



## ABERTURA DE ANÉIS NAFTÊNICOS UTILIZANDO CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Maria Sammyra Almeida da Cunha Aguiar

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

Orientadores: Victor Luís dos Santos Teixeira da  
Silva  
Agustín Martínez Feliu

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2019

ABERTURA DE ANÉIS NAFTÊNICOS UTILIZANDO CARBETOS DE METAIS  
DE TRANSIÇÃO

Maria Sammyra Almeida da Cunha Aguiar

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

Examinada por:

---

Prof. Fábio Souza Toniolo D. Sc.

---

Prof. Fábio Bellot Noronha D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Priscilla Magalhães de Souza

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Aguiar, Maria Sammyra Almeida da Cunha

Abertura de anéis naftênicos utilizando carbetos de metais de transição/ Maria Sammyra Almeida da Cunha Aguiar. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVI, 73, il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva

Agustín Martínez Feliu

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 69-73.

1. Anéis naftênicos. 2. Carbetos. 3. Decalina. I. Silva, Victor Luís dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém.”*

Dalai Lama

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, de modo muito especial, ao meu eterno professor, orientador e amigo Victor Teixeira da Silva, a pessoa que foi a minha inspiração para desenvolver este trabalho, que acreditou em mim e que merece todos os agradecimentos e a minha dedicatória desta conquista. Um professor diferente de todos o que já conheci, sarcástico e amável, sem dúvida um ser especial. Guardo todos os seus ensinamentos na minha memória, mas principalmente no meu coração. Como eu gostaria de dizer ao final da apresentação, mas infelizmente você não está mais aqui, deixo registrado que aquela frase grega que você escreveu no quadro para mim, após uma de suas aulas de cinética, em meio ao meu desespero, seguida de palavras de um verdadeiro amigo e de um fantástico mestre, tudo aquilo me fez ter a certeza que você seria um orientador excepcional, e foi. Meu querido Victor, obrigada por ter dito, naquela nossa conversa de corredor, que eu tinha me tornado uma engenheira química, pois aquele foi um dos dias mais felizes da minha vida.

Agradeço a Deus, que me guiou, acalmou e todos os dias me demonstrou que eu não estava só, que eu era capaz, mesmo eu, diversas vezes, achando que não conseguiria alcançar o tão sonhado objetivo. Todas as minhas conquistas se devem à graça dEle, esta não foi diferente.

Agradeço ao meu co-orientador, Agustín Martínez Feliu, que mesmo de longe me concedeu todo apoio possível, sempre disposto a ajudar nos experimentos e na interpretação deles. Não foi uma jornada fácil, mas ele a tornou mais leve, com todas as sugestões, e-mails com informações, artigos científicos e todo o cuidado em me enviar os resultados das reações de forma clara, objetiva e organizada.

Agradeço ao professor Fábio Souza Toniolo, que não só me apoiou, mas acreditou que iria dar certo, creio que até mais que eu. Seu estímulo, suas correções, todas as suas orientações demonstraram o quanto sua profissão é vinculada ao seu ser, trata-se de um dom muito belo, ensinar.

Agradeço, de todas as formas possíveis, a Maria Auxiliadora (Dora) e ao Antônio (Macarrão), embora nada que eu escreva irá simbolizar o tamanho da minha gratidão. Duas pessoas fundamentais para realização de toda a etapa experimental. Obrigada por tornarem o NUCAT um lugar que nos dá prazer trabalhar, por serem exatamente do jeito que são, adoráveis, e sempre dispostos a ajudar a todos da melhor forma possível.

Agradeço aos membros da banca, professor Fábio Bellot e Doutora Priscilla Magalhães, por terem aceitado o convite para participarem da minha defesa. Meus agradecimentos pelo tempo investido na leitura desta dissertação e pela contribuição com seus comentários, sugestões, elogios e críticas que certamente foram essenciais para finalizar este trabalho.

Agradeço a toda equipe do NUCAT, todos os colegas de trabalho, Mellyssa, Carlos, Nina, Renato, Débora Micheline, Débora Dionísio, Gisele, Letícia, Thiago, Gleicielly, Camila e todo corpo técnico. Todos contribuíram de alguma maneira para que as análises e os experimentos fossem executados coerentemente.

Agradeço ao Instituto de Tecnología Química de Valência, no qual foram realizadas as avaliações catalíticas dos carbetos suportados. Toda estrutura, equipe e, especialmente, mais uma vez, o professor Agustín, foram excepcionais e primordiais para que o objetivo desta dissertação fosse alcançado.

Agradeço a minha família, especialmente, meu pai Joelcio, minha mãe Arlanda e minha irmã Jordanna, que sempre me apoiaram e desejaram o melhor para mim, sempre preocupando com a minha estadia no Rio de Janeiro, com meu bem – estar e com o meu desempenho ao longo das disciplinas e da pesquisa desenvolvida neste mestrado.

Agradeço ao meu noivo, José Vinicius, que foi a pessoa que acompanhou de perto todas as fases desse mestrado. A pessoa que me apoiou em, absolutamente, todos os momentos, com sua ternura e serenidade, me mostrando que os desafios eram passageiros e que eu iria vencê-los. Sua contribuição, nesta dissertação, vai além da acadêmica, foi primordial para a conclusão desta etapa.

Agradeço a todos os meus amigos, sejam aqueles que conheci no Programa de Engenharia Química ou ao longo da minha vida, todos que torceram por mim e me concederam palavras de afeto e estímulo durante todo o percurso deste curso. Aos amigos do PEQ, Evelyn Antunes, Mellyssa Soares, Carlos Victor, Nina Vargas, Carlos Ortiz, Maria Rosa, Christian David, Alyne Machado e todos os que contribuíram socialmente e academicamente, meu muito obrigada.

Agradeço a Sônia, Gustavo, Luisa, Omayra e Fátima por todas as caronas e descontrações.

Agradeço a empresa KPMG Auditores Independentes, por toda compreensão e auxílio que me foram concedidos para a conclusão dos experimentos e desta dissertação, mesmo em meio a uma *busy*. Em especial, a minha *coach*, Marcelle Bretas, por todo o crédito, assistência e por fazer o possível para que esta etapa fosse concluída no prazo.

Agradeço ao Programa de Engenharia Química, todos os professores, funcionários, estrutura física e todo suporte que nos foi dado para a construção do conhecimento e desenvolvimento de pesquisa a nível de excelência.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro, e a COPPE/UFRJ por toda estrutura física e por oferecer o ensino de alta qualidade, sendo estes os fatores que possibilitaram a conclusão de uma pesquisa a nível de primazia.

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

## ABERTURA DE ANÉIS NAFTÊNICOS UTILIZANDO CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Maria Sammyra Almeida da Cunha Aguiar

Fevereiro/2019

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Agustín Martínéz Feliu

Programa: Engenharia Química

Este trabalho teve por objetivo o estudo da aplicação de carbetos de metais de transição suportados em uma zeólita USY comercial na reação de abertura de anéis naftênicos, variando o teor de carbeto no suporte e o metal de transição, obtendo assim, a avaliação catalítica de quatro catalisadores: 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY, 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY, 20 % W<sub>2</sub>C/USY e 10 % W<sub>2</sub>C/USY. Os óxidos precursores foram preparados via impregnação ao ponto úmido e os carbetos suportados foram sintetizados, a partir destes, utilizando a metodologia de carburação a temperatura programada (TPC). Os precursores e catalisadores foram caracterizados por difração de raios – X, fisissorção de N<sub>2</sub>, TPC e quimissorção de CO. As análises de quimissorção de CO indicaram possível aglomeração dos cristalitos do carbeto com o aumento do teor no suporte. Antes do início da reação, os catalisadores foram ativados *in-situ*. Os testes catalíticos foram realizados entre 260 e 300 °C, pressão de 3,5 Mpa, razão molar H<sub>2</sub>/decalina = 100 mol/mol e WHSV = 0,44 h<sup>-1</sup>. Observou-se que um menor teor de carbeto suportado apresenta melhor performance na conversão da molécula decalina e também na seletividade para produtos de abertura de anéis. Adicionalmente, foi verificado que a acidez do suporte influenciou de forma significativa na reação, resultando em altos rendimentos de produtos de isomerização.



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

## RING OPENING OF NAPHTHENES USING TRANSITION METAL CARBIDES

Maria Sammyra Almeida da Cunha Aguiar

February/2019

Advisors: Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva

Agustín Martínéz Feliu

Department: Chemical Engineering

This work aimed to study the application of transition metal carbides supported on a commercial USY zeolite in naphthenic ring opening reaction, by varying carbide content on the support and the transition metal, obtaining the catalytic evaluation of four catalysts: 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY, 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY, 20 % W<sub>2</sub>C/USY and 10 % W<sub>2</sub>C/USY. Oxide precursors were prepared via incipient wetness impregnation and the supported carbides were synthesized from them using the programmed temperature carburizing methodology (TPC). Oxide precursors and catalysts were characterized by X-Ray Diffraction, N<sub>2</sub> adsorption, TPC and CO chemisorption. Analysis from CO chemisorption indicated possible agglomeration of the carbide crystallites as the carbide content on the support increased. Previously to the reaction, the catalysts were activated *in situ*. Catalytic tests were performed between 260 °C and 300 °C, pressure 3,5 MPa. H<sub>2</sub>/decaline molar ratio = 100 mol/mol and WHSV = 0,44 h<sup>-1</sup>. It was observed that a lower carbide load on the support presents a better performance on decalin conversion and also on the results of ROP selectivity. Additionally, it was verified that the acidity of the support influenced significantly in the reaction results with high yields of isomerization products.

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1.	Diesel e LCO .....	4
2.2.	Índice de cetano .....	5
2.3.	Abertura de anéis naftênicos .....	6
2.4.	Reação .....	7
2.4.1.	Caminhos reacionais da abertura de anéis naftênicos .....	7
2.4.2.	Abertura de anéis e o tipo de catalisador empregado .....	9
2.4.3.	Catalisadores para a abertura de anéis naftênicos .....	12
2.5.	Zeólitas .....	14
2.6.	Carbetos de metais de transição .....	15
2.6.1.	Carbetos .....	15
2.6.2.	Propriedades dos carbetos .....	16
2.6.3.	Síntese de carbetos de metais de transição .....	16
2.6.4.	Método da Temperatura Programada de Carburação (TPC) .....	18
2.6.5.	Carbeto de molibdênio .....	19
2.6.6.	Carbeto de tungstênio .....	21
2.7.	Carbetos aplicados na abertura de anéis .....	22
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
3.1.	Materiais Utilizados .....	27
3.1.1.	Gases .....	27
3.1.2.	Reagentes .....	27
3.2.	Metodologia Experimental .....	27
3.2.1.	Síntese dos Catalisadores .....	27
3.2.1.1.	Síntese dos precursores .....	27
3.2.1.1.1.	Preparo do precursor do carbeto de Molibdênio .....	27

3.2.1.1.2. Preparo do precursor do carbeto de tungstênio.....	28
3.2.2. Carburação à temperatura programada (TPC) .....	28
3.2.3. Síntese dos carbetos .....	29
3.2.3.1. Síntese dos carbetos de molibdênio suportados.....	29
3.2.3.2. Síntese dos carbetos de tungstênio suportados .....	29
3.3. Caracterização dos precursores e catalisadores.....	30
3.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	30
3.3.2. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	30
3.3.3. Quimissorção de monóxido de carbono (CO).....	30
3.4. Avaliação catalítica .....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
4.1. Difractometria de raios X (DRX).....	33
4.1.1. Catalisadores 10 % Mo <sub>2</sub> C/USY e 20 % Mo <sub>2</sub> C/USY .....	33
4.1.2. Catalisadores 10 % W <sub>2</sub> C/USY e 20 % W <sub>2</sub> C/USY.....	35
4.2. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	38
4.2.1. Precursores.....	38
4.2.2. Catalisadores.....	38
4.3. Carburação à temperatura programada (TPC).....	39
4.3.1. TPC da zeólita USY CBV760 .....	39
4.3.2. TPC do precursor 28 % MoO <sub>3</sub> /USY .....	40
4.3.3. TPC do precursor 14 % MoO <sub>3</sub> /USY.....	42
4.3.4. TPC do precursor 24 % WO <sub>3</sub> /USY .....	43
4.3.5. TPC do precursor 12 % WO <sub>3</sub> /USY .....	44
4.4. Quimissorção de CO .....	45
4.5. Avaliação Catalítica .....	47
4.5.1. Zeólita USY CBV 760.....	48
4.5.2. Catalisadores de carbeto de molibdênio suportados.....	50
4.5.2. Catalisadores de carbeto de tungstênio suportados .....	56

<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Naftaleno submetido à reação de hidrogenação seguida de abertura de anéis (Martínez, 2016).....	7
<b>Figura 2.</b> Abertura de anéis da decalina em catalisador de Irídio seguindo hidrogenólise endocíclica e/ou exocíclica (Haas <i>et al.</i> , 2012) .....	9
<b>Figura 3.</b> Hidrogenólise do metilciclopentano por mecanismo multiplet (Du <i>et al.</i> , 2005 adaptado de Gault, 1981).....	10
<b>Figura 4.</b> Hidrogenólise do metilciclopentano via mecanismo dicarbeno (Du <i>et al.</i> , 2005 adaptado de Gault, 1981).....	11
<b>Figura 5.</b> Formação de produtos C10 - C12 partindo-se de metil-naftalenos em catalisadores bifuncionais (Arribas & Martínez, 2000).....	13
<b>Figura 6.</b> Perfil típico de TPR (a) Síntese do carbeto de molibdênio, (b) Redução do óxido de molibdênio (Lee <i>et al.</i> , 1987) .....	20
<b>Figura 7.</b> Conversão da decalina utilizando: (a) catalisadores bifuncionais, (b) catalisadores monofuncionais (Yuan <i>et al.</i> , 2017a).....	23
<b>Figura 8.</b> Conversão da decalina e distribuição dos produtos à 320°C, (a) catalisadores bifuncionais, (b) catalisadores monofuncionais (Yuan <i>et al.</i> , 2017a).....	24
<b>Figura 9.</b> Unidade utilizada para avaliação catalítica dos catalisadores sintetizados. ....	32
<b>Figura 10.</b> Difratograma de raios X do suporte (zeólita USY CBV 760), do precursor de carbeto de molibdênio (14 % MoO <sub>3</sub> /USY) e do carbeto de molibdênio suportado (10 % Mo <sub>2</sub> C/USY).....	33
<b>Figura 11.</b> Difratograma de raios X do suporte (zeólita USY CBV 760), do precursor de carbeto de molibdênio (28 % MoO <sub>3</sub> /USY) e do carbeto de molibdênio suportado (20 % Mo <sub>2</sub> C/USY).....	34
<b>Figura 12.</b> Difratograma de raios X do suporte (zeólita USY CBV 760), do precursor de carbeto de tungstênio (12% WO <sub>3</sub> /USY) e do carbeto de tungstênio suportado (10% W <sub>2</sub> C/USY). ....	36
<b>Figura 13.</b> Difratograma de raios X do suporte (zeólita USY CBV 760), do precursor de carbeto de tungstênio (24 % WO <sub>3</sub> /USY) e do carbeto de tungstênio suportado (20% W <sub>2</sub> C/USY). ....	37
<b>Figura 14.</b> Perfil de TPC do suporte USY CBV 760. ....	40

<b>Figura 15.</b> Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO durante o TPC do precursor 28 % MoO <sub>3</sub> /USY. ....	41
<b>Figura 16.</b> Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO durante o TPC da amostra 14 % MoO <sub>3</sub> /USY. ....	42
<b>Figura 17.</b> Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO durante o TPC da amostra 24 % WO <sub>3</sub> /USY. ....	43
<b>Figura 18.</b> Perfis de formação de H <sub>2</sub> O e CO durante o TPC da amostra 12 % WO <sub>3</sub> /USY. ....	45
<b>Figura 19.</b> Conversão da decalina na reação utilizando a zeólita tipo USY CBV760. ....	48
<b>Figura 20.</b> Rendimento de produtos para a reação catalisada pela zeólita USY CBV 760, em função do tempo. ....	49
<b>Figura 21.</b> Conversão da decalina (%) em função do tempo (minutos) a diferentes temperaturas em um catalisador 20 % Mo <sub>2</sub> C/USY. ....	51
<b>Figura 22.</b> Conversão da decalina (%) em função do tempo (minutos) a diferentes temperaturas em catalisador 10 % Mo <sub>2</sub> C/USY. ....	52
<b>Figura 23.</b> Conversão da decalina (%) em função da temperatura de reação (°C): comparativo dos catalisadores 10 % Mo <sub>2</sub> C/USY e 20 % Mo <sub>2</sub> C/USY. ....	53
<b>Figura 24.</b> Rendimento de diferentes produtos da reação (wt %) em função da conversão da decalina (%). 20 % Mo <sub>2</sub> C/USY símbolos preenchidos; 10 % Mo <sub>2</sub> C/USY símbolos não preenchidos. ....	54
<b>Figura 25.</b> Conversão da decalina a diferentes temperaturas para o catalisador 10 % W <sub>2</sub> C/USY. ....	57
<b>Figura 26.</b> Conversão da decalina em função da temperatura para os catalisadores 10 % Mo <sub>2</sub> C/USY e 10 % W <sub>2</sub> C/USY. ....	58
<b>Figura 27.</b> Rendimento dos produtos em função da conversão da decalina para reação com catalisador 10 % W <sub>2</sub> C/USY. ....	59
<b>Figura 28.</b> Comparativo de rendimento de produtos de abertura de anéis (ROP+OCD) para 10 % Mo <sub>2</sub> C/USY e 10 % W <sub>2</sub> C/USY. ....	60
<b>Figura 29.</b> Conversão da decalina em função da temperatura para o catalisador 20 % W <sub>2</sub> C/USY. ....	62
<b>Figura 30.</b> Comparativo da conversão da decalina de todos os catalisadores avaliados. ....	63
<b>Figura 31.</b> Rendimento de produtos para o catalisador 20 % W <sub>2</sub> C/USY. ....	64

**Figura 32.** Comparativo de rendimento de produtos da reação conduzida com cada catalisador estudado. .... 66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Número de cetano de alguns hidrocarbonetos representativos para o diesel.....	5
<b>Tabela 2.</b> Valores de área específica do suporte e dos precursores dos catalisadores.....	38
<b>Tabela 3.</b> Valores de área específica dos catalisadores .....	39
<b>Tabela 4.</b> Valores de quimissorção de CO dos carbetos suportados em USY CBV 760.....	46
<b>Tabela 5.</b> Rendimento dos produtos da reação de abertura de anéis utilizando como catalisador a zeólita USY CBV 760 .....	50
<b>Tabela 6.</b> Comparativo do rendimento de produtos da reação de abertura de anéis utilizando diferentes teores de carbeto de molibdênio no ponto máximo de rendimento de ROP + OCD.....	55
<b>Tabela 7.</b> Rendimento de produtos na temperatura de 285 °C para o catalisador 10 % W <sub>2</sub> C/USY.....	61
<b>Tabela 8.</b> Rendimento de produtos para o catalisador 20 % W <sub>2</sub> C/USY na maior conversão. ....	65



## NOMENCLATURA

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASAT	<i>Aromatic Saturation</i>
DHP	<i>Dehydrogenated Products</i>
IC	Índice de Cetano
IsoD	Produtos de Isomerização da Decalina
CN	<i>Cetane Number</i>
LCO	<i>Light Cycle Oil</i>
OCD	<i>Open Chain Decane</i>
RO	<i>Ring Opening</i>
ROP	<i>Ring Opening Product</i>
SCO	<i>Bitumen-derived synthetic crude oils</i>
SRO	<i>Selective Ring Opening</i>
TPC	<i>Temperature Programmed Carburation</i>
TPR	<i>Temperature Programmed Reaction</i>
X <sub>D</sub>	Conversão da Decalina

# 1. INTRODUÇÃO

A legislação ambiental mundial está cada vez mais rigorosa em diversos aspectos. Os combustíveis fósseis, amplamente utilizados e indispensáveis para a economia e indústria global, constituem uma das principais problemáticas ambientais devido à emissão compostos nocivos ao meio ambiente e ao descarte de certos produtos indesejáveis formados durante o processamento destes.

As emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos (aromáticos e olefinas), material particulado, compostos nitrogenados e sulfurados constituem um dos principais assuntos da problemática ambiental recorrente. Sendo assim, o desenvolvimento de tecnologias, as quais incluem catalisadores e equipamentos de processamento, para a produção de combustíveis de qualidade que promovam a performance do motor adequada, e, ao mesmo tempo, com mínima emissão de poluentes, é uma necessidade atual tanto do ponto de vista econômico, como do ambiental (DU *et al.*, 2005).

A indústria petrolífera tem enfrentado uma série de desafios com relação aos órgãos ambientais e suas exigências, entre eles, a produção de diesel de acordo com as especificações ambientais e de alta qualidade, somando-se ao agravante de que o produto final deve ser economicamente viável para o consumidor. Isto exige avanços tecnológicos no processamento de combustíveis com o máximo aproveitamento da matéria-prima (KUBICKA *et al.*, 2004).

O diesel possui significativa participação na economia mundial. Trata-se de um combustível bastante utilizado para transporte de recursos, pessoas, produtos e matéria-prima. Porém, as emissões poluentes originárias da sua combustão são alvo de preocupação ambiental. Comparando-se com a gasolina, o diesel emite uma quantidade maior de material particulado e de óxidos de nitrogênio, além de outros fatores nocivos ao meio – ambiente, como a presença de poliaromáticos e enxofre, compostos que precisam ser controlados e minimizados, ao máximo, de acordo com a legislação vigente, via processos avançados de refino, como a hidrodessulfurização severa e a desaromatização (MARTÍNEZ *et al.*, 2016; KUBICKA *et al.*, 2004).

O índice de cetano (IC) é um importante parâmetro para identificar a qualidade do diesel. De acordo com a Resolução de nº 65 de 2011 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), dependendo do tipo de diesel rodoviário, o índice de cetano deve ser de, no mínimo, 48, 46 ou 42. De acordo com Cooper & Donnis (1996), o aumento deste parâmetro pode ser alcançado com processos de desaromatização da carga. Porém, utilizando apenas este processo, é provável que não seja possível alcançar o valor mínimo de índice de cetano para o destilado, em virtude da presença de naftenos, que possuem baixo IC.

Além do diesel, há um derivado do petróleo denominado de *Light Cycle Oil* (LCO) que também possui o índice de cetano como indicador de qualidade. O LCO possui elevado teor de naftenos e poliaromáticos, resultando em um baixo IC. Este composto possui aplicabilidade limitada e necessita de tratamentos catalíticos severos para ser viável economicamente a sua utilização como combustível.

Os destilados do petróleo contêm uma mistura complexa de naftenos com anéis de cinco e seis carbonos que, geralmente, têm múltiplos substituintes alquil, os quais podem se unir uns aos outros ou se fundirem com anéis aromáticos, formando compostos com longas cadeias carbônicas. Isto resulta na complexidade de reações que possuem estes compostos como reagentes. (McVICKER *et al.*, 2002).

A presença de anéis naftênicos nos destilados de petróleo exige um processo adicional à saturação de aromáticos para o aumento da qualidade do diesel e do LCO. Uma alternativa possível é a saturação de aromáticos combinada com a abertura dos anéis naftênicos,

De acordo com Santikunaporn *et al.* (2004), a reação de hidrogenação que acarreta a saturação de aromáticos pode ser combinada com a abertura de anéis naftênicos (*Ring Opening* – RO) com a finalidade de produzir moléculas com maior número de cetano. Trata-se de uma alternativa para a substituição dos processos atuais que são a saturação de aromáticos (*Aromatic Saturation* - ASAT) e o hidrocraqueamento, tendo em vista que ambos os processos possuem limitações. Enquanto que a ASAT não resulta em produtos com alto número de cetano, o hidrocraqueamento não preserva a massa molar do reagente. Assim, McVicker *et al.* (2002) sugeriram uma outra alternativa, a abertura de anéis seletiva (*Selective Ring Opening* - SRO) em combinação com a hidrogenação de

aromáticos, que além de aumentar o índice de cetano, preserva a massa molar dos reagentes nos produtos finais.

Como a hidrogenação completa de compostos aromáticos polinucleados está bem desenvolvida e estudada, a abertura seletiva de anéis naftênicos, evitando o hidrocraqueamento excessivo, tem se tornado um assunto de grande interesse para a catálise heterogênea (HAAS *et al.*, 2012).

Portanto, estudos a respeito das reações de abertura de anéis naftênicos são necessários para o desenvolvimento de processos eficazes para a melhoria da qualidade do diesel. A pesquisa neste campo de estudo também constitui uma contribuição para a economia, a indústria e o desenvolvimento sustentável, visto que o objetivo final é a obtenção de combustível de qualidade, economicamente viável e que não venha a acarretar emissões de poluentes acima do permitido pela legislação vigente.

Este trabalho tem por objetivos a síntese de carbetos de metais de transição e sua avaliação catalítica na reação de abertura de anéis naftênicos utilizando a decalina como molécula modelo, com a finalidade de se avaliar o desempenho catalítico dos carbetos suportados na reação e compará-lo com outros catalisadores apresentados na literatura, visto que tal reação é usualmente catalisada por metais nobres, como Platina e Irídio, os quais possuem alto custo econômico. Desta maneira, busca-se analisar a atividade dos carbetos, que possuem propriedades catalíticas similares aos metais nobres, porém são materiais com menor custo. O intuito de aplicação industrial, no futuro, caso os carbetos apresentem atividade e seletividade adequada, é obter um catalisador capaz de melhorar a qualidade do diesel e do LCO por meio da reação de *Ring Opening*, sendo este um catalisador viável e com rendimento adequado para gerar produtos com alto índice de cetano.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Diesel e LCO

O diesel é um combustível derivado do petróleo amplamente utilizado pelo setor de transportes. Obtido da destilação do petróleo, o diesel é composto por hidrocarbonetos que possuem entre 12 a 20 átomos de carbono em sua cadeia e enxofre, nitrogênio e oxigênio, em baixas concentrações (UCHÔA, 2015; ANP, 2017).

De acordo com a Resolução da Agência Nacional do Petróleo (ANP) nº50/2013, o óleo diesel de uso rodoviário pode ser classificado em suas categorias: a categoria A, que se refere ao diesel para uso rodoviário, sem adição de biodiesel e a categoria B, que engloba o óleo diesel A adicionado de biodiesel de acordo com as especificações determinadas.

A depender do teor máximo de enxofre, o diesel pode ser classificação em A S10 e B S10, os quais possuem teor máximo de 10 mg/kg, ou A S500 e B S500, que possuem teor máximo de enxofre 500 mg/kg. Ainda há outras classificações como o diesel marítimo e o diesel de uso não rodoviário (ferroviário, por exemplo). Essas classificações são fundamentais para definir o índice de cetano mínimo exigido pela legislação brasileira, pois este índice varia de acordo com a categoria do diesel (ANP nº 50/2013).

O *Light Cycle Oil* (LCO) é considerado um destilado do petróleo de baixa qualidade, oriundo das unidades de craqueamento catalítico fluidizado (FCC). Possui alto teor de poliaromáticos, alto teor de enxofre, baixo índice de cetano e, conseqüentemente, não apresenta um desempenho adequado para ignição de motores. Este destilado precisa ser processado em tratamentos severos, como a desaromatização, para ter aplicações viáveis (THAKKAR *et al*, 2005; MARTINÉZ *et al.*, 2016).

O LCO pode ser utilizado para a redução da viscosidade de óleos residuais pesados e ser misturado ao diesel, mas ainda possui a sua aplicação limitada em virtude do seu alto teor de contaminantes (THAKKAR *et al.*, 2005).

A melhoria da qualidade do LCO pode ser adquirida com processos de hidrotratamento e hidrocrackeameto convertendo-o em nafta e produtos mais leves, porém as unidades desses processos exigem altas pressões e altas quantidades de

hidrogênio. Considerando que os produtos desses processos ainda precisam ser pré-tratados antes de serem misturados com outros combustíveis, a melhoria do LCO pode se tornar inviável econômica e industrialmente. Sendo assim, processos alternativos para a melhoria do LCO têm sido estudados, como a extração líquido-líquido, utilizando acetonitrila, água e metanol, e a hidrogenação parcial combinada com abertura de anéis naftênicos (THAKKAR *et al.*, 2005; CALEMMMA *et al.*, 2010; PASADAKIS *et al.*, 2011).

## 2.2. Índice de cetano

O índice de cetano (IC) ou número de cetano (*Cetane Number* – CN) é um importante parâmetro para definir a qualidade do diesel e está relacionado à estrutura molecular dos hidrocarbonetos. Para hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono, o índice de cetano cresce na seguinte ordem: (poli) aromáticos < naftenos < iso-parafinas < n-parafinas (MARTÍNEZ *et al.*, 2016).

N-parafinas possuem alto número de cetano e este parâmetro aumenta conforme a massa molar. Aromáticos possuem baixo CN, principalmente moléculas com anéis aromáticos condensados, as quais o CN está abaixo de vinte. Alguns valores de índice de cetano estão apresentados na Tabela 1 (CHEVRON Corp., 2007).

**Tabela 1.** Número de cetano de alguns hidrocarbonetos representativos para o diesel

Composto	Classe de hidrocarboneto	Fórmula química	Número de Cetano
n-Decano	n-Parafina	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	76
n-Pentadecano	n-Parafina	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	95
3-Etil-decano	Isoparafina	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	48
4,5-Dietil-octano	Isoparafina	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	20
3-Ciclohexilhexano	Nafteno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	36
1-Metilnaftaleno	Aromático	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0
Bifenil	Aromático	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	21

(Adaptado de CHEVRON Corp., 2007)

O valor mínimo do número de cetano para o diesel depende da legislação de cada país ou região. No Brasil, por exemplo, o valor mínimo corresponde à 42, dependendo do tipo de diesel especificado, enquanto que na Europa, o CN mínimo é de 51. De acordo com a ASTM D 975, um valor mínimo de 40 (quarenta) já pode ser considerado como adequado (ANP nº65/2011; CHEVRON Corp., 2007).

### **2.3. Abertura de anéis naftênicos**

A abertura de anéis (*Ring Opening* - RO) é um processo que pode ser aplicado para a melhoria da qualidade do diesel e do LCO, pelo fato de gerar produtos com alto índice de cetano. Trata-se de uma reação que envolve o hidrocraqueamento de moléculas naftênicas por meio de múltiplas quebras de ligações C-C endo- e exocíclicas (McVICKER *et al.*, 2002).

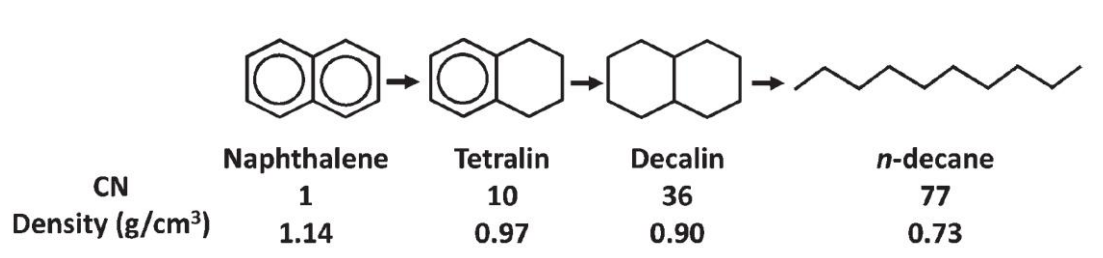
Existe uma variação desta reação, denominada de abertura seletiva de anéis (*Selective Ring Opening* -SRO) na qual apenas uma ligação C-C endocíclica por anel naftênico deve ser quebrada, preservando a massa molar do reagente. Assim, ao contrário do hidrocraqueamento não seletivo, a abertura de anéis pode resultar em moléculas com alto número de cetano. A molécula decalina, por exemplo, possui dois anéis naftênicos e seu índice de cetano pode aumentar consideravelmente quando convertida em parafina, isto ocorre via reações combinadas de contração e abertura do anel naftênico (McVICKER *et al.*, 2002; SANTIKUNAPORN *et al.*, 2004).

A saturação de compostos aromáticos (ASAT) e o hidrocraqueamento são processos que podem ser utilizados para a melhoria do diesel e do LCO, porém cada um destes apresenta limitações. Para a saturação de aromáticos, o consumo de hidrogênio é relativamente alto e os produtos não apresentam um índice de cetano significativamente superior em relação aos reagentes. O hidrocraqueamento, não preservando a massa molar dos reagentes, pode resultar em frações da gasolina, o que não é o objetivo para aplicação deste processo em LCO e diesel (McVICKER *et al.*, 2002; CALEMMA *et al.*, 2010).

Além das aplicações desta reação para o aumento da qualidade do diesel e do LCO, esta ainda pode ser utilizada em SCO, *Bitumen-derived synthetic crude oils*, que possuem alto teor de aromáticos e cicloparafinas, e podem ser processados por

hidrogenação e hidrocraqueamento, porém, por conta do craqueamento excessivo, a produção de parafinas de forma desejável é limitada (Ardakani & Smith, 2011).

A abertura de anéis naftênicos seletiva pode promover o aumento da qualidade de frações do petróleo que antes eram consideradas de baixa qualidade, como por exemplo o LCO, visto que esta reação aumenta o índice de cetano do destilado preservando a massa molar das moléculas reagentes, resultando em produtos com maior aplicabilidade. Esta reação também reduz a densidade do destilado, conforme apresentado na Figura 1, onde o naftaleno é submetido à reação de hidrogenação seguida de abertura de anéis naftênicos seletiva gerando n-decano, que possui índice de cetano superior e menor densidade em relação ao reagente (KUBIČKA *et al.*, 2004; MARTÍNEZ *et al.*, 2016).



**Figura 1.** Naftaleno submetido à reação de hidrogenação seguida de abertura de anéis. (Martínez, 2016)

Embora as reações de SRO sejam consideradas de grande complexidade pela literatura, é imprescindível o conhecimento dos mecanismos reacionais da abertura de anéis para se idealizar e sintetizar catalisadores apropriados, isto é, que sejam capazes de catalisar reações de RO de tal forma que se obtenha uma conversão significativa dos reagentes em produtos de RO mantendo a massa molar dos reagentes (MARTÍNEZ *et al.*, 2016).

## 2.4. Reação

### 2.4.1. Caminhos reacionais da abertura de anéis naftênicos

De acordo com McVicker *et al.* (2002), há três caminhos reacionais para a abertura de anéis naftênicos: hidrogenólise, carbocátion e por radical livre.

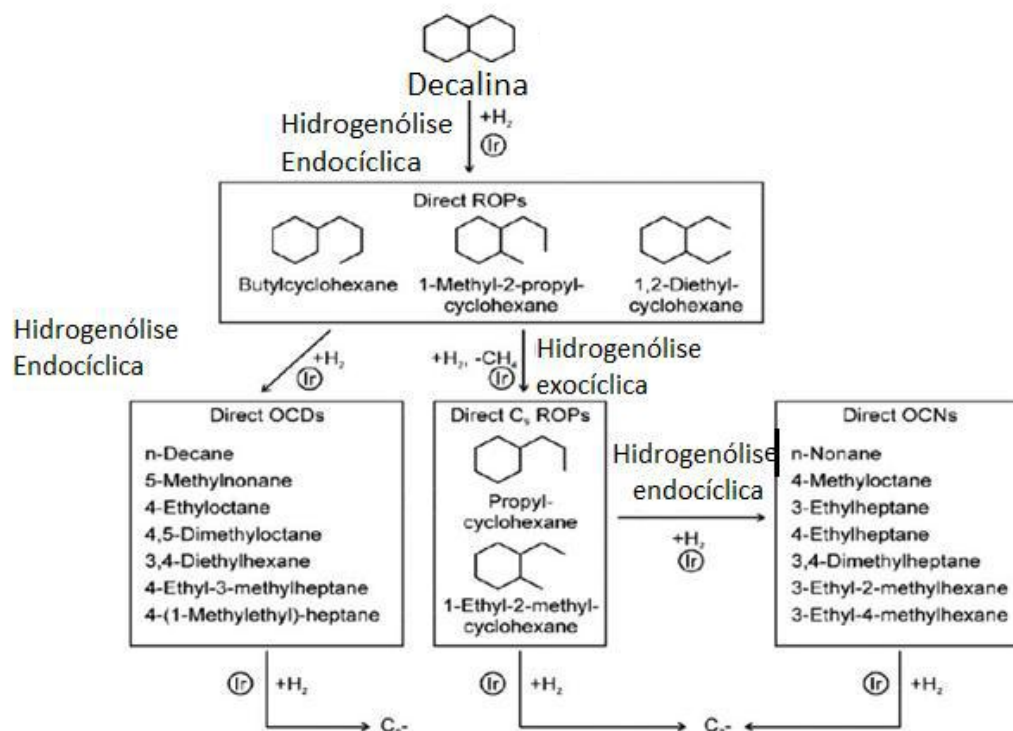


O caminho reacional por radical livre pode se iniciar por pirólise, sob altas temperaturas, ou por adição de radicais iniciadores. Devido a presença de reações competitivas, como a desidrogenação, essa rota não apresenta altas conversões para produtos de *ring opening* (McVICKER *et al.*, 2002 *apud* FABUSS *et al.*, 1964 & COOK *et al.*, 1997).

A quebra de ligações C-C por rota carbocátion consiste na ativação das moléculas naftênicas por formação direta de espécies catiônicas ou por protonação de um intermediário olefínico, previamente formado por desidrogenação da molécula naftênica. A abertura do anel ocorre via cisão  $\beta$  que pode ocorrer tanto em ligações endocíclicas como em ligações exocíclicas. Sendo a taxa de cisão de ligações endocíclicas mais lenta em comparação com a ruptura de ligações exocíclicas (McVICKER *et al.*, 2002).

A hidrogenólise consiste em um processo catalisado por função metálica, usualmente por metais nobres, e corresponde à quebra de ligações do tipo C-C em superfícies metálicas na presença de H<sub>2</sub>. Em naftenos alquil-substituídos, a hidrogenólise pode ocorrer tanto em ligações endocíclicas como em ligações exocíclicas (McVICKER *et al.*, 2002).

A Figura 2 apresenta um esquema demonstrando a hidrogenólise endocíclica e exocíclica.



**Figura 2.** Abertura de anéis da decalina em catalisador de Irídio seguindo hidrogenólise endocíclica e/ou exocíclica.

(Adaptado de HAAS *et al.*, 2012)

#### 2.4.2. Abertura de anéis e o tipo de catalisador empregado

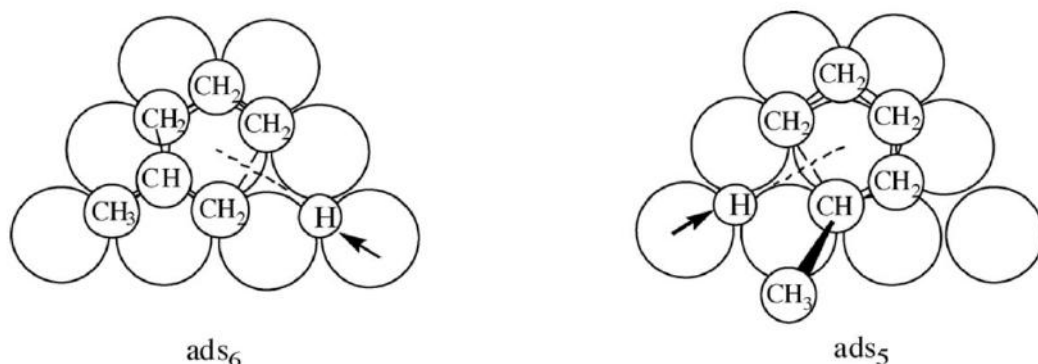
Reações de SRO que ocorrem por meio da ruptura de ligações endocíclicas C-C de anéis naftênicos podem ser conduzidas de formas diferenciadas à depender do catalisador empregado. Os diferentes mecanismos reacionais para esta reação são: hidrogenólise catalisada por sítios metálicos, formação de íons de carbênio em sítios ácidos de Brønsted, e o mecanismo bifuncional que envolve tanto os sítios ácidos de Brønsted como os sítios metálicos de um catalisador (MARTÍNEZ *et al.*, 2016).

Em catalisadores ácidos, os sítios ácidos de Brønsted são responsáveis pela formação de íons intermediários de carbênio. A reação predominante em catalisadores ácidos é a isomerização, seguida de hidrocraqueamento (cisão  $\beta$ ) das cadeias adjacentes dos hidrocarbonetos cíclicos. Esse mecanismo reacional apresenta baixo rendimento de

produtos com alto índice de cetano devido às sucessivas reações de craqueamento. (DU *et al.*, 2005).

A reação de hidrogenólise ocorre em superfícies metálicas. Catalisadores de metais nobres como rutênio, irídio e platina são ativos para hidrogenólise, sendo o irídio o catalisador com alta seletividade para produtos de abertura de anéis. Na hidrogenólise, diversos mecanismos podem ocorrer, porém os mais conhecidos são o mecanismo *multiplet* e o mecanismo de dicarbênio, que diferem na maneira com a qual o intermediário da reação é formado na superfície metálica (DU *et al.*, 2005; CALEMMA *et al.*, 2013).

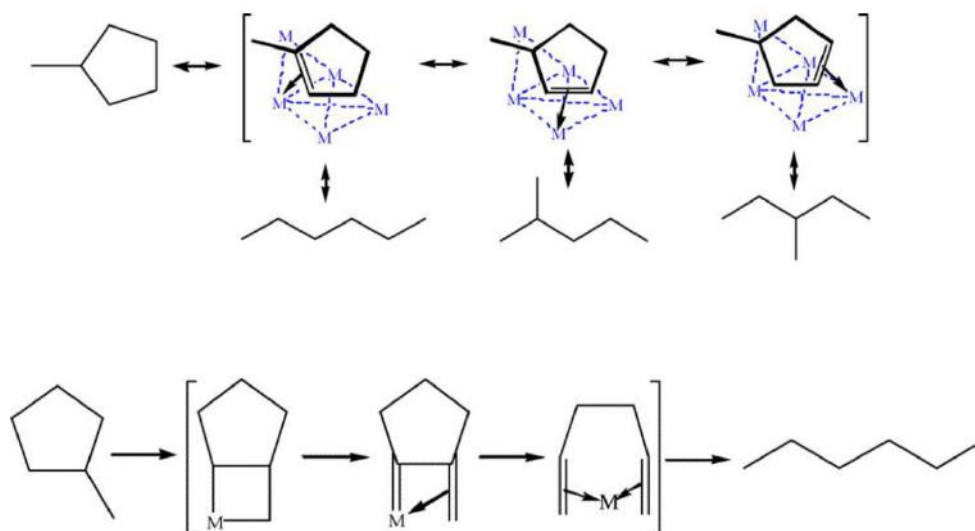
No mecanismo *multiplet*, duas reações competem entre si, uma seguindo o mecanismo *doublet* e a outra seguindo o mecanismo *sixtet-doublet*. O mecanismo *doublet* ocorre em pequenas partículas metálicas e a molécula de hidrocarboneto cíclico adsorve perpendicularmente na superfície metálica, uma molécula de ciclopentano adsorve em dois átomos da superfície metálica. No mecanismo *sixtet-doublet*, a molécula cíclica adsorve paralelamente na superfície metálica, isto é, os átomos de carbono do anel ficam localizados em cima dos interstícios do plano metálico. Para anéis de cinco átomos de carbono, ciclopentanos, por exemplo, uma ligação C-C será estirada e depois rompida por hidrogênio, que está adsorvido, ocorrendo, assim, a hidrogenólise do anel (Figura 3) (GAULT, 1981; (DU *et al.*, 2005).



**Figura 3.** Hidrogenólise do metilciclopentano por mecanismo multiplet.

(Du *et al.*, 2005 *apud* Gault, 1981)

No mecanismo dicarbênio (Figura 4), ocorre a quimissorção das moléculas cíclicas na superfície metálica após a ruptura de algumas ligações C-H, formando ligações carbono-metal ou olefinas  $\pi$ -adsorvidas (Du *et al.*, 2005).



**Figura 4.** Hidrogenólise do metilciclopentano via mecanismo dicarbeno.

(Du *et al.*, 2005 adaptado de Gault, 1981)

A atividade e seletividade da reação de abertura de anéis promovida por catalisadores bifuncionais dependem não apenas das condições de reação, mas também das características do metal e do suporte. Em catalisadores bifuncionais, a abertura de anéis pode ocorrer por diferentes caminhos reacionais: hidrogenólise direta, quebra de ligações C-C por hidrogênio, catalisada por função metálica e formação de íon de carbênio, hidrogenação do carbênio e dessorção deste como produto saturado catalisada pela função ácida. A função ácida também é responsável pela isomerização ou contração do anel. (DU *et al.*, 2005; SANTIKUNAPORN *et al.*, 2004 KUBIČKA *et al.*, 2004; GAULT, 1981).

Ao realizarem reações de abertura de anéis de diferentes moléculas modelo (butilciclohexano, perhidroindano e decalina), Blanco *et al.* (2018) constataram que anéis com cinco átomos de carbono são abertos mais rapidamente do que anéis com seis átomos de carbono, confirmando o exposto na literatura para diferentes reagentes (McVICKER *et al.*, 2002). A necessidade de catalisadores bifuncionais para reações de abertura de anéis de determinadas moléculas pode ser explicada por este fato, visto que a isomerização de anéis de seis carbonos para anéis de cinco carbonos catalisada por função ácida implica em uma reação de abertura de anéis mais rápida e eficiente.

### 2.4.3. Catalisadores para a abertura de anéis naftênicos

Reações de abertura de anéis são catalisadas por metais nobres, como Pt, Pd, Ir, Rh e Ru. Catalisadores de Irídio geralmente apresentam maior seletividade para produtos de RO e são mais ativos para a reação do que os outros metais nas mesmas condições reacionais. Catalisadores de metais nobres em suportes ácidos, isto é, catalisadores bifuncionais, apresentam ótima atividade para reações de abertura de anéis (McVICKER *et al.*, 2002; DU *et al.*, 2005)

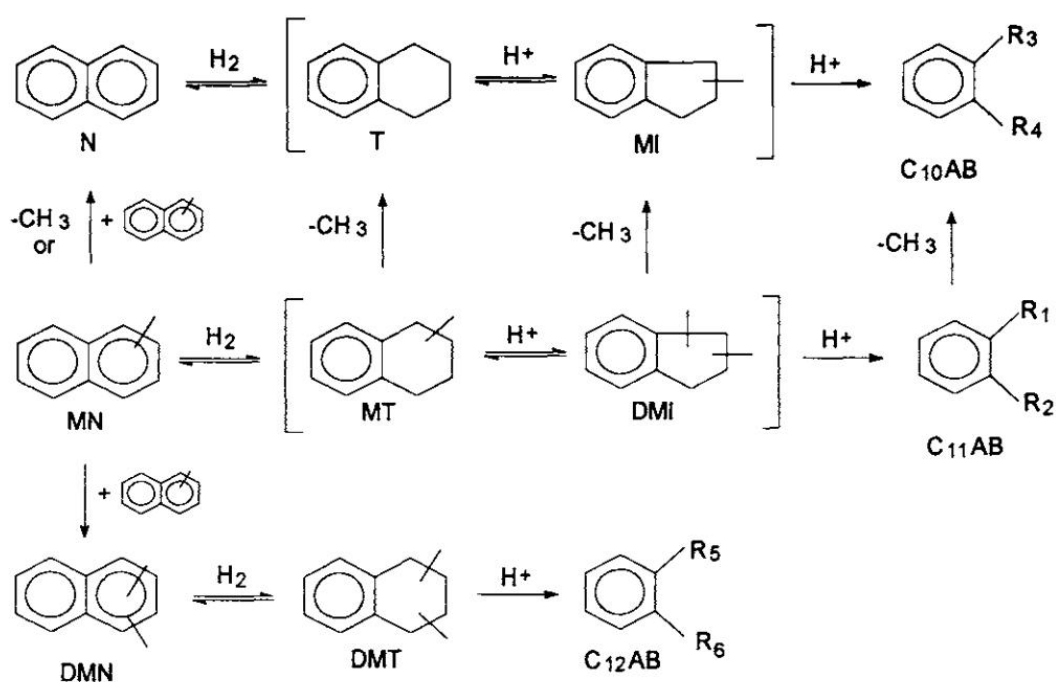
Apesar de apresentarem uma elevada atividade para a abertura de anéis, os metais nobres apresentam algumas limitações para a sua aplicação, como o alto custo econômico e serem susceptíveis ao envenenamento e desativação por enxofre. A presença de enxofre, mesmo em concentrações muito baixas, desativa os catalisadores de metais nobres, reduz consideravelmente a taxa de conversão e suprime a abertura de anéis, sendo necessário um pré-tratamento severo da carga para a posterior reação de RO (BLANCO *et al.*, 2018)

De acordo com Gault (1981), a Platina pode catalisar de forma seletiva a hidrogenólise de hidrocarbonetos do tipo ciclopentano, enquanto que catalisadores de outros metais do grupo VIII promovem a hidrogenólise de ciclohexanos com atividade mais significativa. Na hidrogenólise do metil-ciclopentano, catalisadores de Irídio suportados promovem uma reação completamente seletiva, independentemente da temperatura ou da dispersão do metal no suporte, enquanto que catalisadores de Platina suportados apresentam uma certa dependência da dispersão metálica para serem, ou não, sensíveis à mudança de temperatura e promoverem hidrogenólise seletiva. A explicação para isto está no modo como a molécula adsorve em cada sítio, em catalisadores de Irídio, a molécula adsorve perpendicularmente na superfície do catalisador, enquanto que na Platina, a molécula adsorve de forma paralela, fazendo com que as chances de ruptura das ligações C-C sejam iguais.

Catalisadores bifuncionais podem ser empregados em reações de abertura de anéis. Os sítios ácidos catalisam craqueamento e/ou isomerização da molécula reagente, enquanto que os sítios metálicos são responsáveis pela hidrogenação, hidrogenólise e/ou isomerização. Anéis formados por seis átomos de carbono, por exemplo, são abertos de forma secundária, isto é, não são abertos por hidrogenólise direta, precisam da função ácida do catalisador para isomerização em anéis de cinco carbonos e da função metálica para a própria abertura de anéis (DU *et al.*, 2005).

A importância de um suporte ácido para reações de abertura de anéis seletiva se deve ao fato de que os sítios ácidos influenciam nos produtos da reação e na distribuição destes. Catalisadores bifuncionais que possuem sítios ácidos de Brønsted apresentam conversões significativas da decalina em produtos de *ring opening* (D'IPPOLITO *et al.*, 2014).

Arribas & Martínez (2000) investigaram a atividade catalítica de catalisadores bifuncionais para a produção de diesel com alto índice de cetano por meio da hidrogenação de aromáticos e abertura de anéis naftênicos catalisadas por 1% de platina suportada em diferentes peneiras moleculares. A Figura 5 apresenta um esquema da reação de formação de produtos C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> partindo-se de metil-naftalenos em catalisadores bifuncionais.



**Figura 5.** Formação de produtos C<sub>10</sub> - C<sub>12</sub> partindo-se de metil-naftalenos em catalisadores bifuncionais.

(Arribas & Martínez, 2000)

McVicker *et al.* (2002), também estudaram o efeito da acidez do suporte em catalisadores de metais nobres suportados. Na abertura de anéis do pentilciclopentano, 0.9 % Ir suportado em uma zeólita USY de acidez moderada com razão Si/Al próxima de 37 apresentou seletividade e rendimento de ROP inferior quando comparado com o

catalisador 0.9 % Ir suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de menor acidez. Ainda identificaram que uma acidez em demasia conduz a atividade de isomerização, reações consecutivas de expansão e contração do anel, o que vem a reduzir o rendimento de ROP. Portanto, apesar da acidez do suporte ser necessária, é preciso que esta seja moderada, com a finalidade de evitar atividade de isomerização demasiada em detrimento da abertura de anéis.

## 2.5. Zeólitas

Como suporte, os materiais zeolíticos apresentam características interessantes para diversos catalisadores: permitem alta dispersão das partículas, possuem acidez, a qual pode ser facilmente modificada, se necessário, e funcionam como peneiras moleculares (ROCHA *et al.*, 2006).

Alguns estudos reportaram o uso de zeólitas como suporte de carbetos de metais de transição: carbeto de molibdênio suportado em zeólita EMT e carbeto de molibdênio suportado em zeólita Y para hidrogenação do benzeno. Rocha *et al.* (2006) testaram quatro zeólitas Y ( $\text{NaH}_2\text{Y}$ -9, HY-9, HY-20, HY-40 CBV740) como suporte para carbeto de molibdênio, onde o processo de carburação utilizado foi similar à síntese de carbetos mássicos, e identificaram que a redução na acidez do suporte melhora a atividade inicial e a estabilidade dos catalisadores.

Zeólitas são consideradas como componentes essenciais para catalisadores de reações *Ring Opening*. Além de promoverem a contração de anéis  $\text{C}_6$  em anéis  $\text{C}_5$  (conforme apresentado anteriormente, anéis  $\text{C}_6$  não são abertos de forma direta), estas também podem ser ativas para a quebra de ligações C-C endocíclicas de moléculas naftênicas. Metais nobres suportados em zeólitas de baixa acidez apresentam atividade catalítica propícia para reações de SRO, enquanto que a zeólita é responsável pela contração do anel  $\text{C}_6$  em  $\text{C}_5$ , o metal nobre possui alta seletividade para abertura de anéis via hidrogenólise (MARTÍNEZ *et al.*, 2016).

Arribas *et al.* (2002) explicitaram a importância da estrutura da zeólita e sua influência em reações de abertura de anéis. Ao testarem cinco zeólitas impregnadas com platina, com diferentes topologias de poros, mas com razão Si/Al similares, identificaram que a formação de produtos de *Ring Opening* (ROP) é favorecida em zeólitas de grandes poros, entre elas, a zeólita USY. O catalisador suportado em uma zeólita USY, além de facilitar a formação de ROP, apresentou baixa atividade para formação de produtos de

craqueamento e desalquilação, sendo esta mais uma característica positiva para a utilização da USY como suporte de catalisadores para reações de abertura de anéis.

## **2.6. Carbetos de metais de transição**

### **2.6.1. Carbetos**

Carbetos são materiais que apresentam átomos de carbono em interstícios da estrutura cristalina de um dado metal, cuja fórmula geral é  $Me_xC_y$ . A presença de carbono nos interstícios de metais de transição modifica a estrutura cristalina do metal de tal forma que o material adquire a estrutura e atividade similar à de um metal nobre, isto ocorre porque, devido à uma expansão cristalina resultante da inserção do carbono, o que leva a um aumento da distância entre os átomos do metal (OYAMA, 1992; OYAMA, 1996; FEITOSA, 2011).

Levy and Boudart (1973) observaram a semelhança da atividade catalítica dos carbetos com a dos metais nobres a partir de um estudo comparativo entre o comportamento catalítico do tungstênio e do carbeto de tungstênio em reações tipicamente catalisadas por metais nobres. A isomerização do 2,2-dimetilpropano para 2-metilbutano, catalisada apenas por irídio, platina e ouro, foi estudada utilizando carbeto de tungstênio, tungstênio e platina como catalisadores. Embora o carbeto de tungstênio tenha apresentado uma atividade catalítica inferior à da platina para esta reação, o carbeto isomerizou o 2,2-dimetilpropano, apresentando-se como um catalisador para tal reação.

De acordo com o exposto por Oyama (1992), carbetos apresentam atividade catalítica intrínseca próxima, ou até mesmo superior, à dos catalisadores do Grupo VIII em uma grande variedade de reações. Isto pode ser explicado devido à estes catalisadores serem compostos intersticiais. Ao inserir carbono na estrutura cristalina de um metal de transição, a estrutura metálica se expande e a distância entre os átomos metálicos aumenta, que por sua vez, resulta em uma contração da banda do orbital d. A banda do orbital d passa a estar completamente preenchida, mesmo com poucos elétrons, devido a sua contração, sendo assim o nível de Fermi estará tão alto como nos metais nobres, justificando, assim, o comportamento catalítico dos carbetos ser similar ao dos metais do Grupo VIII.



A semelhança dos carbetos com os metais nobres despertou interesse de pesquisa e síntese destes materiais tendo em vista o baixo custo destes materiais em relação aos metais do grupo VIII, além da resistência ao envenenamento por enxofre (LEE *et al.*, 1987).

### **2.6.2. Propriedades dos carbetos**

Carbetos possuem propriedades semelhantes aos materiais cerâmicos e metálicos como elevado ponto de fusão, dureza e boa condutividade térmica e elétrica (FEITOSA, 2011). Além disso, possuem atividade catalítica atrativa para diversas reações, como a hidrogenólise e a isomerização, estabilidade, seletividade e resistência ao envenenamento (LEE *et al.*, 1987 *apud* LEVY, 1977, OYAMA, 1982 & LECLERC, 1983; OYAMA, 1992).

Apesar de os carbetos de metais de transição apresentarem atividade catalítica similar aos metais nobres para diversas reações, a cinética, o modo como as reações ocorrem, é diferente (OYAMA, 1992).

Os carbetos, porém, possuem certas propriedades que exigem cautela para a síntese e o manuseio. Para a síntese, são necessárias altas temperaturas e, para o manuseio, procedimentos adicionais para transporte e caracterização são necessários, visto que os carbetos são sensíveis ao oxigênio, por isso os carbetos precisam ser passivados após a síntese (ROCHA; TEIXEIRA DA SILVA; FARO, 2006).

### **2.6.3. Síntese de carbetos de metais de transição**

As metodologias utilizadas, até a década de 80, para a síntese de carbetos geraram materiais de baixa área específica, o que representava um impasse para a utilização destes materiais na catálise. Assim, estudos para a síntese de carbetos com alta área específica se fizeram necessários a fim de se utilizar estes materiais como catalisadores (FEITOSA, 2011).

Dependendo das condições de síntese dos carbetos, estes podem tanto apresentar uma superfície sem contaminação como também apresentar uma superfície parcial ou completamente coberta por carbono pirolítico, caso o último aconteça, se faz necessário

um tratamento pós-síntese para remover o carbono que está na superfície. Entende-se por carbono pirolítico, o carbono que permanece na superfície do carbetos na forma amorfa, grafítica, de coque ou em qualquer outra forma similar (LEE *et al.*, 1987).

Algumas metodologias de síntese de carbetos de metais de transição com alta área específica são: decomposição de vapores de haletos metálicos, decomposição de compostos metálicos, métodos de fase líquida, reação entre vapor do óxido metálico e carbono sólido, métodos de temperatura programada e utilização de suportes de alta área específica (FEITOSA, 2011 *apud* OYAMA, 1996).

A síntese de carbetos depende estritamente da composição do gás, ou da mistura de gases, de carburação a ser utilizado, como também da temperatura de síntese, dentre outras condições de carburação (OYAMA, 1992).

Iglesia *et al.* (1992) sintetizou carbetos de tungstênio com alta área específica a partir de carburação direta isotérmica de óxido de tungstênio e nitreto de tungstênio em uma mistura de gases de redução  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ , com processos de purificação removendo, assim, oxigênio residual e carbono pirolítico do catalisador, porém, conforme descrito, houve a necessidade de um processo de remoção do carbono pirolítico.

Para a síntese de carbetos suportados com uma dispersão adequada da fase ativa, é necessário que o precursor do carbetos seja colocado no suporte e, posteriormente, se realize a carburação. A importância do suporte para o carbetos se explica pelo fato deste promover um melhor aproveitamento da fase ativa, mantendo uma alta área específica (OYAMA, 1992).

Ao sintetizar carbetos de molibdênio suportado em alumina, Lee *et al.* (1991) testaram três métodos de síntese utilizando  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  como precursor, sendo eles: redução do  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  seguida de carburação à 950 K, carburação direta do  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  com  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  e tratamento do precursor com  $\text{NH}_3$  seguido de carburação.

Rocha *et al.* (2006) sintetizaram carbetos de molibdênio suportado em zeólitas com diferentes propriedades. As condições de carburação empregadas foram similares às utilizadas para a síntese de carbetos de molibdênio mássicos. Para a reação de hidrogenação de benzeno, percebeu-se que esses materiais apresentam atividade catalítica e estabilidade sensíveis às propriedades da zeólita utilizada como suporte dentre outros fatores, ressaltando, assim, a importância da escolha adequada do suporte.

#### 2.6.4. Método da Temperatura Programada de Carburação (TPC)

Este método consiste em submeter um óxido à uma atmosfera carburante, que pode ser CO puro, hidrocarbonetos ou uma mistura de gases, como um hidrocarboneto e H<sub>2</sub>, sob condições de temperatura programada (OYAMA, 1992; LEE *et al.*, 1987)

Para se conhecer as condições para a síntese de um carbeto utilizando uma mistura de gases, se faz necessário uma síntese preliminar, na qual uma determinada razão CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> e uma taxa de aquecimento são utilizadas, monitorando o consumo e a formação de compostos, como o consumo de metano e a formação de CO. A partir da análise de consumo e formação de compostos como a água e CO, é possível obter a temperatura de carburação para a síntese do carbeto (LEE *et al.*, 1987).

Na carburação de óxido de tungstênio, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> são formados. Nos estudos de Leclercq *et al.* (1996), verificou-se que a formação de CO se inicia em 550 °C e continua até 900 °C.

Um problema frequente em processos de carburação é a deposição de carbono amorfo ou grafite na superfície do catalisador que exigirá um pós-tratamento do carbeto formado, como uma oxidação. Esta deposição de carbono, também denominado de carbono pirolítico ou carbono livre, está diretamente relacionada com a pressão parcial de metano e com a temperatura de carburação. Uma forma de minimizar esta ocorrência é a escolha adequada do gás de carburação e da programação de temperatura, visto que tais fatores constituem etapas cruciais para a síntese de carbetos. Para misturas utilizando metano e hidrogênio, é recomendável que se utilize uma fração molar baixa de CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub> (OYAMA, 1992; LEQUERCQ, 1996).

Lee *et al.* (1987) estudaram a síntese de carbeto de molibdênio a partir do método de reação à temperatura programada (TPR), ou TPC, utilizando uma mistura de gases 20 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Sub-óxidos do precursor, MoO<sub>3</sub> foram inicialmente identificados e o Mo<sub>2</sub>C começou a ser formado posteriormente, o que coincidiu com picos de formação de água e de consumo de metano, ambos indicados no perfil de TPC. O carbeto de molibdênio sintetizado foi na forma hexagonal com área específica equivalente à 60 m<sup>2</sup>/g.

Leclercq *et al.* (1996) estudaram a síntese de carbetos de tungstênio por meio da carburação a temperatura programada em 20 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> e constaram que o processo de

carburação de tungstênio metálico ocorre em duas etapas, uma que se inicia em torno de 630 °C e uma segunda que se inicia entre 690 – 700 °C, esta última tem início antes que a primeira finalize completamente.

### 2.6.5. Carbeto de molibdênio

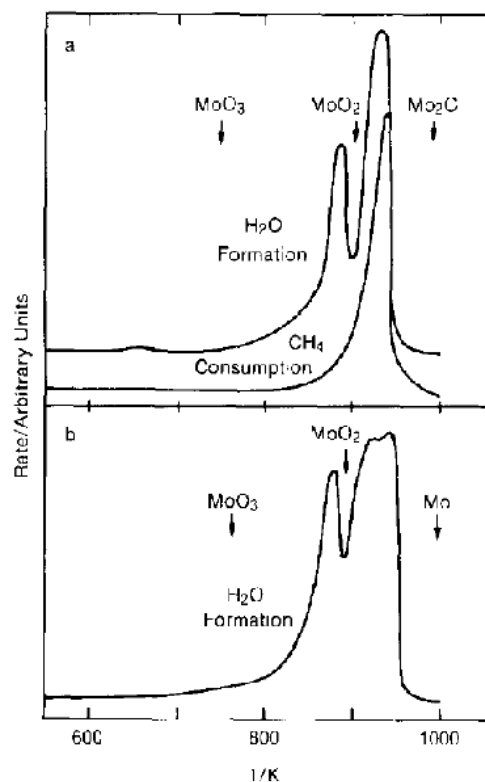
Carbetos de molibdênio tem sido alvo de pesquisa como catalisadores para as mais diversas reações, devido as suas propriedades similares às dos metais nobres. Esses carbeto, geralmente, possuem baixa área específica por serem materiais densos, porém é possível obter carbeto de molibdênio de alta área específica a depender do método de síntese empregado (MA *et al.*, 2017).

Os carbeto de molibdênio podem ser sintetizados por reação gás-sólido, reação líquido-sólido ou reação sólido – sólido, sendo a reação gás-sólido amplamente utilizada, conhecida como *Temperature Programmed Reaction* (TPR) ou *Temperature Programmed Reduction* (TPRe). As propriedades finais do carbeto de molibdênio dependem da taxa de aquecimento, da temperatura final da reação à temperatura programada (TPR), da taxa de fluxo de gases e da razão CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> utilizada (LEE *et al.*, 1987, MA *et al.*, 2017).

Lee *et al.* (1987) sintetizaram carbeto de molibdênio não suportado utilizando um óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) de baixa área específica. Para a síntese do carbeto, a reação à temperatura programada do MoO<sub>3</sub> com uma mistura de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> foi realizada à pressão atmosférica, sob uma taxa de aquecimento de 30 K/h e, posteriormente, 60 K/h.

A Figura 6 apresenta um perfil de TPR típico de uma síntese de Mo<sub>2</sub>C utilizando 20% de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> em 0,5g de MoO<sub>3</sub>, proposto por Lee *et al.* (1987), que, também compararam este com um perfil de redução do óxido, ambos sob taxa de aquecimento de 60K/h.

De acordo com as análises de Lee *et al.* (1987), o carbono foi incorporado à estrutura do sólido coincidentemente no segundo pico de formação de água e no pico correspondente ao consumo de metano. Baseado em estudos termodinâmicos e experimentais, estes pesquisadores encontraram uma temperatura ideal para a formação do Mo<sub>2</sub>C, 930K (656,85°C).



**Figura 6.** Perfil típico de TPR (a) Síntese do carbeto de molibdênio, (b) Redução do óxido de molibdênio.

(Lee *et al.*, 1987)

Ao sintetizarem carbeto de molibdênio e óxido de molibdênio suportados em uma zeólita, Wang *et al.* (1997) ressaltaram algumas características sobre a dispersão do molibdênio em uma zeólita. Aspectos como formação da monocamada de Mo na área externa de uma zeólita e a possibilidade de bloqueio dos canais do suporte devido à formação de multicamadas ao se utilizar alta carga metálica foram enfatizados. Porém, foi demonstrado que, quando a amostra é calcinada à 700°C por algumas horas, o molibdênio pode se difundir entre os canais de zeólitas, evitando o bloqueio dos mesmos. As condições de síntese do carbeto suportado foram 20 % de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> à 700°C em fluxo de 200 mL/min por um período de 12 horas, seguido de um fluxo de 10 % de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> na mesma temperatura por um período de 4 horas. Diante destas condições, os íons de Mo foram reduzidos para Mo<sub>2</sub>C, foi obtido entre 60-80% de espécies de Mo na forma de Mo<sub>2</sub>C depois que a reação chegou ao estado estacionário.

### 2.6.6. Carbeto de tungstênio

Carbetos de tungstênio possuem atividade catalítica similar aos metais nobres, propriedade esta que não é apresentada por catalisadores de tungstênio mássicos. Reações catalisadas por metais nobres; por platina, por exemplo; ocorrem sob atividade catalítica de carbeto de tungstênio. Isto pode ser explicado devido a alteração na distribuição eletrônica do tungstênio ao se introduzir átomos de carbono em sua estrutura (LEVY & BOUDART, 1973).

A inserção de carbono na estrutura do tungstênio, tal qual em qualquer outra síntese de carbeto, deve ser controlada, a fim de não se obter carbono pirolítico na superfície do catalisador (IGLESIA *et al.*, 1992; LEVY & BOUDART, 1973).

As formas de síntese e os precursores de carbeto de tungstênio são apresentados de diferentes maneiras na literatura. Hara *et al.* (2007) utilizaram o método da carburação à temperatura programada (777 °C – 900 °C) do  $W_2N$  e do  $WS_2$  em uma atmosfera carburante de 20 % de  $CH_4/H_2$  para a obtenção do WC. Partindo do precursor  $WO_3$ , Ribeiro *et al.* (1991) utilizaram o método da carburação à temperatura programada com mistura de gases  $CH_4/H_2/Ar$  com temperatura final equivalente a 1200 K e  $CH_4/H_2$  por carburação isotérmica à 1100 K. Os carbeto foram tratados com  $H_2$  (973 K), pós – síntese, para a remoção de carbono pirolítico. Utilizando grafite como fonte de carbono para a síntese e  $WO_3$  como precursor, Ma & Zhu (2010) sintetizaram carbeto de tungstênio a partir da mistura física dos compostos seguida de aquecimento à vácuo.

A carburação à temperatura programada (TPC) em misturas de  $CH_4/H_2$  para a síntese de carbeto de tungstênio é um processo que se desenvolve em etapas, iniciando com redução do óxido de tungstênio pelo  $H_2$  da mistura de carburação e posteriormente a redução pelo  $CH_4$ . A redução do  $WO_3$  em W metálico ocorre em pelo menos três etapas, a redução do  $WO_3$  em uma espécie metaestável, a posterior redução em  $WO_2$  e, por fim, a redução em W metálico. A adsorção e decomposição do  $CH_4$  ocorre em tungstênio metálico resultante da redução do  $WO_2$ . A primeira fase de carbeto de tungstênio formada corresponde a  $W_2C$  em torno de 650 °C, a fase WC apenas é formada em temperaturas mais altas, superiores à 690 °C (GIRAUDON *et al.*, 2000; LECLERCQ *et al.*, 1996).

## 2.7. Carbetos aplicados na abertura de anéis

Conforme reportado nas sessões anteriores, reações de abertura de anéis são tipicamente catalisadas por metais nobres. Metais nobres suportados em óxidos ácidos são ótimos catalisadores para abertura de anéis naftênicos, porém, além de possuírem alto custo para a síntese, são sensíveis ao envenenamento por enxofre (DU *et al.*, 2005).

Sabe-se que o petróleo bruto possui altas concentrações de compostos sulfurados em sua composição, necessitando de processos de hidrodessulfurização severa, porém enxofre em baixas concentrações ainda pode permanecer na carga, desativando o catalisador de metal nobre em um processo subsequente (DU *et al.*, 2005).

Considerando o custo econômico e a inviabilidade de aplicação de metais nobres como catalisadores em diversos processos industriais, a semelhança dos carbeto com os metais do grupo VIII pode ser uma alternativa atrativa para reações de abertura de anéis, tendo em vista o baixo custo relativo, a atividade catalítica e a resistência ao envenenamento apresentada por esses materiais.

Pesquisas sobre a aplicação de carbeto na reação de abertura de anéis são recentes e poucos estudos foram realizados até o momento.

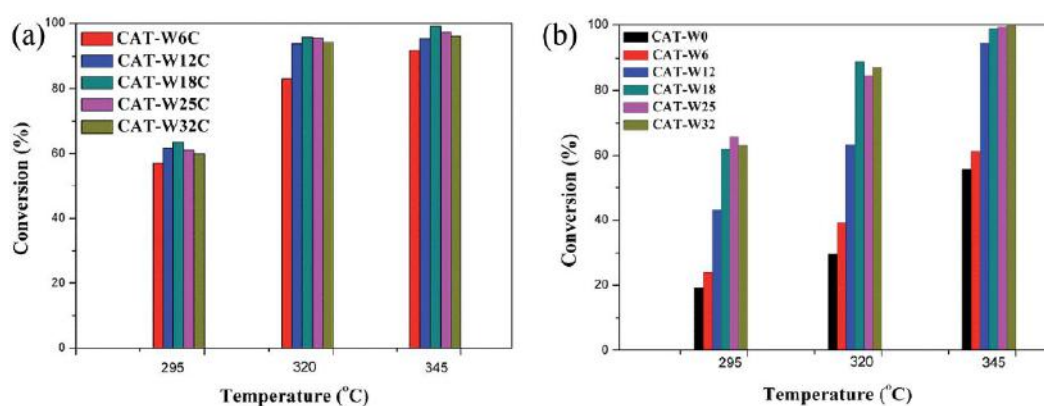
A atividade de catalisadores de carbeto de Ni-Mo suportado em zeólitas HY e HBeta, sílica-alumina,  $\gamma$ -alumina e em Al-SBA-15 foi avaliada por Mouli *et al.* (2009) para a abertura de anéis da decalina. Os carbeto de Ni-Mo suportados em HY e em HBeta apresentaram altos valores de conversão da decalina, sendo o carbeto suportado em HY o mais seletivo para produtos de abertura de anéis, isto evidenciou a influência do suporte na atividade catalítica. Devido ao maior tamanho de poro, área específica e maior quantidade de sítios ácidos, o carbeto Ni-Mo/HY apresentou melhores resultados.

O carbeto suportado em HY foi comparado com um catalisador de Pt-Ir suportado em HY. Em 260 °C, o carbeto apresentou maior conversão e maior seletividade para ROP do que o catalisador de platina e irídio. Em 240 °C, o carbeto e o catalisador de Pt-Ir apresentaram conversões próximas, mas a seletividade para ROP foi superior na reação catalisada por carbeto de Ni-Mo/HY.

Yuan *et al.* (2017a) utilizaram carbeto Ni-W suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - USY para reação de abertura de anéis da decalina. Neste estudo, foram sintetizados doze

catalisadores diferentes, sendo seis monofuncionais (óxido de Ni-W/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - USY) e seis bifuncionais (carbeto de Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – USY), variando a porcentagem de metal (W) impregnada no catalisador, e comparou-se o desempenho destes na abertura de anéis da decalina.

A Figura 7 apresenta a conversão da decalina em diferentes temperaturas de reação, utilizando carbeto de Ni-W e óxidos de Ni-W suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – USY com diferentes porcentagens de metal (5,2%, 10,1%, 14,7%,19,7%,25,2%, respectivamente representados pelos índices 6, 12, 18, 25 e 32).



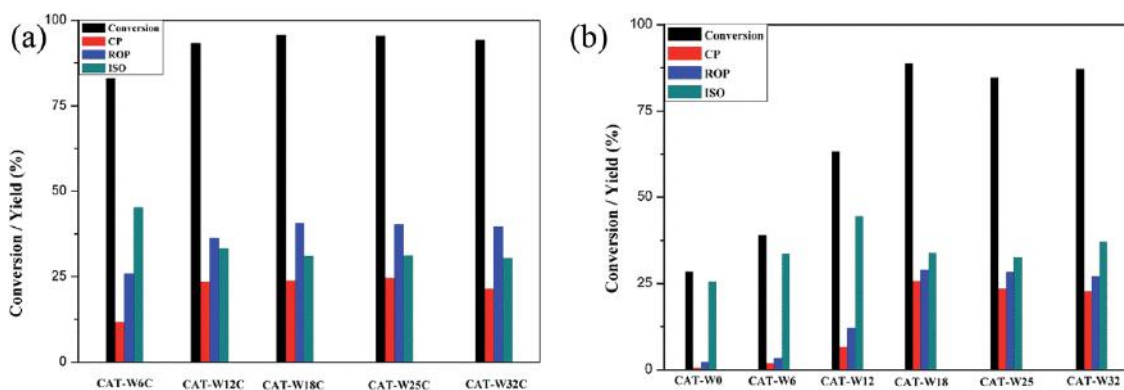
**Figura 7.** Conversão da decalina utilizando: (a) catalisadores bifuncionais, (b) catalisadores monofuncionais.

Yuan *et al.* (2017a)

A conversão da decalina obteve valores próximos a 100 % para o carbeto com 14,8% e 19,7% de tungstênio em sua composição, na temperatura de 320 °C. Este resultado ocorreu também em catalisadores monofuncionais (com porcentagem metálica de 14,8 %, 19,9 % e 25,4 %), porém em uma temperatura superior (345 °C).

De acordo com a Figura 8, percebe-se que a conversão da decalina em produtos de *Ring opening* (ROP), na temperatura de reação de 320 °C, foi maior em catalisadores bifuncionais (carbeto) com 14,7 % e 19,7 % de tungstênio, W18C e W25C, respectivamente.





**Figura 8.** Conversão da decalina e distribuição dos produtos à 320°C, (a) catalisadores bifuncionais, (b) catalisadores monofuncionais.

Yuan *et al.* (2017a)

Em comparação com um catalisador monofuncional de óxido Ni-W, os resultados para abertura de anéis utilizando o carbeto foram melhores. A conversão da decalina em produtos de *ring opening* utilizando carbeto como catalisadores foi superior em relação ao catalisador óxido, provavelmente em virtude das propriedades dos carbeto similares aos metais nobres.

Em um estudo comparativo realizado por Yuan *et al.* (2017b), as performances de carbeto, sulfeto, óxido e nitreto de Ni-W, suportados em um composto USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram avaliadas na reação de abertura de anéis, utilizando a decalina como molécula modelo. O carbeto e o óxido foram os catalisadores mais ativos para a abertura de anéis da decalina, durante as primeiras duas horas de reação, porém o óxido desativou após 10 horas de reação, enquanto que o carbeto se manteve ativo por mais de 90 horas de reação. Quanto à conversão em produtos de *ring opening*, dentre os quatro catalisadores avaliados, o carbeto de Ni-W foi o mais seletivo nas primeiras horas de reação. Ao final da reação, o catalisador com maior seletividade para ROP foi o sulfeto, porém, este apresentou atividade catalítica inicial inferior ao carbeto para a conversão da decalina. Por fim, o nitreto apresentou a menor conversão e a menor seletividade para ROP dentre os catalisadores testados. Neste estudo, o carbeto e o sulfeto de Ni-W podem ser considerados catalisadores adequados para a abertura de anéis, visto que o catalisador de carbeto suportado apresentou melhor atividade e maior seletividade, enquanto que o sulfeto apresentou atividade catalítica semelhante ao carbeto, ao longo da reação, e também uma melhor estabilidade.

Ardakani & Smith (2011) realizaram um estudo comparativo na aplicação de catalisadores Mo<sub>2</sub>C/HY e Pd/HY na reação de *Ring Opening* do naftaleno, tetralina e decalina. Ao utilizarem a decalina como reagente, o carbeto de molibdênio suportado apresentou uma melhor seletividade para produtos C<sub>10</sub> do que o catalisador de Paládio. Neste estudo, foram avaliados catalisadores com diferentes porcentagens de carbeto no suporte (zeólita HY), sendo 7 % Mo<sub>2</sub>C/HY e 20 % Mo<sub>2</sub>C/HY, a seletividade para produtos hidrogenados na conversão da decalina, foi praticamente a mesma para ambos, a seletividade para produtos de RO foi ligeiramente maior para o catalisador 20 % Mo<sub>2</sub>C/HY do que para o catalisador com menor teor de carbeto, mas o primeiro apresentou menor conversão que o de menor teor para a abertura de anéis da decalina. Um aumento do teor de Mo<sub>2</sub>C também decresce a acidez total dos catalisadores. Ao compararem os resultados dos testes com três moléculas reagentes (naftaleno, tetralina e decalina), identificaram que a conversão da decalina é reduzida com o aumento do teor de carbeto na zeólita, ao contrário do que ocorre com a tetralina e o naftaleno, constatando que, no caso da decalina, a acidez é o fator determinante para a atividade do catalisador, a isomerização direta da decalina em sítios ácidos funciona como rota precursora da abertura de anéis.

Liu & Smith (2008), ao estudarem diferentes catalisadores de carbeto de molibdênio suportados em uma zeólita HY, também investigaram a influência da dispersão e do teor de carbeto no suporte para a reação de abertura de anéis do naftaleno. Ao comparar a conversão do naftaleno do catalisador 20 % Mo<sub>2</sub>C/HY e do 27 % Mo<sub>2</sub>C/HY, os autores observaram que a conversão reduzia com o aumento da porcentagem de carbeto suportado e permanecia com o mesmo valor ao aumentar o teor de carbeto de 13 % para 20 %. A seletividade para ROP permaneceu relativamente constante com o aumento do teor de Mo<sub>2</sub>C, variando de 1 % a 2 %, porém para 13 % Mo<sub>2</sub>C/USY, obteve-se um melhor rendimento e melhor seletividade. Este comportamento se deve ao fato de que o aumento do teor de carbeto aumenta o número de sítios ativos bifuncionais disponíveis para a hidrogenação, isomerização e abertura de anéis, porém, um teor de Mo<sub>2</sub>C superior a 20 %, neste caso 27 %, reduz o número de sítios bifuncionais, o que resulta em uma menor conversão de produtos hidrogenados e consequente menor rendimento de ROP.

De acordo com o exposto nesta seção, carbetos apresentaram boa atividade catalítica e seletividade para produtos de RO em reações de *ring opening*. Sendo assim, a

possibilidade de pesquisa promissora fica evidente, visto que a reação em estudo utiliza, em sua maioria, catalisadores de metais nobres, que são caros e propícios ao envenenamento por enxofre.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais Utilizados

Para a realização desta pesquisa de dissertação, foram empregados os materiais a seguir:

##### 3.1.1. Gases

Hélio (*Air Products*, 99,9997% de pureza);

Hidrogênio (*Air Products*, 99,9992% de pureza);

Metano (*Air Products*, 99,9992% de pureza);

Nitrogênio (*Air Products*, 99,9992% de pureza);

##### 3.1.2. Reagentes

Heptamolibdato de amônio tetra-hidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Metatungstato de amônio hidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{XH}_2\text{O}$ )

Zeólita comercial USY CBV760 (*Zeolist International*)

#### 3.2. Metodologia Experimental

##### 3.2.1. Síntese dos Catalisadores

###### 3.2.1.1. Síntese dos precursores

###### 3.2.1.1.1. Preparo do precursor do carbeto de Molibdênio

Com o intuito de se obter 10 g de precursor do catalisador 20%  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{USY}$ , 8,774 g da zeólita USY CBV760 foram pesadas, baseando-se no teste de umidade previamente realizado com o material. Em seguida, a amostra de zeólita foi levada à uma mufla (100 °C) para secagem por um período de 24 horas.

Para se obter o óxido de molibdênio, 3,5 g de heptamolibdato de amônio foram pesados e solubilizou-se o material em 25 ml de água destilada.

Após secagem da zeólita, a solução de heptamolibdato de amônio foi impregnada na zeólita USY por impregnação ao ponto úmido, realizando sucessivas impregnações de solução intercaladas por secagem do material à 100 °C por uma hora.

Ao final da impregnação ao ponto úmido, a amostra foi calcinada sob uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C, na qual permaneceu por 5 horas.

Para a síntese do precursor de 10% de carbeto de molibdênio suportado na zeólita USY, o procedimento foi similar ao apresentado anteriormente, modificando apenas a massa de heptamolibdato de amônio (1,7347 g), o volume de água destilada (12,5 ml) e a massa do suporte, 9,8457 g de zeólita USY CBV 760.

#### **3.2.1.1.2. Preparo do precursor do carbeto de tungstênio**

Para a síntese dos precursores de 10% e 20% de carbeto de tungstênio suportado na zeólita comercial, o metatungstato de amônio foi solubilizado em água destilada. Para obter o precursor de 10 % W<sub>2</sub>C/USY, 1,299 g de metatungstato de amônio foram solubilizados em 5 ml de água destilada, e para obter o precursor de 20 % W<sub>2</sub>C/USY, utilizou-se 2,59 g do metatungstato em 10 ml de água, mantendo assim a mesma saturação da solução utilizada para o precursor de 10 % de carbeto de tungstênio. A solução foi impregnada na zeólita USY CBV760 via impregnação ao ponto úmido. Conforme reportado no preparo do precursor do carbeto de molibdênio, as impregnações foram intercaladas por secagem do material à 100 °C.

Ao final da impregnação, a amostra foi calcinada, sob uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, até 500 °C, permanecendo por 5 horas.

#### **3.2.2. Carburção à temperatura programada (TPC)**

Com a finalidade de determinar a temperatura ideal para a síntese de cada carbeto, os precursores foram carburados à temperatura programada em uma unidade multi-propósito empregando uma mistura de gases 20 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>. A taxa de aquecimento utilizada foi de 2,5 °C min<sup>-1</sup>, iniciando da temperatura ambiente até 1000 °C, ao se atingir tal temperatura, o forno foi desligado e aguardou-se atingir a temperatura ambiente para retirar a amostra.

### **3.2.3. Síntese dos carbetos**

#### **3.2.3.1. Síntese dos carbetos de molibdênio suportados**

Os carbetos de molibdênio suportados, sendo eles 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY, foram sintetizados de acordo com a metodologia de carburação à temperatura programada (TPC). O precursor, previamente calcinado, foi colocado em um reator com leito de lã de quartzo. A carburação utilizando 20 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (200 mL min<sup>-1</sup>) foi realizada aquecendo o sistema, à uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min<sup>-1</sup>, até 650 °C, temperatura mantida por 2 horas. Posteriormente, o sistema foi resfriado, ainda em atmosfera carburante, e submetido a passivação com 0,5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, como será descrito na seção 3.2.3.3.

#### **3.2.3.2. Síntese dos carbetos de tungstênio suportados**

Os carbetos de tungstênio suportados, sendo eles 10% W<sub>2</sub>C/USY e 20% W<sub>2</sub>C/USY, foram sintetizados de forma similar aos carbetos de molibdênio, seguindo a metodologia de carburação à temperatura programada (TPC), conforme descrito na seção anterior. O precursor, previamente calcinado, foi colocado em um reator com leito de lã de quartzo. O procedimento de carburação foi realizado utilizando 20 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (200 mL min<sup>-1</sup>) e o sistema foi aquecido, à uma taxa de aquecimento de 2,5 °C min<sup>-1</sup>, até 700 °C, a qual foi mantida por 2 horas. Posteriormente, o sistema foi resfriado, sob a mesma atmosfera carburante, até a temperatura ambiente e seguiu-se para o procedimento de passivação, reportado a seguir.

#### **3.2.3.3. Passivação dos catalisadores**

Conforme apresentado, carbetos de metais de transição são materiais pirofóricos, portanto, faz-se necessária uma etapa de passivação imediata à síntese, com a finalidade de armazenar ou transportar os catalisadores de forma apropriada. Após o resfriamento da amostra, pós-síntese, alterou-se o gás de alimentação ao reator para uma mistura 0,5%(v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50mL min<sup>-1</sup>) e esta corrente passou pelo reator por 12 horas, após este período, retirou-se a amostra e o catalisador foi armazenado em um dessecador à vácuo até a sua utilização na reação de abertura de anéis.

### **3.3. Caracterização dos precursores e catalisadores**

#### **3.3.1. Difração de Raios X (DRX)**

Para a identificação das fases cristalinas das amostras utilizou-se a técnica de caracterização de difração de raios X (DRX). A análise foi realizada em difratômetro *Rigaku*, modelo Miniflex, com aquisição de dados computadorizada, operado a 30 kV, 15 mA e com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre ( $\lambda$  Cu K $\alpha$  = 1,5418 Å) com ângulo de incidência ( $2\theta$ ) variando de 2° à 50°, em 2°min<sup>-1</sup>.

#### **3.3.2. Fisissorção de N<sub>2</sub>**

As medidas de área específica do suporte, precursores e catalisadores foram realizadas por meio da fisissorção de nitrogênio em equipamento Micrometrics ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020.

Aproximadamente 150 mg de cada amostra foram colocados no equipamento. Anteriormente à análise de adsorção física, a amostra a ser analisada foi previamente submetida à secagem (200 °C) e vácuo, por 18 horas, de modo a garantir a desgaseificação da mesma pela eliminação de água e outros possíveis contaminantes adsorvidos, com a finalidade de que as medidas de área específica não fossem comprometidas. Após o pré-tratamento, a amostra foi pesada novamente para determinar a sua massa real.

Após o pré-tratamento, a análise de adsorção física de N<sub>2</sub> foi realizada e a determinação da área específica foi conduzida empregando o método BET de ponto único, método dinâmico, por adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C.

#### **3.3.3. Quimissorção de monóxido de carbono (CO)**

A análise de quimissorção de CO foi realizada com o objetivo de quantificar o número de sítios ativos dos catalisadores sintetizados. Esta foi realizada *in situ*, empregando o método de pulsos a temperatura ambiente.

Inicialmente, a amostra foi submetida a um pré-tratamento utilizando He (50 mL min<sup>-1</sup>), partindo-se da temperatura ambiente até 200 °C, sob uma taxa de aquecimento de

10 °C min<sup>-1</sup>, ao atingir tal temperatura, a amostra permaneceu nesta por um período de 1 horas.

Após síntese do catalisador por meio da metodologia de TPC, descrita anteriormente, o sistema foi resfriado com He (50 mL min<sup>-1</sup>) até a temperatura ambiente e iniciou-se o processo de quimissorção.

Uma mistura de 5 % CO/He foi passada pelo *loop* de uma unidade de decomposição até a estabilização dos sinais ( $m/z = 28$  e  $m/z = 4$ ) do espectrômetro de massas, então, uma quantidade conhecida de CO foi injetada no reator, levando à formação de um pico no sinal da massa 28 (CO), o qual voltou a sua linha de base quando todo o CO passa pelo reator. A posição da válvula de *loop* foi colocada em “*D encher loop*” e permaneceu nesta posição até que se completasse o preenchimento com a mistura gasosa 5 % CO/He.

O procedimento de injeção de CO e enchimento do *loop* foi repetido até que a altura dos picos observados no sinal da massa 28 se tornou constante, indicando que a quimissorção de CO não estava mais ocorrendo.

A quantidade de CO quimissorvida foi calculada relacionando a área dos picos de cada um dos pulsos à área média dos picos que indicam quimissorção nula de CO. por meio da Equação 1:

$$N_{CO} = N_M \sum_{i=1}^n \left( 1 - \frac{A_i}{A_M} \right)$$

Sendo que:

$N_{CO}$ : quantidade de matéria (em  $\mu\text{mol}$ ) de CO quimissorvido no catalisador à temperatura ambiente;

$N_M$ : quantidade de matéria (em  $\mu\text{mol}$ ) de CO em cada pulso;

### 3.4. Avaliação catalítica

A reação de abertura de anéis naftênicos, utilizando a decalina como molécula modelo, foi realizada em reator de leito fixo em um intervalo de temperatura entre 260 e 300 °C, pressão de 3,5 MPa, razão molar H<sub>2</sub>/decalina = 100 mol/mol, WHSV = 0,44h<sup>-1</sup>. Um grama (1 g) de catalisador foi colocado no reator e misturado com SiC (0,59 – 0,84 nm), para que o volume de leito catalítico (6,5 cm<sup>3</sup>) se mantesse constante. Antes do início



da reação, os catalisadores foram reativados *in-situ*, partindo-se da temperatura ambiente até 500 °C sob uma taxa 2,5 °C min<sup>-1</sup>, utilizando H<sub>2</sub> (200 ml min<sup>-1</sup>).

Os produtos foram analisados em intervalos regulares de tempo em um cromatógrafo *Brucker* 450 equipado com uma coluna capilar (BR- 1 FS, 50 m x 0.25 nm x 0,5 μm) e um detector FID. A conversão da decalina e o rendimento dos diferentes produtos, agrupados por números de átomos de carbono, foram determinados a partir de análise em linha. Depois desta análise, os produtos condensaram à -7°C para posterior análise por cromatografia gasosa bidimensional acoplada com espectrometria de massas (GCxGC-MS) em um cromatógrafo *GCXGC Agilent 7890 A* equipado com um detector de massas *Agilent 5977 A*, um detector FID e duas colunas de diferentes polaridades (HP-INNOWAX 30 m x 250 μm x 0,25μm e DB-5, 5 m x 50 μm x 0,25 μm) conectadas em série por meio de um modelador sequencial de fluxo. Os produtos foram agrupados e definidos como produtos de isomerização (IsoD), produtos de *Ring Opening* (ROP), produtos de craqueamento (C<sub>9</sub>-), decanos de cadeia aberta (OCD – *Open Chain Decanes*), sendo estes também produtos de abertura de anéis desejáveis, e produtos de desidrogenação (DHP - *dehydrogenation products*). A Figura 9 apresenta a unidade utilizada para avaliação catalítica, localizada no *Instituto de Tecnología Química* de Valência – Espanha.



**Figura 9.** Unidade utilizada para avaliação catalítica dos catalisadores sintetizados.

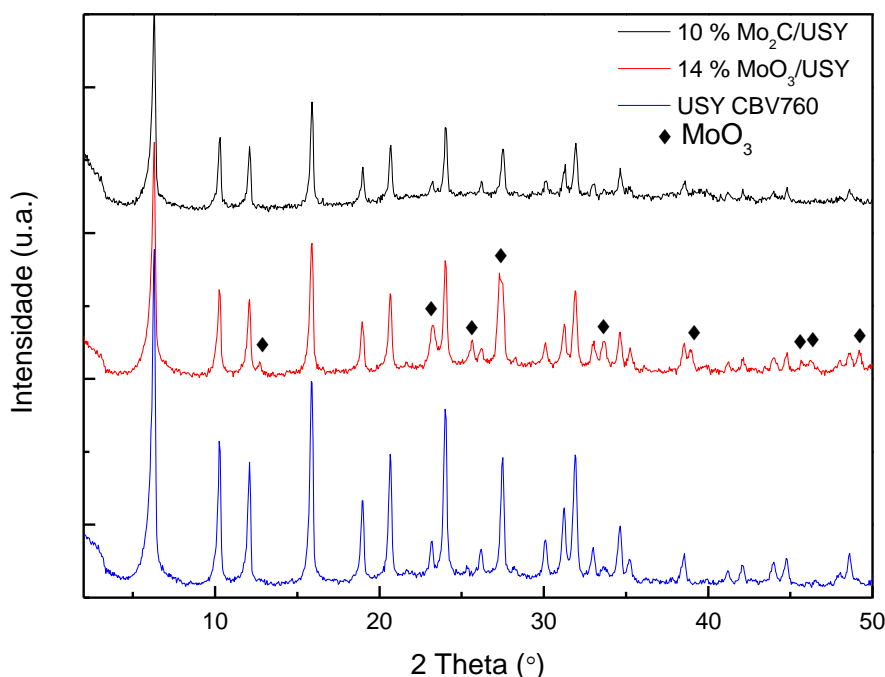
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Difratometria de raios X (DRX)

#### 4.1.1. Catalisadores 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY

Conforme explicitado na seção 3.2.1.1, a zeólita USY CBV 760 foi impregnada ao ponto úmido com óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) para a obtenção do precursor do carbeto de molibdênio. O precursor foi submetido à síntese TPC até 650 °C, onde se obteve carbeto de molibdênio.

Os difratogramas do suporte (USY CBV760), do precursor (14 % MoO<sub>3</sub>/USY) e do carbeto de molibdênio suportado (10 % Mo<sub>2</sub>C/USY) são apresentados na Figura 10.



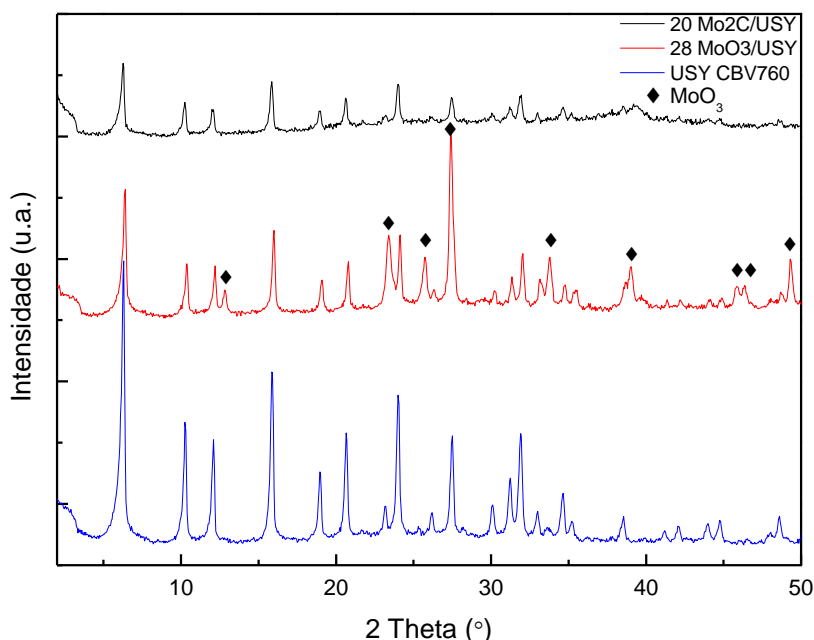
**Figura 10.** Difratograma de raios X do suporte (zeólita USY CBV 760), do precursor de carbeto de molibdênio (14 % MoO<sub>3</sub>/USY) e do carbeto de molibdênio suportado (10 % Mo<sub>2</sub>C/USY).

De acordo com o apresentado na Figura 10, percebe-se que houve uma efetiva impregnação do óxido de molibdênio na zeólita, comparando os difratogramas do suporte (USY CBV760) e do precursor (14 % MoO<sub>3</sub>/USY). Os picos característicos do suporte foram mantidos após impregnação e calcinação, indicando que não houve alteração da

estrutura cristalina da zeólita durante a síntese do precursor. Além disso, as linhas de difração em  $2\theta = 12,78^\circ, 23,4^\circ, 25,7^\circ, 27,4^\circ, 33,8^\circ, 38,9^\circ$  e  $49^\circ$ , indicam a presença do  $\text{MoO}_3$  com célula unitária ortorrômbica. As linhas de difração do óxido foram identificadas com o auxílio do software MDI Jade, referência do banco de dados  $\text{MoO}_3$  PDF#35-0609.

No difratograma do catalisador 10 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{USY}$  na forma passivada, é possível verificar que o óxido de molibdênio foi carburado, já que não se visualiza picos característicos destes e os perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}$  demonstraram que a carburação foi efetiva, ver seção 4.3.2. As linhas de difração do  $\text{Mo}_2\text{C}$  não foram observadas, provavelmente por conta do tamanho de cristalito do carbeto ser inferior ao limite de detecção da técnica e à possível dispersão das partículas do mesmo no suporte. Este resultado também foi observado por Ribeiro (2017) e Mouli *et al.* (2009). Ainda é possível verificar que a carburação não provocou alteração significativa na estrutura da zeólita, os picos característicos foram mantidos, ocorrendo apenas uma diminuição da cristalinidade.

Os difratogramas do suporte (USY CBV760), do precursor (28 %  $\text{MoO}_3/\text{USY}$ ) e do carbeto de molibdênio suportado (20 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{USY}$ ) são apresentados no Figura 11.



**Figura 11.** Difratograma de raios X do suporte (zeólita USY CBV 760), do precursor de carbeto de molibdênio (28 %  $\text{MoO}_3/\text{USY}$ ) e do carbeto de molibdênio suportado (20 %  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{USY}$ ).

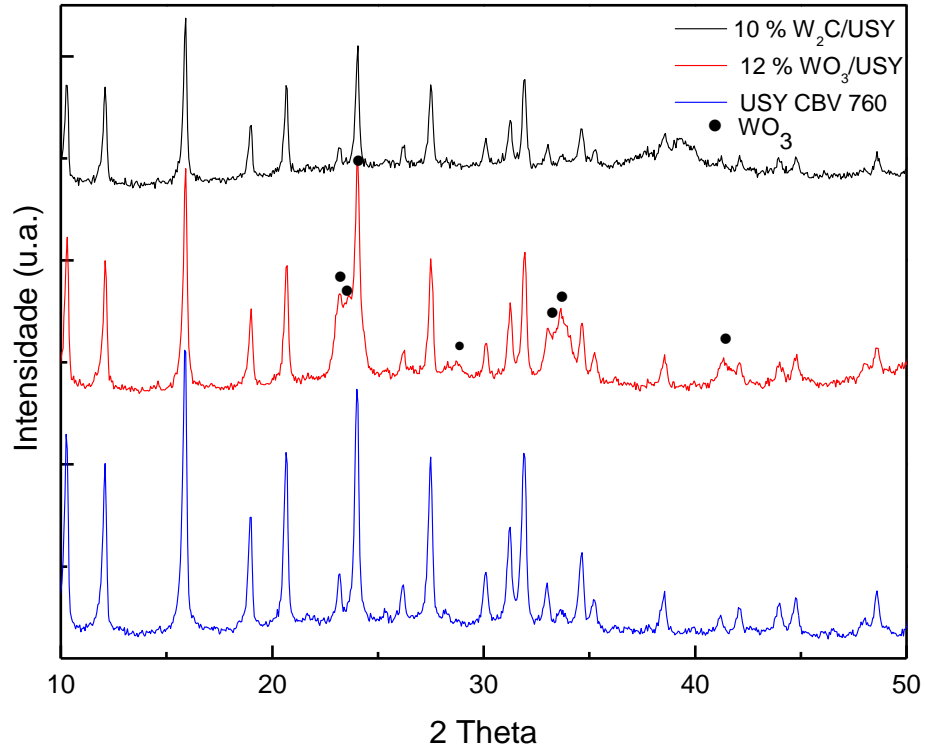
Da mesma forma que foi observado na síntese de 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY, percebe-se que a impregnação do óxido de molibdênio ocorreu conforme esperado. Conforme apresentado na Figura 11, verifica-se a presença dos picos característicos do óxido de molibdênio presentes na zeólita, também verificados com o auxílio do software MDI Jade, código de referência do óxido de molibdênio PDF#35-0609.

Quanto ao difratograma do carbeto de molibdênio, as fases carbídicas não se apresentaram explícitas no difratograma, novamente, isto pode ser explicado pela alta dispersão e pelo limite de detecção da técnica.

#### **4.1.2. Catalisadores 10 % W<sub>2</sub>C/USY e 20 % W<sub>2</sub>C/USY**

De forma similar à síntese do carbeto de molibdênio, os precursores do carbeto de tungstênio foram sintetizados via impregnação ao ponto úmido e, posteriormente, foram submetidos à carburação à temperatura programada para a síntese do carbeto.

A Figura 12, apresenta os difratogramas do suporte (USY CBV760), do precursor (12 % WO<sub>3</sub>/USY) e do catalisador (10 % W<sub>2</sub>C/USY).



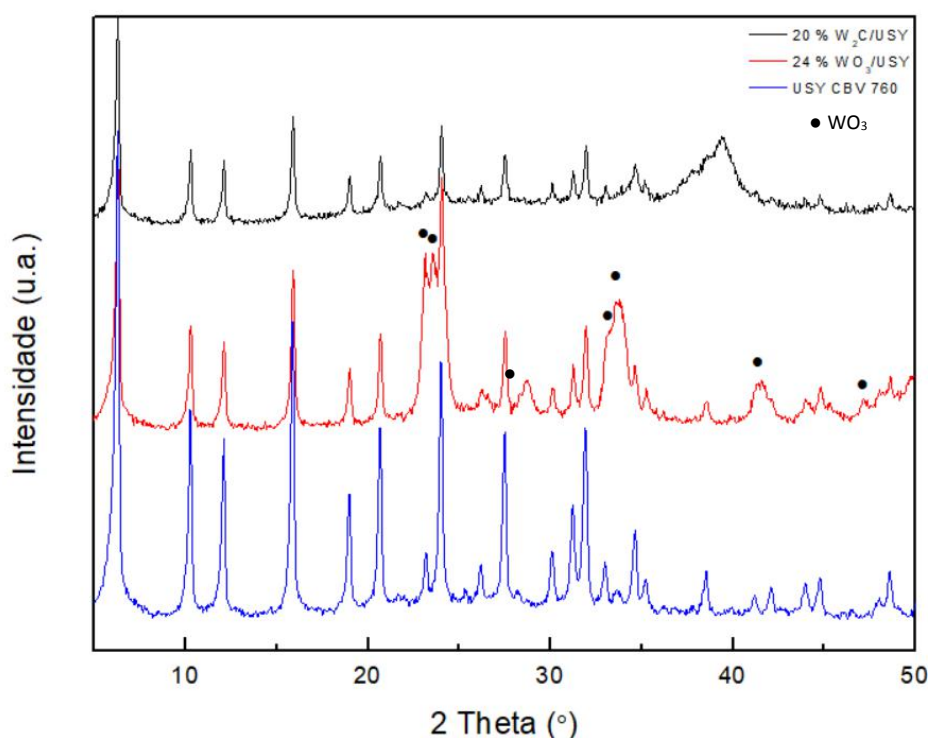
**Figura 12.** Difratoograma de raios X do suporte (zeólita USY CBV 760), do precursor de carbeto de tungstênio (12% WO<sub>3</sub>/USY) e do carbeto de tungstênio suportado (10% W<sub>2</sub>C/USY).

De acordo com o observado na Figura 12, a estrutura cristalina do suporte foi mantida após a impregnação e calcinação da amostra e houve a incorporação efetiva do óxido, conforme demonstrado pela presença dos picos característicos de óxido de tungstênio ( $2\theta = 23,1^\circ, 23,63^\circ, 24,098^\circ, 26,58^\circ, 28,77^\circ, 33,3^\circ, 33,6^\circ, 41,5^\circ, 47,2^\circ$ ), sendo estes identificados com o software MDI Jade (referência PDF#20-1324).

No difratograma do catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY na forma passivada, é possível verificar que o óxido de tungstênio foi carburado, pois não foram identificados picos característicos deste no difratograma do carbeto, apenas os picos do suporte. A redução e carburação do óxido é evidenciada no perfil de formação de H<sub>2</sub>O e CO apresentado na seção 4.3.4.

Na sessão 4.1.1 foi explicado que as linhas de difração de carbetos de metais de transição, geralmente, não são detectadas, devido ao limite de detecção do equipamento, entre outros fatores citados.

A Figura 13, apresenta os difratogramas do suporte (USY CBV760), do precursor (24 %  $\text{WO}_3/\text{USY}$ ) e do catalisador (20 %  $\text{W}_2\text{C}/\text{USY}$ ).



**Figura 13.** Difratograma de raios X do suporte (zeólita USY CBV 760), do precursor de carbeto de tungstênio (24 %  $\text{WO}_3/\text{USY}$ ) e do carbeto de tungstênio suportado (20 %  $\text{W}_2\text{C}/\text{USY}$ ).

Da mesma forma que pôde-se observar picos característicos de óxido de tungstênio no precursor 12 %  $\text{WO}_3/\text{USY}$ , foi possível observar as mesmas linhas de difração do óxido na Figura 13 (em vermelho), como também os picos da zeólita USY foram mantidos após a impregnação.

Linhas de difração do carbeto de tungstênio não foram identificadas de forma expressiva no difratograma (em preto) da amostra pós-carburação, conforme explicado anteriormente, porém, no caso da Figura 13, pode-se observar no intervalo  $2\theta = 38^\circ$  a  $40,4^\circ$ , linhas de difração características de carbeto de tungstênio ( $2\theta = 38,028^\circ, 39,568^\circ$ ), referência do banco de dados MDI JADE PDF#35-0776, constituindo mais uma evidência de carburação do óxido.

## 4.2. Fisissorção de N<sub>2</sub>

### 4.2.1. Precursores

A Tabela 2 apresenta os valores de área específica do suporte e dos precursores de carbeto de molibdênio ( 28 % MoO<sub>3</sub>/USY e 14 % MoO<sub>3</sub>/USY) e de carbeto de tungstênio ( 24 % WO<sub>3</sub>/USY e 12 % WO<sub>3</sub>/USY) suportados.

**Tabela 2.** Valores de área específica do suporte e dos precursores dos catalisadores

Amostra	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
USY CBV760	775
14 % MoO <sub>3</sub> /USY	600
28 % MoO <sub>3</sub> /USY	491
12 % WO <sub>3</sub> /USY	679
24 % WO <sub>3</sub> /USY	553

Conforme apresentado pela Tabela 2, o valor da área específica do suporte está aproximado ao valor apresentado pela *Zeolyst International*.

Quanto aos precursores dos carbetos de molibdênio e tungstênio, observou-se uma redução da área específica com relação ao valor apresentado para o suporte, isto se deve à incorporação do óxido na zeólita, conforme reportado na literatura (SOUZA, 2007; COSTA, 2011), o aumento do teor de óxido, ocasiona redução da área específica, devido a incorporação do óxido na zeólita e do bloqueio dos poros da zeólita pelo próprio óxido impregnado.

Na próxima seção serão discutidos os resultados de fisissorção de N<sub>2</sub> para os catalisadores, carbetos de molibdênio e carbetos de tungstênio suportados.

### 4.2.2. Catalisadores

De acordo com Ardakani & Smith (2011), como os cristais do Mo<sub>2</sub>C são muito grandes para conseguirem entrar nos microporos da zeólita, podendo ocorrer bloqueio

dos microporos da mesma pelo carbetos, o que sugere que o carbetos se localiza nos mesoporos do suporte.

A Tabela 3 apresenta os valores de área específica dos catalisadores carbetos de molibdênio (20 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY) e carbetos de tungstênio (20 % W<sub>2</sub>C/USY e 10 % W<sub>2</sub>C/USY) suportados.

**Tabela 3.** Valores de área específica dos catalisadores

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>g</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
<b>10 % Mo<sub>2</sub>C/USY</b>	<b>607</b>
<b>20 % Mo<sub>2</sub>C/USY</b>	<b>446</b>
<b>10 % W<sub>2</sub>C/USY</b>	
<b>20 % W<sub>2</sub>C/USY</b>	<b>535</b>

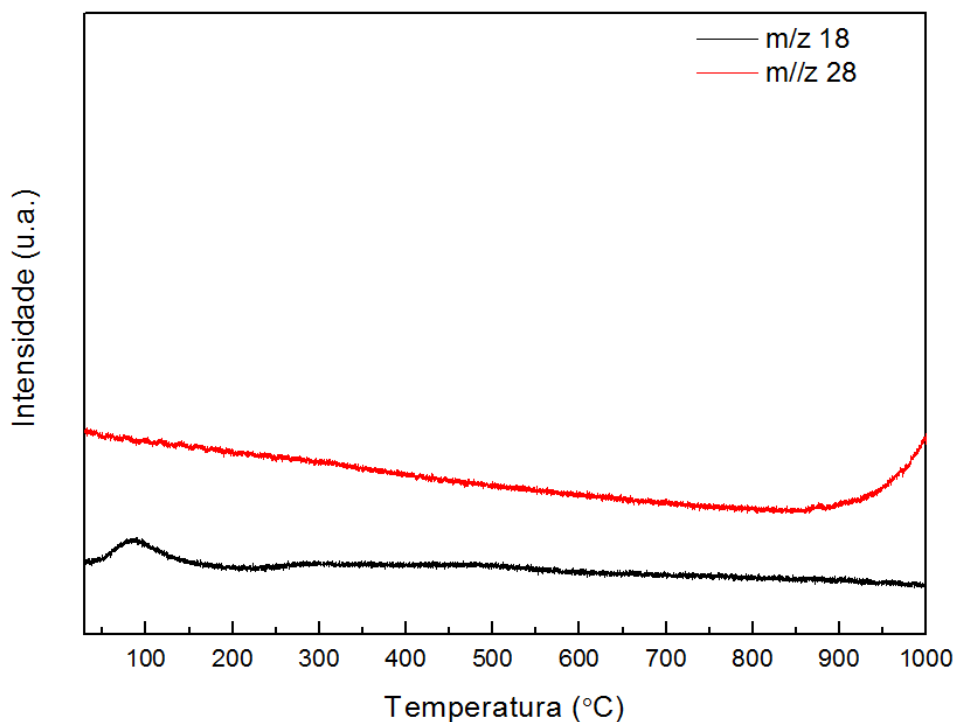
Conforme era-se esperado, não houve alteração significativa na área específica dos catalisadores em relação aos precursores, isto se deve ao fato dos carbetos não apresentarem área específica superior ao óxido. Iglesia *et al.* (1992), ao estudarem a área BET de carbetos sem carbono pirolítico em sua superfície, encontraram valores de até 36 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, tal valor quando comparado com a área da zeólita (775 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) torna-se insignificante. A semelhança dos valores de área específica dos carbetos e dos seus respectivos precursores também foi observada por outros autores (RIBEIRO, 2017; SOUSA, 2013)

### **4.3. Carburação à temperatura programada (TPC)**

#### **4.3.1. TPC da zeólita USY CBV760**

A Figura 14 apresenta o resultado da carburação à temperatura programada da zeólita USY CBV 760. Esta análise foi realizada com o intuito de se verificar se o suporte influenciaria na carburação do óxido.



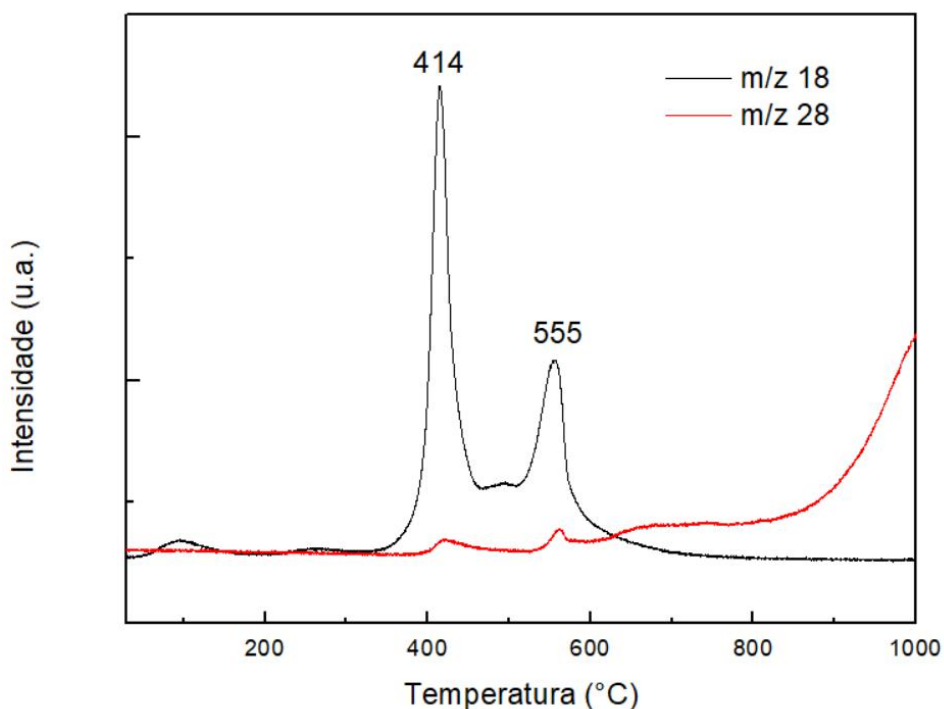


**Figura 14.** Perfil de TPC do suporte USY CBV 760.

No perfil apresentado, não houveram picos de formação de água ( $m/z$  18) ou de CO ( $m/z$  28), estes ocorrem quando há redução do óxido e posterior formação do carbeto de metal de transição. O pequeno pico de água à 100 °C representa apenas a umidade antes presente na zeólita. Assim, pode-se constatar o suporte não influencia no processo de carburação e se mantém estável, isto também pode ser verificado pelo difratograma do carbeto suportado. Sendo assim, a zeólita utilizada neste estudo constitui um suporte adequado para o carbeto a ser sintetizado nas condições de carburação apresentadas.

#### 4.3.2. TPC do precursor 28 % MoO<sub>3</sub>/USY

A Figura 15 apresenta o resultado da carburação à temperatura programada do precursor de catalisador 20 % de Mo<sub>2</sub>C/USY, realizada até 1000 °C com o objetivo de identificar a temperatura na qual o carbeto de molibdênio seria sintetizado.

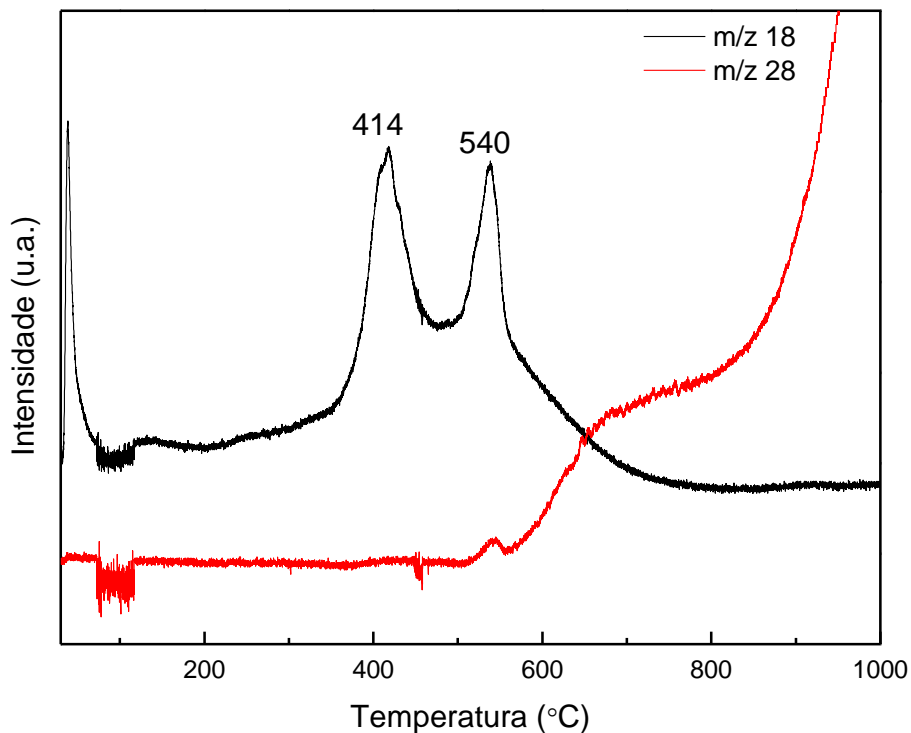


**Figura 15.** Perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO durante o TPC do precursor 28 % MoO<sub>3</sub>/USY.

Na Figura 15, observou-se que a primeira redução do óxido ocorre à 414 °C, primeiro pico referente à formação de água (m/z 18). Por ser um pico bem definido e de alta intensidade, este está associado à redução do trióxido de molibdênio, MoO<sub>3</sub> para MoO<sub>2</sub>. O segundo pico bem definido de redução ocorreu em 555 °C, a formação de água (m/z 18) e a formação de CO (m/z 28) ocorreram simultaneamente nesta temperatura, indicando a formação do carbeto de molibdênio. O correspondente à redução e carburação simultânea, que resulta na formação Mo<sub>2</sub>C, finalizou em torno de 650 °C. Este resultado está em concordância com resultados obtidos por Lee *et al.* (1973); Oyama, (1992), Hamelmann (2006) e Lee *et al.* (1991) os quais observaram a redução do óxido de molibdênio e que a carburação deste ocorre em torno de, ou em temperaturas próximas, 650 °C.

### 4.3.3. TPC do precursor 14 % MoO<sub>3</sub>/USY

A Figura 16 apresenta o perfil dos sinais das massas acompanhadas (m/z 18 e m/z 28) no espectrômetro de massas durante a carburação do precursor até 1000 °C.



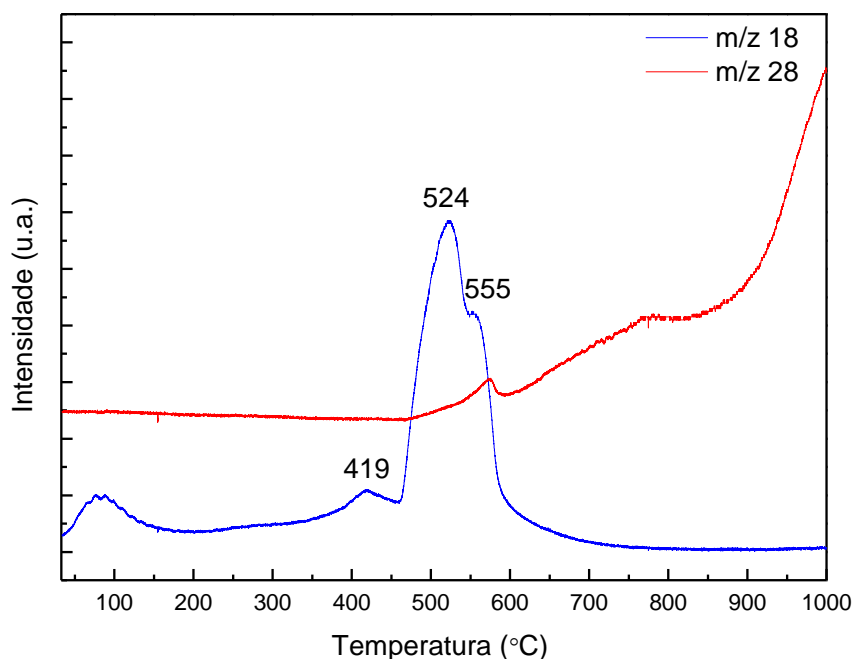
**Figura 16.** Perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO durante o TPC da amostra 14 % MoO<sub>3</sub>/USY.

A transformação de 14 % MoO<sub>3</sub>/USY em 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY ocorreu em duas etapas, sendo a primeira na temperatura de 414 °C e a outra em 540 °C, na qual também ocorreu a formação simultânea de CO (m/z 28) e água (m/z 18), tal qual durante carburação do precursor 28 % MoO<sub>3</sub>/USY. A temperatura na qual a redução cessa e há a formação de CO respectivamente, foi definida como aproximadamente 650 °C, como previsto e estudado por diversos autores (LEE et al., 1973; OYAMA 1992; RIBEIRO, 2017).

Com base nos resultados apresentados nas seções 4.3.2 e 4.3.3, os catalisadores 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY foram sintetizados utilizando a mistura de gases 20 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, a mesma taxa de aquecimento 2,5 °C min<sup>-1</sup> da síntese preliminar, partindo da temperatura ambiente até 650 °C.

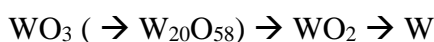
#### 4.3.4. TPC do precursor 24 % WO<sub>3</sub>/USY

A Figura 17 apresenta os perfis de formação de água (m/z = 18) e CO (m/z = 28) durante o TPC da amostra 24 % WO<sub>3</sub>/USY até 1000 °C.



**Figura 17.** Perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO durante o TPC da amostra 24 % WO<sub>3</sub>/USY.

Pode-se observar a formação de água em três temperaturas, as duas primeiras 419 °C e 524 °C representam a redução do óxido. Dependendo das condições de redução e carburação, há uma variedade de fenômenos que podem ocorrer durante estes processos e a forma como eles ocorrem. A redução do óxido ocorre em duas etapas principais, podendo ocorrer uma etapa intermediária (W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> ou W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>) a sequência usualmente reportada é apresentada da seguinte forma (LOFBERG *et al.*, 2000, LECLERCQ *et al.*, 1996; GIRAUDON *et al.*, 2000):



Na Figura 17, pode-se observar que as reduções ocorreram nas temperaturas 419 °C e 524 °C, há um ombro no segundo pico de água (555 °C), indicando a redução do dióxido de tungstênio. Quando CH<sub>4</sub> começa a reagir com o sólido, durante o segundo pico

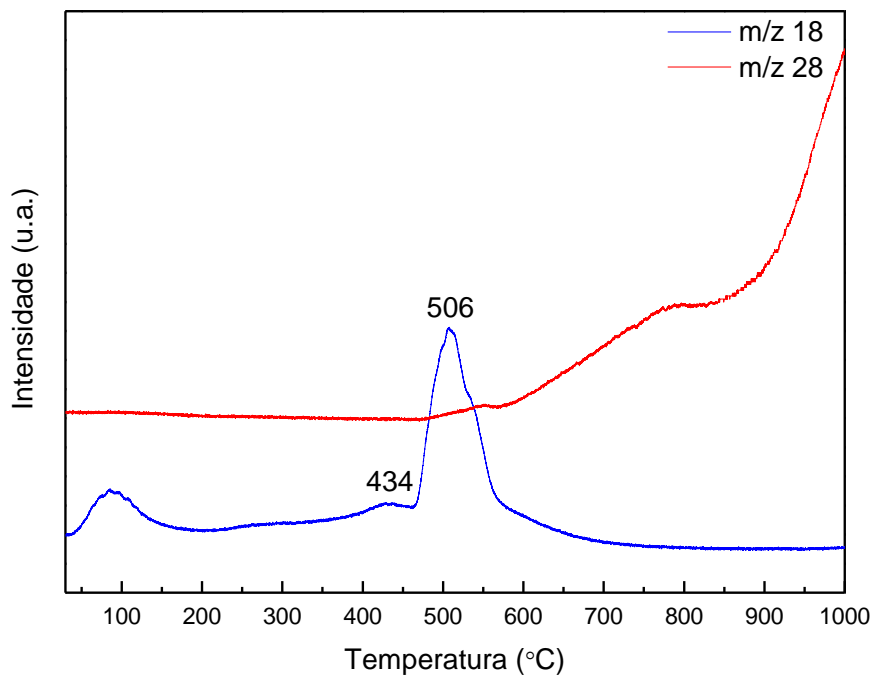
de redução, inicia-se a formação de CO (555 °C). Lofberg *et al.* (2000) verificaram comportamento similar em seus experimentos, porém devido aos experimentos realizados serem realizados em condições de pressão diferentes (pressão parcial dos reagentes entre 10 % e 95 % da pressão atmosférica), com maior porcentagem CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1/4), e formação de carbeto mássico, a temperatura de formação de fases carbídicas foi superior, o que pode ser justificado pelas condições experimentais diferentes.

Giraudon *et al.* (2000) observaram que o óxido de tungstênio (2 g) quando carburado à 700 °C sob vazão de 333 mL.min<sup>-1</sup> apresenta a fase W<sub>2</sub>C de forma majoritária e apenas uma pequena porcentagem de WC. Considerando que o nosso objetivo é a obtenção da fase W<sub>2</sub>C, no resultado do TPC, na Figura 17, apresenta a temperatura adequada para a síntese do catalisador almejado.

A temperatura de formação do carbeto de tungstênio (20 % W<sub>2</sub>C/USY) pode ser verificada após a efetiva redução do óxido e formação de CO, na Figura 17, estes fenômenos ocorrem em torno dos 700 °C, que está dentro da faixa de temperatura em que coexistem W<sub>2</sub>C e WC, sendo o primeiro em maior proporção, em conformidade com o descrito por Lequercq *et al.*, 1996.

#### **4.3.5. TPC do precursor 12 % WO<sub>3</sub>/USY**

A Figura 18 apresenta os perfis de formação de água (m/z 18) e CO (m/z 28) durante o TPC da amostra 12 % WO<sub>3</sub>/USY até 1000 °C.



**Figura 18.** Perfis de formação de H<sub>2</sub>O e CO durante o TPC da amostra 12 % WO<sub>3</sub>/USY.

Embora os picos de redução estejam menos expressivos, devido ao menor teor de precursor no suporte, é possível observar que houveram as etapas de redução do óxido em temperaturas próximas das apresentadas no TPC do precursor 24 % WO<sub>3</sub>/USY. O pico de CO não se apresentou explícito, contudo a presença de carvão de tungstênio, após a síntese até 700 °C, foi evidenciada pela quimissorção de CO (ver Seção 4.4).

Percebe-se que o segundo pico de redução finaliza em temperatura próxima de 700 °C, estando em consonância com o observado no perfil da Figura 18, sendo assim, ambos os catalisadores de carvão de tungstênio suportados foram sintetizados partindo-se da temperatura ambiente até 700 °C seguindo a metodologia de carburação à temperatura programada.

#### 4.4. Quimissorção de CO

Considerando que o procedimento de passivação acarreta uma oxidação superficial do catalisador e, conseqüentemente, oxidação dos sítios ativos, a quantificação do número de sítios ativos foi realizada *in situ*. Os carbões foram sintetizados e, imediatamente, se realizou a análise de quimissorção de CO. Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores de quimissorção de CO dos carbeto suportados em USY CBV 760

Amostra	QuimCO ( $\mu\text{mol CO g}^{-1}$ )
10 % Mo <sub>2</sub> C/USY	98
20 % Mo <sub>2</sub> C/USY	100
10 % W <sub>2</sub> C/USY	12
20 % W <sub>2</sub> C/USY	69

A quimissorção de CO é uma caracterização capaz de identificar os sítios ativos, indicar a presença de fases carbídicas e também é uma evidência da dispersão do catalisador.

Carbeto apresentam elevados valores de quimissorção de CO, desta forma, esta caracterização evidencia a presença de fases carbídicas no catalisador avaliado.

Lee *et al.* (1991), ao sintetizar carbeto de molibdênio suportado em alumina, obtiveram o valor de quimissorção de CO de  $80 \mu\text{mol.g}^{-1}$ , para um catalisador com teor metálico de 5 %. No estudo de Ramanathan & Oyama (1995), Mo<sub>2</sub>C foi caracterizado com o valor de  $99 \mu\text{mol.g}^{-1}$ . Ribeiro (2017), reportou quimissorção de CO com valor de  $150 \mu\text{mol.g}^{-1}$  para 30 % Mo<sub>2</sub>C/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes estudos apresentam valores de quimissorção de CO para carbeto de molibdênio, demonstrando que este catalisador tem por característica apresentar elevados valores de quimissorção de monóxido de carbono.

O catalisador 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY apresentou valor de quimissorção de CO de  $100 \mu\text{mol.g}^{-1}$ , este valor encontra-se de acordo com o esperado, tendo em vista os valores reportados na literatura. As variações entre os valores descritos no parágrafo anterior e o valor obtido podem ser justificados pela influência do suporte e pela porcentagem de carbeto suportado.

A quantidade de CO quimissorvida pelo catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY foi de  $98 \mu\text{mol.g}^{-1}$ , valor este um pouco inferior ao verificado para 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY, mas ainda bastante próximo. A explicação para tal semelhança pode estar centrada na possível aglomeração de cristalitos quando o teor de carbeto foi dobrado para 20 %.

Yuan *et al.* (2017a), ao estudarem catalisadores bifuncionais com diferentes teores de tungstênio no carbeto, identificaram quimissorções de até no máximo  $44 \mu\text{mol.g}^{-1}$  para Ni-W<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY, com teor de W de 14.7%. Aumentos do teor metálico no catalisador,

acima de 14.7 % de W, resultaram em redução dos valores de quimissorção. Esta redução, provavelmente, caracteriza aglomeração dos cristalitos do carbeto, e conseqüente menor dispersão, ocasionado pelo aumento em demasia da porcentagem deste no suporte.

A quimissorção de CO para o catalisador 20 % W<sub>2</sub>C/USY foi quantificada como 69 μmol.g<sup>-1</sup>, valor este inferior aos carbetos de molibdênio suportados. Esta diferença entre carbetos de molibdênio e tungstênio também foi observada por Szymanska-Kolasa *et al.* (2007).

Carbeto de tungstênio suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – USY foi estudado por Yuan *et al.* (2017b), utilizando óxido de níquel e óxido de tungstênio como precursores (18 % WO<sub>3</sub> e 4,5 % NiO), obtendo carbeto Ni-W suportado com quimissorção de CO de 44 μmol.g<sup>-1</sup>, valor inferior ao obtido neste trabalho, provavelmente devido ao menor teor de WO<sub>3</sub>, neste utilizamos 24 % WO<sub>3</sub>.

Devido a redução do teor de carbeto de tungstênio suportado, uma menor quimissorção de CO foi observada para o catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY. Porém, considerando que o valor apresentado foi significativamente baixo, será um teste que será repetido para fins de confirmação.

#### **4.5. Avaliação Catalítica**

Consoante com o explicado na seção 3.4., a reação de abertura de anéis naftênicos foi realizada utilizando a decalina como molécula modelo.

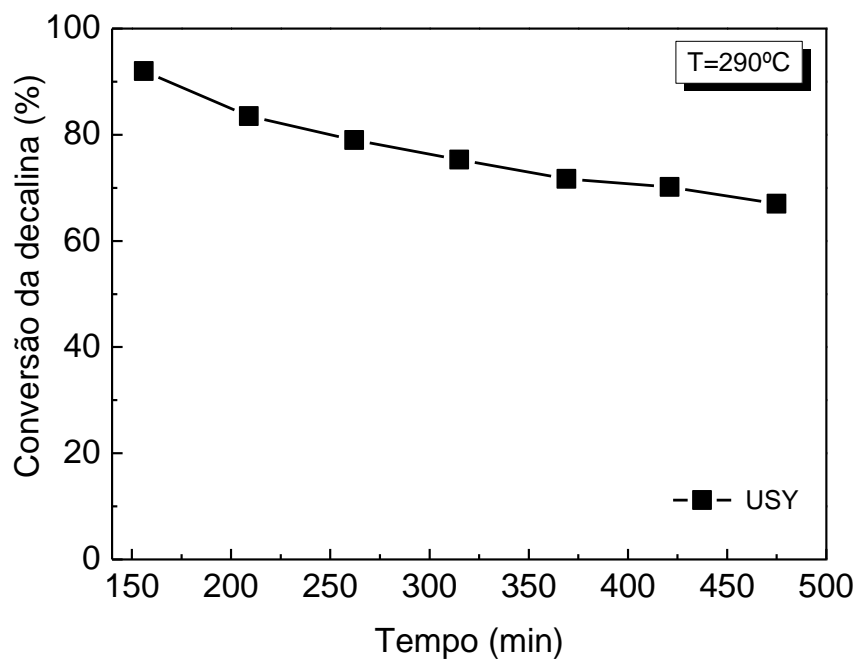
O estudo aqui reportado trata-se de um estudo comparativo entre quatro catalisadores, portanto avaliou-se, primeiramente, os dois catalisadores de carbeto de molibdênio suportados sob a finalidade de verificar a influência do teor de carbeto no suporte na atividade catalítica para a reação de abertura de anéis. De forma subsequente, os catalisadores de carbeto de tungstênio foram estudados com o intuito de verificar os aspectos citados anteriormente e a mudança do metal de transição do carbeto na atividade e seletividade.

A influência do suporte na reação de abertura de anéis também foi observada, para tal, conduziu-se os experimentos reacionais apenas com a zeólita USY CBV 760.

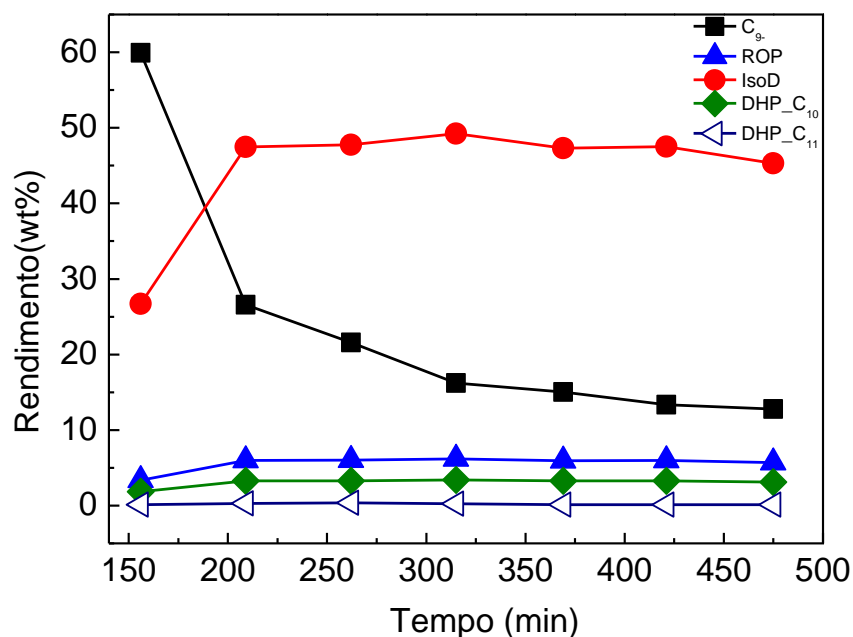


#### 4.5.1. Zeólita USY CBV 760

Sob o intuito de avaliar a influência do suporte na reação, como também verificar a real atividade catalítica dos carbetos na reação de abertura de anéis, realizou-se um teste catalítico com a zeólita USY CBV 760, na temperatura de 290 °C. Os resultados estão apresentados nas Figuras 19 e 20.



**Figura 19.** Conversão da decalina na reação utilizando a zeólita tipo USY CBV760.



**Figura 20.** Rendimento de produtos para a reação catalisada pela zeólita USY CBV 760, em função do tempo.

Conforme exposto na Figura 19, observa-se, inicialmente, que a zeólita apresenta alta conversão na temperatura de 290 °C, que gradativamente decai com o tempo, o que não ocorre com os catalisadores de carvão, conforme será apresentado posteriormente.

Pode-se observar na Figura 20, que, inicialmente, o rendimento majoritário na reação conduzida com a zeólita é representado por produtos de craqueamento e posteriormente por produtos de isomerização. O rendimento de produtos de abertura de anéis é significativamente inferior, evidenciando a atividade da zeólita para reações de craqueamento e isomerização, como era-se esperado devido a sua acidez.

A Tabela 5 apresenta os valores de rendimento de produtos para a reação realizada apenas com a zeólita USY CBV760.

**Tabela 5.** Rendimento dos produtos da reação de abertura de anéis utilizando como catalisador a zeólita USY CBV 760

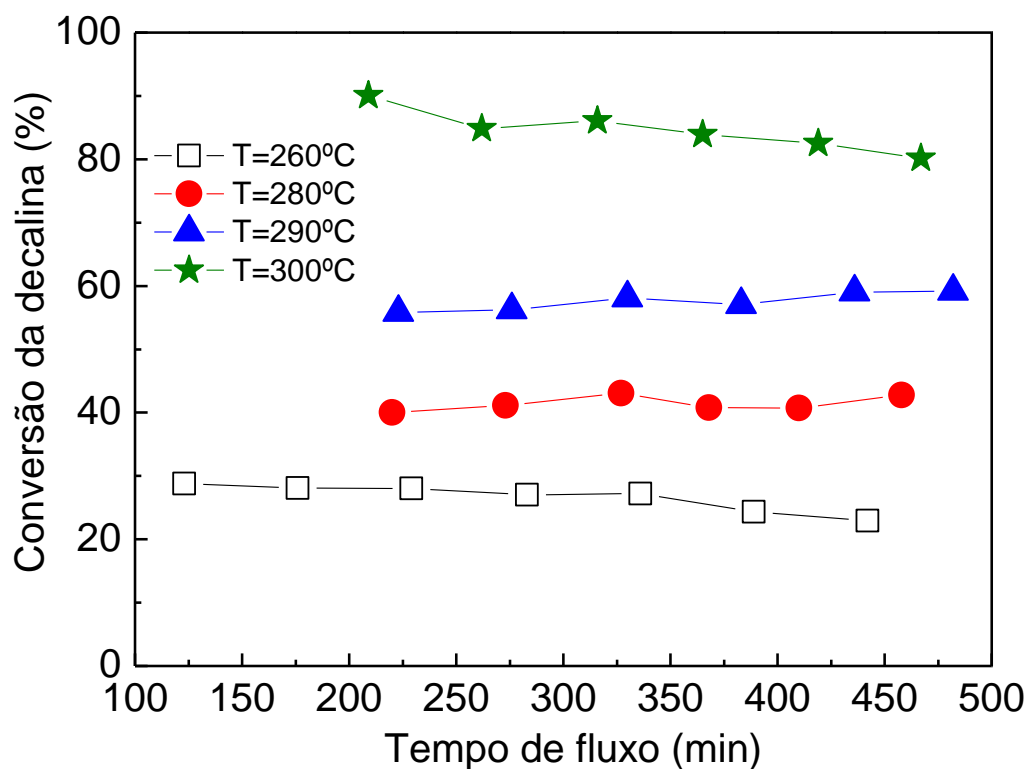
	<b>USY CBV 760</b>
<b>T (°C)</b>	290
<b>X<sub>D</sub> (%)</b>	83.7
<b>C<sub>9</sub> (wt%)</b>	26.6
<b>IsoD (wt%)</b>	47.5
<b>ROP (wt%)</b>	6.0
<b>OCD (wt%)</b>	0.0
<b>DHP (wt%)</b>	3.3
<b>C<sub>11</sub></b>	0.3
<b>ROP+OCD (wt%)</b>	6.0

Na temperatura de 290 °C, observou-se conversões próximas às verificadas para os catalisadores de carbeto de metais de transição, como será demonstrado nas próximas sessões. O rendimento de produtos de abertura de anéis (ROP e OCD), que são os desejáveis, foi baixo quando comparando aos produtos de isomerização e craqueamento, que são os majoritários.

#### **4.5.2. Catalisadores de carbeto de molibdênio suportados**

Após redução do catalisador com  $H_2 = 200 \text{ mLmin}^{-1}$ , a reação foi conduzida utilizando uma carga contendo uma razão molar  $H_2/\text{decalina} = 100$ . A conversão da decalina foi analisada em quatro temperaturas diferentes (260, 280, 290 e 300 °C), com respaldo em estudos previamente realizados (Yuan *et al.*, 2017, Santi *et al.*, 2013, Martínez *et al.*, 2016).

Os resultados do catalisador 20 %  $Mo_2C/USY$  estão apresentados na Figura 21 e do catalisador 10 %  $Mo_2C/USY$  na Figura 22.

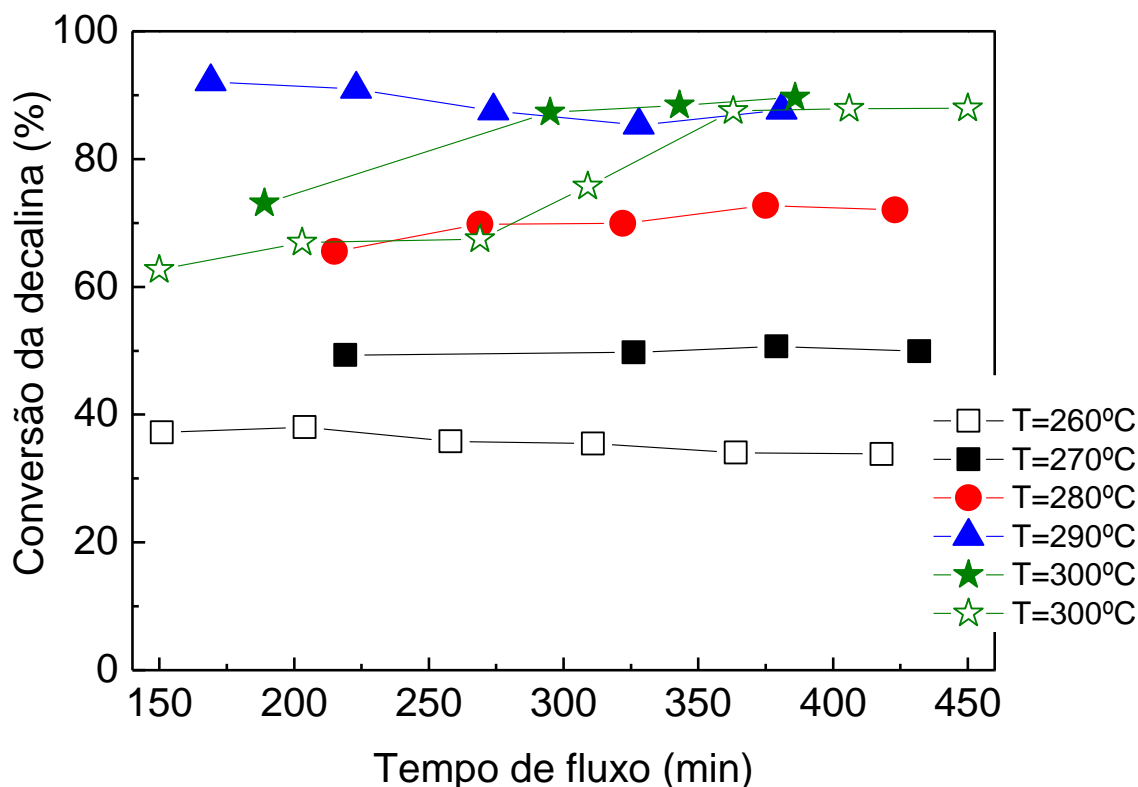


**Figura 21.** Conversão da decalina (%) em função do tempo (minutos) a diferentes temperaturas em um catalisador 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY.

A conversão da molécula modelo se manteve constante ao longo do tempo nas quatro temperaturas observadas. A maior conversão, inicialmente 90 % e que ao longo do tempo decaiu para 82 %, ocorreu na temperatura de 300 °C.

Quando suportado em zeólita HBeta, a conversão de aproximadamente 90 % foi atingida em 300 °C, em consonância com o que foi observado na Figura 21.

O comportamento da conversão em não apresentar mudanças significativas ao longo do tempo, quando carbeto de molibdênio suportado é utilizado, também foi observado por Mouli *et al.* (2009).



**Figura 22.** Conversão da decalina (%) em função do tempo (minutos) a diferentes temperaturas em catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY.

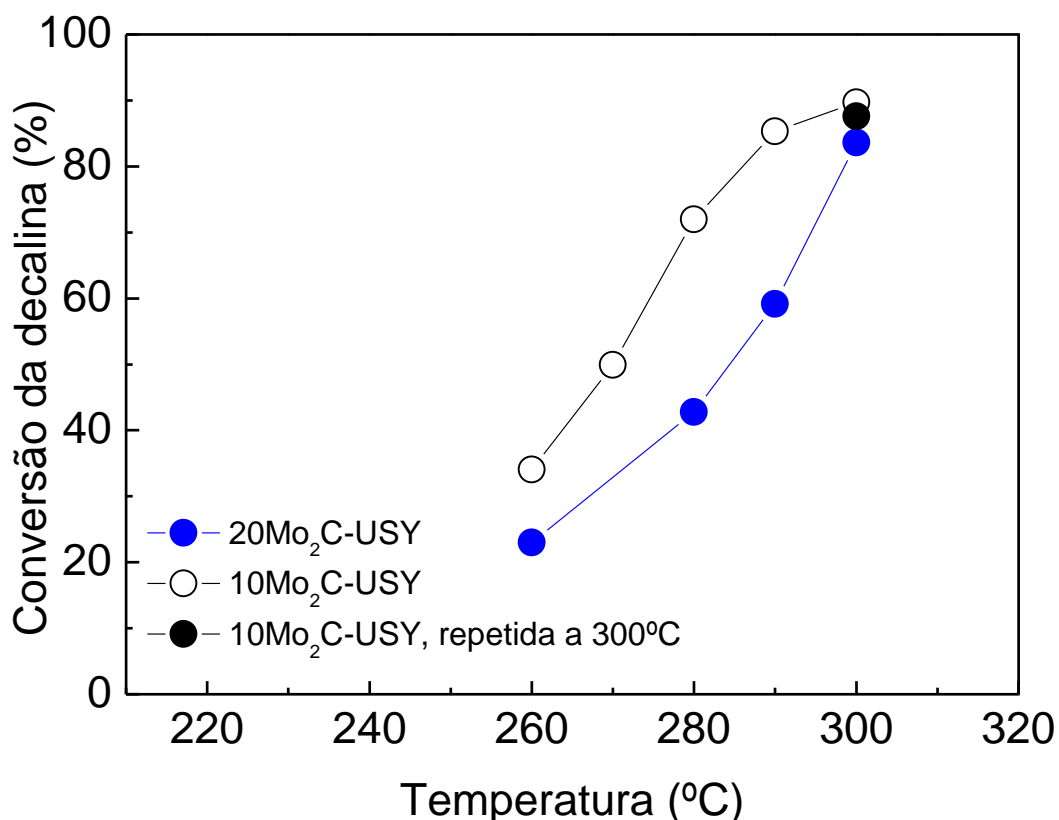
Similarmente à este estudo, Ardakani & Smith (2011) também observaram a influência da redução do teor de carbeto em uma zeólita, na reação de abertura de anéis.

Ao estudarem o catalisador 7 % Mo<sub>2</sub>C/HY, verificaram uma conversão da decalina de 72 % em 2h à 300 °C (WHSV = 1 h<sup>-1</sup>). Embora o tempo de residência dos experimentos realizados no estudo aqui apresentado seja superior, devido a própria velocidade espacial ser inferior, percebe-se que, em 300 °C, a conversão do catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY foi similar ao observado pelos autores no período de 200 minutos.

Os dois catalisadores (10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY) apresentaram valores de conversão praticamente iguais em 300 °C e o de menor teor de carbeto apresentou maiores conversões em uma temperatura inferior (290 °C). Assim, em aspectos de conversão, o menor teor de carbeto exibe-se como uma melhor propriedade, isto também foi observado por Ardakani e Smith (2011).

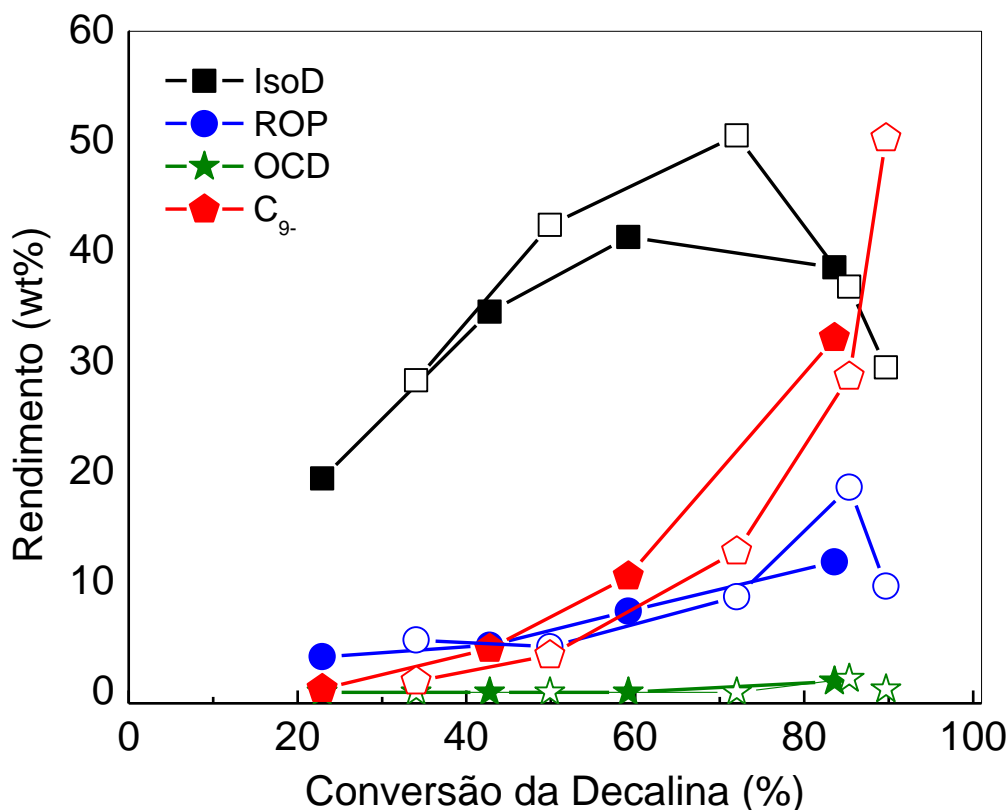
Especificamente para a molécula reagente estudada, decalina, a acidez é um fator importante na atividade catalítica, já que a isomerização direta em sítios ácidos é rota precursora para a abertura de anéis. Considerando que um maior teor de carvão no suporte reduz a acidez do catalisador, a amostra 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY se demonstra como mais adequada para conversão da decalina (ARDAKANI e SMITH, 2011).

A Figura 23 reporta o comparativo da conversão entre os dois catalisadores ( 10% Mo<sub>2</sub>C/USY e 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY) em função da temperatura de reação, ratificando que o catalisador com 10 % de carvão suportado alcança uma maior conversão a uma temperatura de reação constante. A reação à 300 °C foi repetida para confirmar o resultado, demonstrando que, nesta temperatura, os catalisadores expõem comportamentos praticamente iguais, este aspecto também foi observado por Liu & Smith (2008).



**Figura 23.** Conversão da decalina (%) em função da temperatura de reação (°C): comparativo dos catalisadores 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY.

A Figura 24 apresenta o rendimento dos produtos em função da conversão, para os catalisadores 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY.



**Figura 24.** Rendimento de diferentes produtos da reação (wt %) em função da conversão da decalina (%). 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY símbolos preenchidos; 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY símbolos não preenchidos.

Em ambos os catalisadores houve um rendimento majoritário de produtos de isomerização (IsoD), sendo no catalisador com menor teor de carbeto, um rendimento ainda maior destes produtos. Considerando o explicado anteriormente, que, para a molécula reagente decalina, a rota precursora da abertura de anéis pode ser a isomerização, este alto rendimento pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional da reação. De acordo com estudos de Du *et al.* (2005), os sítios ácidos podem catalisar reações de isomerização e craqueamento, uma acidez demasiada pode ocasionar rendimentos elevados de produtos de craqueamento e isomerização, o que possivelmente ocorreu na reação conduzida com estes catalisadores.

O segundo maior rendimento da reação, para os dois catalisadores, foi de produtos C<sub>9</sub>, confirmando a presença de reações de craqueamento, as quais são indesejáveis quando o objetivo é a abertura de anéis, visto que o intuito é obter produtos C<sub>10</sub>, denominados de ROP e OCD. Isto ocorre devido à influência excessiva da zeólita na reação, uma alternativa para reduzir as reações indesejáveis seria realizar tratamento de troca de prótons H<sup>+</sup> na zeólita por Na<sup>+</sup>, reduzindo a acidez. Arribas *et al.* (2016) verificaram que metais nobres dispersos em zeólitas de baixa acidez, nas quais os prótons foram trocados por cátions alcalinos como Na<sup>+</sup> ou Cs<sup>+</sup>, são mais seletivos para ROP e OCDs.

O rendimento de produtos de *Ring Opening* (ROP+OCD) foi semelhante para os diferentes teores de carbeto até uma conversão de 80 %, acima desta o rendimento dos produtos desejáveis torna-se maior para o catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY, em torno de 18%. Em altas conversões, o rendimento de ROP para 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY é ligeiramente inferior.

A Tabela 6 apresenta os valores de rendimento de cada grupo de produtos considerando as maiores conversões e as temperaturas de melhor performance para cada catalisador.

**Tabela 6.** Comparativo do rendimento de produtos da reação de abertura de anéis utilizando diferentes teores de carbeto de molibdênio no ponto máximo de rendimento de ROP + OCD.

	20 % Mo <sub>2</sub> C/USY	10 % Mo <sub>2</sub> C/USY
<b>T (°C)</b>	300	290
<b>X<sub>D</sub> (%)</b>	83,6	85,3
<b>C<sub>9</sub> (wt%)</b>	32,2	28,7
<b>IsoD (wt%)</b>	38,6	29,5
<b>ROP (wt%)</b>	11,9	18,6
<b>OCD (wt%)</b>	1,0	1,3
<b>DHP (wt%)</b>	0,1	0,0
<b>ROP+OCD (wt%)</b>	12,9	19,9

O catalisador 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY, obteve um rendimento máximo de ROP+OCD à 300 °C de 12,9 % e o 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY obteve 19,9 %. Também observou-se um pequeno



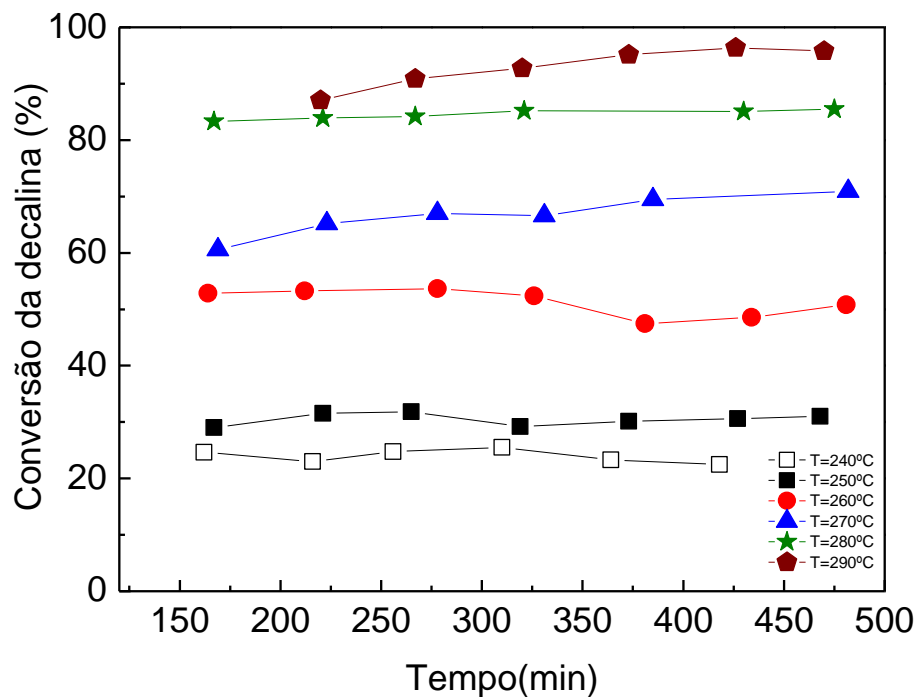
aumento percentual de decanos de cadeia aberta (OCD – *Open Chain Decanes*) para o catalisador com menor teor de carbeto (1,3 %), que seriam os produtos mais desejáveis, visto que possuem um maior índice de cetano, porém os valores encontrados ainda foram baixos.

Tendo em vista que a reação utilizando 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY obteve conversões superiores em uma temperatura inferior (290 °C) quando comparado com o catalisador de maior teor de carbeto e que apresentou maior seletividade para produtos de RO, concluiu-se que o menor teor de carbeto favorece a conversão e a seletividade para ROP+OCD. Adicionalmente, em consonância com os resultados demonstrados na análise de quimissorção de CO, pode-se perceber que o catalisador com menor teor de carbeto apresentou praticamente a mesma quantidade de CO quimissorvido que o de maior teor, evidenciando praticamente a mesma quantidade de sítios ativos. Tal semelhança pode estar relacionada com a aglomeração de cristalitos de carbeto no suporte quando se aumentou a porcentagem de carbeto, indicando também que o catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY apresenta uma melhor dispersão, ratificando, assim, os melhores resultados apresentados pelo mesmo, como também a necessidade da reação de sítios ácidos de Bronsted para a rota precursora da abertura de anéis, estes sítios se encontram em maior quantidade no catalisador de menor teor.

Quando comparados com metais nobres suportados, os carbetos apresentaram rendimentos para ROP inferiores e exigem temperaturas mais altas. Catalisadores de metais nobres suportados podem atingir rendimentos de ROP em torno de 27 % a 54 %, entre temperaturas 220 °C – 300 °C, a depender das condições reacionais e do tipo de metal nobre (Mouli *et al.*, 2009; Martínez *et al.*, 2016; Kubicka *et al.*, 2004).

#### **4.5.2. Catalisadores de carbeto de tungstênio suportados**

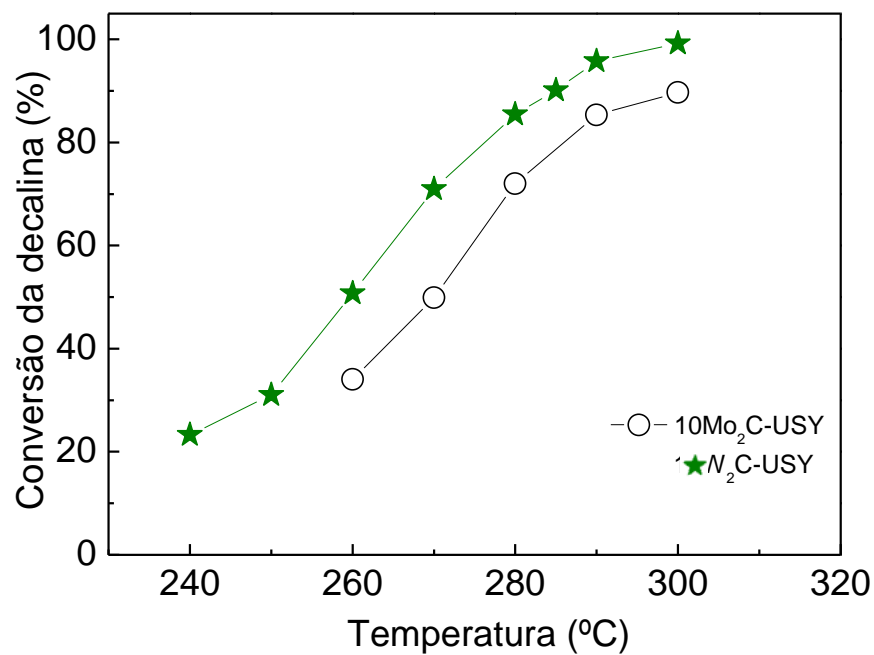
A Figura 25 apresenta as conversões da decalina apresentadas para o catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY.



**Figura 25.** Conversão da decalina a diferentes temperaturas para o catalisador 10 %  $W_2C/USY$ .

Comparando os catalisadores 10 %  $Mo_2C/USY$  com o 10 %  $W_2C/USY$ , percebe-se conversões similares. Quando na temperatura de 290 °C, é possível observar que o catalisador atinge uma conversão de quase 100 %, em um tempo de reação superior a 400 minutos.

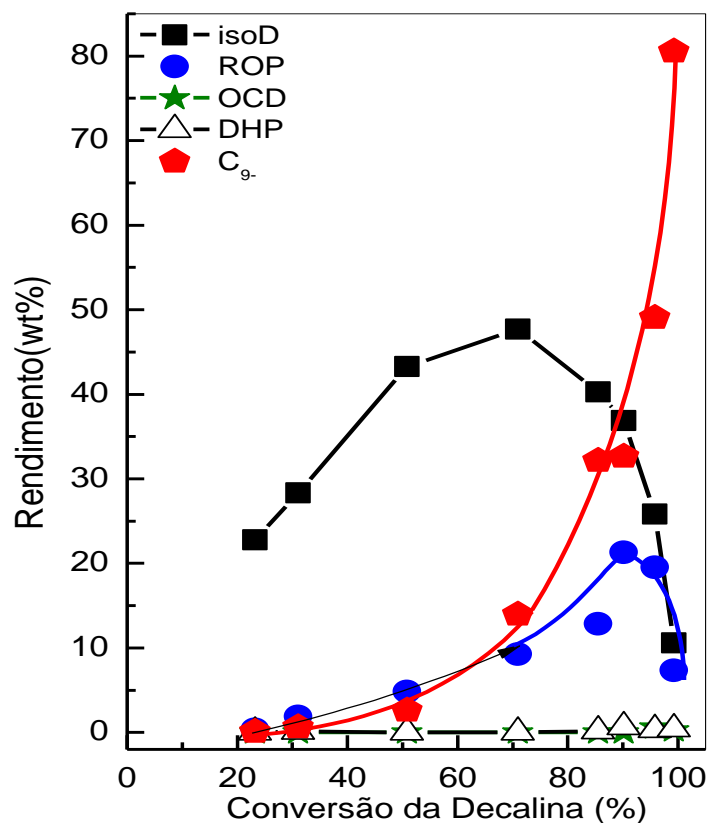
A Figura 26 apresenta a conversão da decalina em função da temperatura para o catalisador 10 %  $W_2C/USY$ . Adicionalmente, apresenta-se a conversão com o 10 %  $Mo_2C/USY$  para efeito comparativo.



**Figura 26.** Conversão da decalina em função da temperatura para os catalisadores 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 10 % W<sub>2</sub>C/USY.

Percebe-se que, em aspectos de conversão, o catalisador de carbeto de tungstênio apresentou uma melhor performance.

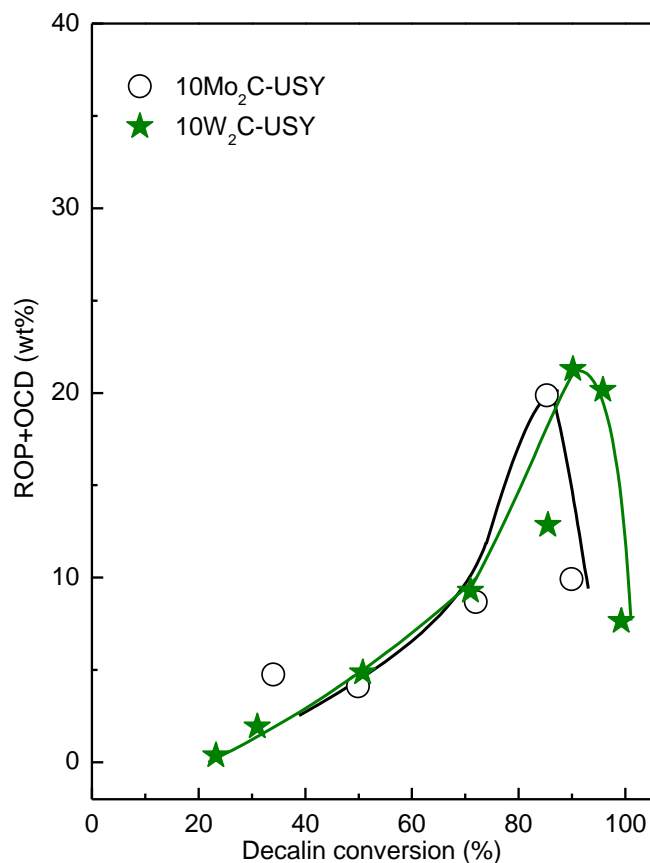
A Figura 27 apresenta o rendimento dos produtos para o catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY.



**Figura 27.** Rendimento dos produtos em função da conversão da decalina para reação com catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY.

De maneira similar ao comportamento dos carbetos de molibdênio suportados, houve um alto rendimento de produtos de isomerização e craqueamento, em detrimento dos produtos de *Ring Opening*, em virtude da reação obedecer um mecanismo bifuncional e da acidez da zeólita influenciar de forma demasiada na reação, conforme explicado anteriormente.

Para comparação entre os dois catalisadores com teor de 10 % de carbetos, a Figura 28 apresenta os rendimentos de ROP e OCD obtidos para ambos.



**Figura 28.** Comparativo de rendimento de produtos de abertura de anéis (ROP+OCD) para 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 10 % W<sub>2</sub>C/USY.

De acordo com o exposto na Figura 28, verifica-se um maior rendimento de produtos desejáveis quando se utilizou o carbeto de tungstênio. Esta melhor performance do carbeto de tungstênio em relação ao carbeto de molibdênio foi reportada em estudos com outras reações como na hidrogenotrogenação de carbazol (SZYMANSKA-KOLASA *et al.*, 2007b) e na atividade intrínseca para a reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (SZYMANSKA-KOLASA *et al.*, 2007a).

A Tabela 7 apresenta o rendimento de produtos, no máximo de rendimento para produtos de abertura de anéis, na reação realizada com o catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY, que ocorreu na temperatura de 285 °C, inferior ao catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY.

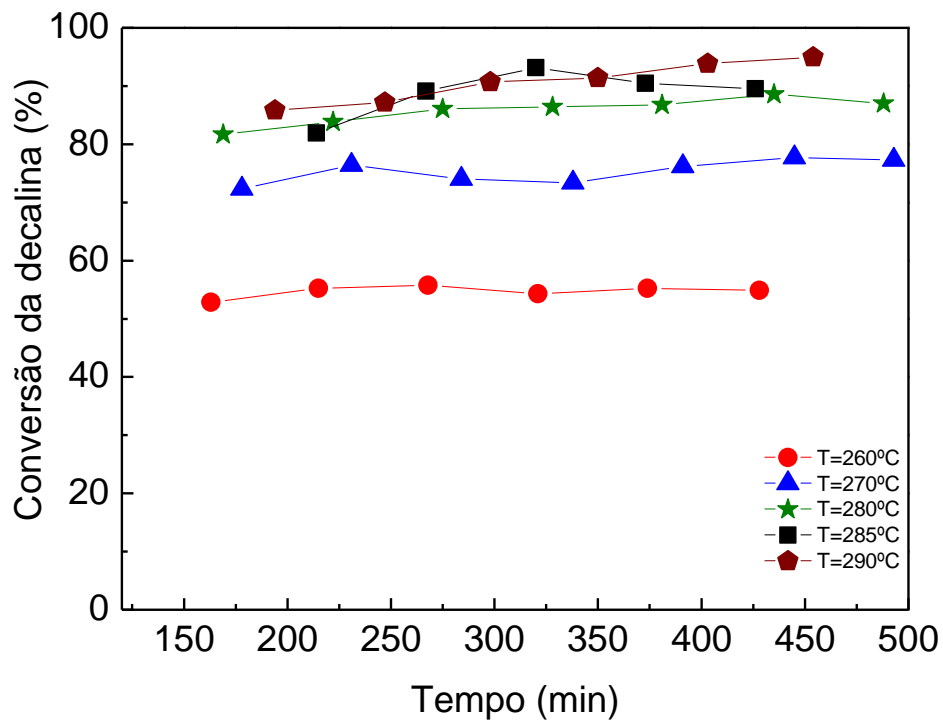
**Tabela 7.** Rendimento de produtos na temperatura de 285 °C para o catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY.

<b>10 % W<sub>2</sub>C-USY</b>	
<b>T (°C)</b>	285
<b>X<sub>D</sub> (%)</b>	90.2
<b>C<sub>9</sub>- (wt%)</b>	31.3
<b>IsoD (wt%)</b>	36.9
<b>ROP (wt%)</b>	21.3
<b>OCD (wt%)</b>	0.0
<b>DHP (wt%)</b>	0.7
<b>ROP+OCD (wt%)</b>	21.3

Na temperatura de 285 °C, obtive os melhores rendimentos de produtos desejáveis para o catalisador de carbeto de tungstênio. Conforme exposto na Tabela 7, o rendimento de ROP foi de 21, 3 %, sendo este superior aos resultados apresentados para os carbetos de molibdênio. Porém, nota-se que o rendimento de OCD, produto com maior índice de cetano foi 0,0 %, o qual representou uma pequena porcentagem nos catalisadores de Mo<sub>2</sub>C.

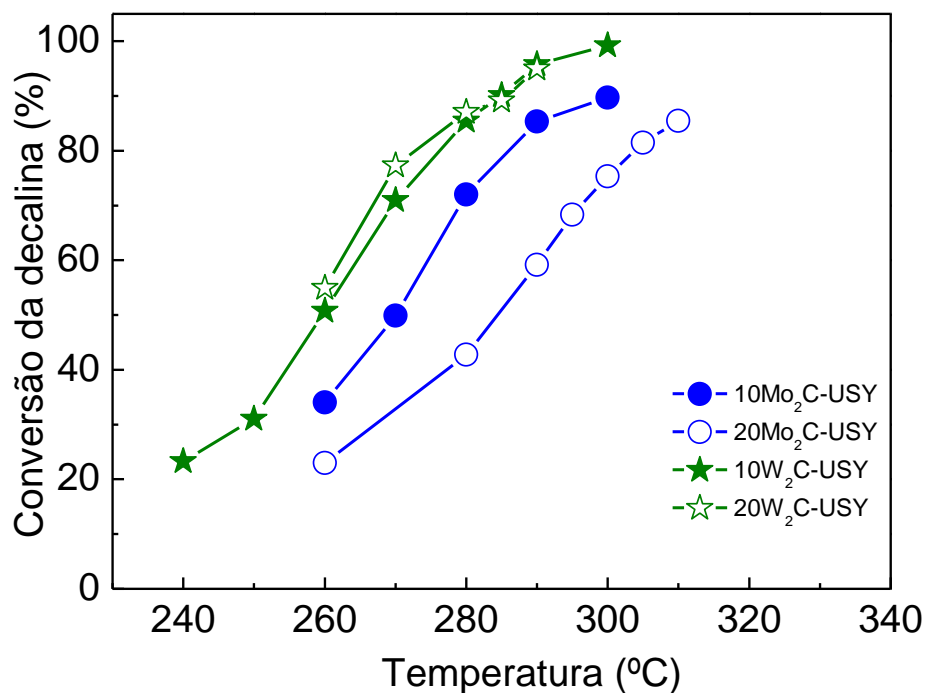
Nos estudos de Yuan *et al.* (2017a), carbeto de níquel - tungstênio suportado em alumina (3 g) foi estudado na reação de abertura de anéis a 320 °C, o rendimento de ROP reportado foi superior a 40 %. A discrepância com relação aos valores obtidos nesta pesquisa se explica devido substancial diferença da massa de catalisador utilizada, a temperatura reacional e a influência do suporte.

A Figura 29 apresenta a conversão da decalina em função da temperatura para o catalisador 20 % W<sub>2</sub>C/USY.



**Figura 29.** Conversão da decalina em função da temperatura para o catalisador 20 %  $W_2C/USY$ .

De acordo com a Figura 29, é possível perceber que o catalisador atinge altas conversões nas temperaturas de 280 a 290 °C. Quando comparado com o catalisador 10 %  $W_2C/USY$ , percebe-se que ambos apresentam conversões similares, isto pode ser identificado na Figura 30, a qual compara todos os catalisadores avaliados neste estudo, em aspectos de conversão.

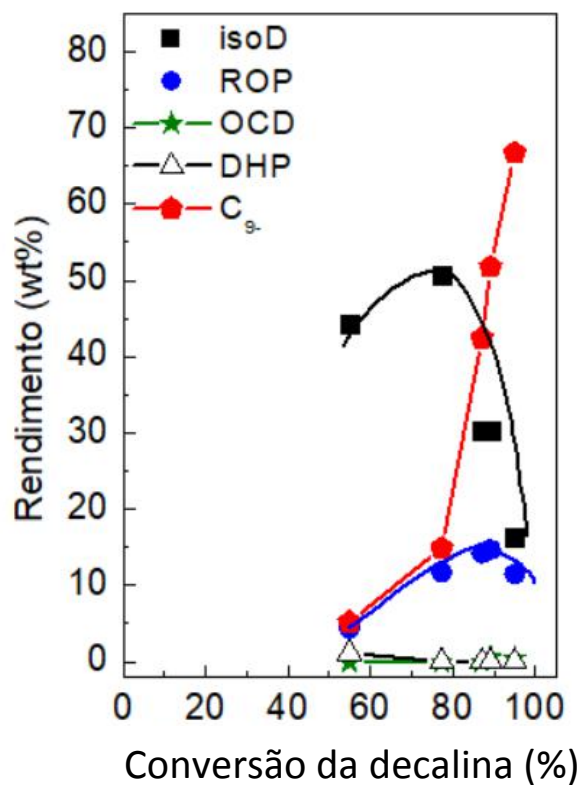


**Figura 30.** Comparativo da conversão da decalina de todos os catalisadores avaliados.

Em consonância com o observado na Figura 30, pode-se observar que os catalisadores de carbeto de tungstênio apresentaram melhores resultados em relação a conversão e que a variação do teor de W<sub>2</sub>C no suporte não influenciou na conversão, constituindo, assim, uma vantagem para o de menor porcentagem.

A Figura 31 apresenta o rendimento de produtos quando o catalisador 20 % W<sub>2</sub>C/USY foi utilizado, na maior conversão alcançada.





**Figura 31.** Rendimento de produtos para o catalisador 20 % W<sub>2</sub>C/USY.

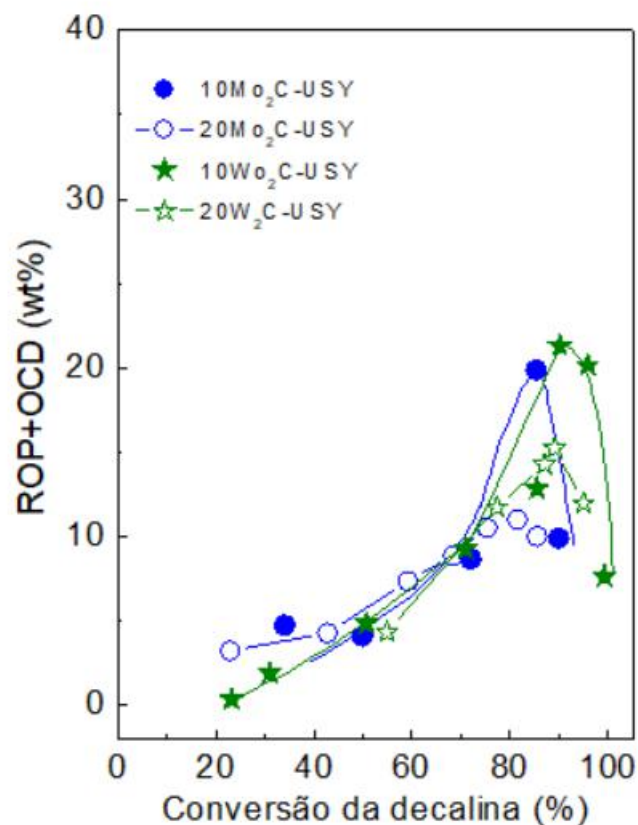
De acordo com o exposto na Figura 31 e da mesma forma que ocorreu com os outros catalisadores, houve um alto rendimento de produtos de isomerização e craqueamento em altas conversões, em virtude do suporte utilizado. Porém, de acordo com o exposto na Tabela 8, pode-se observar o rendimento de produtos de abertura de anéis.

**Tabela 8.** Rendimento de produtos para o catalisador 20 % W<sub>2</sub>C/USY na maior conversão.

<b>20 % W<sub>2</sub>C-USY</b>	
<b>T (°C)</b>	285
<b>X<sub>D</sub> (%)</b>	89.1
<b>C<sub>9</sub>- (wt%)</b>	51.8
<b>IsoD (wt%)</b>	22.1
<b>ROP (wt%)</b>	14.7
<b>OCD (wt%)</b>	0.5
<b>DHP (wt%)</b>	0.0
<b>ROP+OCD (wt%)</b>	15.2

Conforme exposto na Tabela 8, houve um rendimento de produtos IsoD e C<sub>9</sub> bastante elevado, indicando maior atividade da zeólita em detrimento do carvão. Desta maneira, um suporte com menor acidez seria a alternativa mais coerente para os catalisadores estudados. O rendimento de produtos desejáveis de 15.2 % foi inferior ao apresentado pelo catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY, sendo mais uma evidência de que o catalisador com menor teor é o mais adequado para a reação estudada, como ocorreu para os catalisadores de carvão de molibdênio.

A Figura 33 apresenta o comparativo dos catalisadores avaliados em relação ao rendimento de produtos desejáveis (ROP + OCD).



**Figura 32.** Comparativo de rendimento de produtos da reação conduzida com cada catalisador estudado.

A Figura 32 demonstra que o menor teor de carvão, para ambos os metais de transição avaliados, favorece o rendimento de produtos desejáveis. Ambos os catalisadores 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e 10 % W<sub>2</sub>C/USY apresentaram rendimentos iguais, conforme explicado na descrição da Figura 28, caracterizando-os como os de melhor desempenho para reação estudada.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Avaliou-se o desempenho de quatro catalisadores, 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY, 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY, 10 % W<sub>2</sub>C/USY, 20 % W<sub>2</sub>C/USY, na reação de abertura de anéis naftênicos em diferentes temperaturas. A partir dos resultados apresentados neste trabalho, foi possível concluir que:

- A reação de abertura de anéis ocorreu seguindo um mecanismo bifuncional, visto que sítios metálicos e sítios ácidos participaram da reação;
- O catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY apresentou melhor performance para a reação quando comparado com o 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY, considerando a similaridade das conversões e a seletividade de ambos os catalisadores para produtos de *Ring Opening*;
- Em ambos os catalisadores de carbeto de molibdênio, houve um rendimento majoritário de produtos de isomerização (IsoD), sendo no catalisador com menor teor de carbeto, um rendimento ainda maior destes produtos.
- A melhor performance do catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY pode ser explicada por dois fatores, sendo o primeiro o fato deste possuir mais sítios ácidos expostos, já que para molécula reagente, decalina, a rota precursora da abertura de anéis pode ser a isomerização, catalisada por sítios ácidos. O segundo fator está relacionado a grande semelhança entre os catalisadores com teores metálicos diferentes, de acordo com os resultados da quimissorção de CO, para o catalisador 20 % Mo<sub>2</sub>C/USY, pode ter ocorrido aglomeração dos cristalitos de carbeto, reduzindo a dispersão dos sítios ativo, a qual permaneceu bastante similar à do 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY.
- Sítios ácidos podem catalisar reações de isomerização e craqueamento, uma acidez demasiada pode ocasionar rendimentos elevados de produtos de craqueamento e isomerização, o que possivelmente ocorreu na reação conduzida com os catalisadores.
- Apesar do rendimento de produtos de isomerização ter sido elevado, pôde-se constatar a influência dos carbetos na reação para abertura de anéis, tendo em vista o rendimento de ROP+OCD, de quase 20 % para o catalisador 10 % Mo<sub>2</sub>C/USY e de 21 % para o catalisador 10 % W<sub>2</sub>C/USY, o qual não existia para a reação conduzida apenas com a zeólita.

- Os catalisadores de menor teor de carbeto suportado apresentaram melhores rendimentos de produtos desejáveis.
- Os catalisadores de carbeto de tungstênio e carbeto de molibdênio apresentaram comportamentos iguais quando comparados em rendimentos de ROP e OCD.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Realizar testes catalíticos de abertura de anéis naftênicos com catalisadores de carbeto de molibdênio e tungstênio em uma zeólita com menor acidez, com a finalidade de reduzir o rendimento de produtos de craqueamento e aumentar a porcentagem de produtos de *Ring Opening*.
- Avaliar a performance de catalisadores com menor teor de carbeto no suporte, como 7 % Mo<sub>2</sub>C/suporte e 15 % Mo<sub>2</sub>C/suporte
- Empregar carbetos bimetálicos para análise catalítica deste, com a finalidade de obter uma melhor dispersão e melhor seletividade.

## 6. REFERÊNCIAS

- ANP. Resolução nº 50, de 23 de dezembro de 2013. Disponível em <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.
- ANP. Resolução nº 65, de 09 de dezembro de 2011. Disponível em [www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=63899](http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=63899). Acesso em 20 de fevereiro de 2018.
- ANP. Petróleo e Derivados: óleo diesel. 2017. Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.
- ARKADANI, S. J.; SMITH, K. J. A comparative study of ring opening of naphthalene, tetralin and decalin over Mo<sub>2</sub>C/HY and Pd/HY catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 403, n. 1-2, p. 36-47, 2011.
- ARRIBAS, M. A.; MARTÍNEZ, A.; SASTRE, G. Simultaneous hydrogenation and ring opening of aromatics for diesel upgrading on Pt/zeolite catalysts. The influence of zeolite pore topology and reactant on catalyst performance. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 142 B, n. 7, p. 1015–1022, 2002.
- ARRIBAS, M. A.; MARTÍNEZ, A. Production of high cetane diesel fuels by simultaneous hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bifunctional molecular sieves based catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130 C, n. 1, p. 2585–2590, 2000.
- BLANCO, E. et al. Effect of H<sub>2</sub>S on the mechanisms of naphthene ring opening and isomerization over Ir/NaY: A comparative study of decalin, perhydroindan and butylcyclohexane hydroconversions. *Applied Catalysis A: General*, v. 550, n. 2027, p. 274–283, 2018.
- CALEMMA, V.; GIARDINO, R.; FERRARI, M. Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bi-functional catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 7, p. 770–776, 2010.
- CHEVRON CORPORATION. Diesel fuels: technical review. San Ramon – CA, The United States of America. 2007.
- COOK, B. R., WILKINSON, B. B., CULROSS, C. C., HOLMES, S. M. MARTINEZ, L. E., Hydrogen transfer induced cleavage of biaryl bonds. *Energy Fuels*, v. 11, p. 61-75. 1997.
- CORMA, A., GRANDE, M. S., GONZALEZ-ALFARO, V., ORCHILES, A. V. Cracking activity and hydrothermal stability of MCM -41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite. *Journals of Catalysis*, v. 159, p. 375-382. 1996.
- DU, H. et al. The chemistry of selective ring-opening catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 294, n. 1, p. 1–21, 2005.

- D'IPPOLITO, S. A., ESPECEL, C., VIVIER, L., EPRON, F., PIECK, C. L. Influence of the Brønsted acidity, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio and Rh-Pd content of the ring opening: Part I. selective ring opening of decalin. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 532-540. 2014.
- FABUSS, B. M., SMITH, J. O., SATTERFIELD, C. N., **Advances in petroleum chemistry and refining**, v. 9, p. 157. 1964.
- FEITOSA, L. F., *Síntese e avaliação catalítica de carbetos de tungstênio (W<sub>2</sub>C) para a reação de HDS*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- GAULT, F. G. Mechanisms of skeletal isomerization of hydrocarbons on Metals. **Advances in Catalysis**. v. 30, p. 1-90. 1981.
- GIRAUDON, J. M., DEVASSINE, P., LAMONIER, J.F., DELANNOY, L., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., Synthesis of tungsten carbides by temperature-programmed reaction with CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixtures. Influence of the CH<sub>4</sub> and hydrogen content in the carburizing mixture. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 154, n. 2, p. 412-426. 2000.
- HAMELMANN, C. R. A. *Carbeto de molibdênio e de paládio- molibdênio suportado em zeólita Y como catalisador na reação de acoplamento não oxidativo do metano*. 2006. Tese (Doutorado em Química). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- HAAS, A., RABL, S.; FERRARI, M., CALEMMMA, V., WEITKAMP, J; Ring opening of decalin via hydrogenolysis on Ir/- and Pt/silica catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 425-426, p. 97-109, 2012.
- HARA, Y. et al. New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 332, n. 2, p. 289–296, 2007.
- IGLESIA, E.; RIBEIRO, F. H.; BOUDART, M.; BAUMGARTNER, J. E. Synthesis, characterization, and catalytic properties of clean and oxygen modified tungsten carbides. **Catalysis Today**, v. 15, p. 307-337. 1992.
- IGLESIA, E., SOLED, S.L., KRAMER, G. M. Isomerization of alkanes on sulfated zircônia: promotion by Pt and by Adamantyl hydride transfer species. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 238-253. 1993.
- KORTUNOV, P., VASENKOV, S., KARGER, J., VALIULLIN, R., GOTTSCHALK, P., FÉ ELÍA, M., PEREZ, M., STOCKER, M., DRESCHER, B., McELHINEY, G., BERGER, C., GLASER, R., WEITKAMP, J. The role of mesopores in intracrystalline transport in USY zeolite: PFG NMR diffusion study on various length scales. **Journal of American Chemistry Society**, v. 127, p. 13055-13059. 2005.
- KUBIČKA, D. et al. Ring opening of decalin over zeolites. II. Activity and selectivity of platinum-modified zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 2, p. 313–327, 2004.

- LEE, J. S. et al. Preparation and benzene hydrogenation activity of supported molybdenum carbide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 128, n. 1, p. 126–136, 1991.
- LECLERC, L. in *Surface properties and catalysis by non-metals*. Reidel, Dordrecht. 1983.
- LECLERCQ, G., KAMAL, M., GIRAUDON, J.M., DEVASSINE, P., FEIGENBAUM, L., LECLERCQ, L., FRENNET, L., BASTIN, J.M, LOFBERG, A., DECKER, S., DUFOUR, M., Study of the preparation of bulk powder tungsten carbides by temperature programmed reaction with CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> mixtures. *Journal of Catalysis*, v. 142-169, 1996.
- LEE, J. S.; OYAMA, S. T.; BOUDART, M., Molybdenum carbide catalysts: Synthesis of unsupported powders. **Journal of Catalysis**, v. 106, p. 125-133. 1987.
- LEE, J. S.; YEOM, M. H.; PARK, K. Y.; NAM, I.; CHUNG, J.S.; KIM, Y.G.; MOON, S.H. Preparation and benzene hydrogenation activity of supported molybdenum carbide catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 128, p. 126-136. 1991.
- LEVY, R. B. in *Advanced Material in Catalysis*. Academic Press New York. 1977.
- LEVY, R.B. & BOUDART, M., Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. **Science**, v. 181, p. 547-549. 1973.
- LIU, X.; SMITH, K. J. Acidity and deactivation of Mo<sub>2</sub>C/HY catalysts used for the hydrogenation and ring opening of naphthalene. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, p. 230 – 240, 2008.
- MA, J.; ZHU, S. G. Direct solid-state synthesis of tungsten carbide nanoparticles from mechanically activated tungsten oxide and graphite. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, n. 5, p. 623–627, 2010.
- MA, Y. et al. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. November 2016, p. 1101–1129, 2017.
- MARTÍNEZ, A.; ARRIBAS, M. A.; PERGHER, S. B. C. Bifunctional noble metal/zeolite catalysts for upgrading low-quality diesel fractions via selective opening of naphthenic rings. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 8, p. 2528–2542, 2016.
- MARTÍNEZ, C., VERBOEKEND, D., PÉREZ-RAMÍREZ, J., CORMA, A., Stabilized hierarchical USY zeolite catalysts for simultaneous increase in diesel and LPG olefinicity during catalytic cracking. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, p. 972-981. 2013.
- MCVICKER, G. B. et al. Selective ring opening of naphthenic molecules. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 1, p. 137–148, 2002.
- MOULI, C. K., SUNDARAMURTHY, V., DALAI, A. K. A comparison between ring opening of decalin on Ir-Pt and Ni-Mo carbide catalysts supported on zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, p. 77-84. 2009.



- OYAMA, S. T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. **Catalysis Today**, v. 15, n. 2, p. 179–200, 1992.
- OYAMA, S.T., *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*. Blackie Academic & Professional. 1982.
- OYAMA, S. T., Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides. 1996. In: OYAMA, S. T. (ed.), *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*, 1 ed, chapter 1, Blackie Academic & Professional.
- OYAMA, S. T.; WANG, X.; LEE, Y. K.; CHUN, W. J.. Active phase of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> in hydroprocessing reactions. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 263-273. 2004.
- PASADAKIS, N.; KARONIS, D.; MINTZA, A. Detailed compositional study of the Light Cycle Oil (LCO) solvent extraction products. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1568–1573, 2011.
- RAMANATHAN, S., OYAMA, S.T. New catalysts for hydroprocessing: Transition metal carbides and nitrides. **Journal of Physical Chemistry**. v. 99, p. 16365 – 16372, 1995.
- RIBEIRO, F. H. et al. Preparation and surface composition of tungsten carbide powders with high specific surface area. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 5, p. 805–812, 1991.
- RIBEIRO, T. M. C. *Hidrodessulfurização de ácido oleico empregando carbetos de metais de transição suportados em alumina*. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ.
- ROCHA, A. S.; DA SILVA, V. T.; FARO, A. C. Carbided Y zeolite-supported molybdenum: On the genesis of the active species, activity and stability in benzene hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, n. 2, p. 137–147, 2006.
- SANTI, D.; HOLL, T.; CALEMA, V.; WEITKAMP, J.; High performance ring – opening catalysts based on iridium-containing zeolite Beta in the hydroconversion of decalin. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 46-57, 2013.
- SANTIKUNAPORN, M. et al. Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 228, n. 1, p. 100–113, 2004.
- SZYMANSKA-KOLASA, A.; LEWANDOWKI, M.; SAYAG, C.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Catalysis Today**, v. 119, p. 7-12, 2007a.
- SZYMANSKA-KOLASA, A.; LEWANDOWKI, M.; SAYAG, C.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for hydrodenitrogenation of carbazole. **Catalysis Today**, v. 119, p. 35-38, 2007b.
- THAKKAR, V. P., ABDO, S. F., GEMBICK, V. A., GEHEE, J. LCO Upgrading: a novel

approach for greater added value and improved returns. UOP LLC. Illinois – USA. 2005.

- UCHÔA, I. M. A., *Combustíveis base diesel microemulsionados com glicerina: formulação e avaliação de desempenho*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.
- WANG, D.; LUNSFORD, J. H.; ROSYNEK, M. P. Characterization of a Mo / ZSM-5 Catalyst for the Conversion of Methane to Benzene. **Journal of Catalysis**, v. 169, p. 347–358, 1997.
- YUAN, L., GUO, S., LI, Z., CUI, H. DONG, H., ZHAO, L., WANG, J. Ring opening of decalin over bifunctional Ni–W carbide/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ –USY catalysts and monofunctional acid Ni–W oxide/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ –USY. **RSC Advances**, v. 7, n. 16, p. 9446–9455, 2017a.
- YUAN, L., MENG, X., GUO, S., LI, Z., CUI, H., ZHAO, L., WANG, J., Comparison of oxide, sulfide, carbide and nitride Ni-W catalysts supported USY-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for ring opening of decalin. **Molecular Catalysis**, v. 443, p. 253-261. 2017b.