoAl apresentou alguma atividade para a reação de HDO, levando à formação de uma pequena quantidade de benzeno.

YANG e col., (2008) estudaram a HDO do metoxifenol utilizando catalisadores de MoS₂ não suportados e também verificaram a formação de benzeno em pequena quantidade (13%). Os produtos principais são os produtos oxigenados metilfenol e ciclohexilfenol, indicando que o catalisador contendo somente Mo é pouco seletivo a produtos não oxigenados.

De acordo com a literatura (TOPSOE, 2007; FURIMSKY, 2000) o Mo é o responsável pela reação de HDO, entretanto, é necessária a presença de um promotor e geralmente são adicionados Ni ou Co ao sistema catalítico com o objetivo de aumentar a

reatividade. A fase ativa para reação de HDO é composta pelos metais Ni e Mo em conjunto (TOPSOE, 2007), embora ainda não estejam esclarecidas quais fases são realmente responsáveis pela reação de HDO.

A TABELA 5.7 mostra a distribuição de produtos obtidas com os catalisadores monometálicos sulfetados suportados em zircônia.

TABELA 5.7: *Distribuição de produtos na HDO do anisol com os catalisadores monometálicos sulfetados suportados em zircônia.*

	250°C		300°C	
Catalisador	NiZr	MoZr	NiZr	MoZr
Conversão	5	10	16	18
HDO	5	6	3	10
Produtos:				
Benzeno	5	6	3	10
Ciclohexano	0	0	0	0
Tolueno	0	0	0	0
Fenol	22	13	40	33
O-Cresol	73	81	57	57

Os catalisadores suportados em zircônia apresentaram um comportamento diferente dos catalisadores suportados em alumina. A distribuição de produtos foi alterada com a elevação da temperatura: houve um aumento na produção do fenol e diminuição na produção do orto-cresol, indicando que houve favorecimento da quebra da ligação C-O alifático.

Embora a conversão total tenha sido menor para os catalisadores suportados em zircônia, estes apresentaram maior formação de produtos de HDO. Foi observada a presença de benzeno, indicando a presença da rota de hidrogenólise. Entretanto, não foram observados produtos da rota de hidrogenólise combinada com hidrogenação nestes catalisadores.

De acordo com as análises de TPD de NH_3 apresentadas anteriormente, a acidez da zircônia é quase o dobro da acidez da alumina, o que pode estar favorecendo a reação de HDO nos catalisadores NiZr e MoZr, entretanto, as diferenças observadas entre estes catalisadores não podem ser totalmente atribuídas às diferenças de acidez entre os dois suportes.

A maior acidez da zircônia não é suficiente para explicar a seletividade destes catalisadores para a reação de HDO, uma vez que os testes com o suporte puro mostraram apenas baixas conversões para fenol, nas temperaturas de 250°C e 300°C. Logo, a interação metal-suporte favorece a reação de HDO nos catalisadores NiZr e MoZr.

5.2.2.3 – Catalisadores Bimetálicos - Testes sem a etapa de sulfetação:

Com o objetivo de se verificar a influência da sulfetação foram realizados testes com os catalisadores bimetálicos apenas reduzidos. A TABELA 5.8 mostra os resultados de conversão total e para HDO dos testes realizados sem sulfetação.

TABELA 5.8: Conversão e HDO dos catalisadores bimetálicos nos testes realizados sem sulfetação.

Temperatura (°C)	Catalisador	Conversão total(%)	HDO (%)
250	NiMoAl	20	0
300	NiMoAl	62	0
250	NiMoZr	6	37
300	NiMoZr	9	30

O catalisador NiMoZr apresentou conversão total menor que o catalisador NiMoAl nas duas temperaturas. Em relação à HDO, os catalisadores apresentaram comportamentos bastante diferentes. Enquanto o catalisador NiMoAl não apresentou nenhum produto de HDO, o catalisador NiMoZr apresentou valores consideráveis de HDO.

VILJAVA e col. (2000), trabalhando com o catalisador Co-Mo/Al₂O₃, também não observaram a reação de HDO do anisol a 250°C quando o catalisador não foi submetido à etapa de sulfetação. No entanto, a conversão total foi de 63%, bem acima do valor de 20% obtido com o catalisador NiMoAl na mesma temperatura. Vale destacar que no trabalho de VILJAVA e col. (2000) grande parte da conversão foi devido à transferência de metila, fato que não foi observado no presente trabalho com o catalisador sem a etapa de sulfetação.

Não existem dados na literatura sobre o catalisador NiMoZr para este sistema, contudo, vale destacar que, segundo dados de TPD de NH₃, este catalisador possui maior

acidez, o que poderia estar favorecendo a reação de HDO, conforme já relatado por PROCHÁZKOVÁ e col. (2007). As conversões em produtos não oxigenados de 37% e 30% nas temperaturas de 250°C e 300°C, respectivamente, indicam o favorecimento da HDO com os catalisadores suportados em ZrO₂, mesmo sem sulfetação.

5.2.2.4 – Desempenho dos Catalisadores Bimetálicos Sulfetados:

Primeiramente, buscou-se avaliar a estabilidade dos catalisadores bimetálicos. A FIGURA 5.17 mostra a conversão total obtida com o catalisador NiMoAl sulfetado em função do tempo em testes de longa duração realizados às temperaturas de 200°C (45horas), 250°C (70 horas) e 300°C (45 horas).

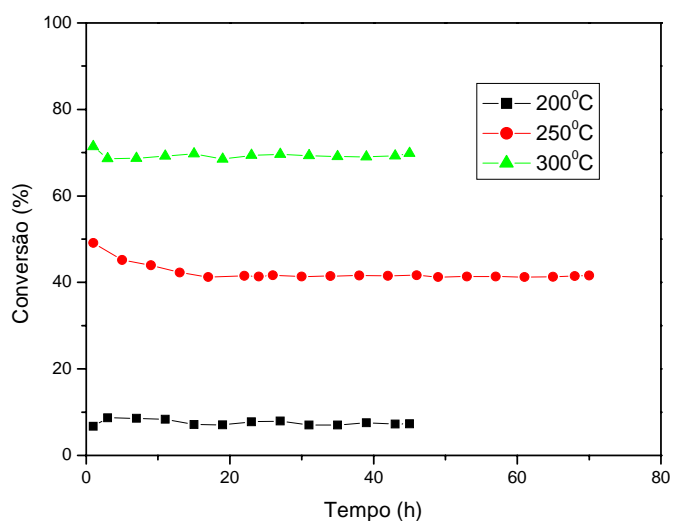


FIGURA 5.17: Testes de longa duração do catalisador NiMoAl sulfetado realizados a 200°C, 250°C e 300°C e pressão de 15 kgf/cm²

De uma maneira geral, este catalisador apresentou boa estabilidade. A 200°C e a 300°C praticamente não houve desativação, com a conversão total mantendo-se constante em torno de 7% e 69%, respectivamente. VILJAVA e col. (2000), trabalhando com catalisador Co-Mo/Al₂O₃ em condições similares ao presente trabalho, obtiveram uma conversão total do anisol de 88% a 250°C. Entretanto, esta conversão caiu para 73% em menos de 24h. A 300°C os autores obtiveram conversão total de 97%, mas o catalisador foi avaliado por apenas 7h.

Os dados de estabilidade encontrados no presente trabalho estão de acordo com os reportados na literatura (VOGELAAR e col., 2007) para catalisadores de HDO à base de Ni-Mo ou Co-Mo. De acordo com os autores, estes catalisadores apresentam alta atividade inicial, que se reduz ao longo do tempo atingindo um valor estacionário, mantendo-se estável por um longo período de tempo.

No presente trabalho também foi observada a mesma queda de atividade inicial, porém de forma mais acentuada na temperatura de 250°C. Neste caso, durante as primeiras 10 horas de reação a conversão caiu de 50 para 41%, mantendo-se neste nível até 70 horas. Assim, pode-se afirmar que o catalisador NiMoAl é pouco suscetível à desativação, apresentando boa estabilidade.

A FIGURA 5.18 apresenta as conversões obtidas com o catalisador NiMoZr sulfetado em função do tempo (até 30 horas), nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C e pressão de 15 kgf/cm².

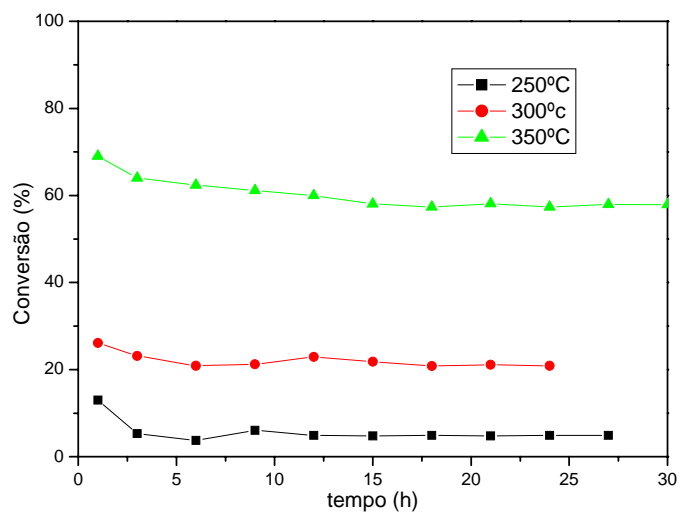


FIGURA 5.18: *Teste de longa duração do catalisador NiMoZr sulfetado realizados a 250°C, 300°C e 350°C e pressão de 15 kgf/cm².*

O catalisador NiMoZr também apresentou uma pequena desativação inicial nas primeiras horas de reação, mas teve boa estabilidade ao longo do tempo. Este efeito também foi mais pronunciado na temperatura de 250°C, como ocorreu com o catalisador NiMoAl.

De uma forma geral, o catalisador NiMoZr foi menos ativo que o catalisador NiMoZl. A FIGURA 5.19 apresenta uma comparação entre as conversões totais dos dois catalisadores sulfetados em função da temperatura.

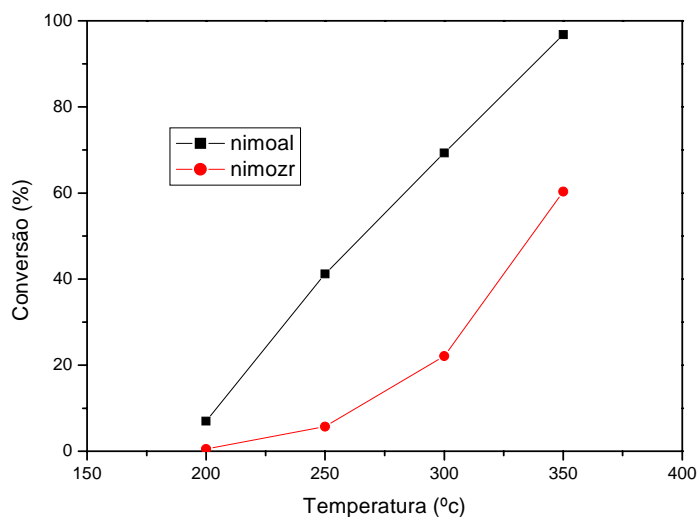


FIGURA 5.19: Conversão dos catalisadores NiMoAl e NiMoZr em função da temperatura.

A comparação dos valores obtidos para a conversão total dos catalisadores NiMoAl e NiMoZr indica que a atividade do catalisador NiMoAl é cerca de 4 vezes maior que a do catalisador NiMoZr nas temperaturas de 250^oC e 300^oC.

A 200^oC, a conversão total do catalisador NiMoZr foi menor que 0,5%, enquanto que o catalisador NiMoAl já apresentava conversão em torno de 10%. Para uma conversão total de 20%, a diferença de temperatura de reação para os catalisadores NiMoAl e NiMoZr foi de 80^oC. A mesma diferença foi observada para conversão total de 40%, indicando que para atingir uma mesma atividade o catalisador NiMoZr necessita de temperaturas mais elevadas.

Os demais testes foram realizados na temperatura de 250^oC por 24 horas, e depois a temperatura era aumentada para 300^oC por mais 24 horas retornando então para 250^oC, com o objetivo de se verificar se houve desativação. Nos testes realizados no

presente trabalho, não houve desativação dos catalisadores no retorno à condição inicial de temperatura.

A TABELA 5.9 resume os valores de conversão total e conversão em produtos não oxigenados (HDO) para os catalisadores bimetálicos, com e sem a etapa de sulfetação.

TABELA 5.9: *Conversão total e HDO dos catalisadores bimetálicos com e sem a etapa de sulfetação.*

Catalisador	Temperatura (°C)	NiMoAl	NiMoAl	NiMoZr	NiMoZr
		sem sulfetação	com sulfetação	sem sulfetação	com sulfetação
Conversão Total	250	20	41	6	9
Conversão Total	300	62	69	9	20
HDO	250	0	44	37	71
HDO	300	0	32	30	65

O catalisador NiMoAl apresentou maiores valores de conversão total em todas as condições, embora não tenha apresentado nenhum produto de HDO nos testes realizados sem a etapa de sulfetação. O catalisador NiMoZr apresentou menores valores de conversão total, mas apresentou sempre maiores conversões para a reação de HDO, indicando que este catalisador é mais seletivo a produtos não oxigenados.

A partir dos resultados encontrados, conclui-se que a etapa de sulfetação melhora o desempenho global dos catalisadores, principalmente dos catalisadores suportados sobre zircônia.

A etapa de sulfetação também propicia maiores conversões para a reação de HDO. Em relação ao NiMoAl, a etapa de sulfetação foi determinante para que o mesmo apresentasse atividade para HDO, uma vez que esta reação não foi observada com o catalisador apenas reduzido. Para o NiMoZr nas duas temperaturas, a sulfetação praticamente dobra o percentual obtido para a reação de HDO.

5.2.2.5 – Distribuição dos produtos nos catalisadores bimetálicos:

A seletividade dos catalisadores bimetálicos sulfetados para produtos não oxigenados foi comparada na iso-conversão de 20% e está apresentada na TABELA 5.10. Cabe ressaltar que, em função da diferença de comportamento dos catalisadores, as condições experimentais (temperatura e velocidade espacial) foram diferentes nos dois testes selecionados. Para o catalisador NiMoZr, o teste foi realizado nas condições padrão e temperatura de 300°C, enquanto que para o catalisador NiMoAl o teste foi realizado na temperatura de 250°C com a metade da velocidade espacial do teste padrão.

TABELA 5.10: Seletividade para HDO obtida na isoconversão de anisol de 20%.

Catalisador	Seletividade
NiMoAl	34%
NiMoZr	65%

O catalisador sulfetado NiMoZr é quase duas vezes mais seletivo as reações de HDO que o catalisador sulfetado NiMoAl. Este resultado reforça os resultados dos testes realizados sem sulfetação, onde apenas o sistema NiMoZr apresentou atividade para a HDO. Assim, o suporte zircônia claramente favoreceu a reação de HDO, o que pode ser atribuído a diferenças no processo de transferência eletrônica para o molibdênio de acordo com o suporte utilizado.

VILJAVA e col. (2000) utilizaram o catalisador Co-Mo/Al₂O₃ e obtiveram conversões para a reação de HDO de 10,4% e 48,5% nas temperaturas de 250°C e 300°C, respectivamente. Este comportamento é oposto ao comportamento observado para os catalisadores à base de Ni-Mo do presente trabalho, cuja HDO diminuiu com o aumento da temperatura. Esta redução pode ser atribuída a uma maior inibição da rota de hidrogenólise direta, conforme também observado por YANG e col (2008).

As distribuições dos produtos obtidos com os catalisadores NiMoAl e NiMoZr sulfetados na iso-conversão de 20% estão apresentadas na TABELA 5.11.

TABELA 5.11: *Distribuição de produtos na isoconversão de anisol de 20%.*

CATALISADOR:	Benzeno	Ciclohexano	Tolueno	Fenol	O-cresol
NiMoAl	12%	22%	0%	63%	3%
NiMoZr	44%	21%	0%	31%	4%

Observa-se que para ambos os catalisadores não foi detectada formação de tolueno e que o orto-cresol se formou em quantidades muito pequenas, indicando que a rota de transferência de metila com posterior hidrogenólise foi pouco favorecida com estes catalisadores. VILJAVA e col. (2000), trabalhando com o catalisador Co-Mo suportado sobre alumina, encontraram valores em torno de 20% de seletividade para orto-cresol, nas mesmas condições de temperatura. A comparação deste resultado com os resultados deste trabalho indica que o Ni é vantajoso em relação ao Co por não favorecer, independente do suporte, a rota de formação do orto-cresol.

Em relação aos compostos não-oxigenados formados, houve uma diferença considerável entre os catalisadores. Enquanto com o catalisador NiMoAl houve uma maior formação de ciclohexano, o catalisador NiMoZr favoreceu a formação do benzeno, indicando que a rota de hidrogenólise direta foi favorecida com este catalisador.

O fenol foi o principal produto oxigenado encontrado, sendo que houve uma maior formação deste com o catalisador NiMoAl, indicando que neste catalisador a rota não foi completada, com a reação parando naquele intermediário. VILJAVA e col. (2000) observaram em seu trabalho a formação de cerca de 40% de fenol com Co-Mo sobre alumina.

Nos testes realizados sem sulfetação, os perfis de distribuição de produtos também apresentaram algumas diferenças, conforme mostrado na TABELA 5.12. Estes resultados são referentes à temperatura de 250°C. Cabe ressaltar que para os testes feitos sem sulfetação não houve diferenças acentuadas na distribuição de produtos com as duas temperaturas utilizadas.

TABELA 5.12: *Distribuição de produtos nos testes realizados sem sulfetação.*

CATALISADOR:	Benzeno	Ciclohexano	Tolueno	Fenol	O-cresol
NiMoAl	0%	0%	0%	47%	53%
NiMoZr	7%	30%	0%	0%	63%

Sem sulfetação, os catalisadores apresentaram um comportamento bastante diferente entre si. O catalisador suportado em alumina apresentou o mesmo comportamento verificado por VILJAVA e col. (2000), para um catalisador Co-Mo, levando somente à formação de fenol e orto-cresol, não sendo observada a formação de nenhum produto não-oxigenado.

No presente trabalho, com o catalisador NiMoZr, mesmo sem a etapa da sulfetação, observou-se a formação de dois produtos de HDO, benzeno e ciclohexano. Outra diferença importante a ser considerada com este catalisador é a ausência de fenol nos produtos de reação. O fenol formado seria posteriormente convertido em ciclohexano, indicando um favorecimento da rota de hidrogenação-hidrogenólise, o que pode ser explicada pela maior acidez do suporte zircônia.

5.2.2.6 – Discussão dos resultados:

Para auxiliar na interpretação dos resultados de conversão e seletividade foram consideradas três rotas reacionais propostas por VILJAVA e col. (2000). A primeira rota reacional é a rota de hidrogenólise direta, tendo como intermediário o fenol, com posterior produção de benzeno, de acordo com a FIGURA 5.20. Segundo os autores, ocorre primeiramente a quebra da ligação O – Carbono alifático para formação do fenol e posteriormente a quebra da ligação O – Carbono aromático, com a formação de benzeno.

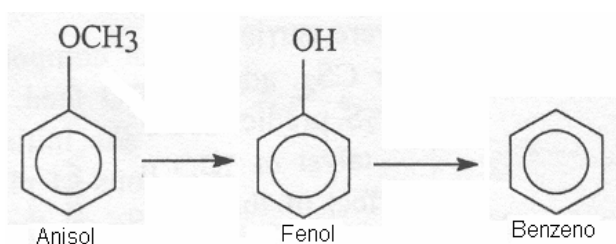


FIGURA 5.20: Rota de hidrogenólise direta

A segunda rota reacional é a rota de hidrogenação combinada com hidrogenólise, que também tem como intermediário o fenol (FIGURA 5.21). VILJAVA e col. (2000), utilizando catalisadores à base de Co-Mo, identificaram como principais produtos desta rota ciclohexano e o ciclohexeno. Entretanto, em todos os testes realizados no presente trabalho, não foi verificada a formação do ciclohexeno, mas apenas do ciclohexano. Este fato está de acordo com a literatura, uma vez que os catalisadores utilizados no presente trabalho são à base de Ni-Mo, e o Ni tem uma maior capacidade de hidrogenação quando comparado com o Co (SENOL e col., 2005).

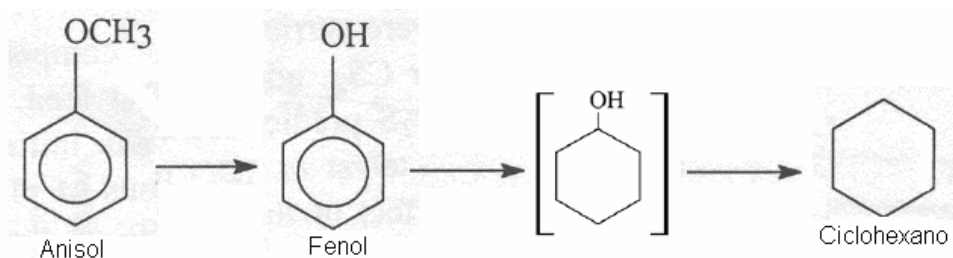


FIGURA 5.21: Rota de hidrogenação combinada com hidrogenólise

A terceira rota reacional é a rota de transferência de metila, com posterior hidrogenólise, que está ilustrada na FIGURA 5.22. Esta rota tem o orto-cresol como intermediário e o produto principal é o tolueno. No presente trabalho, foi verificada a formação apenas do orto-cresol. A presença do tolueno foi verificada poucas vezes e em quantidades desprezíveis, indicando que, nas condições utilizadas, o orto-cresol não sofreu hidrogenólise.

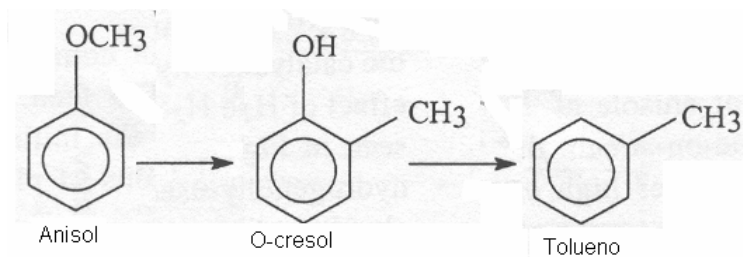


FIGURA 5.22: Rota de transferência de metila com posterior hidrogenólise

As distribuições de produtos obtidas confirmam as diferentes rotas de reação. As caracterizações dos catalisadores, tanto dos monometálicos como dos bimetálicos, mostraram que existem diferentes fases presentes, o que pode facilitar a interpretação dos resultados.

Com relação aos suportes, os catalisadores suportados em zircônia foram menos ativos que os catalisadores suportados sobre alumina. No entanto, em termos de seletividade para a reação de HDO, os catalisadores suportados sobre zircônia apresentaram desempenhos bem superiores.

Resultados de TPR mostraram que o NiO se reduz a níquel metálico e com a presença do Mo a sua redução é facilitada. De forma análoga, a temperatura de redução do Mo^{+6} a Mo^{+4} ocorre em temperaturas mais baixas na presença do níquel metálico. A menor temperatura necessária para reduzir o NiO favorece o processo de hidrogenação, levando, portanto, a uma maior conversão do anisol.

Os catalisadores bimetálicos sulfetados apresentaram diferenças acentuadas. Primeiramente, a atividade do NiMoAl foi muito superior à do NiMoZr, com uma diferença de 80°C nas temperaturas de isoconversão de 20% e de 40%. Já a seletividade para produtos não oxigenados do catalisador NiMoZr foi muito maior que a do catalisador NiMoAl, indicando que houve mudança da rota de reação.

A etapa de sulfetação é benéfica para a HDO. Os sítios ativos sulfetados favorecem a rota de hidrogenólise direta, provavelmente devido à maior afinidade eletrônica com estes compostos, comparados com os sítios de hidrogenação.

Resultados de TPD de amônia mostraram que este catalisador apresenta sítios ácidos. Estes são confirmados pela medida de acidez, mas não observados por VILJAVA e col. (2000). Conforme observado no presente trabalho, a HDO é favorecida pela presença dos sítios ácidos.

Independentemente da sulfetação, o efeito do suporte é significativo para a HDO (TABELAS 5.11 e 5.12). A seletividade para produtos de HDO é muito superior com o catalisador NiMoZr. A etapa de sulfetação modifica a rota de reação, equilibrando os sítios ácidos e os sítios sulfetados, favorecendo a hidrogenação e hidrogenólise. A não

sulfetação favorece a formação de fenol e a etapa de transferência de metila, devido aos sítios ácidos preponderantes.

A formação de sítios ácidos e sítios sulfetados dirige a rota de reação para a hidrogenação total ou hidrogenação de compostos oxigenados, respectivamente. Segundo PROCHÁZKOVÁ e col. (2007), a acidez do suporte favorece as rotas reacionais de hidrogenação-hidrogenólise, explicando desse modo, a formação significativa de ciclohexano, além da ausência do fenol com o catalisador suportado em zircônia sem sulfetação. Ainda segundo os autores, que estudaram a HDO do benzaldeído com catalisadores a base de Pd, os sítios ácidos favorecem a quebra da ligação C=O aromático.

FERDOUS e col. (2007) verificaram um comportamento similar utilizando catalisadores à base de Ni-Mo suportados sobre misturas $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Segundo os autores, a titânia possui maior acidez que a alumina e a acidez da mistura aumenta na medida em que aumenta a concentração de TiO_2 . Ainda segundo os autores, o aumento da temperatura favoreceu a reação de HDO.

Segundo VILJAVA e col. (2000) e FURIMSKY (2000), a rota principal de hidrogenação – hidrogenólise é caracterizada pelos sítios bimetálicos sulfetados, e, ao contrário, a rota para HDO ocorre sobre os sítios ácidos. A sulfetação é necessária para a estabilidade e atividade do catalisador e para favorecer esta rota.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES:

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

- ✓ Os catalisadores suportados em zircônia apresentaram uma menor conversão total em relação aos suportados em alumina. Entretanto, os catalisadores preparados com a zircônia apresentaram uma melhor seletividade a compostos não oxigenados, o que é o objetivo deste trabalho.

- ✓ A etapa de sulfetação melhora o desempenho dos catalisadores, aumentando a conversão total e a seletividade para produtos não oxigenados.

- ✓ A acidez do suporte zircônia favoreceu a reação de HDO pela rota de hidrogenólise direta, indicando que esta rota reacional ocorre preferencialmente nos sítios ácidos do catalisador.

- ✓ O efeito do suporte é significativo para a reação de HDO, o que pode ser claramente observado pela diferença de seletividade a isoconversão;

- ✓ A formação de sítios ácidos e sítios sulfetados dirige a rota de reação para a hidrogenação total ou hidrogenação de compostos oxigenados.

- ✓ A acidez do suporte favorece esta rota reacional, explicando desse modo a formação significativa de ciclohexano além da não presença do fenol com o catalisador suportado em zircônia sem sulfetação.

- ✓ A sulfetação é necessária para a estabilidade e atividade do catalisador e para favorecer a rota de hidrogenação e hidrogenólise.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES:

Como trabalhos futuros, sugere-se a realização das seguintes atividades:

- ✓ Utilizar os catalisadores suportados em zircônia em outros compostos modelos, com o objetivo de verificar a atividade e seletividade do catalisador;

- ✓ Realizar estudos de infra-vermelho com o catalisador NiMoZr para estudar as fases ativas deste catalisador;

CAPITULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

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

Site da PETROBRAS: <http://www.petrobras.com.br>

Site da EPE – Empresa de Pesquisa Energética: <HTTP://www.epe.gov.br>

ABELLO, M. C., GOMEZ, 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.

ACUNA, R. H., ALBITER, M. A., ESPINO, J., ORNELAS, C., ALONSO-NUNEZ, G., PARAGUAY-DELGADO, F., RICO, J. L., MARTINEZ-SANCHEZ, R., 2006, “Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex-situ decomposition of trimetallic precursors”, *Applied Catalysis A: General*, v. 304, pp. 124-130.

ALBERTON, A. R., 2006, *Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃*.
Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ANGELICI, R. J., 1997, “An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis”, *Polyhedron*, v. 16, pp. 3073-3088.

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.

- BARTOK, M., FASI, A., NOTHEISZ, F., 1998, "The mechanism of hydrogenolysis and isomerization of oxacycloalkanes on metals: XV. Transformation of ethyl and vinyloxirane on Cu-SiO₂", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 135 pp. 307-316.
- BEJBLOVÁ, M., ZAMOSTNY, P., CERVENY, L., CEJKA, J., 2005, "Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 296, pp. 169-175.
- BENITO, M., PADILHA, R., RODRIGUEZ, L., SANZ, J. L., DAZA, L., 2007, "Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zircônia structure", *Journal of Power Sources*, v.169, pp. 167-176.
- BRADFORD, M. C. J. E VANNICE. M. A., 1996, "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics", *Applied Catalysis A: General*, v. 142, pp. 97-122.
- BRAUN, S., 2000, *O Espalhamento térmico de MoO₃ em diferentes suportes e a performance na combustão catalítica de particulados de diesel*, Tese de D. SC., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro , RJ, Brasil.
- BUNCH, A. Y., OZKAN, U. S., 2002, "Investigation of the reaction network of benzofuran hydrodeoxygenation over sulfided and reduced Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 206 pp. 177-187.
- BUNCH, A. Y., WANG, X., OZKAN, U. S., 2008, "Adsorption characteristics of reduced Mo and Ni-Mo catalysts in the hydrodeoxygenation of benzofuran", *Applied Catalysis A: General*, v. 346 pp. 96-103.

- BUSCA, G., LAMOTTE, J., LAVALLEY, J. C., LORENZELLI, V., 1987, "FT-IR Study of the adsorption and transformation of formaldehyde on oxide surfaces", *Journal of American Chemistry Society*, v. 109, pp. 5197-5202.
- CHIRANJEEVI, T., KUMARAN, G. M., GUPTA, J. K., DHAR, M., 2005, "Effect of Si/Al ratio of HMS support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts", *Catalysis Communications*, v. 6, pp. 101-106.
- CHUAH, G. K., JAENICKE, S., CHEONG, S. A., CHAN, K. S., "The influence of preparation on the surface area of zircônia", *Applied Catalysis A: General*, v. 145 pp. 267-284.
- 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.
- DAAGE M., CHIANELLI, R. R., 1994, "Structure – function relations in molybdenum sulfide catalysts: The 'Rim-Edge' Model", *Journal of Catalysis*, v. 149, pp. 414-427.
- DAVYDOV, A. A., 1990 "Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides" traduzido para o Inglês, Ed John Wiley & sons; Chichester.
- DHANDAPANI, B., CLAIR, T. S., OYAMA, S. T., 1998, "Simultaneous hydrodesulfuration, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide", *Applied Catalysis A: General*, v. 168, pp. 219-228.

DOMINGUEZ-CRESPO, M. A., ARCE-ESTRADA, E. M., TORRES-HUERTA, A. M., DIAZ-GARCIA, L., CORTEZ DE LA PAZ, M. T., HANDAPANI, B., CLAIR, T. S., OYAMA, S. T., 2007, "Support effects on hydrotreating activity of NiMo catalysts", *Materials Characterization*, v. 58, pp. 864-873.

DUAN, A., WAN, G., ZHAO, Z., XU, C., ZHENG, Y., ZHANG, Y., DOU, T., BAO, ., CHUNG, K., 2007, "Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization", *Catalysis Today*, v. 119, pp. 13-18.

EGOROVA, M., PRINS, R., 2006, "The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 241, pp. 162-172.

FERDOUS, D., BAHSHI, N. N., DALAI, A. K., ADJAYE, J., 2007, "Synthesis, characterization and performance of NiMo catalysts supported on titania for the hydroprocessing of different gas oils derived from Athabasca bitumen", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 118-128.

FERRARI, M., DELMON, B., GRANGE, P., 2002, "Influence of the active phase loading in carbon supported molybdenum-cobalt catalysts for hydrodeoxygenation reactions", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 56 pp. 279-290.

FOURNIER, M., LOUIS, C., CHE, M., 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.

FURIMSKY, E., 1983, "The mechanism of catalytic hydrodeoxygenation of furan", *Applied Catalysis A: General*, v. 6 pp. 159-164.

- FURIMSKY, E., 1998, "Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing", *Applied Catalysis A: General*, v. 171 pp. 177-206.
- FURIMSKY, E., 2000, "Catalytic Hydrodeoxygenation", *Applied Catalysis A: General*, v. 199 pp. 147-190.
- FURIMSKY, E., MASSOTH, F. E., 1999, "Deactivation of hydroprocessing catalysts", *Catalysis Today*, v. 52 pp. 381-495.
- GANDARIAS, I., BARRIO, V. L., REQUIES, J., ARIAS, P. L., CAMBRA, J. F., GUEMEZ, M. B., 2008, "From biomass to fuel: Hydrotreating of oxygenated compounds", *Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, pp. 3485-3488.
- 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.
- GRZECHOWIAK, J. R., ZIELINSKA, I. W., MROZINSKA, K., 2007, "HDS and HDN activity of molybdenum and nickel-molybdenum catalysts supported on alumina-titania carriers", *Catalysis Today*, v. 119, pp. 23-30.
- 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.
- GRANGE, P., LAURENT, E., MAGGI, R., CENTENO, A., DELMON, B., 1996, "Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of

oxygenated compounds and preliminary techno-economical study”, *Catalysis Today*, v. 29, pp. 297-301.

GRANGE, P., VANHAEREN, X., “Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges”, *Catalysis Today*, v. 36, pp. 375-391.

HENSEN, E. J. M., KOOYMAN, P. J., VAN DER MEER, Y., VAN DE HRAAN, A. M., DE BEER, V. H. J., VAN VEEN, A. R., SANTEN, R. A., 2001, “The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles”, *Journal of Catalysis*, v. 199, pp. 224-235.

HUBERGRANGE, P., LAURENT, E., MAGGI, R., CENTENO, A., DELMON, B., 1996, “Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary techno-economical study”, *Catalysis Today*, v. 29, pp. 297-301.

JIA, M., AFANASIEV, P., VRINAT, M., 2005, “The influence of preparation method on the properties of NiMo sulfide catalysts supported on ZrO₂”, *Applied Catalysis A: General*, v. 278, pp. 213-221.

KORDULIS, C. H., GOUROMOHOU, A., LYCOURGHOTIS, A., PAPADOPOULOU, C. H., MATRALIS, H. K., 1990, “Fluorinated hydrotreatment catalysts: Hydrodeoxygenation and hydrocracking on fluorine-nickel-molybdenum/ γ -alumina catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 124, pp. 315-323.

LAURENT, E., DELMON, B., 1994, “Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacol groups over sulfided CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 109 pp. 77-96.

- LAURITSEN, J. V., KIBSGAARD, J., OLESEN, G. H., MOSES, P. G., HINNERMANN, B., HELVEG, S., NORSKOV, J. K., CLAUSEN, B. S., TOPSOE, H., LAEGSGAARD, E., BESENBACHER, F., 2007, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni- promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 249, pp. 220-233.
- LAVOPA, V., SATTERFIELD, C. N., 1987, "Catalytic hydrodeoxygenation of dibenzofuran", *Energy & Fuels*, v. 1 pp. 323-331.
- 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.
- LEOCÁDIO, I. C. L., 2005, *Combustão de materiais particulados de diesel com catalisadores contendo Mo*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 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.
- LI, C. e CHEN, Y. W., 1995, "Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effect of the preparation method", *Thermochimica Acta*, Volume 256, p. 457.
- LI, C., ZHANG, B., XIE, X., LIU, J., XU, Y. E SHEN, W., 2006, "Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers", *Journal of Catalysis*, v. 238 pp. 412-424.

- LUO, T., VOHS, J., GORTE, R.T., 2002, "An examination of sulfur poisoning on Pd/Ceria catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 210 pp. 397-404.
- MAITY, S. K., RANA, M. S., SRINIVAS, B. N., BEJ, S. K., DHAR, G. M., PRASADA RAO, T. S. R., 2000, "Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*, v. 153 pp. 121-127.
- MARTINEZ, D. P., GIRALDO, S. A., CENTENO, A., 2006, "Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions", *Applied Catalysis A: General*, v. 315, pp. 35-43.
- MITCHELL, M. SHEINKER, V., WHITE, M., 1996, "Adsorption and reaction of sulfur dioxide on alumina and sodium impregnated alumina", *Journal of the Physics and Chemistry*, v. 100, pp. 7550-7557.
- MORI, H., WEN, C., OTOMO, J., EGUCHI, K. e TAKAHASHI, H., 2003, "Investigation of interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the NiO/YSZ composite temperature programmed reduction technique", *Applied Catalysis A: General*, v. 245 pp. 79-85.
- MURTI, S. D. S., CHOI, K-H., SAKANISHI, K., OKUMA, O., KORAI, Y., MOCHIDA, I., 2005, "Analysis and removal of heteroatom containing species in coal liquid distillate over NiMo catalysts", *Fuel*, v. 84 pp. 135-142.
- NARAYANAN, S. UNNIKRISHNAN, R., 1996, "Selective hydrogenation of acetone to methyl isobutyl ketone (MIBK) over co-precipitated Ni / Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 145 pp. 231-236.

- NETZEL, D. A., MIKNIS, F. P., MITZEL, J. M., ZHANG, T., JACOBS, P. D., HAYNES JR, H. W., 1996, "Carbon-13 solid-state n.m.r. investigation of coke deposits on spent catalysts used in coal liquefaction", *Fuel*, v. 75 pp. 1397-1405.
- OLIVAS, A, SAMANO, E. C., FUENTES, S., 2001, "Hydrogenation of cyclohexanone on nickel-tungsten catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 220 pp. 279-285.
- OYAMA S. T., WANG, X., LEE, Y. K., BANDO. K., REQUEJO, F. G., 2002, 'Effect of phosphorus content in nickel phosphide catalysts studied by XAFS and other techniques", *Journal of Catalysis*, v. 210 pp.207-217.
- OYAMA S. T., WANG, X., LEE, Y. K., CHUN W. J., 2004, 'Active phase of Ni₂P/SiO₂ in hydroprocessing reactions", *Journal of Catalysis*, v. 221 pp.263-273.
- PEDRAZA, F., FUENTES, S., VRINAT, M., LACROIX, M., 1999, "Deactivation of MoS₂ catalysts during the HDS of thiophene", *Catalysis Letters*, v. 62 pp. 121-126
- POROPAINE, P., BREDENBERG, J. B., 1989, "Catalytic Hydrogenolysis of Heteroatom Substituted Benzenes", *Applied Catalysis A: General*, v. 52 pp. 57-68.
- PRINS, R., JIAN, M. e FLECHSENHAR, M., 1997, "Mechanism and Kinetics of Hydrodenitrogenation", *Polyhedron*, v.16, pp. 3235-3246.
- PROCHÁZKOVÁ, D., ZAMOSTNY, P., BEJBLOVÁ, M., CERVENY, L., CEJKA, J., 2007, "Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 332 pp. 56-64.
- RAMANATHAN, S., OYAMA, S. T., 1995, "New catalysts for hydroprocessing transition: metal carbides and nitrides", *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99 pp. 16365-16372.

- RANA, M. S., NAVARRO, R., LEGLISE, J., 2004, "Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts: a batch reactor study", *Catalysis Today*, v. 98 pp. 67-74.
- REDDY, B., SREEKANTH, P., YAMADA, Y., KOBAYASHI, T., 2005, "Surface characterization and catalytic activity of sulfate molybdate and tungstate promoted Al₂O₃/ZrO₂ solid acid catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 227, pp. 81-89.
- RICHARDSON, J. T. e TWIGG, M. V., 1998, "Reduction of impregnated Ni/α-Al₂O₃ associated of Al⁺³ ions with NiO", *Applied Catalysis A: General*, v. 167 pp. 57-64.
- RICHARDSON, J. T., LEI, M., THRK, B., FORESTER, K., e TWIGG, M. V., 1994, "Reduction of model steam reforming catalysts of NiO/ α-Al₂O₃", *Applied Catalysis A: General*, v. 110 pp. 217-237.
- RODRIGUEZ, J. A., HANSON, J. C., FRENKEL, A. I., KIM, J. Y. e PEREZ, M., 2001, "Experimental and theoretical studies on the reaction of H₂ with NiO: Role of O vacancies and mechanism for oxide reduction", *JAOCS Articles*.
- 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.
- SAVVA, P. G., GOUNDANI, K., VAKROS, J., BOURIKAS, K., FOUNTZOULA, Ch., VATTIS, D., LYCOURGHOTIS, A., KORDULIS, Ch., 2008, "Benzene hydrogenation over Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by conventional sol-gel techniques", *Applied Catalysis B: Environmental.*, v.79, pp. 199-207.

- SENOL, O. I., RYYMIN, E. -M., VILJAVA, T. R., KRAUSE, A. O. I., 2007, "Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts", *Journal of the Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 100 pp. 331-335.
- SENOL, O. I., VILJAVA, T. R., KRAUSE, A. O. I., 2005, "Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ catalyst: The effect of water", *Catalysis Today*, v. 106 pp. 186-189.
- SCHIMITZ, P.; DEVRIES, J., 1992, "An X-ray photoelectron spectroscopy investigation of palladium in automotive catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v.92 pp. 59-72.
- 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.
- SILVERSTEIN R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C., 1979, "Spectrometric identification of organic compounds", Ed. John Wiley & Sons. Inc.
- SIMÕES, R. C. C., 2008, *Estudo das Fases Ativas de Catalisadores Bimetálicos suportados em Zeólitas para a Hidrodesnitrogenação*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SONG, Y. Q.; HE, D. H.; XU, B. Q., 2008, "Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas", *Applied Catalysis A: General*, v. 337 pp. 19-28.
- SOUZA, C. D. D., 2007, *Catalisadores bimetálicos para síntese de Fischer-Tropsch*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- SOUZA, M. V. M., CLAVÉ, L., DUBOIS, V., PEREZ, C. A. C. e SCHMAL, M., 2004, "Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming methane", *Applied Catalysis A: General*, v. 272, pp. 133-139.
- TOPSOE, H., 2007, "The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 322 pp. 3-8.
- TOPSOE, N-Y., TOPSOE, H., 1993, "FTIR studies of Mo-Al₂O₃-based catalysts I. Morphology and structure of calcined and sulfided catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 139 pp. 631-640.
- TOPSOE, N-Y., TOPSOE, H., 1993, "FTIR studies of Mo-Al₂O₃-based catalysts II. Evidence for the presence of SH groups and their role in acidity and activity", *Journal of Catalysis*, v. 139 pp. 641-651.
- TOPSOE, N-Y., TOPSOE, H., 1986, "IR spectroscopy studies of nature of surface sites in hydrotreating catalysts", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 39 pp. 11-13.
- TOPSOE, H. P., CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E., 1996, *Hydrotreating Catalysis*, Springer.
- VIEIRA, F. T., 2008, *Redução de NOx por etanol em catalisador Pd-Ba/ZrO₂*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VILJAVA, T. R., KRAUSE, A. O. I., 1996, "Hydrotreating of compounds containing both oxygen and sulfur: effect of para-hydroxyl substituent on the reactions of mercapto and methylmercapto groups", *Applied Catalysis A: General*, v. 145 pp. 237-251.

- VILJAVA, T. R., KROMULAINEN, R. S., KRAUSE, A. O. I., 2000, "Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydroxygenation", *Catalysis Today*, v. 60 pp. 83-92.
- VILJAVA, T. R., SAARI, E. M., KRAUSE, A. O. I., 2001, "Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodeoxygenation: interactions between mercapto and methoxy groups present in the same or in separate molecules", *Applied Catalysis A: General*, v. 209 pp. 33-43.
- VIT, Z., 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.
- VOGELAAR, B. M., STEINER, P., ZIJDEN, T. F. V. D., LANGEVELD, A. D. V., EIJSBOUITS, S., MOULIJN, J. A., 2007, "Catalyst deactivation during thiophene HDS: the role of structural sulfur", *Applied Catalysis A: General*, v. 318 pp. 28-36.
- VUORI, A., HELENIUS, A., BREDENBERG, J. B., 1989, "Influence of sulphur level on hydrodeoxygenation", *Applied Catalysis A: General*, v. 52 pp. 41-56.
- 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.
- WANG, S., CHUNG, K., GRAY, M. R., 2001, "Role of hydrotreating products in deposition of fine particles in reactors", *Fuel* v. 80 pp. 1079-1085.

WEIGOLD, H., 1982, "Behaviour of Co-Mo-Al₂O₃ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenols", *Fuel*, v. 61 pp. 1021-1026.

YANG, Y. Q., TYE, C. T., SMITH, K. J., 2008, "Influence of MoS₂ catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols", *Catalysis Communications*, v. 9 pp. 1364-1368.