



Síntese e Caracterização de Catalisadores de
 $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Carlos Roberto Moura Lima Junior

Projeto Final de Curso

Orientadores

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

José Luiz Zotin, D.Sc.

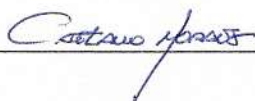
Setembro de 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NiMo/ γ -Al₂O₃

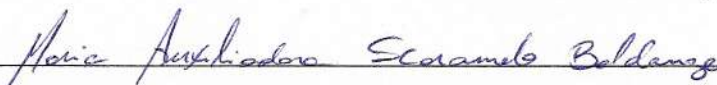
Carlos Roberto Moura Lima Junior

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

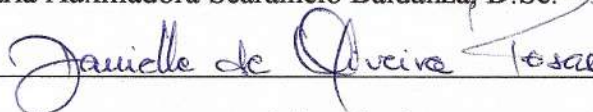
Aprovado por:



Caetano Moraes, Ph.D. – EQ/UFRJ

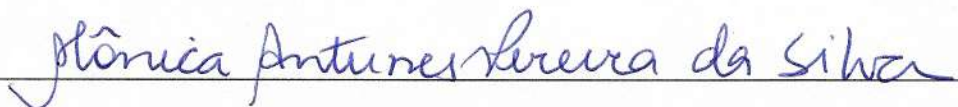


Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc. – NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ

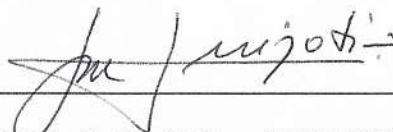


Danielle Oliveira Rosas, M.Sc. – CENPES/PETROBRAS

Orientado por:



Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc. – EQ/UFRJ



José Luiz Zotin, D.Sc. – CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2011

Junior, Carlos Roberto Moura Lima.

Síntese e caracterização de catalisadores de NiMo/ γ -Al₂O₃/ Carlos Roberto Moura Lima Junior. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

xii, 86 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química - EQ, 2011.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e José Luiz Zotin.

1. Níquel. 2. Molibdênio. 3. Síntese. 4. Caracterização. 5. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Mônica Antunes Pereira da Silva e José Luiz Zotin. I. Título

*Aos meus pais **Carlos Lima e Elba Maria***

*A minha avó **Anitta Lima***

A vocês dedico esta minha conquista.

*Aos meus orientadores **Prof.^a Dr.^a Mônica Antunes Pereira da Silva***

*e **Dr. José Luiz Zotin***

por quem tenho profunda admiração e respeito.

“Engenheiros químicos não são pessoas gentis, eles gostam de altas temperaturas e pressões elevadas.”

Steve LeBlanc

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo quero agradecer a Deus por ter me iluminado em toda minha vida, e agora mais do que nunca em minha caminhada profissional, me guiando sempre para um caminho melhor.

Aos meus pais, Carlos Roberto Moura Lima e Elba Maria Gonçalves de Oliveira e a minha avó Anitta Moura Lima que sempre participaram dos momentos de vitórias e incentivaram nos momentos difíceis.

Ao estágio PETROBRAS/CENPES.

Aos meus orientadores Mônica Antunes e José Luiz Zotin pela dedicação, ensinamentos, estima e sustentação durante a realização deste trabalho.

Aos componentes da banca examinadora, pela valiosa presença.

Aos colegas do CENPES, em especial, Dayse Lovatte, Anilza Correia e Anderson Moura pela imensa ajuda e colaboração nos procedimentos experimentais, pela amizade e pelos momentos de descontração.

A todos os que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NiMo/ γ -Al₂O₃

Carlos Roberto Moura Lima Junior

Setembro, 2011

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

José Luiz Zotin, D.Sc

RESUMO

Os processos de hidrotratamento tem sido objeto de crescente importância na indústria de refino de petróleo, pois são fundamentais para se atender à crescente demanda por combustíveis de alta qualidade e baixas emissões de poluentes. O desempenho destes processos depende, entre outros fatores, de catalisadores mais ativos e seletivos para as reações de remoção de enxofre e saturação de aromáticos. O objetivo deste trabalho foi estudar a variação nas condições de processo (pH, temperatura e teor de alumina) na preparação de catalisadores de hidrotratamento do tipo NiMo-alumina pelo método de coprecipitação. Os catalisadores foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica, adsorção de nitrogênio, difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS) e redução em temperatura programada (TPR).

Para uma estequiometria Ni/Mo em solução igual a 1, a eficiência da precipitação dos metais é fortemente influenciada pelo pH de síntese, em particular no caso do Ni. Para os sólidos contendo somente NiMo, a formação das fases NiMoO₄, MoO₃ e NiO foram observadas por DRX. Ao se adicionar alumina ao meio de síntese, catalisadores praticamente amorfos foram obtidos em todos os casos. No entanto, a presença de alumina contribui para aumentar significativamente a área específica destes catalisadores, quando comparado com os catalisadores contendo somente os óxidos metálicos de Ni e Mo.

Verificou-se também que as condições de síntese e o teor de alumina levam à formação de diferentes espécies óxidas de Ni e Mo, com diferentes graus de redutibilidade. Dessa forma, é de se esperar que a formação da fase ativa destes catalisadores (sulfetos metálicos) seja igualmente afetada.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
2. Objetivos	6
3. Revisão Bibliográfica.....	7
3.1. Hidrotratamento	7
3.2. Principais Aplicações	10
3.3. Hidrodessulfurização Profunda.....	14
3.4. Condições do Processo de Hidrotratamento	18
3.5. Catalisadores de Hidrotratamento	20
3.5.1. Propriedades dos Catalisadores de Hidrotratamento	24
3.6. Síntese de Catalisadores	26
3.6.1. Etapas de Preparação	28
3.6.2. Métodos de Precipitação	36
4. Materiais e Métodos.....	43
4.1. Preparo dos Catalisadores.....	43
4.2. Caracterização dos Catalisadores	45
4.2.1. Espectrofotometria de Absorção Atômica	46
4.2.2. Adsorção de Nitrogênio	46
4.2.3. Difração de Raios X	47
4.2.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	48
4.2.5. Redução a Temperatura Programada.....	49
5. Resultados e Discussão	50
5.1. Composição Química	50
5.2. Propriedades Texturais	53

5.3. Difração de Raios X	54
5.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa	57
5.5. Redução a Temperatura Programada	65
6. Conclusões	71
7. Sugestões.....	74
8. Referências Bibliográficas	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Histórico das reservas de petróleo ao longo dos anos (ANP, 2011).	2
Figura 3.1. Fluxograma de um processo de HDT de um estágio (PETROBRAS, 2008).	10
Figura 3.2. Esquema simplificado de uma refinaria com possíveis localizações de unidades de hidrotratamento (BABICH E MOULIJN, 2003).	11
Figura 3.3. Velocidades específicas da reação (k) de HDS de compostos sulfurados empregando catalisador CoMo/Al ₂ O ₃ a 300°C e 71 atm (HOUALLA <i>et al.</i> , 1980).	16
Figura 3.4. Velocidades específicas da reação (k) de HDS de compostos sulfurados empregando catalisador CoMo/Al ₂ O ₃ a 300°C e 102 atm (HOUALLA <i>et al.</i> , 1980).	16
Figura 3.5. Molécula de dibenzotiofeno (WIKIPEDIA, 2011).	16
Figura 3.6. Esquema representativo para a reação de HDS do DBT (adaptado de KAGAMI <i>et al.</i> , 2003).	17
Figura 3.7. Composição típica de catalisadores sólidos.	20
Figura 3.8. Classificação geral de catalisadores para a remoção de 4,6-DMDBT (adaptado de BEJ, 2004).	23
Figura 3.9. Formatos dos catalisadores industriais de HDT (adaptado de FARO, 2003; SCHMAL, 2010 e SUD, 2008).	27
Figura 3.10 e 3.11. Esquema geral do preparo de catalisadores sólidos (adaptado de SCHMAL, 2010).	29
Figura 3.12. Modificação da alumina mediante a calcinação (adaptado de RICHARDSON, 1989).	35
Figura 3.13. Efeito da temperatura de calcinação no tamanho dos poros da γ - Al ₂ O ₃ (adaptado de RICHARDSON, 1989).	35
Figura 3.14. Dependência da supersaturação com a concentração, temperatura e pH (PEREGO E VILLA, 1997).	37

Figura 3.15. Nucleação Homogênea (adaptado de SCHMAL, 2010).	38
.....	39
Figura 3.16. Velocidade de precipitação em função do grau de saturação (adaptado de GATES, 1992).	39
Figura 3.17. Reatores utilizados em precipitação de sólidos.	41
Figura 4.1. Etapas do preparo de catalisadores NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	44
Figura 4.2. Esquema de identificação dos catalisadores obtidos.	44
Figura 4.3. Esquema simplificado do método de preparo.	45
Figura 5.1. Difratomogramas dos catalisadores bimetálicos mássicos e suportado.	55
Figura 5.2. Difratomogramas de raios x dos catalisadores Ni e Mo suportados (adaptado de SILVA-RODRIGUES, 2008).	55
Figura 5.3. Difratomogramas de raios x dos catalisadores NiMo preparados em diferentes pHs (ZHANG <i>et al.</i> , 2006).	56
Figura 5.4. Difratomogramas de raios x dos catalisadores NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ preparados nas diversas condições de precipitação.	57
Figura 5.5. Espécies superficiais do molibdênio previstas empregando-se a função transformada de Kubelka-Munk (WEBBER, 1995).	58
Figura 5.6. Espectros de DRS dos catalisadores NiMo mássicos e suportado.	58
Figura 5.7. Posição dos picos de absorção obtidos pela extrapolação da parte linear da curva da raiz quadrada da função Kubelka-Munk multiplicada pela energia do fóton até o zero.	59
Figura 5.8. Espectros de DRS dos catalisadores preparados em diferentes pHs.	61
Figura 5.9. Cálculo das bandas de energia para os catalisadores preparados em diferentes pHs por meio da função de Kubelka-Munk.	61
Figura 5.10. Espectros de DRS dos catalisadores preparados com diferentes teores de Al ₂ O ₃	62

Figura 5.11. Cálculo das bandas de energia para os catalisadores preparados com diferentes teores de Al_2O_3 por meio da função de Kubelka-Munk.....	62
Figura 5.12. Espectros de DRS dos catalisadores preparados em diferentes temperaturas reacionais.....	63
Figura 5.13. Cálculo das bandas de energia para os catalisadores preparados em diferentes temperaturas reacionais por meio da função de Kubelka-Munk.	64
Figura 5.14. Perfis de redução dos catalisadores NiMo mássicos e suportado.	66
Figura 5.15. Perfis de redução dos catalisadores NiMo suportados preparados em diferentes pHs.	67
Figura 5.16. Perfis de redução dos catalisadores NiMo suportados com diferentes teores de alumina.	68
Figura 5.17. Perfil de TPR dos catalisadores NiMo suportados preparados em diferentes temperaturas reacionais.	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Composição elementar média do petróleo (THOMAS, 2001).....	1
Tabela 1.2. Compostos contendo heteroátomos encontrados nas frações de petróleo (TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).....	4
Tabela 3.1. Resumo das principais funções de hidroprocessamento e suas aplicações (adaptada de FARO, 2003).....	13
Tabela 3.2. Propriedades das diversas correntes derivadas de petróleo usadas em unidades de HDT (adaptada de TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).....	18
Tabela 3.3. Condições operacionais típicas para as cargas usuais das unidades de HDT (adaptado de SHIFLETT, 2002; TOPSOE <i>et al.</i> , 1996).....	19
Tabela 3.4. Suportes comumente utilizados nos catalisadores sólidos (adaptado de CIOLA, 1981; GUINET <i>et al.</i> , 2008).....	21
Tabela 3.5. Composição típica dos catalisadores de hidrotratamento (adaptado de CIOLA, 1981).....	24
Tabela 3.6. Características dos reatores de precipitação (adaptado de LABCAT, 2009).....	41
Tabela 4.1. Catalisadores e condições empregadas nas sínteses.....	45
Tabela 5.1. Concentração dos metais presentes e percentagem dos metais incorporados aos catalisadores.....	52
Tabela 5.2. Propriedades texturais dos catalisadores preparados.....	53
Tabela 5.3. Consumo de H ₂ , temperatura de redução dos picos e grau de redução dos catalisadores a partir do TPR.....	70

1. INTRODUÇÃO

O petróleo pode ser definido quanto a sua composição química como uma mistura de hidrocarbonetos (podendo chegar a mais de 90% de sua composição) parafínicos, naftênicos e aromáticos em proporções variáveis, contendo impurezas, denominadas impurezas oleofílicas, como compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais pesados. Pelo fato dos óleos serem constituídos basicamente de hidrocarbonetos, a sua densidade específica varia inversamente com a relação atômica C/H. A densidade específica do óleo cru pode variar de 0,70 a 1,00. Seu odor pode apresentar características agradáveis, típicas de compostos aromáticos, até o aroma fortemente desagradável produzido pelos compostos sulfurados (VALLE, 2007).

O petróleo varia muito quanto a sua cor, odor e propriedades de escoamento o que reflete a diversidade de sua origem. O petróleo pode ser denominado leve ou pesado em relação à quantidade de constituintes com baixo ponto de ebulição e densidade relativa. Igualmente o odor é usado para distinguir petróleo “doce” *sweet* (teor de enxofre menor que 0,5%) e “ácido” *sour* (teor de enxofre maior que 0,5%) (SPEIGHT, 2001).

Apesar destas diferenças em suas características físicas, sua composição elementar varia muito pouco, porque o óleo cru é composto por séries homólogas de hidrocarbonetos. As diferenças físicas são decorrentes da quantidade relativa de cada série homóloga e dos componentes individuais (THOMAS, 2001). A faixa de variação da composição elementar do óleo cru é bem estreita, como mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Composição elementar média do petróleo (THOMAS, 2001).

ELEMENTO	% (m/m)
Carbono	83,9 a 86,9
Hidrogênio	11,4 a 14,0
Enxofre	0,06 a 9,00
Nitrogênio básico	0,11 a 1,70
Oxigênio	0 - 0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0 - 0,30

O petróleo brasileiro oriundo da Bacia de Campos é considerado um petróleo pesado, por possuir maior proporção de hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos. Em geral, petróleos pesados possuem maior teor de contaminantes, que podem provocar problemas de corrosão, redução de eficiência dos catalisadores na refinaria e principalmente poluição ambiental. Os petróleos da Bacia de Campos, responsáveis por cerca de 80% da produção de petróleo no Brasil, em geral apresentam maior teor de compostos nitrogenados, porém menor teor de enxofre quando comparado com petróleos similares de outras partes do mundo.

Apesar de há décadas se considerar que o petróleo é uma fonte finita e se projetar sua escassez, houve grandes avanços na indústria de petróleo devido ao aumento nos investimentos em exploração, produção e refino. As reservas petrolíferas brasileiras vêm aumentando sistematicamente, conforme indicado na Figura 1.1.

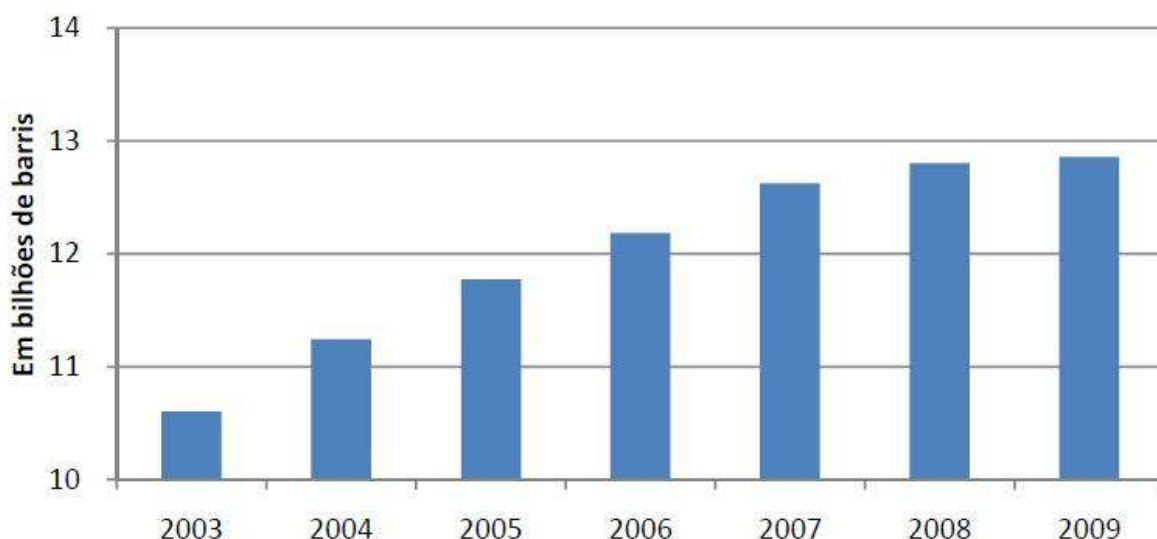


Figura 1.1. Histórico das reservas de petróleo ao longo dos anos (ANP, 2011).

A produção de petróleo e gás natural no Brasil, em abril de 2011, foi de aproximadamente 2.051 Mbbbl/dia (mil barris por dia) e 62,5 MMm³/dia (milhões de m³ por dia), respectivamente, totalizando em torno de 2.445 Mboe/dia (mil barris de óleo equivalente por dia). O campo de Roncador foi o maior produtor de petróleo e o Rio Urucu o maior produtor de gás natural (ANP, 2011).

O aumento do consumo de petróleo está relacionado à contínua emissão de poluentes no meio ambiente. Os principais contaminantes são os gases NO_x e SO_x que são emitidos pelas unidades industriais e motores veiculares. Portanto, há um grande desafio para redução

dessas emissões provenientes da queima de compostos sulfurados e nitrogenados existentes nos combustíveis para geração de energia. Além disso, a queima de combustíveis fósseis em geral leva a um aumento das emissões de gases de efeito estufa, dos quais o principal é o CO₂ (pelo volume de emissão).

Devido as crescentes demandas de redução das emissões dos poluentes (CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos, particulados, etc.) e os principais efeitos no meio ambiente nas últimas décadas fez com que houvesse uma evolução nas legislações ambientais. Países como, Japão e EUA, e a Europa, iniciaram diversas ações ainda no final da década de 80 que levaram á redução gradativa destes compostos poluentes nos combustíveis.

Países em desenvolvimento como o Brasil seguiram essas restrições, porém com atraso. O governo brasileiro estabeleceu um limite diferenciado para o diesel utilizado no país. Em grandes cidades e regiões metropolitanas o diesel apresentava no máximo 500 ppm de enxofre, enquanto o diesel comercializado no interior pôde conter até 2000 ppm de enxofre (Resolução nº 15 da ANP, Diário Oficial da União de 17 de Julho de 2006).

A nova legislação em vigor pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que instituiu o Programa de Controle de Emissão por Veículos Automotores (PROCONVE), se dá através da Resolução 415/2009. Atualmente, óleo diesel com 50 ppm de enxofre é fornecido para grandes capitais desde 2009. A meta da nova legislação agora é iniciar fornecimento de óleo diesel com 10 ppm de enxofre no início de 2013 e eliminar do óleo diesel com 1800 ppm do mercado.


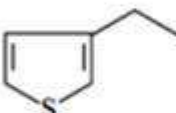
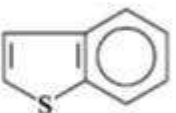
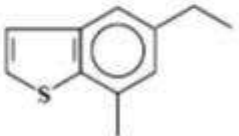
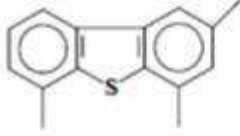
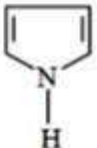
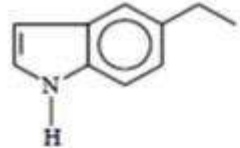
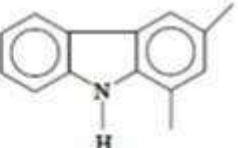

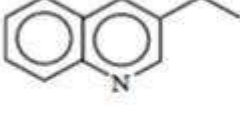
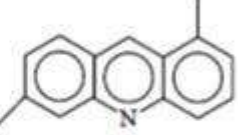

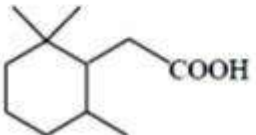
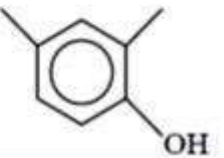
Com objetivo de remover as espécies de enxofre e nitrogênio orgânico a partir de diferentes frações de petróleo, realiza-se o processo de hidrotreamento catalítico (HDT). Este consiste na melhoria das propriedades de um produto pela saturação das olefinas, aromáticos ou remoção de elementos contaminantes de compostos contendo heteroátomos como, enxofre nitrogênio, oxigênio e metais. O hidrotreamento desempenha um papel muito importante no refino do petróleo. Os diferentes heteroátomos presentes no petróleo (S, N, O) são transformados durante o refino em H₂S, NH₃ e H₂O, respectivamente. A Tabela 1.2 apresenta alguns compostos típicos contendo heteroátomos encontrados nas diversas frações do petróleo.

A presença de compostos nitrogenados e sulfurados na carga representa uma restrição operacional, uma vez que inibe as reações de HDT através de adsorção competitiva no

catalisador, acarretando o emprego de condições mais severas de pressão e maiores volumes de catalisador, gerando maiores investimentos nas unidades industriais.

Os processos de hidrotratamento requerem o uso de catalisadores eficazes para cumprir as regulamentações ambientais e assim favorecer a diminuição de compostos corrosivos emitidos ao meio ambiente. É sabido que os compostos contendo S mais refratários são o dibenzotiofeno (DBT) ou seu composto substituído, o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Para remover estas moléculas complexas de enxofre, são necessários catalisadores de hidrotratamento adequados (TOPSØE *et al.*, 1996). Portanto, a eficiência do HDT está relacionada com o tipo de catalisador empregado (SILVA-RODRIGO, 2008).

Tabela 1.2. Compostos contendo heteroátomos encontrados nas frações de petróleo (TOPSØE *et al.*, 1996).

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

No contexto apresentado, o objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos das condições de preparo (pH, temperatura e suporte) nas propriedades físico-químicas de catalisadores de NiMo empregando a técnica de co-precipitação.

2. OBJETIVOS

O projeto tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar catalisadores bimetálicos do tipo NiMo suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, empregando a técnica de co-precipitação. Os objetivos específicos do trabalho foram:

- I. Avaliar os efeitos do pH, do teor de alumina e da temperatura na precipitação dos metais;
- II. Caracterizar os catalisadores por meio de técnicas físico-químicas:
 - Espectrofotometria de absorção atômica (AAS);
 - Adsorção de nitrogênio;
 - Difração de raios-X (DRX);
 - Espectroscopia de reflectância difusa (DRS);
 - Redução a temperatura programada (TPR).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Hidrotratamento

O termo hidrotratamento ou tratamento catalítico com hidrogênio (HDT) intitula os processos de tratamento ou conversão de correntes de petróleo em presença de hidrogênio, com os mais diferentes objetivos. O hidrotratamento visa à melhoria da qualidade dos cortes de petróleo para especificá-los como produtos ou para adequá-los a um posterior processamento, que é alcançado pela redução dos teores de enxofre, nitrogênio, oxigênio e aromáticos presentes nos cortes de petróleo e pela saturação de olefinas através da reação com hidrogênio (GATES, 1979).

Sabatier e Senderens descobriram o processo de hidrotratamento em 1897 estudando a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados em fase vapor empregando um catalisador de níquel. Em 1904, Ipatieff empregou elevadas pressões de hidrogênio tornando as reações de hidrogenação mais viáveis. O crescimento do consumo de gasolina incentivou Bergius a iniciar seus estudos a partir de 1910 na Alemanha. Uma de suas mais importantes descobertas foi que o enxofre presente nos óleos combustíveis era eliminado em grande parte sob a forma de H_2S , empregando-se óxido de ferro como catalisador (JONES E PUJADÓ, 2008).

A primeira instalação comercial de hidrorrefino foi construída em 1930 pela *Standard Oil Company of Louisiana*, em Baton Rouge nos Estados Unidos. Devido ao elevado custo do hidrogênio no processo de hidrotratamento, o seu uso comercial foi restrito, apesar de ter despertado um grande interesse da indústria petrolífera.

Em meados de 1950, a obtenção de hidrogênio a partir da reforma catalítica viabilizou o seu uso nos processos de hidrotratamento do petróleo.

A demanda global de energia, especialmente de combustíveis para os meios de transportes, vem crescendo ininterruptamente. A *Hart World Refining and Fuel Service* estudou a elevação do consumo de petróleo de 70 a 80.000.000 b/d entre 1995-2005 e estimam um aumento para 90.000.000 b/d em 2020 (LELIVELD E EIJSBOUTS, 2008).

No processo de hidrotratamento podem ocorrer diversas reações e de forma simultânea, dentre elas podemos citar:

- ✓ Hidrodessulfurização (HDS);
- ✓ Hidrodesnitrogenação (HDN);
- ✓ Hidrodesaromatização (HDA);
- ✓ Hidrodesmetalização (HDM);
- ✓ Hidrodesoxigenação (HDO);
- ✓ Hidrocraqueamento (HCC);
- ✓ Hidrogenação de olefinas (HO).

O processo de hidrotratamento consiste na injeção de um gás rico em hidrogênio a uma corrente de hidrocarbonetos (corte de petróleo). A mistura é pressurizada e aquecida até as condições adequadas às reações químicas de remoção de impurezas, na presença de um catalisador. Os produtos de reação sofrem resfriamento e separação dos gases não condensáveis que, sendo ricos em hidrogênio, são reciclados no processo. A parte líquida é enviada ao sistema de retificação que separará os gases dissolvidos no produto tratado. Após esse processo são obtidos os gases residuais, contendo gás sulfídrico, hidrocarbonetos leves e H_2 , e o produto acabado purificado.

A hidrodessulfurização visa à remoção de compostos sulfurados. Esses compostos além de serem fator de poluição ambiental via emissões de SO_x quando da queima de combustíveis, são também causadores de corrosão. Além disso, são venenos para catalisadores metálicos, como os de platina empregados na reforma catalítica de naftas, visando à produção de aromáticos e de gasolina de alta octanagem, e os de níquel, empregados na reforma a vapor de metano, visando à produção de gás de síntese.

A hidrodesnitrogenação visa à remoção de compostos nitrogenados. Esses compostos são causadores de instabilidade quanto à oxidação em produtos de petróleo, conduzindo à formação de borras durante a estocagem. Eles são também venenos para catalisadores de natureza ácida, como os de reforma catalítica de naftas, craqueamento catalítico e hidrocraqueamento, bem como para os próprios catalisadores de HDT, competindo com os compostos sulfurados e aromáticos nas reações de HDS e de HDA.

A hidrodesaromatização visa à remoção de hidrocarbonetos aromáticos. Esses compostos, além de cancerígenos, prejudicam as características de combustão de produtos como o óleo diesel e querosene. Os hidrocarbonetos poliaromáticos, além dos problemas mencionados, são causadores de fuligem na queima de combustíveis como o querosene e

causam excessiva deposição de coque no catalisador, durante o craqueamento catalítico de gasóleos.

A hidrodessmetalização visa à remoção de metais. Esses elementos, tais como níquel e vanádio, estão presentes nas frações mais pesadas e resíduos do petróleo, associados a complexos organometálicos nitrogenados denominados porfirinas. Estes complexos se decompõem durante o processamento catalítico, conduzindo à deposição dos metais no catalisador e sua consequente desativação, por efeito químico ou bloqueio dos poros. Os catalisadores zeolíticos, empregados no craqueamento catalítico, são especialmente sensíveis a estes compostos.

A hidroxigenação visa à remoção de oxigênio de compostos oxigenados aromáticos. Os compostos oxigenados estão presentes em menor quantidade nos derivados do petróleo, comparativamente aos sulfurados e nitrogenados, porém são os principais componentes heteroatômicos dos produtos de liquefação do carvão, que também necessitam de hidrotreatamento para terem emprego prático.

O hidrocraqueamento visa à conversão de gasóleos leves e pesados em produtos mais leves, de maior valor agregado, via reação com hidrogênio sobre catalisador com funções ácidas e hidrogenantes. Otimizando-se adequadamente o catalisador e as condições de processo, produtos desde o gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, nafta para a indústria petroquímica, querosene de aviação (QAV), diesel e lubrificante podem ser obtidos.

A hidrogenação de olefinas ou saturação de olefinas visa à conversão dos compostos orgânicos contendo dupla ligação em seus homólogos saturados. Os compostos olefínicos estão presentes em quantidade desprezível no petróleo e nas frações obtidas por sua destilação direta. As olefinas são compostos reativos, facilmente oxidáveis e polimerizáveis que, por isto, conduzem a instabilidade das frações e produtos em que estão presentes, via formação de gomas (THOMAS, 2001; VALLE, 2007).

Além dos compostos heteroatômicos, alguns tipos de hidrocarbonetos são também indesejáveis nas frações e produtos de petróleo, dependendo de sua aplicação.

Na Figura 3.1 tem-se o esquema de um processo de HDT de um estágio. A Figura 3.2 apresenta um esquema genérico de uma refinaria indicando como as reações de hidrotreatamento se inserem no processo de refino. Associados aos processos de

hidrotratamento têm-se os processos de geração de hidrogênio e de recuperação de enxofre (FARO, 2003).

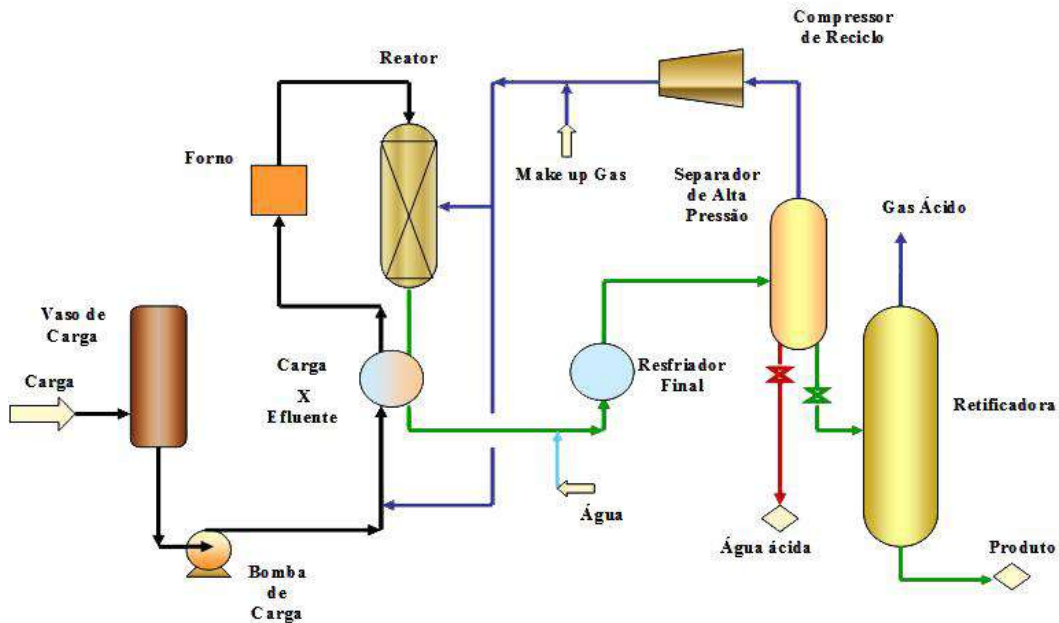


Figura 3.1. Fluxograma de um processo de HDT de um estágio (PETROBRAS, 2008).

3.2. Principais Aplicações

HDT de nafta - A nafta é fração do petróleo que engloba a gasolina e serve como matéria prima para indústria petroquímica na produção de aromáticos e de olefinas. Apresenta faixa de ebulição de 30-220°C e os hidrocarbonetos são formados por moléculas carbônicas de cadeia entre 4 e 12 átomos. A principal finalidade do hidrotratamento de naftas é a remoção de enxofre, nitrogênio e metais que poderão causar envenenamento durante os processos que empregam catalisadores a base de metal nobre.

HDT de querosene - O querosene é um destilado médio do petróleo com faixa de ebulição aproximada de 175-270°C. Ele é empregado como solvente ou combustível, destacando-se, neste caso, o querosene de aviação (QAV), um produto de qualidade altamente

controlada para uso nas turbinas dos aviões a jato. O hidrotratamento tem um papel relevante na produção de QAV, tendo como principais finalidades a sua estabilização via remoção de nitrogenados, a remoção de enxofre, especialmente em função de sua corrosividade, e a remoção de hidrocarbonetos poliaromáticos, para melhoria de ponto de fuligem.

HDT de diesel - O óleo diesel é um destilado médio de petróleo, com faixa de ebulição aproximada de 200 – 370°C, contendo moléculas com 12 a cerca de 24 átomos de carbono. No Brasil o diesel representa cerca de 38% em volume de petróleo processado, mesmo assim cerca de 6% do seu consumo no mercado interno é importado. O principal interesse do hidrotratamento do óleo diesel é a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados, visando à proteção ambiental. A hidrogenação parcial de aromáticos e poliaromáticos que acompanha o hidrotratamento melhoram as características de queima do combustível, avaliada pelo índice de cetano.

HDT de gás natural - O gás natural (GN), é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, cujo principal constituinte é o metano (aproximadamente 86% em volume), contendo ainda hidrocarbonetos, em menores proporções, tais como etano, propano, butano e outros compostos como N₂, CO₂, H₂S, mercaptanas, dissulfetos de carbono e água. O GN ocorre na natureza em quantidade estimada comparável ao petróleo, associado aos reservatórios de petróleo ou do próprio gás. Além de poder ser usado diretamente como combustível, o gás natural é matéria prima de grande importância na produção de gás de síntese (CO + H₂) via reforma a vapor (CH₄ + H₂O). O gás de síntese, por sua vez, é empregado na síntese de compostos como álcoois, etilenoglicol, aldeídos, ácido acético, etc. A reforma a vapor emprega catalisadores metálicos à base de níquel, altamente sensíveis a compostos sulfurados, que são removidos antes do reator de reforma (GATES, 1979; JONES E PUJADÓ, 2008,).

A Tabela 3.1 apresenta um resumo das principais funções do hidrocessamento e suas aplicações para as diferentes correntes da refinaria.

Tabela 3.1. Resumo das principais funções de hidroprocessamento e suas aplicações (adaptada de FARO, 2003).

Função	Corrente	Objetivo Principal
HDS	Carga reforma catalítica	Evitar envenenamento do catalisador
	Diesel	Atingir limites da legislação ambiental
	Óleos combustíveis	Atingir limites da legislação ambiental
	Carga de FCC	Evitar emissões de SO _x durante regeneração
	Diversas correntes	Redução de corrosão durante o refino e manuseio
	Produtos de destilação direta	Melhoria de odor (ex., remoção de mercaptanas)
	Cargas de HCC	Redução de envenenamento de catalisador
HDN	Resíduos	Pré-tratamento de cargas para processamento de resíduo no FCC ou atingir especificação de óleo combustível
	Carga de reforma a vapor	Evitar envenenamento de catalisador
	Cargas de coqueamento retardado	Redução de S no coque
	Lubrificantes	Especificação do teor de S
	Gasóleos, diesel	Melhorar estabilidade, evitar envenenamento de catalisador em processos de 2 estágios
HDA	Cargas de FCC e HCC	Evitar envenenamento dos sítios ácidos
	Óleos lubrificantes	Acabamento (melhoria de estabilidade)
	Diesel	Hidrogenação de aromáticos para aumento do número de cetano e para atender legislação
	Querosene de Aviação (QAV)	Melhoria de ponto de fuligem (redução de aromáticos)
HCC/MHC ¹	Cargas de FCC	Saturação parcial de poliaromáticos para melhorar craqueabilidade e reduzir coque
	Cargas craqueadas	Saturação de olefinas/diolefinas para aumento de estabilidade
HDM	Gasóleo de vácuo, resíduos	Conversão em frações mais leves
	Gasóleo, diesel	Melhorar propriedades de escoamento
HDM	Carga de FCC e HCC	Evitar deposição de metal, craqueamento não seletivo, aumento de coque e destruição da zeólita

¹ Hidrocraqueamento moderado (MHC) pode ser considerado como um hidrocraqueamento em condições mais brandas ou um hidrotratamento em condições mais severas, visando à conversão de gasóleos pesados em diesel.

3.3. Hidrodessulfurização Profunda

Uma combinação de fatores faz com que os hidroprocessamentos adquiram uma importância cada vez mais primordial no esquema de refino do petróleo em todo o mundo. Um destes fatores é a crescente pressão da sociedade por combustíveis e produtos de petróleo de melhor desempenho e menos prejudiciais ao meio ambiente, principalmente com menores teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos. O segundo fator é a necessidade de se processarem petróleos cada vez mais pesados e, conseqüentemente, contaminados com compostos heteroatômicos e metálicos e possuindo menor fração de destilados leves e médios. Por outro lado, para o refinador, os processos de hidroprocessamento são, muitas vezes, encarados como custo, uma vez que não agregam valor aos produtos (exceto o HCC) e apresentam um custo relativamente elevado de investimento (unidades sob pressão) e operacional (consumo de hidrogênio). No entanto, a necessidade de se manter no mercado de combustíveis de qualidade implica que as refinarias sejam providas de processos de HDT para diferentes frações.

As exigências de redução do teor de enxofre presente nos combustíveis levaram as refinarias a adotar condições de hidrotreatamento mais severas. O processo de hidrodessulfurização é o mais importante para se atingir os baixos níveis de enxofre adotados pelas novas legislações, em geral abaixo de 50 ppm de enxofre nos combustíveis.

A melhoria da eficiência do processo e a descoberta de novos catalisadores mais ativos foram realizadas a partir de diversas pesquisas resultando no processo chamado de hidrodessulfurização profunda (KNUDSEN *et al.*, 1999; JONES E PUJADÓ, 2008). Neste contexto, o encarecimento do hidroprocessamento do petróleo é resultante da adoção das novas legislações ambientais, uma vez que pressões mais elevadas de hidrogênio são requeridas para a remoção dos compostos mais refratários de enxofre.

A crescente preocupação da sociedade com o meio-ambiente levou os governos a adoção de medidas de contenção da poluição gerada pela indústria petrolífera. Certas medidas vêm sendo aplicadas há bastante tempo por países desenvolvidos. Em 1997, tanto na União Européia quanto nos Estados Unidos e Japão, a quantidade máxima de enxofre permitida no diesel era de até de 500 ppm, enquanto no ano 2000 houve uma redução para 350 ppm. A partir de 2005 esse número caiu sensivelmente para 50 ppm e alcançou a faixa de 15 a 10 ppm

no final de 2010 (SONG, 2003; PORTELA *et al.*, 2005; RICHARD *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2007, RABARIHOELA-RAKOTOVAO E DIEHL, 2009).

A metodologia empregada no Brasil foi um pouco distinta da praticada nos demais países do mundo. Em 2006, o limite de enxofre permitido nos combustíveis chegava a 13000 ppm e, com a aprovação da Resolução nº15 da ANP, essa quantidade passou a ser de no máximo 500 ppm dentro das cidades metropolitanas e de até 2000 ppm nas cidades do interior. Em 2009, as grandes regiões metropolitanas começaram a receber óleo diesel com 50 ppm de enxofre. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, os novos limites de emissão para veículos leves e pesados a serem adotados a partir de 2012 exigem a adequação dos combustíveis e melhoria dos motores. Por esta razão, os refinadores de petróleo e as montadoras de veículos discutem com a ANP as medidas a serem adotadas para o atendimento dos requisitos ambientais que incluem, no mínimo, a redução dos teores de enxofre na gasolina para 50 ppm em 2010 e para 10 ppm no óleo diesel a partir de 2013 (CETESB, 2011).

O enxofre pode ser encontrado sob forma de diferentes compostos orgânicos nas frações de petróleo tais como: mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos (T), benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT). Nas frações mais leves do petróleo, são encontrados predominantemente, tióis e sulfetos de alta reatividade, cuja remoção não é difícil no hidrotreatamento destas frações. Os compostos heteroaromáticos sulfurados contendo o anel tiofênico, condensado ou não a outros anéis aromáticos ou naftênicos, e possuindo substituintes alquila são as substâncias mais refratárias presentes em naftas e frações mais pesadas de petróleo necessitando de condições de processo mais severas para sua remoção.

Segundo NAG *et al.* (1979), a reatividade destes compostos frente ao hidrogênio e, portanto, sua dificuldade de remoção via HDS, decresce marcadamente com o número de anéis aromáticos condensados ao anel tiofênico, conforme pode ser verificado a partir das velocidades específicas de reação empregando catalisador CoMo/Al₂O₃ a 300 °C e 71 atm, apresentadas na Figura 3.3.

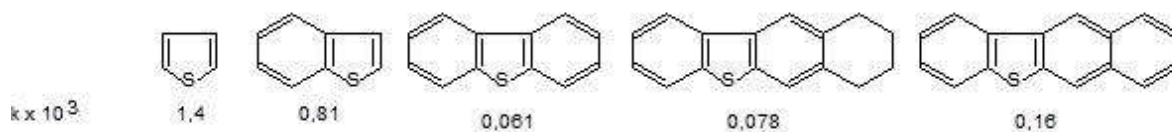


Figura 3.3. Velocidades específicas da reação (k) de HDS de compostos sulfurados empregando catalisador CoMo/Al₂O₃ a 300°C e 71 atm (HOUALLA *et al.*, 1980).

A presença de substituintes alquila próximos ao átomo de enxofre é importante fator de diminuição da reatividade de compostos organossulfurados, como o dibenzotiofeno (DBT), conforme demonstram os dados de HOUALLA *et al.*, (1980) apresentados na Figura 3.4.

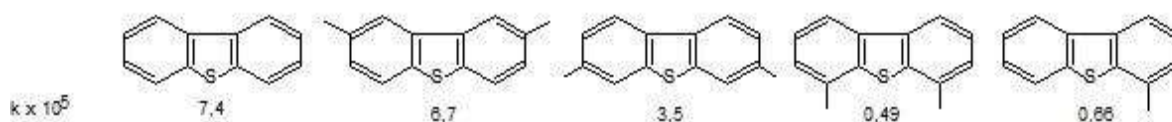


Figura 3.4. Velocidades específicas da reação (k) de HDS de compostos sulfurados empregando catalisador CoMo/Al₂O₃ a 300°C e 102 atm (HOUALLA *et al.*, 1980).

O processo convencional de hidrodessulfurização é capaz de remover grande parte dos compostos sulfurados. Porém as moléculas mais refratárias que necessitam ser removidas para se obter níveis de enxofre no óleo diesel em concentrações abaixo de 50 ppm são os chamados dialquildibenzotiofenos. A posição dos grupamentos alquila nas moléculas derivadas de DBT apresentam um papel importante no grau de restrição da reatividade dessas moléculas (BEJ *et al.*, 2004; BATAILLE *et al.*, 2000; GATES E TOPSOE, 1997). A Figura 3.5 ilustra a molécula de dibenzotiofeno.

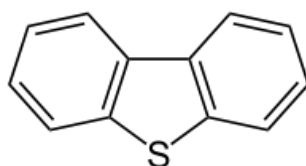


Figura 3.5. Molécula de dibenzotiofeno (WIKIPEDIA, 2011).

As principais características da HDS de compostos sulfurados que contêm anéis aromáticos condensados são bem ilustradas pela HDS do dibenzotiofeno. A Figura 3.6 apresenta as reações de dessulfurização para a molécula do dibenzotiofeno (DBT). Nesse esquema a hidrogenação do bifenil para formação de cicloexilbenzeno (CHB) não foi

considerada. Segundo KAGAMI *et al.* (2003), o CHB é produzido principalmente do tetrahydro-dibenzotiofeno (THDBT), via rota HID. Porém, a formação do CHB via rota DDS não deve ser descartada.

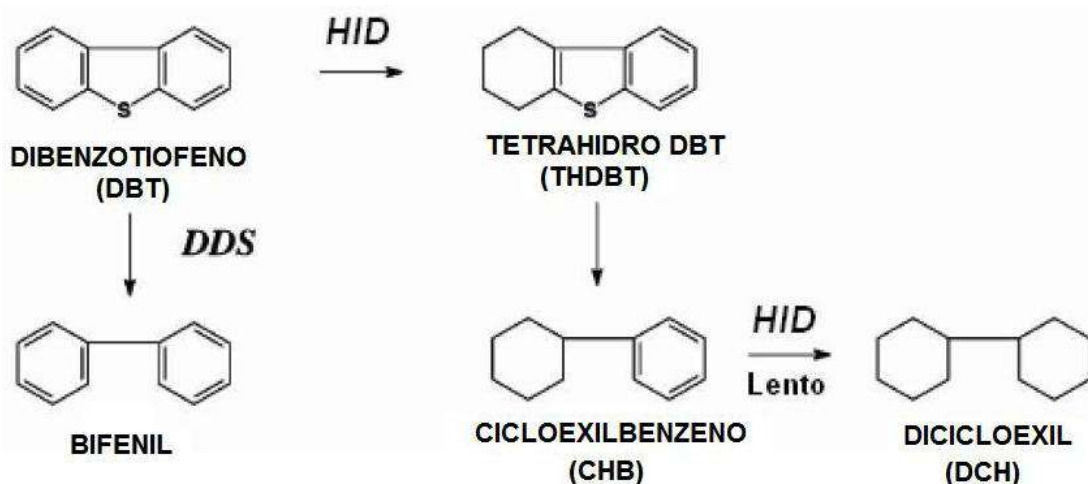


Figura 3.6. Esquema representativo para a reação de HDS do DBT (adaptado de KAGAMI *et al.*, 2003).

Com relação ao mecanismo da HDS do dibenzotiofeno, duas rotas de remoção de enxofre podem ocorrer: uma envolvendo hidrogenação prévia (HID) e outra conduzindo à remoção do enxofre por hidrogenólise direta (DDS). Sítios catalíticos distintos parecem ser responsáveis por cada rota e os de hidrogenólise direta (DDS) são mais inibidos pelo H_2S do que os de hidrogenação (HID). O catalisador empregado também influencia a importância relativa das rotas: a hidrogenólise direta (DDS) é favorecida nos catalisadores à base de Co-Mo e, a de hidrogenação (HID), nos de Ni-Mo. Este fato tem implicações tecnológicas, pois, quando o objetivo principal de um processo é a HDS, devem-se empregar catalisadores que favorecem a rota de hidrogenólise (DDS), já que, nela, o consumo de hidrogênio, para a mesma remoção de enxofre, é menor.

A existência de grupos metila na molécula de DBT diminui a reatividade, pois estes grupamentos impedem estericamente à adsorção do composto sulfurado na superfície do catalisador. O 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) é o composto que apresenta a menor reatividade (7 a 32%) em comparação ao DBT, além de ser de 30 a 80% menos reativo que o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) (LANDAU, 1997).

O 4,6-DMDBT é um dos compostos mais refratários ao HDT e um dos limitantes para se atingir baixos teores de enxofre no diesel final (< 50 ppm). Diversos estudos sugerem que

na conversão do 4,6-DMDBT, devido à substituição da metila próxima ao átomo de enxofre, há necessidade de que pelo menos um dos anéis aromáticos esteja saturado para que ocorra a reação de hidrogenólise. Neste caso, catalisadores NiMo, com maior função hidrogenante seriam recomendados para se atingir baixos teores de enxofre no diesel (RAMÍREZ *et al.*, 2006).

3.4. Condições do Processo de Hidrotratamento

As condições operacionais num hidrotratamento variam amplamente em função da natureza da carga a ser processada e dos objetivos do processo. Uma grande variedade de cargas pode ser processada em unidades de hidrotratamento. Estas cargas podem ser formadas por correntes leves (como naftas), médias (como querosene de aviação (QAV), diesel, óleo leve de reciclo (LCO), gasóleos leves da destilação a vácuo (GOLV) ou do coqueamento retardado (GOLK)) ou pesadas (como gasóleos pesados de vácuo (GOPV) e resíduos atmosféricos (RAT)), cujas propriedades médias são apresentadas de forma resumida na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Propriedades das diversas correntes derivadas de petróleo usadas em unidades de HDT (adaptada de TOPSØE *et al.*, 1996).

Propriedades	Nafta	QAV	Diesel	RAT	GOLV/GOPV	LCO	GOLK
Destilação (°C)	40-180	180-230	220-360	343+	343-550	180-360	180-360
% no Petróleo	~20	~10	~20	~50	~30	---	---
Enxofre (%m)	0,01-0,05	0,1-0,3	0,5-1,5	2,5-5,0	1,5-3,0	0,3-0,7	0,5-1,5
Nitrogênio (%m)	0,001	0,01	0,01-0,05	0,2-0,5	0,05-0,3	0,05-0,1	0,08-0,2
Aromáticos (%m)	~10	~20	~30	~65	~60	60-90	30-50
Relação H/C	2,0-2,2	1,9-2,0	1,8-1,9	~1,6	~1,7	---	---

Na Tabela 3.3 apresenta-se um quadro geral, indicando as condições operacionais típicas em função do tipo de carga.

Tabela 3.3. Condições operacionais típicas para as cargas usuais das unidades de HDT (adaptado de SHIFLETT, 2002; TOPSOE *et al.*, 1996).

Carga	Pressão Parcial de H ₂ (atm)	Consumo de H ₂ (Nm ³ /m ³)	LHSV ² (h ⁻¹)	Temperatura (°C)
Nafta	7-30	2-10	3-8	290-370
Querosene	10-34	5-15	2-6	315-360
Diesel	10-48	20-40	1,5	340-400
GOLV/GOPV	31-90	50-80	1-3	360-400
RAT	80-130	100-175	0,2-0,5	370-410

²LHSV-“Liquid Hourly Space Velocity” – velocidade espacial volumétrica (m³_{carga}/(h.m³_{cat})).

De um modo geral, quanto mais pesada a carga, maior é a concentração, a complexidade e a refratariedade dos compostos a serem removidos num hidrotreatamento, aumentando assim, proporcionalmente, a severidade das condições de operação. Desta forma, a HDS de nafta para reforma catalítica requer pressões da ordem de 10 - 20 bar e temperaturas na faixa de 300 – 360°C. Já a HDS de gasóleo requer pressões da ordem de 30 a 50 bar e temperaturas na região de 360 – 380°C. Na HDS de resíduo atmosférico, os requisitos de pressão aumentam para a faixa de 80 - 120 bar e temperaturas da ordem de 370 °C.

As reações de HDN e HDA necessitam de condições mais severas do que as de HDS. Isto se deve ao fato de que estas reações envolvem etapas de hidrogenação de anéis aromáticos, para as quais os sulfetos metálicos possuem atividade relativamente baixa. Desta forma, quando estas reações são objetivos importantes do processo, tornam-se necessárias temperaturas mais elevadas. Como a termodinâmica das reações de hidrogenação é desfavorecida com o aumento da temperatura, a pressão parcial de hidrogênio deve ser elevada, para que se obtenha conversão adequada. Assim, por exemplo, no HDT de gasóleo de coqueamento retardado, no qual a HDN e a HDA são objetivos importantes, a pressão de operação situa-se na faixa de 50 - 100 bar e, a temperatura entre 360 e 400°C, enquanto a HDS de diesel de destilação direta, com faixa de ebulição semelhante, requer condições bem mais brandas (TOPSOE *et al.*, 1996).

3.5. Catalisadores de Hidrotratamento

Conforme visto anteriormente, o principal objetivo do hidrotratamento é a remoção de compostos indesejáveis nos cortes de petróleo, na presença de compostos sulfurados, cuja remoção é geralmente um dos principais objetivos. Por este motivo, catalisadores a base de sulfetos são largamente empregados em escala industrial desde o início da década de 50 até os dias atuais.

Esses catalisadores são constituídos de fase ativa, suporte e promotores. A Figura 3.7 ilustra a composição típica desses catalisadores sólidos.

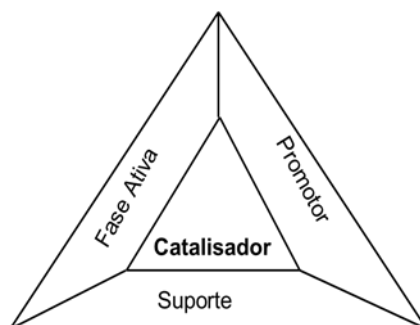


Figura 3.7. Composição típica de catalisadores sólidos.

A fase ativa destes catalisadores é basicamente constituída de sulfetos mistos de um metal do grupo VIB (Mo ou W) e um metal do grupo VIII (Co ou Ni), sendo mais comuns as combinações Co - Mo, Ni - Mo e Ni - W. O suporte mais empregado nos catalisadores de HDT é a γ -alumina, embora em alguns catalisadores, principalmente quando se deseja atividade de hidroconversão, se emprega a sílica-alumina (CIOLA, 1981). A Tabela 3.4 apresenta alguns dos suportes comumente usados.

A função mecânica do suporte é servir de base ou estrutura para o componente catalítico. Ao lado desta função, outros efeitos desejáveis do suporte nos catalisadores de HDT são expostos a seguir:

1. Fornecer área específica elevada, de tal forma que as fases ativas possam ser depositadas com alta dispersão;
2. Aumentar a resistência térmica e mecânica adequada aos grãos do catalisador;
3. Conferir forma e tamanhos definidos aos grãos de catalisador;

Tabela 3.4. Suportes comumente utilizados nos catalisadores sólidos (adaptado de CIOLA, 1981; GUISET *et al.*, 2008).

Alumina	Sílica-Alumina
<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo • Área específica: 1 ~ 700 m²/g • Baixa acidez (sítios de Lewis) • Adequada interação entre metal e suporte (dispersão) 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo (co-precipitação ou deposição de sílica sobre alumina) • Área específica: 100 ~ 800 m²/g • Acidez maior que Al₂O₃ (sítios Brönsted)
Zeólita	Outros Suportes
<ul style="list-style-type: none"> • Mistura com alumina (ligante para conformação e dispersão de MoS₂) • Troca iônica com metais (bifuncional) • Seletividade de forma • Maior acidez que sílica-alumina 	<ul style="list-style-type: none"> • Carvão ativo (até 1000 m²/g) • Titânia (10 ~ 50 m²/g) • Zircônia (10 ~ 100 m²/g) • Magnésia (10 m²/g) • Lantânia (10 m²/g)

4. Fornecer funções catalíticas complementares às das fases ativas. Catalisadores que combinam funções ácidas e hidrogenantes são denominados bifuncionais e frequentemente a função ácida é fornecida pelo suporte.

Os fatores e propriedades físico-químicas que devem ser considerados para a escolha dos suportes em escala industrial são: atividade catalítica, área específica, porosidade, estrutura, condutividade térmica, tamanho da partícula, densidade, resistência à compressão e estabilidade durante as condições de reação.

Os promotores são substâncias que possuem baixas ou nenhuma atividade, porém quando adicionadas em pequenas proporções ao catalisador, na sua preparação ou no sistema catalítico, acarreta melhor atividade, estabilidade ou seletividade para a reação. Frequentemente são adicionados promotores aos catalisadores, como a sílica e o fósforo,

sendo este último o que encontrou maior sucesso industrial. As principais funções dos promotores são as seguintes (CIOLA, 1981):

1. Melhorar o desempenho dos catalisadores conferindo estabilidade, influência sobre a acidez e resistência ao envenenamento;
2. Retardo da sinterização de fases ativas. A sinterização é o fenômeno no qual há uma alteração na relação superfície/volume das partículas de catalisador devido principalmente à ação de calor.

Na HDS, os catalisadores normalmente são constituídos por sulfetos de metais do grupo VIB (Mo e W), promovidos por sulfetos de metais do grupo VIII (Co ou Ni). A faixa típica de teores de metais Co, Mo, Ni e W é: 12 a 24 % (m/m) de Mo; 12 a 24 % (m/m) de W; 3 a 5 % (m/m) de Ni; 3 a 5 % (m/m) de Co. Esses catalisadores apresentam atividade como a seguir (BRUNET *et al.*, 2005, SONG, 2003 e BABICH E MOULIJN, 2003):

- Sulfetos puros: Mo > W > Ni > Co
- Pares: CoMo > NiMo > NiW > CoW

É geralmente aceito que a atividade de um catalisador de HDS está associada à existência de vacâncias aniônicas de enxofre. Íons metálicos com vacâncias de coordenação insaturados estão expostos na superfície onde moléculas ricas em elétrons podem adsorver-se. Quanto maior for o teor de metal de fase ativa, maior será a sua atividade, a sua sensibilidade à sinterização e também o seu custo.

Os catalisadores de HDS além de atividade devem apresentar alta seletividade, estabilidade, resistência mecânica e alta área específica (m²/g) com diâmetro adequado e volume de poros. Dentre os suportes apresentados na Tabela 3.5, a γ -alumina tem sido tradicionalmente o suporte mais utilizado devido às seguintes propriedades (BRUNET *et al.*, 2005, SONG, 2003 e BABICH E MOULIJN, 2003):

- Áreas específicas na faixa: 100-300 m²/g;
- Facilidade de controle de textura;
- Baixa acidez;

- Boa resistência térmica e mecânica;
- Boa interação com óxidos de Mo e W.

Entretanto outros tipos de suporte vêm sendo estudados para essa finalidade, tais como, óxidos (DUMEIGNIL *et al.*, 2003), óxidos mistos, zeólitas e materiais mesoporosos (KLIMOVA *et al.*, 2003). A Figura 3.8 apresenta uma classificação geral de catalisadores para a remoção de 4,6-DMDBT.

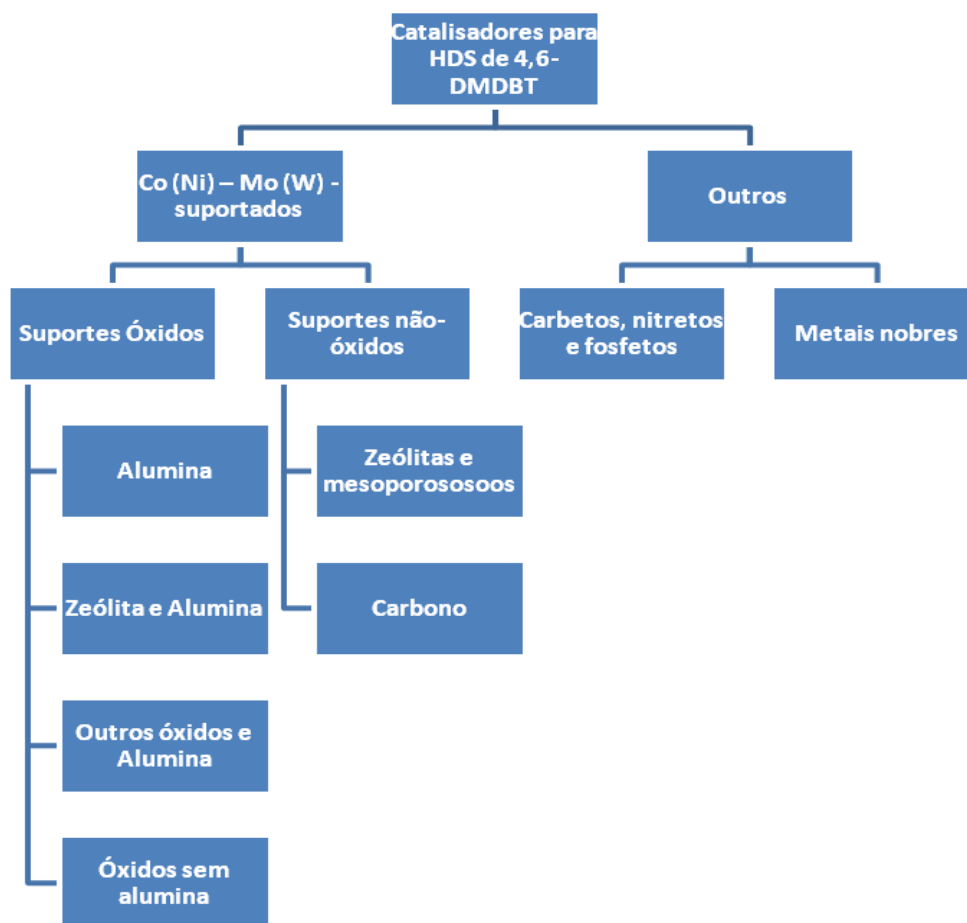


Figura 3.8. Classificação geral de catalisadores para a remoção de 4,6-DMDBT (adaptado de BEJ, 2004).

3.5.1. Propriedades dos Catalisadores de Hidrotratamento

Os catalisadores de HDT são preparados sob a forma de óxidos suportados, sendo que a conversão a sulfetos (sulfetação) é realizada no próprio reator industrial. A composição típica desses catalisadores está apresentada na Tabela 3.5:

Tabela 3.5. Composição típica dos catalisadores de hidrotratamento (adaptado de CIOLA, 1981).

Óxidos	Composição (% p/p)
MoO ₃	12 - 25
CoO (NiO)	2 - 6
Co(Ni)/[Mo+Co(Ni)]	0,3 - 0,5 (base atômica)
Al ₂ O ₃ (Suporte)	70 - 86
P ₂ O ₅ (Promotor)	0 - 4
SiO ₂ (Promotor)	1-1

Apesar da forma ativa dos catalisadores de HDT ser a sulfetada, sua atividade é, em grande parte influenciada pela estrutura da forma óxido precursora, que é a forma usual dos catalisadores industriais.

Diversas espécies presentes nos catalisadores de NiMo/ γ -Al₂O₃ têm sido identificadas para cada um dos elementos ativos, mais nem todas são desejáveis para uma boa atividade do catalisador final. A distribuição destas espécies é função da composição, do método e das condições de preparo do catalisador.

Nos catalisadores de níquel suportados em alumina, pelo menos três tipos de espécies podem ser identificadas:

- Uma espécie de Ni²⁺ ocupando sítios de coordenação tetraédrica na superfície da alumina;
- Uma espécie de Ni²⁺ altamente dispersa, ocupando sítios de coordenação octaédrica na superfície da alumina;
- Cristalitos de óxido de níquel (NiO) de variados tamanhos.

A espécie Ni^{2+} em simetria tetraédrica é favorecida a baixos teores de níquel e pelo aumento da temperatura de calcinação do catalisador. Ela é formada pela migração do níquel para as camadas subsuperficiais do suporte, onde se distribui entre interstícios tetraédricos e octaédricos da estrutura da alumina, predominando respectivamente nos primeiros interstícios.

As espécies óxidas de níquel (NiO) são favorecidas à medida que se aumenta o teor de níquel, com aumento do tamanho dos cristalitos na mesma direção.

As espécies de molibdênio também podem ser observadas em catalisadores do tipo $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

- Espécies do tipo molibdato isoladas Mo^{6+} , ancoradas na superfície da alumina, nas quais o Mo encontra-se em coordenação tetraédrica;
- Espécies condensadas do tipo polimolibdatos Mo^{6+} , nas quais o Mo encontra-se em coordenação octaédrica, altamente dispersas sobre a superfície do suporte;
- Cristalitos de óxido de molibdênio (MoO_3) de tamanhos diversos;
- Cristalitos de molibdato de alumínio ($\text{Al}_2[\text{MoO}_4]_3$) de tamanhos diversos;
- Espécies reduzidas de molibdênio Mo^{5+} .

As espécies Mo^{6+} em simetria tetraédricas são favorecidas a baixo teor de Mo e são caracterizadas por sua inércia frente a tratamentos de redução e sulfetação, devido à sua forte interação com o suporte. Para teores de Mo na faixa normalmente encontrada nos catalisadores de HDT, as espécies predominantes são os polimolibdatos em simetria octaédrica de alta dispersão. Para teores maiores de molibdênio, passam a ser observados cristalitos de óxido de molibdênio mássico (MoO_3), cujo tamanho aumenta em função do teor do metal (GATES *et al.*, 1979, PORTEFAIX, 1989).

O aparecimento das espécies ($\text{Al}_2[\text{MoO}_4]_3$) é influenciado pela elevada temperatura de calcinação associada com elevados teores de molibdênio. Durante a calcinação dos catalisadores, observa-se alguma redução de Mo^{6+} a Mo^{5+} devido à presença de amônia proveniente dos molibdatos de amônio usados como precursores.

Um complexo de natureza ainda incerta, molibdato de níquel superficial, no qual o Mo e Ni estão em íntima interação e em estado de alta dispersão, provavelmente de natureza semelhante aos polimolibdatos presentes nos catalisadores de Mo/Al₂O₃, porém contendo Ni em sua composição. Este complexo é a fase precursora da fase ativa sulfetada, logo a composição, o método de preparo e as condições de calcinação devem ser controlados de forma a otimizar a formação desta espécie.

A inibição da formação das espécies de Ni²⁺ tetraédricas e de espécies óxidas de NiO ocorre devido à presença simultânea de Ni e Mo nos catalisadores, para o mesmo teor de níquel e temperatura de calcinação empregados. Da mesma forma, é inibida a formação de espécies de MoO₃ (TOPSOE *et al.*, 1996, FARO, 2003).

3.6. Síntese de Catalisadores

Os processos catalíticos industriais exigem o desenvolvimento de novos catalisadores, mais ativos e principalmente mais seletivos e com uma maior estabilidade. Este desenvolvimento consiste, essencialmente, na síntese de novos catalisadores, na determinação das suas propriedades catalíticas, mecânicas, e físico-químicas e, por fim, o estabelecimento de correlações que permitam relacionar o comportamento catalítico com a sua caracterização.

A síntese de catalisador pode ser feita por tentativa ou empiricamente e requer conhecimento e experiência. Por outro lado, a preparação pode se basear em fundamentos teóricos como fenômenos superficiais, propriedades físico-químicas, texturais e estruturais dos diferentes materiais empregados.

Nos diversos processos industriais utiliza-se catálise homogênea e heterogênea. Neste trabalho, serão abordados somente os catalisadores sólidos.

O primeiro tipo de catalisador é o mássico. São catalisadores formados normalmente por uma única fase ativa (óxidos de metais de transição, óxidos mistos, sulfetos, zeólitas e mais recentemente materiais nano estruturados). Esses catalisadores podem estar presentes nos seguintes formatos: grãos (pastilhas, esferas, extrudados, grãos irregulares), esponjas (metais porosos), negros (metais finamente divididos), telas metálicas (reações fortemente exotérmicas), monocristais, filmes para estudos fundamentais, fios. Um fator importante no desempenho dos catalisadores de HDT é o formato dos grãos. A grande maioria apresenta o

formato de extrudados conforme é mostrado na Figura 3.9 (GATES, 1992; PEREGO E VILLA, 1997).

O segundo tipo de catalisador mais utilizado é constituído por duas fases, sendo uma fase o suporte e a outra o material ativo, obtido por impregnação ou precipitação. Em geral, o suporte não é uma fase ativa, mas serve para aumentar a área e dispersar a fase ativa. A fase ativa pode ser um metal ou óxido que é o componente ativo para interagir com as moléculas durante a reação química.

O terceiro tipo de catalisador é o aglomerado, que é constituído por uma mistura de suporte e massa ativa. Em geral é obtido por deposição precipitação, sendo a fase ativa altamente dispersa em todo o sistema e não só na superfície. Há também os catalisadores constituídos por óxidos ativos que são finamente depositados sobre um material inerte, (SCHMAL, 2010).



Figura 3.9. Formatos dos catalisadores industriais de HDT (adaptado de FARO, 2003; SCHMAL, 2010 e SUD, 2008).

As principais características de um catalisador são:

- Tamanho do grão
- Tamanho de poros
- Área específica
- Localização da fase ativa

- Interação da fase ativa com o suporte
- Tamanho de partículas
- Propriedades mecânicas
- Estabilidade térmica.

A metodologia adotada na síntese dos catalisadores deste trabalho consiste de procedimentos já conhecidos no preparo industrial empregados na HDS. As técnicas empregadas foram precipitação/co-precipitação. A precipitação é uma técnica que permite obter uma fase sólida, a partir de uma fase líquida, desde que sejam satisfeitas certas condições termodinâmicas e cinéticas. Enquanto a coprecipitação é a precipitação simultânea dos metais a partir de uma mesma solução pela formação de cristais mistos, pela adsorção, oclusão ou aprisionamento mecânico. As Figuras 3.10 e 3.11 ilustram o esquema geral de preparação de catalisadores sólidos.

3.6.1. Etapas de Preparação

São quatro as etapas de preparo de catalisadores:

1. Etapa de dispersão

A primeira etapa de preparação apresenta uma forte influência no desempenho final do catalisador devido ser a primeira etapa do preparo. Esta etapa engloba a precipitação/co-precipitação, troca iônica e a impregnação. Na etapa de precipitação/co-precipitação, as soluções contendo o sal do metal e o sal do precursor são colocados em contato, sob agitação e com controle de temperatura, assim precipitando sob a forma de hidróxido.

A etapa de precipitação e ou co-precipitação inicia-se pela nucleação, na qual os íons se combinam na solução formando cristais que formarão as partículas do precipitado. Assim, ocorre o crescimento dos cristais e a precipitação propriamente dita. Durante o processo de precipitação, a temperatura deve ser fortemente controlada e o meio mantido homogêneo.

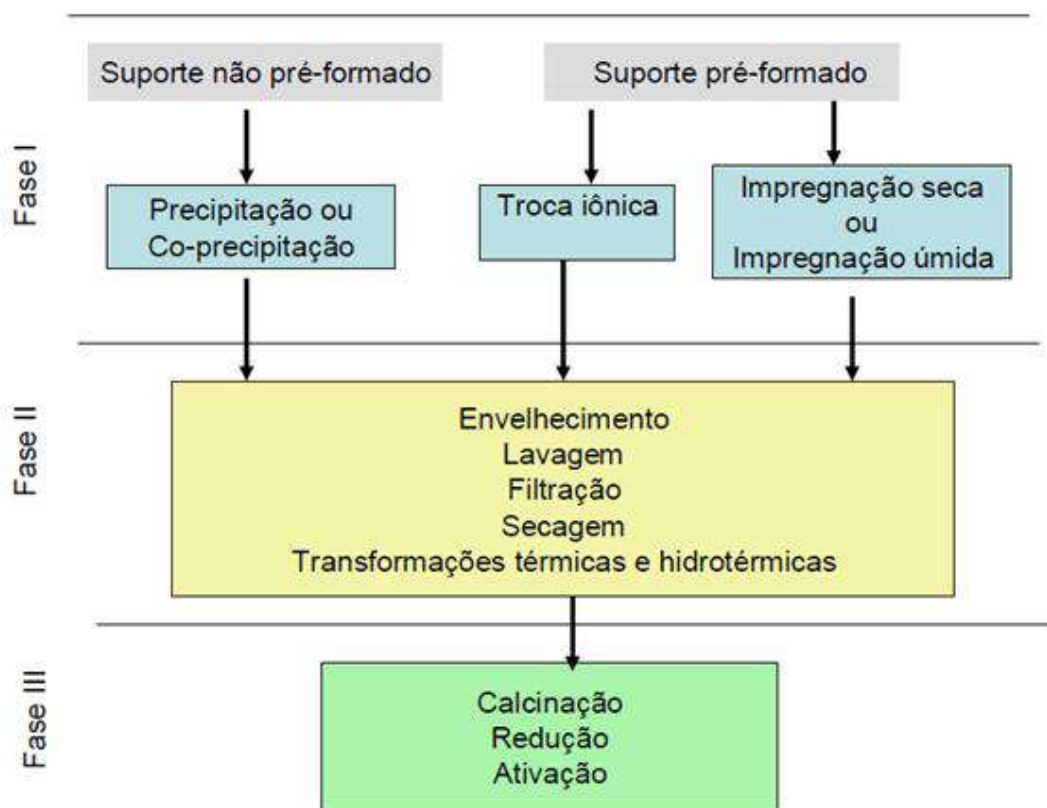
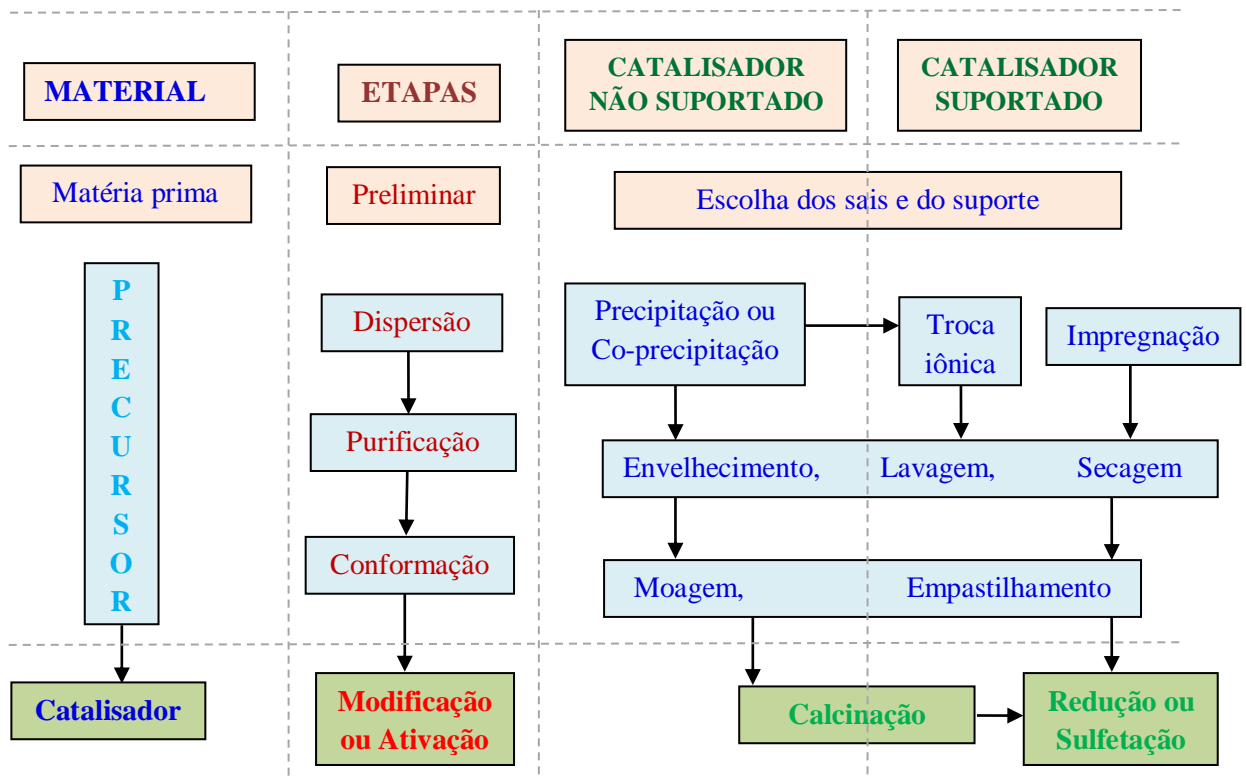


Figura 3.10 e 3.11. Esquema geral do preparo de catalisadores sólidos (adaptado de SCHMAL, 2010).

O principal objetivo desta etapa é obter um precipitado floculado multicomponente no qual o micro cristal que contém a espécie ativa é envolvida pelos cristais do precursor, com um pequeno tamanho de cristal para a espécie ativa e o suporte.

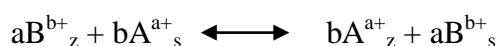
No caso dos catalisadores preparados por precipitação, o tipo de estrutura porosa e a área específica dependem das condições experimentais: pH do meio, concentração das soluções utilizadas, tipo de solvente, temperatura, velocidade de precipitação, maturação do precipitado, lavagem, secagem e tratamentos térmicos (ativação).

Ao término da precipitação e ou co-precipitação, segue-se uma etapa de maturação, que tem como objetivo aguardar que as reações físico-químicas que estão ocorrendo atinjam o equilíbrio, assim promovendo a formação de outras fases desejáveis e também o crescimento dos cristais.

Uma das técnicas empregadas no preparo de catalisadores suportados é a troca iônica. Segundo GATES *et al.* (1979), esta técnica envolve a introdução do metal sobre o suporte pela troca de um complexo de cátion com cátions de compensação da superfície. Assim, após o suporte ter sido lavado com água deionizada, para eliminar os sais livres, os íons metálicos ficam dispersos sobre o suporte. Esta troca resulta em modificações muito importantes na acidez, na capacidade de adsorção e na estabilidade térmica (GIANNETTO, 1990).

A técnica de troca iônica tem como objetivo melhorar a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador, que são as três importantes propriedades no seu desempenho. Um exemplo desta técnica é a substituição direta dos cátions de compensação da zeólita, como o sódio, por cátions da solução, permitindo que se obtenha assim um catalisador ácido.

O processo de troca iônica pode ser representado pela reação abaixo:



Onde:

z: zeólita

s: solução

B: cátion vinculado a zeólita

A: cátion em solução

a, b: carga dos cátions de troca A e B.

No processo de troca iônica existem diversos fatores que influenciam, dentre eles estão: natureza, tamanho e carga do cátion, temperatura, pH, concentração do cátion em solução e quantidade do alumínio presente na estrutura (SHERMAN, 1984).

A técnica de impregnação consiste no preenchimento dos poros do suporte catalítico com uma solução de sal metálico em concentração suficiente para se obter o desejado teor metálico no catalisador. Vários métodos podem ser utilizados na preparação, tais como: impregnação por imersão (dipping), impregnação por umidade incipiente e impregnação difusional. A impregnação consiste em impregnar o suporte com solução do componente ativo, evaporar e, em seguida, calcinar, a fim de decompor o sal, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte (interna e externa) (CIOLA, 1981).

O método mais comumente utilizado é a impregnação por imersão, onde em um excesso de solução contendo o composto metálico, o suporte é imerso. A solução preenche os poros e é também adsorvida na superfície do suporte, e o excesso de volume é extraído por secagem.

A impregnação incipiente é realizada pelo gotejamento ou spray do suporte ativado com um determinado volume da solução contendo uma determinada concentração do composto metálico, e igual ou levemente menor que o volume de poros do suporte. O suporte impregnado é seco e calcinado. Devido ao fato de existirem óxidos formados durante o processo de calcinação, esta etapa também é chamada de oxidação.

Na impregnação difusional, o suporte é saturado com água ou com uma solução ácida, e imerso na solução aquosa contendo o composto metálico. Este composto difunde até os poros do suporte através da fase aquosa.

No caso dos catalisadores preparados por impregnação, o suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, a sua textura e a sua resistência mecânica. Neste caso, a dispersão da fase ativa no suporte, depende de fatores como a concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos (GATES, 1992; PEREGO E VILLA, 1997; SAMORJAI, 1994; SCHMAL, 2010).

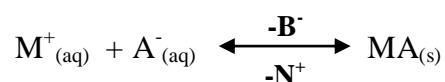
2. Etapa de purificação

A segunda etapa do processo de síntese do catalisador consiste no envelhecimento, lavagem e secagem. O envelhecimento do precursor consiste nas transformações sofridas pelo precipitado quando este é mantido em suspensão líquida. O envelhecimento pode propiciar dois tipos de mudanças no precipitado: transformações químicas no precipitado e crescimento de partículas.

O primeiro tipo de mudança está relacionado a diversos tipos de sólidos que são meta estáveis. A formação desses sólidos está relacionada às condições da precipitação tais como: pH, temperatura, concentração dos íons.

O crescimento de partículas está relacionado ao fato de que se deixar um sólido imerso em um líquido durante certo tempo, observa-se que a tendência é haver um aumento do tamanho médio das partículas. Este comportamento foi explicado da seguinte maneira: “Um cristal que se encontra em equilíbrio termodinâmico com uma solução líquida deve satisfazer à condição de um mínimo de energia superficial” (GIBBS, 1878).

A lavagem é a etapa que sucede a maturação, e tem como objetivo a remoção de íons indesejáveis. Como por exemplo, na precipitação de um sólido MA a partir da solução dos sais MB e NA:



No caso acima, os íons B e N permanecem na fase líquida (ex.: Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, AcO⁻) e com exceção de alguns sais que se decompõem durante a calcinação (ex.: NH₄⁺, NO₃⁻, AcO, etc.), todos os demais devem ser eliminados do sólido para não alterarem as propriedades do precursor durante a etapa de secagem e calcinação. A lavagem merece uma atenção especial quando o agente precipitante contém sódio (ex.: carbonato de sódio). O teor residual de sódio deve ser mantido abaixo de 0,05% em peso para que seu efeito na atividade do catalisador seja desprezível. A etapa de lavagem é acompanhada pela etapa de filtração. Sempre que a natureza do sólido permitir, a lavagem e a filtração poderão ser efetuadas a quente.

A secagem tem como objetivo a eliminação do solvente utilizado na lavagem do precursor. Durante a secagem pode haver uma redistribuição da fase ativa, podendo ter efeito negativo ou não sobre o desempenho do catalisador, podendo provocar:

- Adsorção da fase ativa sobre o suporte;
- Transporte do solvente;
- Transporte de espécies dissolvidas no solvente;
- Transporte de calor;
- Transferência de massa e calor.

3. Etapa de conformação

As etapas de moagem e empastilhamento têm com principal objetivo a definição de forma e tamanho de partículas do catalisador para adequação às seguintes necessidades de operação industrial:

- Perda de carga no escoamento;
- Acessibilidade dos reagentes;
- Resistência mecânica e difusional interna;
- Uniformidade nas dimensões das partículas;
- Adequada razão área-volume.

4. Etapa de modificação e ativação

Após a formação do precipitado, o mesmo é seco e calcinado. Nesta etapa, os precursores hidróxidos e carbonatos são predominantemente transformados em óxidos, cujas características físico-químicas são fortemente dependentes das condições de aquecimento e da natureza dos precursores. Também ocorre a modificação da estrutura por meio da sinterização (transformação de pequenos cristais ou partículas em maiores). Finalmente o catalisador passa por uma etapa de ativação. Na ativação o catalisador é submetido a outros tratamentos térmicos, como reduções ou sulfetações em atmosferas especiais, para obtenção do catalisador final. Os objetivos desta etapa são:

- Formação dos sítios ativos;

- Criação ou aumento da porosidade e área específica;
- Formação de estrutura quimicamente estável nas condições de operação do reator, de forma que a atividade catalítica não sofra alterações durante o seu uso;
- Aumento da resistência mecânica, necessária para manter a forma geométrica do catalisador no carregamento e uso do reator.

A alumina é um bom exemplo para demonstrar todas essas transformações. A Figura 3.12 apresenta as principais sequências de decomposição que ocorrem sobre o aquecimento do hidróxido de alumínio. Após a calcinação da bohemita (acima de 300°C), uma série de mudanças de fases ocorre simultaneamente com a perda de grupos hidroxilas e, portanto perda de água. Estas mudanças resultam em formação de uma série de óxidos (η -, γ - e δ -fases), conhecidos como pseudo γ - Al_2O_3 . Acima de 1000°C a fase θ - Al_2O_3 se forma, transformando-se em α - Al_2O_3 a 1200°C. Estes óxidos são anidros, de baixa área específica e não são adequados para suportes porosos.

A mudança na temperatura de calcinação, mesmo quando as fases de transições são evitadas, podem afetar a distribuição do tamanho dos poros. Na Figura 3.13 é relatado o efeito da temperatura de calcinação na γ - Al_2O_3 (RICHARDSON, 1989). O aumento da temperatura resulta em um colapso dos microporos e no aumento do tamanho médio dos poros.

3.6.2. Métodos de Precipitação

A técnica de precipitação se baseia no produto de solubilidade, além da energia envolvida para verificar se o processo é termodinamicamente viável, e conhecimento da cinética de precipitação.

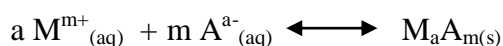
Os materiais obtidos a partir da precipitação sejam, amorfos, cristalinos ou mistura de ambos, apresentam características diferentes. Para a obtenção de materiais cristalinos a precipitação ocorre em duas etapas.

1. *Nucleação* – formam-se germes na solução em fase homogênea. Há interação entre os íons da solução e as moléculas formando-se clusters, grupos ou cachos, dando início a formação de um cristal. Esses clusters constituem o núcleo e só se tornam estáveis a partir de certo tamanho crítico, que depende das condições de operação (temperatura, supersaturação, irregularidades, etc.). Se o cluster não atinge a estabilidade necessária ele redissolve. É no estágio de nucleação que os átomos se arranjam de uma forma definida e periódica que define a estrutura do cristal. Se a precipitação ocorrer na presença de um suporte há uma fase heterogênea e os germes formam-se devido à interação dos íons com a superfície do suporte, formando núcleos cristalinos.

2. *Crescimento* – Este é um processo físico-químico e na interface do sólido, há o crescimento dos núcleos cristalinos na solução (SCHMAL, 2010).

Para que aconteça a precipitação a partir de soluções aquosas de sais solúveis, a condição necessária é que o produto das concentrações seja maior que o produto de solubilidade (K_{PS}).

Do ponto de vista termodinâmico, caso a fórmula do precursor seja $M_aA_m(s)$, temos:



onde $[A^{a-}]$ e $[M^{m+}]$ são concentrações dos íons A^{a-} e M^{m+} na solução em equilíbrio com sólido M_aA_m .

O grau de saturação S é dado por:

$$S = \frac{\text{Concentração analítica}}{\text{Concentração de saturação}} = \frac{C_0}{C_{sat}}$$

Assim, se:

- $K_{ps} > [A^{a-}]^m [M^{m+}]^a$ - Solução não saturada ($S < 1$);
- $K_{ps} = [A^{a-}]^m [M^{m+}]^a$ - Solução saturada, início da precipitação ($S = 1$);
- $K_{ps} < [A^{a-}]^m [M^{m+}]^a$ - Solução supersaturada (S^*), meta instável, podendo formar precipitado ($S > 1$).

A Figura 3.14 apresenta os parâmetros pertinentes à região de supersaturação: concentração, temperatura e pH. Na região de supersaturação o sistema é instável e a precipitação ocorre com alguma perturbação. A região de supersaturação pode ser alcançada tanto pelo aumento da concentração por evaporação do solvente (A a C), diminuindo a temperatura (A a B) ou aumentando o pH, o qual move a curva de solubilidade de D para A na região de supersaturação (PEREGO E VILLA, 1997).

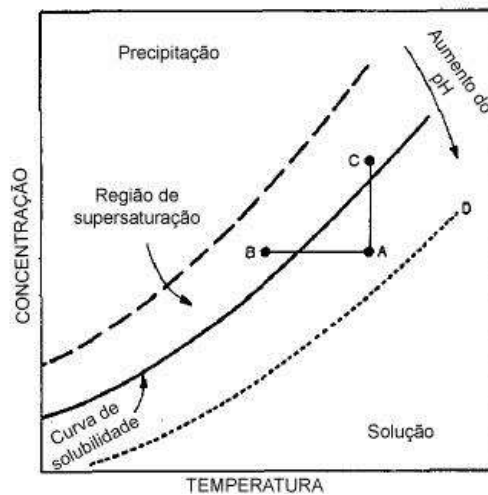


Figura 3.14. Dependência da supersaturação com a concentração, temperatura e pH (PEREGO E VILLA, 1997).

Do ponto de vista cinético, para que a velocidade de precipitação seja elevada, o estado de supersaturação deve ser atingido. O grau de supersaturação do precursor tem grande influência também no tamanho das partículas.

A formação de precipitados ocorre através da nucleação, crescimento e/ou agregação de partículas. A nucleação em uma cristalização em geral poderá ocorrer por meio de mecanismos homogêneos ou heterogêneos tanto por via primária e/ou secundária.

Se ($S \gg 1$), a formação das partículas se dá por nucleação homogênea, pois ocorre no seio da fase líquida e com participação somente de íons que se encontram em solução. Devido ao alto grau de supersaturação, a precipitação por nucleação homogênea ocorre em velocidades muito altas, com formação de grandes quantidades de partículas de precipitado de dimensões microscópicas. A velocidade de nucleação (V_N) cresce rapidamente a partir da supersaturação crítica. Por exemplo, quando um líquido puro é lentamente resfriado abaixo do seu ponto de solidificação, numerosos núcleos homogêneos são criados pelos átomos em movimento lento, ligando-se em uma forma cristalina, conforme a Figura 3.15:

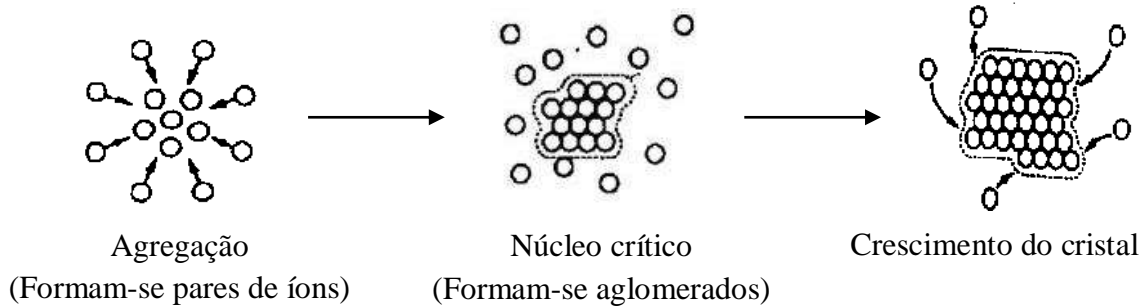


Figura 3.15. Nucleação Homogênea (adaptado de SCHMAL, 2010).

Por outro lado, a nucleação homogênea não gera novas partículas sólidas. O número de partículas formadas na precipitação está determinado pelo número de germes sólidos existentes na solução.

Na nucleação heterogênea, há a presença de uma superfície sólida que favorece a nucleação. Nesse tipo de nucleação, o número de partículas formadas é constante, a precipitação ocorre pelo crescimento dessas partículas, originando cristais bem maiores, e até mesmo cristais bem formados.

O tamanho médio das partículas sólidas formadas é função de sua velocidade de formação e está diretamente relacionado com o grau de saturação da solução.

A Figura 3.16 ilustra a velocidade de germinação em função do grau de supersaturação.

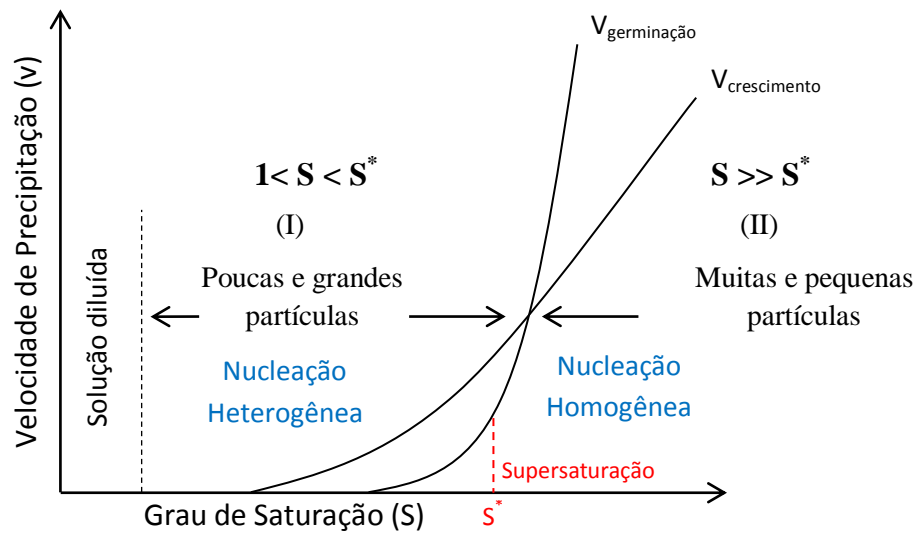


Figura 3.16. Velocidade de precipitação em função do grau de saturação (adaptado de GATES, 1992).

Na região de supersaturação (I) a velocidade de crescimento é maior que a de formação de partículas. Nessa região, poucos cristais serão formados pela nucleação homogênea. Por outro lado, a velocidade nucleação heterogênea é alta, e os poucos cristais formados tenderão a crescer. Precipitações realizadas nessa região darão origem a grandes partículas.

Na região (II) a velocidade de nucleação homogênea é alta e muitos cristais serão formados. Neste caso, os cristais serão pequenos já que a velocidade nucleação heterogênea é menor que a anterior.

Assim, quando $1 < S < S^*$ a precipitação será lenta e predominante heterogênea, e quando $S \gg S^*$, a precipitação será rápida e homogênea. No primeiro caso, haverá crescimento e no segundo geração de partículas.

Os fatores que mais influenciam no crescimento dos cristais são:

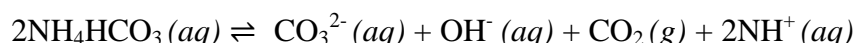
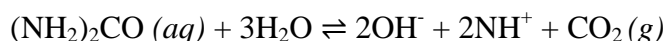
- *Agitação* – o aumento da agitação favorece a mistura e a formação de pequenos cristais, aumentando a concentração dos mesmos na interface.
- *Temperatura* – com o aumento da temperatura há uma diminuição da taxa de formação dos cristais e conseqüentemente o tamanho dos cristais aumenta (MORENO *et al.*, 2007).

Existem duas formas de se colocar em contato os dois íons (cátion e ânion) que originarão o precipitado:

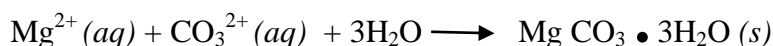
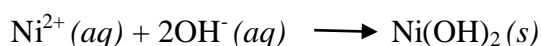
1. Por geração interna de um dos componentes ou precipitação homogênea

Neste método, um dos componentes do precipitado está desde o início na solução, e o outro vai sendo formado gradativamente, no interior da própria solução. Como a concentração do 2º componente, inicialmente é baixa, o precipitado demora certo tempo para se formar, simultaneamente, em todo o volume da solução. Por isso, esta precipitação é chamada de homogênea, embora ocorra principalmente por nucleação heterogênea.

O precipitado formado por geração interna geralmente é constituído por partículas de tamanho relativamente grande e bem formadas. Alguns reagentes utilizados na geração interna de ânions são apresentados a seguir:



Ambas as hidrólises são reversíveis, mas consomem grande parte do reagente à medida que o OH^- e CO_3^{2-} reagem com o cátion metálico:



2. Por misturas de dois componentes

É o método mais comum de realizar precipitação. Cada solução contém um componente do precipitado e a precipitação, em geral, ocorre instantaneamente, durante a mistura. A nucleação predominante é homogênea ($S \gg S^*$).

A mistura é feita sob forte agitação, para melhor homogeneização, e pode ser realizada de três formas conforme a Figura 3.17.

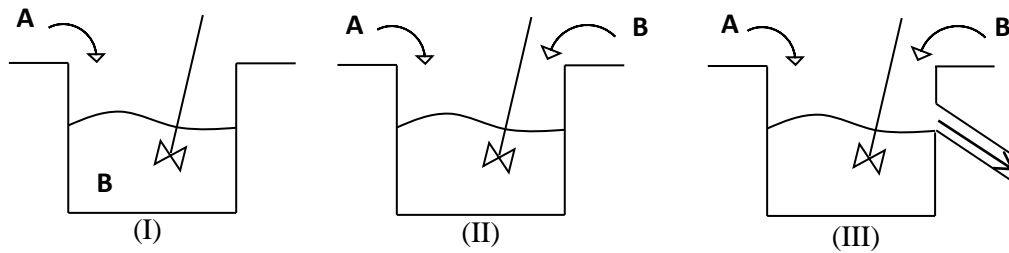


Figura 3.17. Reatores utilizados em precipitação de sólidos.

A Tabela 3.6 apresenta os reatores de precipitação que podem ser utilizados.

Tabela 3.6. Características dos reatores de precipitação (adaptado de LABCAT, 2009).

Reator	I	II	III
Tipo	Semi-contínuo	Semi-contínuo	Mistura (contínuo)
Volume	Aumenta	Aumenta	Constante
C_A e C_B	Variável	Variável	Constante
C_B / C_A	Diminui	Constante	Constante
Grau de Supersaturação	Diminui	Diminui	Constante
Temp. e Delta H	Aumenta	Aumenta	Constante
pH	Variável	Constante	Constante
Tempo Médio de Residência	Variável	Variável	Constante

A co-precipitação é a maior desvantagem nos reatores semi-contínuos, ou seja, a precipitação de dois ou mais íons metálicos, pois em geral estes apresentam K_{ps} diferentes.

Nos reatores semi-contínuos, a co-precipitação produz partículas de composição muito diferentes:

- No início da co-precipitação as partículas são ricas no composto menos solúvel;
- No final da co-precipitação as partículas são ricas no composto mais solúvel.

Nos reatores contínuos, só é possível a obtenção de composto co-precipitados com composição química constante. Nestes reatores, o pH, a temperatura, etc. ficam constantes durante o processo de precipitação (PEREGO E VILLA, 1997; SAMORJAI, 1994).

Com base na literatura, o presente trabalho foi desenvolvido visando à síntese de catalisadores com elevados teores de metais (Ni e Mo) e com forte interação dos metais com o suporte empregando o método de co-precipitação. Além disso, estudou-se a influência dos efeitos do pH, temperatura e teor de alumina empregados nas propriedades físico-químicas e texturais dos catalisadores.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta parte estão descritos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção dos catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ pelo método de co-precipitação dos sais de níquel e molibdênio (mistura de dois componentes). Serão descritas, também, as técnicas de caracterização utilizadas.

4.1. Preparo dos Catalisadores

As formas óxidas dos catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ foram preparadas por precipitação direta dos seus respectivos sais. Heptamolibdato de amônio concentrado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (HMA) (VETEC) e nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) (ISOFAR) foram dissolvidos separadamente em 350 mL de água deionizada a 90°C em agitação contínua, gerando soluções de pH~5,2 e pH~4,5, respectivamente. Na solução de HMA, foram adicionados 15 mL de hidróxido de amônio concentrado (NH₄OH/VETEC) para proporcionar um aumento da basicidade da solução (pH~9,8), assim produzindo espécies em equilíbrio do tipo MoO₄²⁻. Na solução de nitrato de níquel, espécies de Ni (tetraédricas e octaédricas) foram produzidas (BACAUD *et al.*, 2007). Ambas as soluções foram adicionadas simultaneamente a outro recipiente contendo 200 mL de água deionizada a 90°C. A adição foi realizada a mesma temperatura, sob agitação constante e uma taxa constante de 15 mL.min⁻¹ por meio de bomba dosadora (Cole Parmer 78002-00) e com controle de pH sendo realizado pela adição de ácido nítrico e hidróxido de amônio.

O preparo do suporte foi realizado simultaneamente através da adição de nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃) (VETEC) em 400 mL de água deionizada a 90°C e agitação contínua. Em seguida, adicionou-se a solução dos metais à solução do suporte. A concentração das soluções foi definida a partir da razão molar NiMo e do teor de alumina desejado no catalisador final.

A mistura das soluções formou um precipitado (suspensão) e ficou sobre agitação durante 30 minutos na mesma temperatura. O controle de pH foi realizado pela adição de hidróxido de amônio e ácido nítrico 65% (MERCK).

Após esta etapa, realizou-se uma filtração a quente e a massa resultante foi seca a 120°C durante de 12 horas, e então, foi calcinada em mufla. A programação da temperatura envolveu uma taxa de elevação de 2°C.min⁻¹. A temperatura foi elevada segundo essa taxa da temperatura ambiente até 250°C permanecendo por 60 minutos a esta temperatura e, logo em seguida, foi elevada até a temperatura final de 400°C segundo a mesma taxa.

O procedimento de síntese dos catalisadores está ilustrado na Figura 4.1:

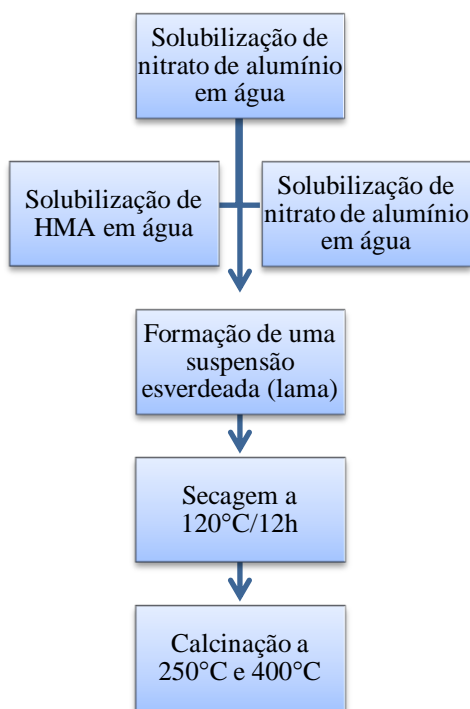


Figura 4.1. Etapas do preparo de catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃.

A nomenclatura adotada para os catalisadores sintetizados em diferentes temperaturas, teores de alumina e pH's, segue o esquema apresentado na Figura 4.2.

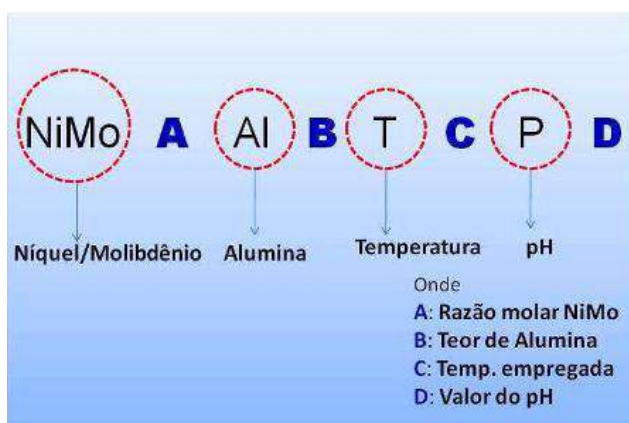


Figura 4.2. Esquema de identificação dos catalisadores obtidos.

A Tabela 4.1 apresenta os catalisadores preparados e as condições empregadas nas sínteses.

Tabela 4.1. Catalisadores e condições empregadas nas sínteses.

Catalisadores	Teor de Alumina (%)	Temperatura (°C)	pH	
C348	NiMo1T90	0	90	Sem Controle
C349	NiMo1T90P6,5	0	90	6,5
C357	NiMo1Al40T90P6,5	40	90	6,5
C360	NiMo1Al40T90P5,5	40	90	5,5
C361	NiMo1Al20T90P6,5	20	90	6,5
C362	NiMo1Al60T90P6,5	60	90	6,5
C364	NiMo1Al40T25P6,5	40	25	6,5
C368	NiMo1Al40T60P6,5	40	60	6,5
C369	NiMo1Al40T90P7,5	40	90	7,5

A Figura 4.3 apresenta um esquema simplificado do método de preparo dos catalisadores.

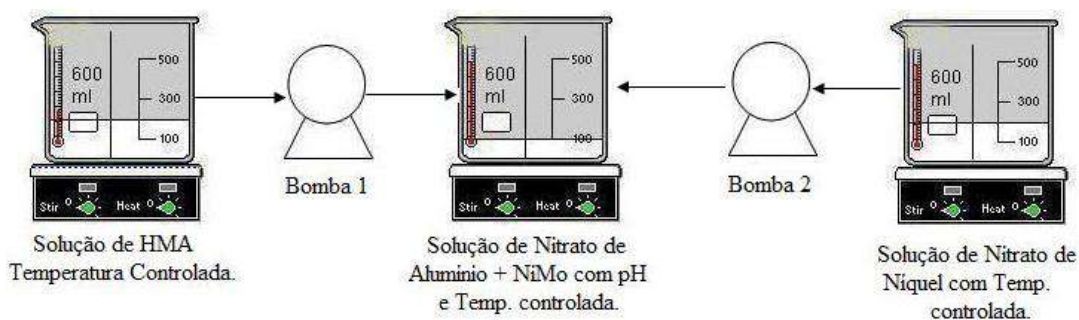


Figura 4.3. Esquema simplificado do método de preparo.

4.2. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados quanto à composição química, morfologia, estrutura cristalina, estado de oxidação e redutibilidade.

4.2.1. Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica (AAS) utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devido às transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de ondas nas regiões do ultravioleta e visível (WALSH, 1955; WELZ *et al.*, 1999).

A partir dessa análise foi possível quantificar a composição química dos catalisadores preparados. O equipamento utilizado nesta análise foi o espectrofotômetro da Varian, modelo Spectraa 220.

4.2.2. Adsorção de Nitrogênio

Segundo PERIES *et al.*, (1986), os catalisadores de HDT devem possuir propriedades texturais adequadas para o tipo de carga em que serão empregados. Assim, o HDT de correntes mais pesadas necessitam, por exemplo, de poros mais largos de forma a permitir uma melhor difusão de moléculas de maior peso molecular encontradas nestas frações, quando comparado com o HDT de correntes leves como a nafta.

Segundo a IUPAC (1972), um sólido poroso pode ser classificado em três grupos de acordo com o tamanho dos seus poros:

- Microporos ($D < 20 \text{ \AA}$)
- Mesoporos ($20 \text{ \AA} < D < 500 \text{ \AA}$)
- Macroporos ($D > 500 \text{ \AA}$)

A fim de se caracterizar a textura dos catalisadores, foram feitas análises de adsorção de N_2 para a determinação da área específica e da distribuição de volume de poros. Esta técnica consiste na medida do volume de nitrogênio adsorvido, quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C). Para relacionar a adsorção física das moléculas de nitrogênio sobre as partículas com a área

específica, volume e diâmetro médio dos poros do sólido, utilizaram-se os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente.

O método BET pressupõe que cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio absorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (BRUNAUER *et al.*, 1938). O método BJH é baseado em um modelo do adsorvente como uma coleção de poros cilíndricos. A teoria explica a condensação capilar nos poros usando a equação clássica de Kelvin e também incorpora o afinamento da camada adsorvida por meio do uso de uma isoterma de referência (BARRETT *et al.*, 1951).

O equipamento empregado foi o TRISTAR 3000 da Micromeritics ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*). Aproximadamente 300 mg de catalisador, previamente seco em estufa, foram submetidas a um pré-tratamento que consistia no aquecimento a temperatura de 300 °C sob vácuo.

4.2.3. Difração de Raios X

A técnica de difração de raios-X é baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal, determinando-se a relação entre a radiação utilizada de comprimento de onda (λ), e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância (d) funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem (n) para os ângulos (θ) que satisfaçam a Lei de Bragg:

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

onde: λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distância entre os planos cristalinos e θ o ângulo de Bragg, direção na qual se observa máximo de difração.

A técnica é usualmente aplicada para a determinação das espécies cristalinas presentes em uma amostra, determinação de parâmetros de rede e quantificação do grau de organização ou cristalinidade.

Por esta lei, λ é a diferença de caminho ótico entre dois feixes difratados por planos adjacentes. Uma interferência aditiva é produzida quando essa diferença de caminho ótico é um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios incidentes (AZÁROFF, 1968; CULLITY, 1956 e WARREN, 1969).

Um feixe de raios-X incide em um sólido cristalino sofrendo difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons da amostra. A rede cristalina apresenta um máximo de intensidade em ângulos de incidência específicos para um determinado comprimento de onda.

De posse do valor de θ para uma amostra desconhecida, pode-se identificar a presença de uma espécie. Para isso, as fases cristalinas foram identificadas pela comparação com padrões obtidos na literatura.

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da Panalytical, modelo XPERT PRO, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{Å}$), e os dados foram obtidos com ângulo de 2θ variando de 5 a 70° com velocidade de varredura de 1° por minuto. A partir dos dados de difração de raios X foi possível identificar as fases cristalinas presente nos catalisadores.

4.2.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) pode ser empregada nas regiões do ultravioleta para catalisadores de elevada área específica visando avaliar as propriedades do sólido e as características da superfície dos catalisadores. Em função da alta área específica desses catalisadores é possível gerar grandes perturbações nos espectros de absorção decorrentes do espalhamento de luz. O espectro de reflectância difusa constitui na razão entre a luz espalhada pelo catalisador e a de referência, ou seja, a intensidade da luz espalhada em um determinado comprimento de onda a partir de uma camada de material sólido é comparada com o espalhamento obtido a partir de uma camada sólida de uma substância de referência, não absorvente (branco) (KORTÜM, 1969).

Os espectros de DRS foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Espectrometer Lambda 900, na faixa de comprimentos de ondas entre 200-800 nm, utilizando a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como referência. As amostras foram calcinadas a 300°C por 1 h, para remoção de umidade, e mantida em dessecador até a análise.

Através da técnica de DRS podem ser obtidas informações sobre estados de oxidação, tipo de arranjo ao redor do átomo de metal de transição, coexistência de íons com diferentes estados de oxidação, além dos aspectos quantitativos que permitem, através da função de Kubelka-Munk (WEBER, 1995), avaliar as concentrações de metais de transição.

O modelo de Kubelka-Munk relaciona os coeficientes de absorção (K) e o espalhamento (S) com a reflectância (R_∞) de acordo com a equação:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

4.2.5. Redução a Temperatura Programada

Esse método de caracterização tem como fundamento a medida de consumo de hidrogênio (H_2 , agente redutor) associada com a redução de espécies de óxidos presentes na amostra, quando submetida a um regime linear de aquecimento em condições de temperatura programada. Normalmente, a técnica utiliza uma mistura de gás redutor (usualmente H_2 ou CO) diluído em gás inerte (N_2 ou Ar). Para a medida do consumo de hidrogênio utiliza-se um detector de condutividade térmica (TCD). A técnica é altamente sensível à presença de espécies redutíveis e tem sido muito utilizada na caracterização de catalisadores mássicos e suportados (ROBERTSON, 1975).

Para determinação do perfil de redução das espécies presentes nos catalisadores, tratou-se aproximadamente 100 mg de amostra a $120^\circ C$ durante um período de 12h em uma estufa a vácuo. Em seguida, a amostra foi oxidada *in situ* a $300^\circ C$ por 1 hora sob fluxo de ar sintético, com vazão de $30 mL \cdot min^{-1}$. Após a amostra ser resfriada até a temperatura ambiente, ou seja, aproximadamente $35^\circ C$, sob fluxo de ar sintético. Substituiu-se o fluxo de ar por argônio empregando-se uma vazão de $30 mL \cdot min^{-1}$, para a retirada dos resíduos de ar sintético da amostra. Após 15 min sob fluxo de argônio, a amostra foi submetida à mistura de 10 % H_2 em Ar, com vazão de $50 mL \cdot min^{-1}$. Este sistema foi aquecido até $1000^\circ C$, com taxa de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$.

O equipamento empregado nas análises de TPR foi o AutoChem II 2920 V3.00 (Micromeritics). A partir dos perfis de TPR foi possível quantificar o consumo de hidrogênio e avaliar redutibilidade das espécies metálicas bem como a interação NiMo com o suporte.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição Química

A Tabela 5.1 apresenta as concentrações dos metais utilizadas nos preparos e a composição química das águas de filtrados dos catalisadores preparados. A espectrofotometria de absorção atômica (AAS) foi realizada na água de filtrados com objetivo de determinar os teores dos metais (Ni, Mo e Al). Deste modo foi possível estimar a percentagem de incorporação de cada metal no catalisador bem como a composição dos óxidos presentes nos catalisadores.

As análises de AAS indicaram que a incorporação de Ni é bastante sensível às condições empregadas na precipitação. Observou-se que o pH 5,5 (meio ácido) foi desfavorável à incorporação do Ni.

O aumento do pH de 5,5 para 6,5 aumenta significativamente a incorporação do Ni, já o aumento de 6,5 para 7,5 aumentou ligeiramente a incorporação de Ni. A partir desses resultados foi adotado o pH de 6,5 para avaliação do efeito do teor de γ -Al₂O₃. O teor de 40% de alumina foi o que mais favoreceu a incorporação de Ni.

O efeito da temperatura de precipitação (25-90°C) foi analisado fixando-se o teor de γ -Al₂O₃ em 40% (m/m) e o pH em 6,5. O aumento da temperatura favoreceu a incorporação do Ni.

Em relação ao molibdênio, as análises de AAS indicaram que a incorporação do Mo não é muito sensível às condições empregadas na precipitação. Observou-se que o pH 5,5 foi favorável à incorporação do Mo.

O aumento de pH de 5,5 para 6,5 diminuiu ligeiramente a incorporação do Mo, já o aumento de 6,5 para 7,5 diminuiu significativamente a incorporação do Mo. Com base nos resultados da incorporação do Ni e do Mo, foi adotado o pH 6,5 no qual houve uma maior incorporação dos metais, para avaliação do teor de Al. O teor de 40% (m/m) de γ -Al₂O₃ foi o que também mais favoreceu a incorporação de Mo.

Segundo a literatura, o aumento de pH de precipitação provoca um aumento significativo da incorporação do Ni e uma diminuição da incorporação do Mo (BARSAN *et al.*, 2002)

O efeito da temperatura de precipitação foi analisado de forma similar, fixando-se o teor de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em 40% (m/m) e o pH em 6,5. O aumento da temperatura favoreceu a incorporação do Mo.

As análises de AAS mostraram que a incorporação de alumina não sofreu mudanças significativas em função das condições empregadas na precipitação. Observou-se que os efeitos do pH, temperatura e teor de alumina, não influenciaram a incorporação do Al. As incorporações da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram bastante elevadas, exceto para o pH 5,5, onde houve uma diminuição da incorporação da alumina.

A composição dos catalisadores foi calculada com base na incorporação de cada metal no catalisador.

Pela Tabela 5.1 pode se concluir que as condições mais favoráveis à incorporação dos metais (Ni e Mo) foram pH 6,5, temperatura igual a 90°C e teor de Al_2O_3 igual a 40% (m/m).

Tabela 5.1. Concentração dos metais presentes e percentagem dos metais incorporados aos catalisadores.

Catalisadores			Concentração Nominal (mg/L)			Absorção Atômica								
						Concentração Filtrado (mg/L)			Incorporação Metal/Cat. (%)			Composição dos Catalisadores (%m/m)		
			Ni	Mo	Al	Ni	Mo	Al	Ni	Mo	Al	NiO	MoO ₃	Al ₂ O ₃
C348	Al0	---	6536	10674	---	1257	2510	---	80,8	76,5	---	35,4	64,6	---
C349	T90	P 6,5	6536	10674	---	1196	4362	---	81,7	59,1	---	41,8	58,2	---
C360	Al40 T90	P 5,5	2479	4053	3259	1623	12	293	34,5	99,7	91,0	8,5	47,5	43,9
C357		P 6,5	2479	4053	3259	52	79	1,9	97,9	98,1	99,9	20,3	39,2	40,5
C369		P 7,5	8673	14186	11407	28	1860	49	99,7	86,9	99,6	21,6	36,3	42,1
C361	T90 P6,5	Al 20	3303	5403	1630	703	151	2,6	78,7	97,2	99,8	23,2	55,3	21,5
C357		Al 40	2479	4053	3259	52	79	1,9	97,9	98,1	99,9	20,3	39,2	40,5
C362		Al 60	1652	2702	4889	569	72	652	65,6	97,3	86,7	10,3	29,6	60,0
C364	Al40 P6,5	T 25	2479	4053	3259	1026	182	2,8	58,6	95,5	99,9	13,4	42,1	44,5
C368		T 60	8673	14186	11407	2960	27	23	65,9	99,8	99,8	14,5	42,5	43,0
C357		T 90	2479	4053	3259	52	79	1,9	97,9	98,1	99,9	20,3	39,2	40,5

5.2. Propriedades Texturais

A Tabela 5.2 apresenta a caracterização textural dos catalisadores calcinados. A área específica foi determinada empregando-se o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) enquanto o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para o volume de poros.

Tabela 5.2. Propriedades texturais dos catalisadores preparados.

Catalisadores			Área Específica (BET) (m ² /g)	Volume de Poros (BJH) (cm ³ /g)	Diâmetro de Poros (Å)
C348	Al0	---	64	0,16	182
C349	T90	P 6,5	76	0,16	95
C360	Al40 T90	P 5,5	82	0,16	160
C357		P 6,5	193	0,39	84
C369		P 7,5	216	0,26	59
C361	T90 P 6,5	Al 20	60	0,12	141
C357		Al 40	193	0,39	84
C362		Al 60	207	0,30	72
C364	Al40 P 6,5	T 25	87	0,12	36
C368		T 60	33	0,08	156
C357		T 90	193	0,39	84

Os catalisadores preparados se encontram dentro da classe dos materiais mesoporosos visto que apresentam diâmetro de poros aproximadamente na faixa de 36 Å a 182 Å (SARBAK, 2001).

O aumento do teor de Al₂O₃ nos catalisadores foi proporcional à área específica e inversamente proporcional ao diâmetro de poros. A maior área específica obtida foi de 216 m²/g (Al40) enquanto o maior valor de volume de poros foi de 0,39 cm³/g (Al40). Além disso, observou-se que o aumento do pH resultou no aumento da área específica e na diminuição do diâmetro de poros.

O aumento da temperatura de precipitação também proporcionou um aumento da área específica e do volume de poros.

As propriedades texturais dos catalisadores NiMo/Al₂O₃ aqui estudadas como área específica e volume de poros foram similares aos observados por SARBAK (2001), respectivamente 159 m²/g e 0,25 cm³/g.

Os efeitos de pH, teor de γ -Al₂O₃ e temperatura estão de acordo com a literatura. VARGAS *et al.* (2008) estudaram a variação do teor de sílica nos catalisadores NiMo/SiO₂-Al₂O₃ preparados sob contínuas mudanças no pH. Os autores concluíram que a adição de sílica ao suporte resultou em um aumento tanto na área específica quanto no volume de poros. YOOSUK *et al.* (2009) também verificaram um aumento da área específica e do volume de poros em catalisadores NiMo preparados com o aumento da temperatura.

As condições experimentais para obtenção dos catalisadores com os melhores valores de área específica e volume de poros foram semelhantes às observadas para as maiores incorporações dos precursores nos catalisadores, reafirmando que as melhores condições de preparo foram pH igual 6,5, temperatura de 90°C e teor de γ -Al₂O₃ igual a 40% (m/m).

5.3. Difração de Raios X

Para verificar a presença de espécies cristalinas nos diferentes catalisadores preparados, foram feitas medidas de difração de raios-X (DRX). A Figura 5.1 apresenta os difratogramas dos catalisadores calcinados bimetálicos mássicos preparados com e sem controle de pH em 6,5 e do catalisador calcinado preparado com a adição do suporte (pH 6,5). Observou-se que os difratogramas dos catalisadores mássicos apresentaram uma grande semelhança entre si e por sua vez apresentaram uma estrutura altamente cristalina. O difratograma do catalisador suportado mostrou uma estrutura completamente amorfa.

Dos difratogramas dos catalisadores mássicos foi possível identificar os picos de difração em 2θ (CuK α) = 14,3, 18,9, 28,9, 32,6° e 47,5°, referentes à fase NiMoO₄ e os picos de difração em 2θ (CuK α) = 23,8 e 25,3°, foram atribuídos a fase cristalina MoO₃. Os picos em 2θ (CuK α) = 38,6, 41,2, 43,9, 47,5, 53,1, 57,8 e 61,8° foram atribuídos a fase cristalina NiO (ZĂVOIANU *et al.*, 2001 e WANG *et al.*, 2008).

A introdução do suporte nos catalisadores provocou uma mudança nos difratogramas dos catalisadores. Os principais picos da γ -alumina em 2θ (CuK α) = 37,6, 45,8 3 e 66,8° não

puderam ser identificados nos difratogramas. Também não puderam ser evidenciadas as fases cristalinas NiO e MoO₃ (ZHANG *et al.*, 2010, MORADI e PARVARI, 2011).

SILVA-RODRIGO *et al.* (2008) estudaram a síntese e caracterização de catalisadores NiMo suportados em diferentes razões de sílica/alumina. Os autores observaram (Figura 5.2) que os óxidos metálicos apareciam em diferentes interações com a variação do teor de alumina e os óxidos dominantes eram o MoO₃ e NiO.

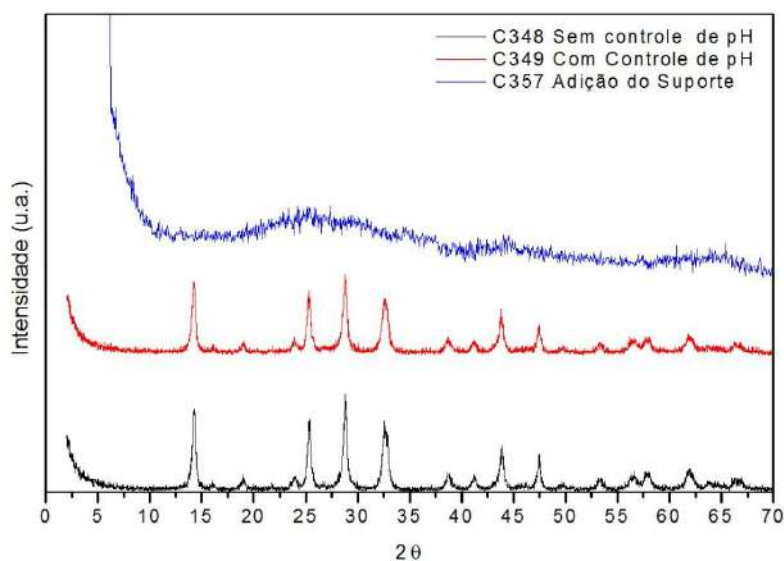


Figura 5.1. Difratogramas dos catalisadores bimetálicos mássicos e suportado.

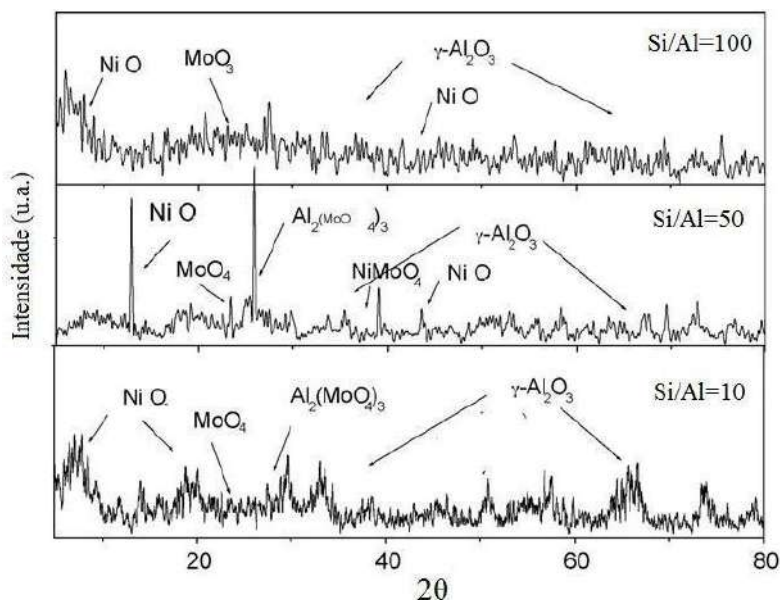


Figura 5.2. Difratogramas de raios x dos catalisadores Ni e Mo suportados (adaptado de SILVA-RODRIGUES, 2008).

ZHANG *et al.* (2006) estudaram a síntese de catalisadores bimetálicos NiMo pelo método de co-precipitação em diferentes valores de pH (4,5, 5,5, 6,5, 7,5). Os autores concluíram que os picos dos difratogramas referentes à espécie MoO_3 se tornavam cada vez mais fracos e os picos referentes à espécie NiMoO_4 se tornavam mais intenso conforme o aumento do pH de precipitação do meio, permitindo a obtenção de NiMoO_4 puro em pH 7,5 (Figura 5.3).

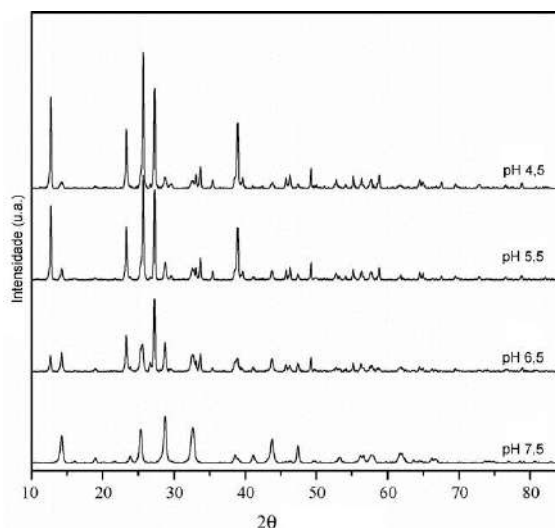


Figura 5.3. Difratogramas de raios x dos catalisadores NiMo preparados em diferentes pHs (ZHANG *et al.*, 2006).

A Figura 5.4 apresenta os difratogramas dos demais catalisadores suportados em alumina preparados nas diversas condições empregadas durante a precipitação. A análise dos difratogramas mostrou que a adição da alumina implicou em uma diminuição da intensidade dos picos atribuídos aos óxidos de níquel e molibdênio, levando a uma estrutura amorfa. As fases cristalinas NiO e MoO_3 não puderam ser identificadas devido à ausência dos picos característicos da fase NiO em $37,3, 43,3 63^\circ$ e da fase MoO_3 em $12,8, 23,3, 25,7, 27,3^\circ$ (PRIECEL *et al.*, 2011). Os picos característicos da γ -alumina e da fase NiMoO_4 também não puderam ser identificados.

SOUZA *et al.*, (1981) estudaram a caracterização de catalisadores $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os autores observaram que os difratogramas apresentaram somente picos relacionados à γ -alumina, indicando que não ocorreu nenhuma agregação entre os componentes ativos em nenhum dos catalisadores.

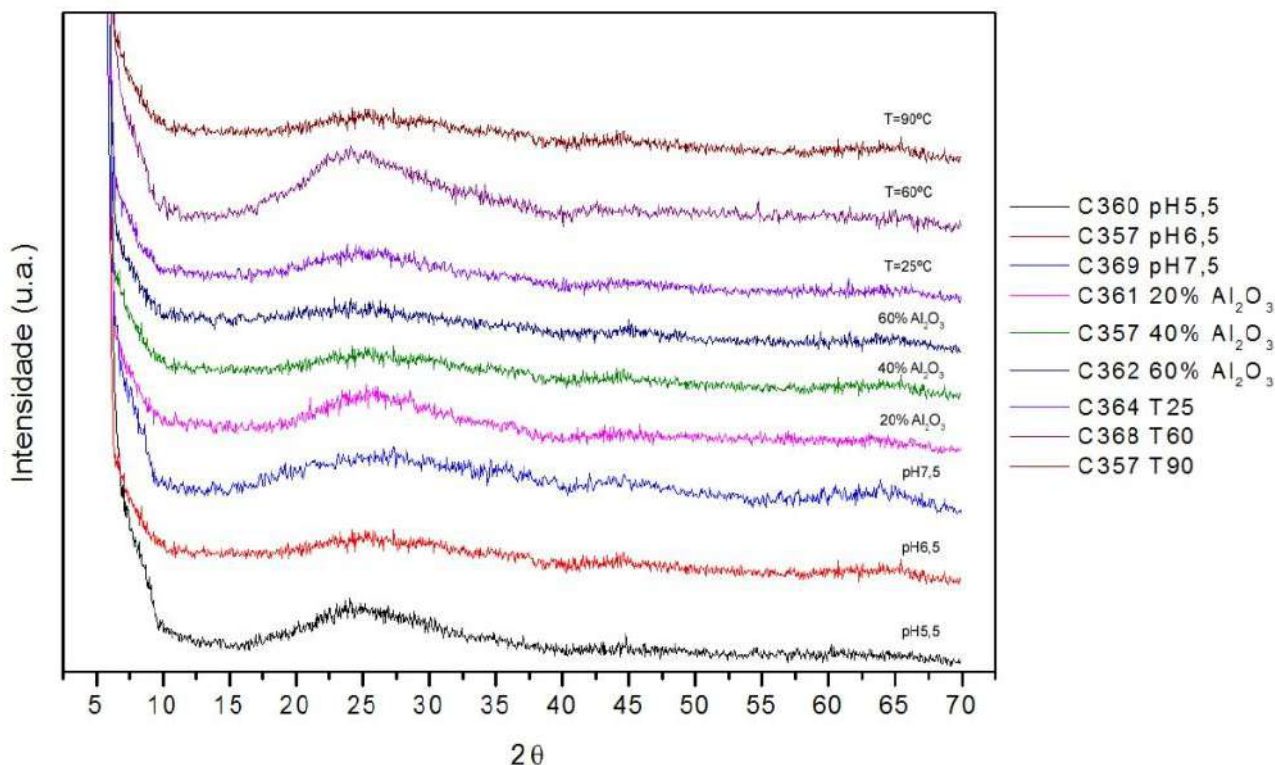


Figura 5.4. Difratogramas de raios x dos catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ preparados nas diversas condições de precipitação.

5.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa

De modo a avaliar a energia de borda da banda (“*band gap energy*”) foi utilizado o gráfico construído do quadrado da função Kubelka-Munk multiplicada pela energia do fóton em função da energia do fóton, como mostrado na Figura 5.5. A posição do pico de absorção pode ser obtida pela extrapolação da parte linear da curva até o zero. O valor obtido desta reta quando $y = 0$ fornece informações a respeito do grau de polimerização das espécies óxidas presentes. O *gap* da banda diminui com o aumento do domínio das partículas. Um *gap* de 4,3 eV indica a existência de espécies MoO₄²⁻ tetraédricas na superfície (Figura 5.5) (WEBER, 1995).

A Figura 5.6 apresenta os perfis de DRS entre 200 e 800 nm para os catalisadores do tipo NiMo não suportado com e sem controle de pH (C348 e C349, respectivamente) e do tipo NiMo/Al₂O₃ (C357).

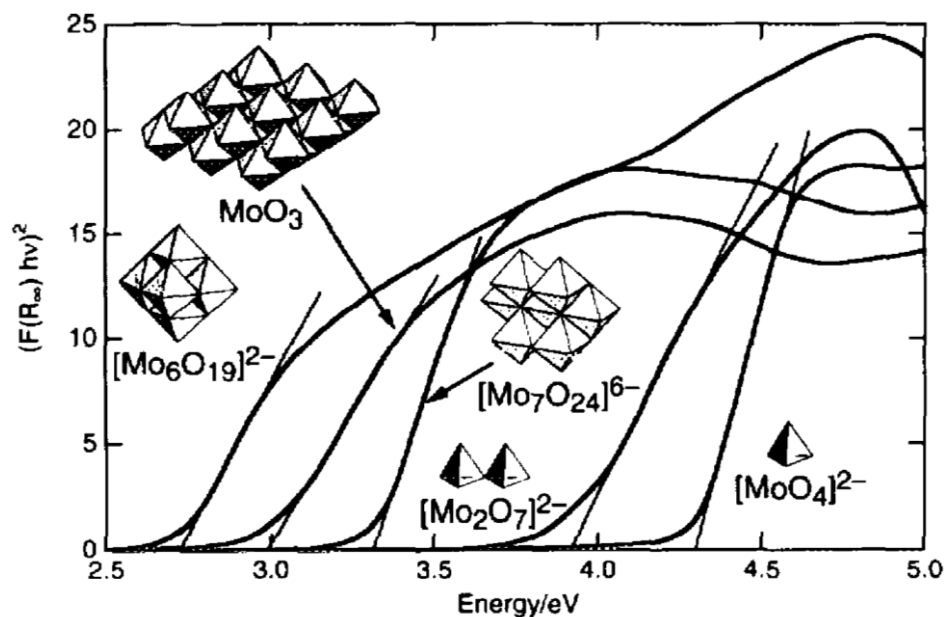


Figura 5.5. Espécies superficiais do molibdênio previstas empregando-se a função transformada de Kubelka-Munk (WEBBER, 1995).

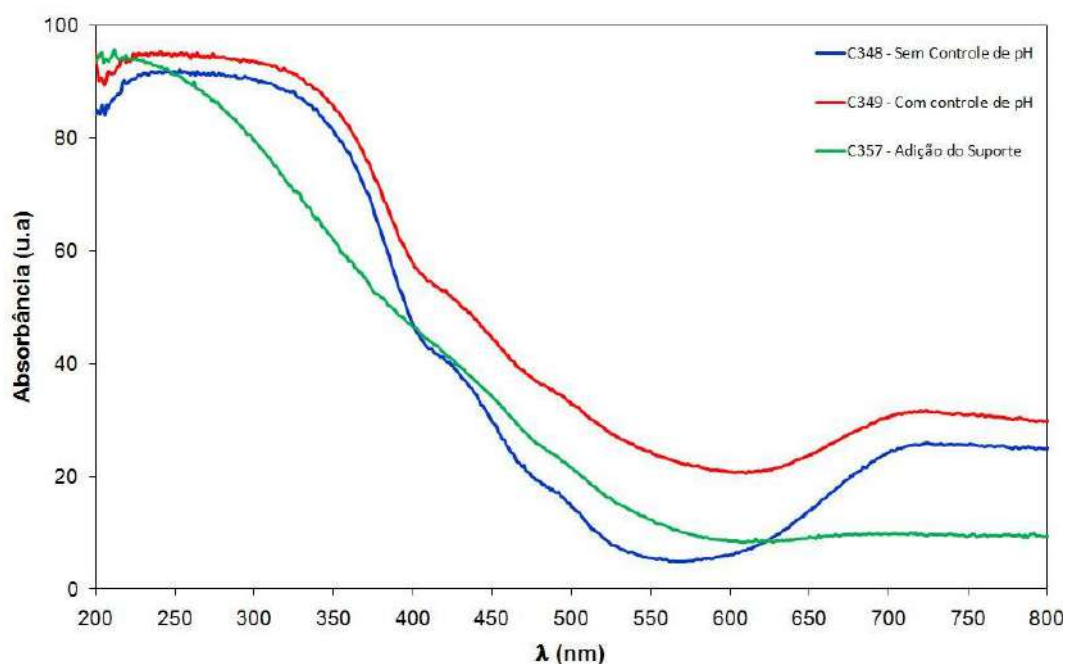


Figura 5.6. Espectros de DRS dos catalisadores NiMo mássicos e suportado.

A Figura 5.7 apresenta as bandas de energia calculadas para os mesmos catalisadores através da raiz quadrada da função Kubelka-Munk multiplicada pela energia do fóton.

Os espectros de DRS dos catalisadores apresentam bandas de absorção entre 200 – 400 nm. Segundo BACAUD *et al.* (2007), as bandas nessa faixa correspondem às espécies óxidas do molibdênio com simetrias tetraédricas (260-280 nm) e com simetrias octaédricas (300-320 nm). Zhang *et al.*, (2009) atribuíram a existências dessas bandas à transferência de

carga de O^{2-} para Mo^{6+} , desde que o Mo^{6+} apresente uma configuração eletrônica d^0 . Segundo SALERNO *et al.* (2004), as bandas em torno de 390 nm e entre 600 - 800 nm podem ser atribuídas ao Ni^{2+} em coordenação octaédrica. A ausência de picos de absorção na região compreendida entre 600 – 650 nm indica a inexistência de Ni^{2+} em coordenação tetraédrica. Observou-se que quando houve a adição do suporte ocorreu uma diminuição do “ombro” nessa região, indicando que todo níquel disponível foi empregado para formar a fase $NiMoO_4$ durante a precipitação (BACAUD *et al.*, 2007, SALERNO *et al.*, 2004).

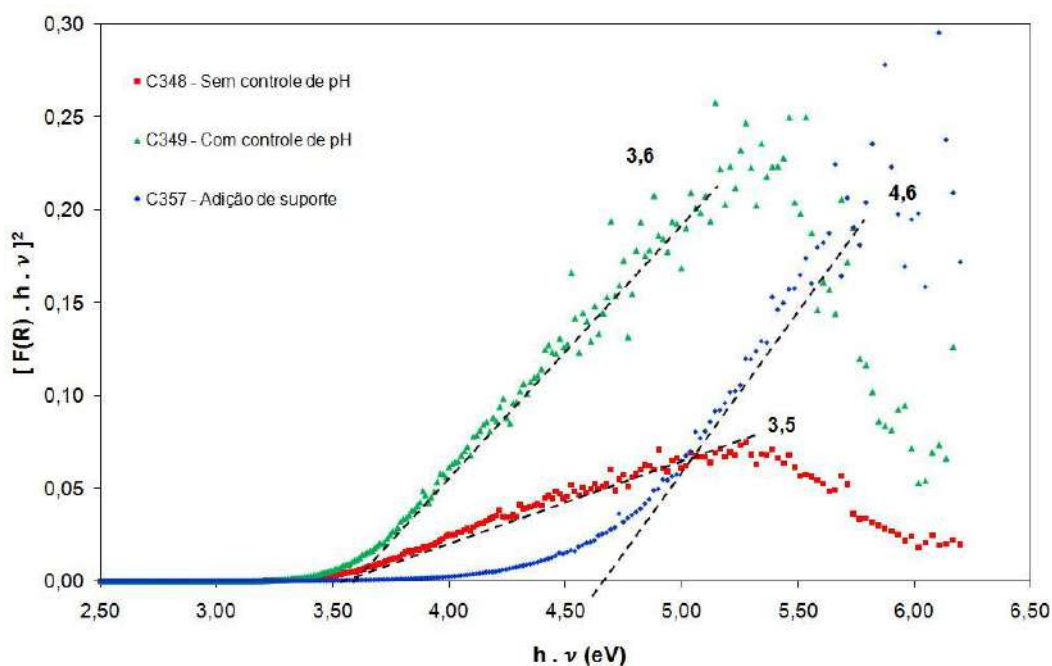


Figura 5.7. Posição dos picos de absorção obtidos pela extrapolação da parte linear da curva da raiz quadrada da função Kubelka-Munk multiplicada pela energia do fóton até o zero.

Pela análise dos cálculos dos gap das bandas é possível prever que para os catalisadores não suportados o molibdênio se apresenta predominantemente na forma de prismas octaédricos referentes à espécie $Mo_7O_{24}^{6-}$ com energia da banda $\sim 3,5eV$ (MOHANTY *et al.*, 2010), enquanto que no catalisador suportado ocorre a predominância de prismas tetraédricos indicativas ao MoO_4^{2-} ($\sim 4,6eV$). O desaparecimento do “ombro” faixa de 620 – 800 nm no catalisador suportado sugere a transformação de Ni^{2+} tetraédrico para Ni^{2+} octaédrico (BACAUD *et al.*, 2007).

A Figura 5.8 apresenta os espectros de DRS dos catalisadores preparados em diferentes pHs mantendo-se constante a temperatura, o teor de Al_2O_3 e a razão molar NiMo. Os catalisadores apresentaram uma banda com máximo em torno de 230 nm sugerindo a

presença de espécies Mo^{6+} ligado ao oxigênio em coordenação tetraédrica. A partir da banda a 300 nm, percebe-se uma mudança na região de absorvância compreendida entre 300 – 400 nm para o catalisador preparado em meio mais ácido. Uma pequena contribuição, presente em forma de um “ombro” pouco intenso entre 350 – 400 nm para o catalisador preparado em meio cujo pH foi de 5,5, sugere um menor aparecimento de espécies de Mo^{6+} em coordenação octaédrica. Na região correspondente as espécies de Ni^{2+} em coordenação octaédrica (600–800 nm), não se observaram picos significantes.

A partir do cálculo dos *gap* das bandas de energias (Figura 5.9) observou-se que há uma predominância das espécies MoO_4^{2-} , com bandas de energia próximos de 4,5eV. Sendo assim, percebe-se que conforme o pH de precipitação do meio torna-se mais ácido, há um aumento do “*gap* da banda”.

VAN VEEN E HENDRIKS (1986) afirmaram que quando o heptamolibdato de amônia (HMA) é dissolvido em água, ocorrem à formação de diversos polimolibdatos, como o heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$), octamolibdato ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{8-}$) e monomolibtato (MoO_4^{2-}). As proporções relativas dessas espécies dependem do pH e da concentração. Em pH mais elevado, os monomolibdatos são dominantes, enquanto soluções com pH menor que 5,4 contêm principalmente polimolibdatos. Em níveis de pH mais elevados, tanto os monos quanto os polimolibdatos podem ser adsorvidos na superfície do suporte (LUTHRA E CHENG, 1987).

BACAUD *et al.* (2007) estudaram a influência do pH na preparação de catalisadores NiMo/TiO₂ – Al₂O₃. Com base na técnica de espectroscopia a Raman, os autores concluíram que as concentrações das espécies de molibdênio MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ e $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{8-}$ dependem fortemente do pH utilizado na preparação.

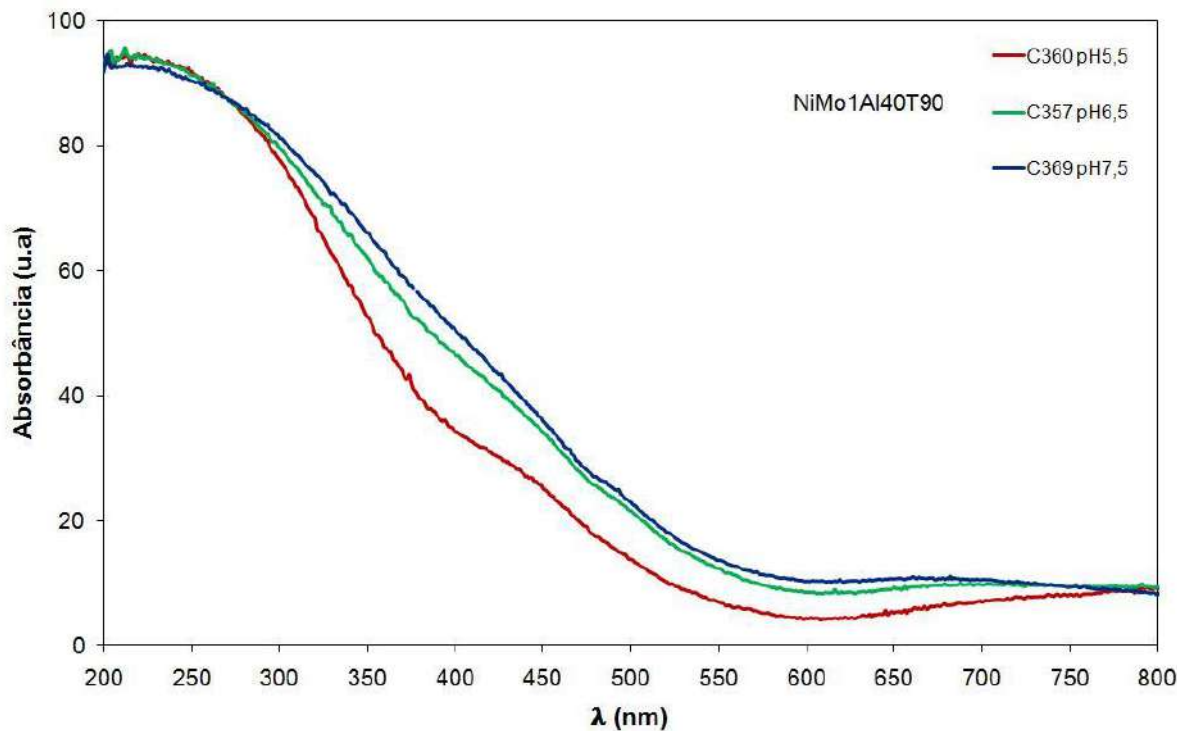


Figura 5.8. Espectros de DRS dos catalisadores preparados em diferentes pHs.

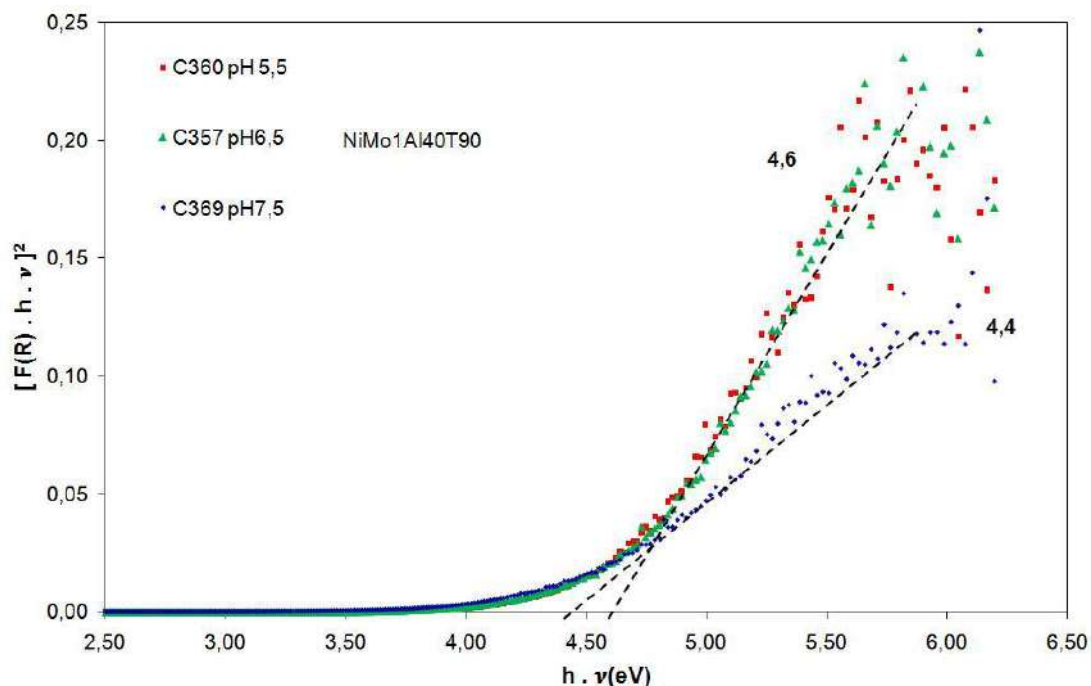


Figura 5.9. Cálculo das bandas de energia para os catalisadores preparados em diferentes pHs por meio da função de Kubelka-Munk.

Os espectros de DRS dos catalisadores preparados com diferentes teores de Al_2O_3 (20, 40 e 60%) e os cálculos das bandas de energia são mostrados nas Figuras 5.10 e 5.11, respectivamente.

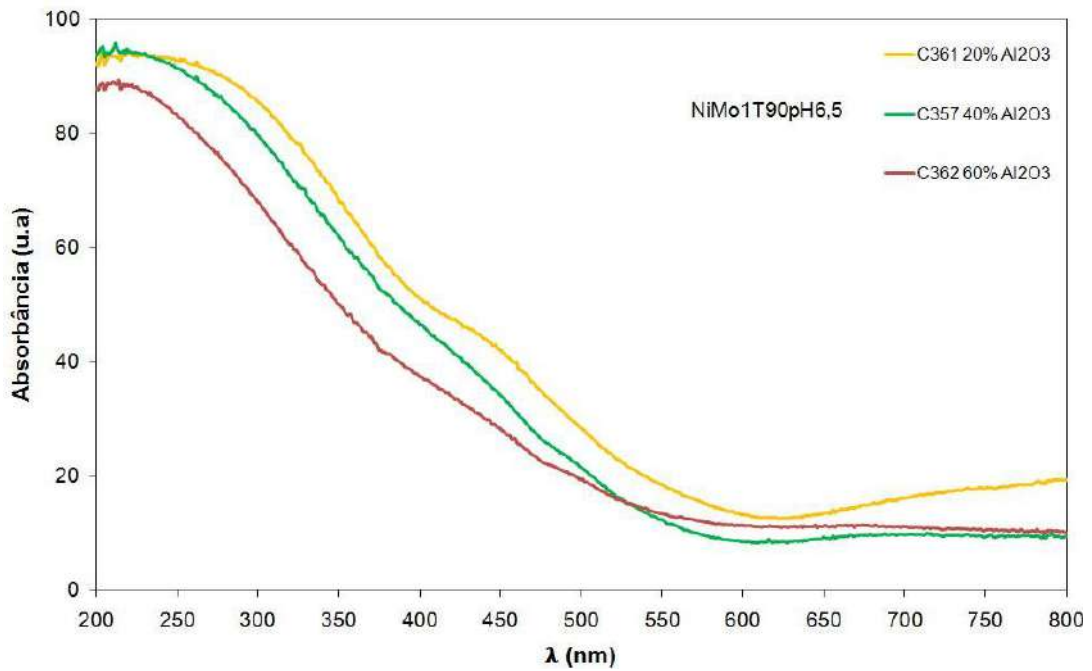


Figura 5.10. Espectros de DRS dos catalisadores preparados com diferentes teores de Al_2O_3 .

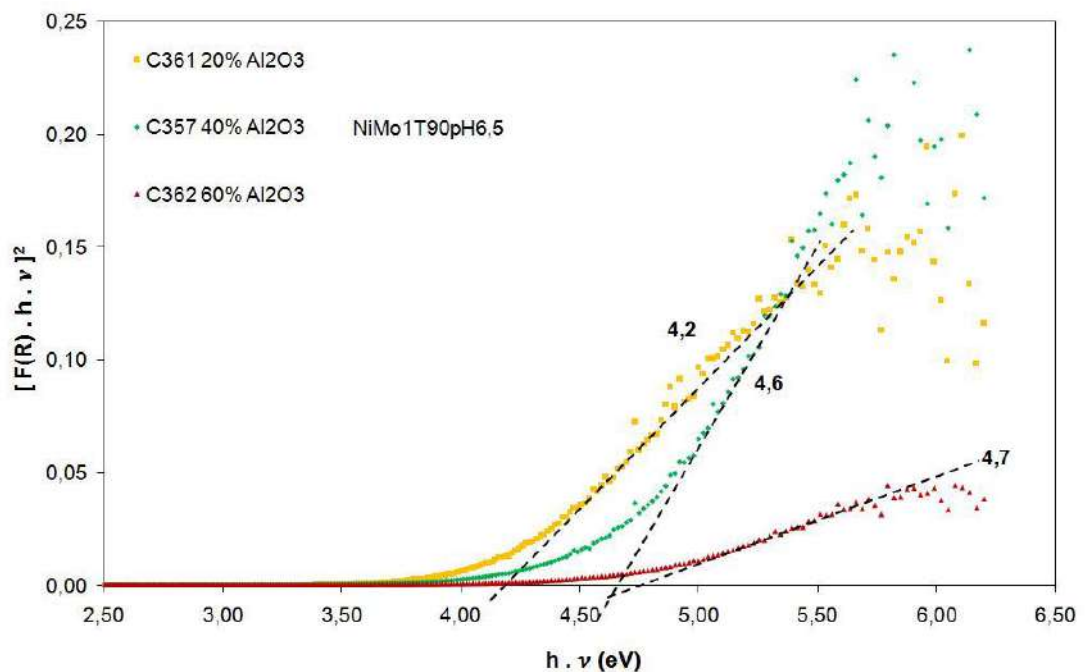


Figura 5.11. Cálculo das bandas de energia para os catalisadores preparados com diferentes teores de Al_2O_3 por meio da função de Kubelka-Munk.

As bandas de absorção localizadas em 230, 250-280 e 250-295, 300-320 nm foram atribuídas ao molibdênio tetraédrico e octaédrico, respectivamente. O aparecimento de um suave “ombro” (~400 nm) para o catalisador com 20% de Al_2O_3 foi atribuído às espécies de

Ni^{2+} em simetria octaédrica. A ausência de bandas em 600 – 650 nm pode estar relacionada à formação da fase NiMoO_4 , ou seja, todo Ni^{2+} existente está sob forma de NiMoO_4 , em todos os catalisadores.

Os espectros mostraram a existência de espécies de Mo^{6+} (tetraédricas e octaédricas) em todos os catalisadores.

Os cálculos dos “*gaps da banda*” sugerem que a fase NiMoO_4 está preferencialmente sendo formada nos catalisadores com maiores teores de Al_2O_3 , devido a maior presença de espécies MoO_4^{2-} tetraédricas.

Os espectros de DRS dos catalisadores preparados em diferentes temperaturas (25, 60 e 90 °C) são mostrados na Figura 5.12. Os espectros dos catalisadores sintetizados a 60 e 90°C foram similares, observou-se uma banda de absorção em torno de 230 nm que foi atribuída a presença de espécies de Mo^{6+} ligado ao oxigênio em coordenação tetraédrica (ABELLO *et al.*, 2001.; DUAN *et al.*, 2007.; XIONG *et al.*, 1999). A presença de Ni^{2+} em coordenação octaédrica foi evidenciada em todos os catalisadores preparados nas diversas temperaturas, devido existência de um “ombro” pouco intenso próximo de 390 nm e um leve pico de absorção em torno de 650 nm.

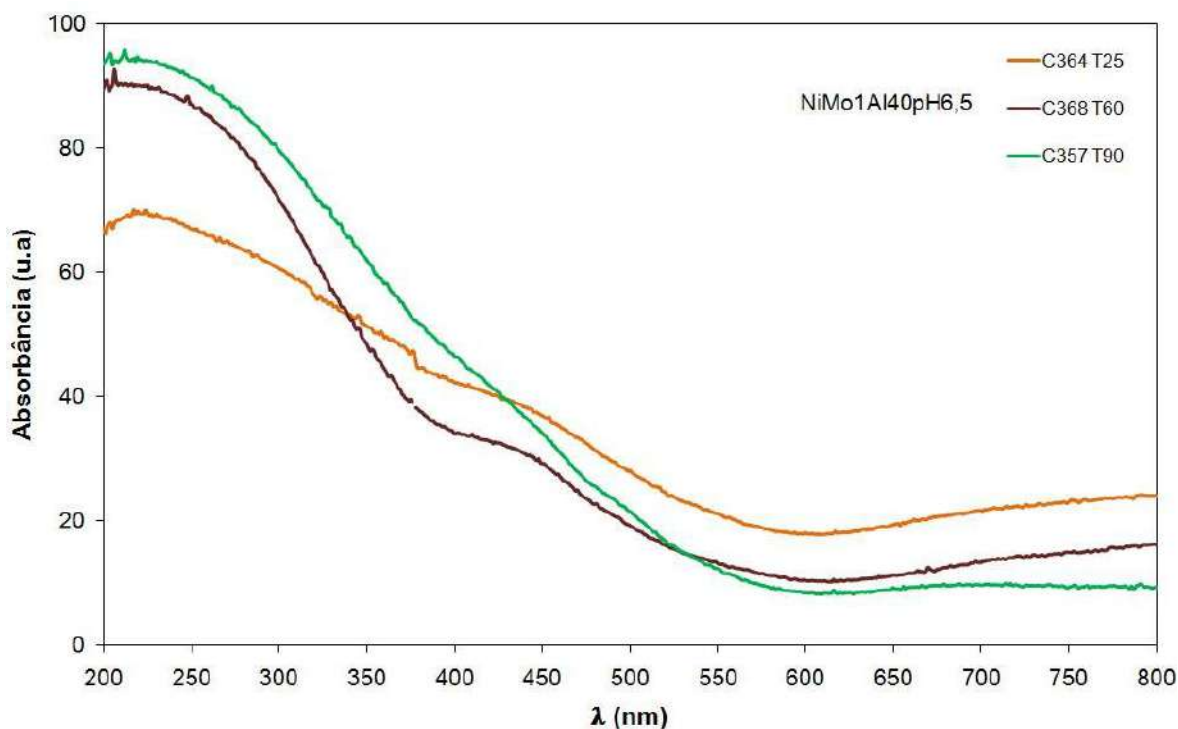


Figura 5.12. Espectros de DRS dos catalisadores preparados em diferentes temperaturas reacionais.

Contudo, percebe-se que a temperatura apresenta uma forte influência sobre as espécies de molibdênio formadas, isto é, a diminuição da temperatura sugere o aparecimento de espécies $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ (Figura 5.13).

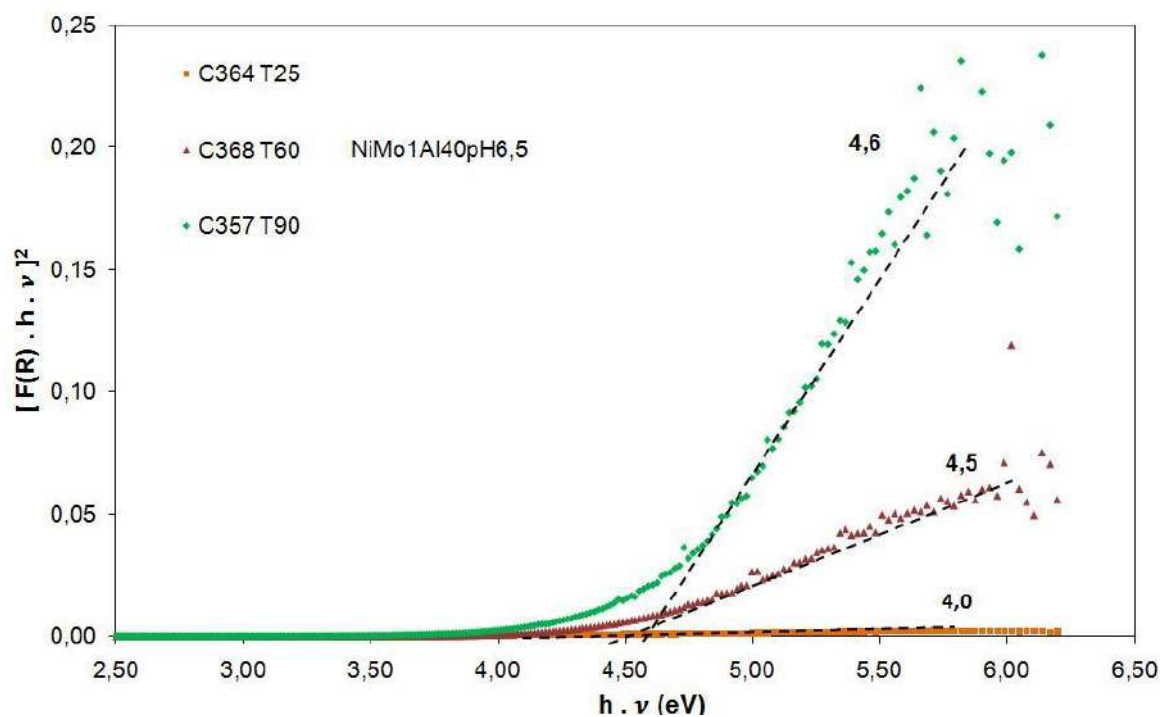
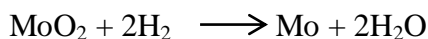
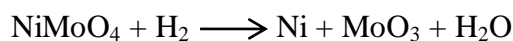
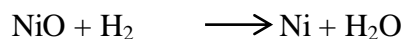


Figura 5.13. Cálculo das bandas de energia para os catalisadores preparados em diferentes temperaturas reacionais por meio da função de Kubelka-Munk.

5.5. Redução a Temperatura Programada

A Figura 5.14 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos mássicos preparados com e sem controle de pH em 6,5 e do catalisador preparado com a adição do suporte (pH 6,5). Os perfis de redução dos catalisadores NiMo não suportados são similares. O primeiro pico de redução, em 536°C e 541°C, foi atribuído à redução das espécies de MoO₃ a MoO₂ (Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺) de estrutura octaédrica que são mais facilmente redutíveis (DOMINGUEZ-CRESPO *et al.*, 2007), e a redução das espécies óxidas de Ni. O segundo pico de redução, em 748°C e 754°C, pode ser atribuído à redução de MoO₂ a Mo⁰ (ALDALAMA E STANISLAUS, 2011).

Para o catalisador suportado, pode-se observar que a adição do suporte modificou o comportamento de redução das espécies metálicas. Houve um deslocamento do pico de redução do Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ para temperaturas mais baixas (405°C). Observaram-se também dois picos em forma de um ombro menor em 544°C e 789 °C. Segundo RAMÍREZ *et al.* (2006) e ZHANG *et al.* (2003), o primeiro pico de redução pode ser atribuído às espécies óxidas de Ni (NiMoO₄) e reduções parciais (Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺) dos polimolibdatos. O segundo pico pode ser atribuído à redução dos polimolibdatos (Mo⁴⁺ a Mo²⁺) ou a espécies de Ni com forte interação com o suporte (HERRERA *et al.*, 2005). O pico com temperatura máxima de redução em 789 °C pode ser atribuído ao segundo estágio de redução das espécies de Mo remanescente em coordenação octaédrica e a redução das espécies de Mo em coordenação tetraédrica com forte interação com o suporte (DOMINGUEZ-CRESPO *et al.*, 2007 e RAMÍREZ *et al.*, 2006). As reações envolvidas são as seguintes:



Segundo GUITIÉRREZ *et al.* (2007), a diminuição da temperatura de redução está relacionada à remoção de átomos de oxigênio da camada de cobertura, que conduz a redução do Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺.

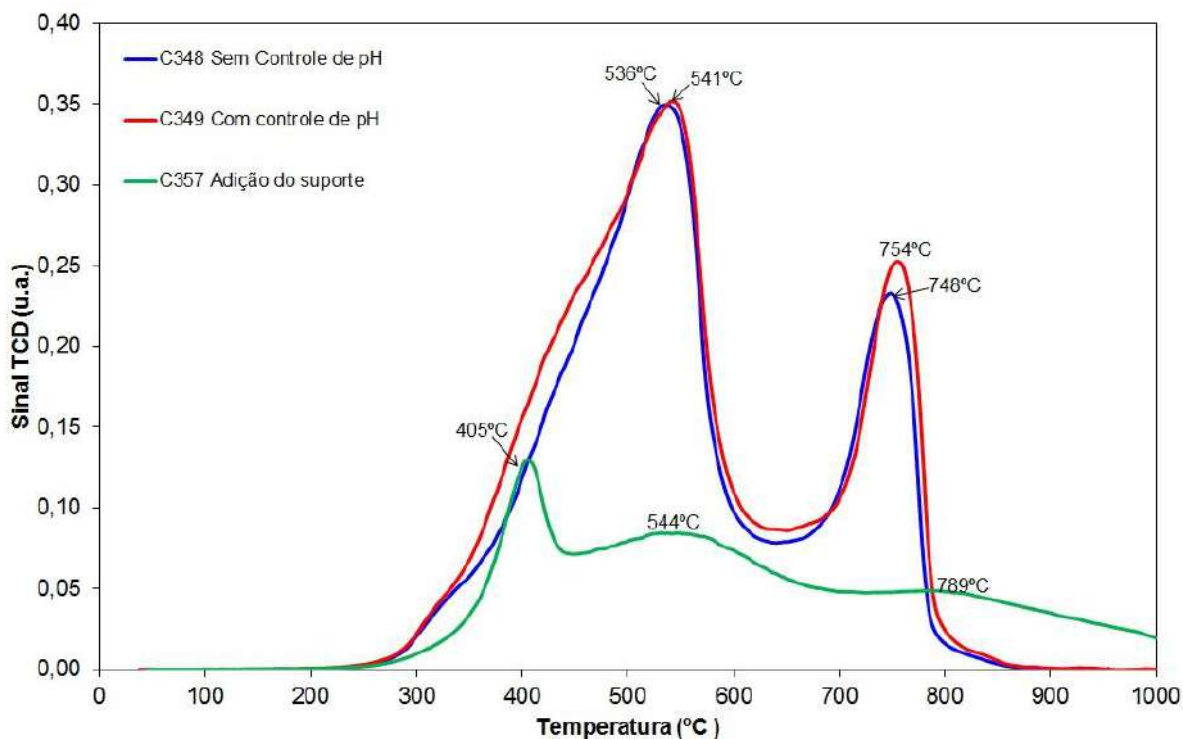


Figura 5.14. Perfis de redução dos catalisadores NiMo mássicos e suportado.

A Figura 5.15 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ preparados em diferentes pHs. Os perfis de TPR apresentaram dois picos de redução na região de baixa temperatura (400-600°C) e adicionalmente um pico de redução em alta temperatura (800°C) para todos os pH. Observou-se pelos perfis, em pH mais ácido, um aumento da temperatura de redução (438°C) do pico correspondente à redução dos polimolibdatos e das espécies oxidadas de níquel, indicando uma maior interação das espécies metálicas com o suporte. É importante salientar que esta amostra possui menor teor de Ni que as demais, podendo ser esta a razão do deslocamento da temperatura de redução para maiores valores. O terceiro pico de redução, a 858°C pode ser atribuído a uma segunda etapa de redução de espécies Mo (Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺) ou até mesmo a primeira etapa de redução de espécies tetraédricas Mo⁶⁺ que apresentaram uma maior interação com o suporte (RAMÍREZ *et al.*, 2006 e AL-DALAMA E STANISLAUS *et al.*, 2011).

A análise dos perfis mostra que ocorre um aumento da interação das espécies com o suporte conforme o pH do meio de preparo dos catalisadores torna-se mais ácido.

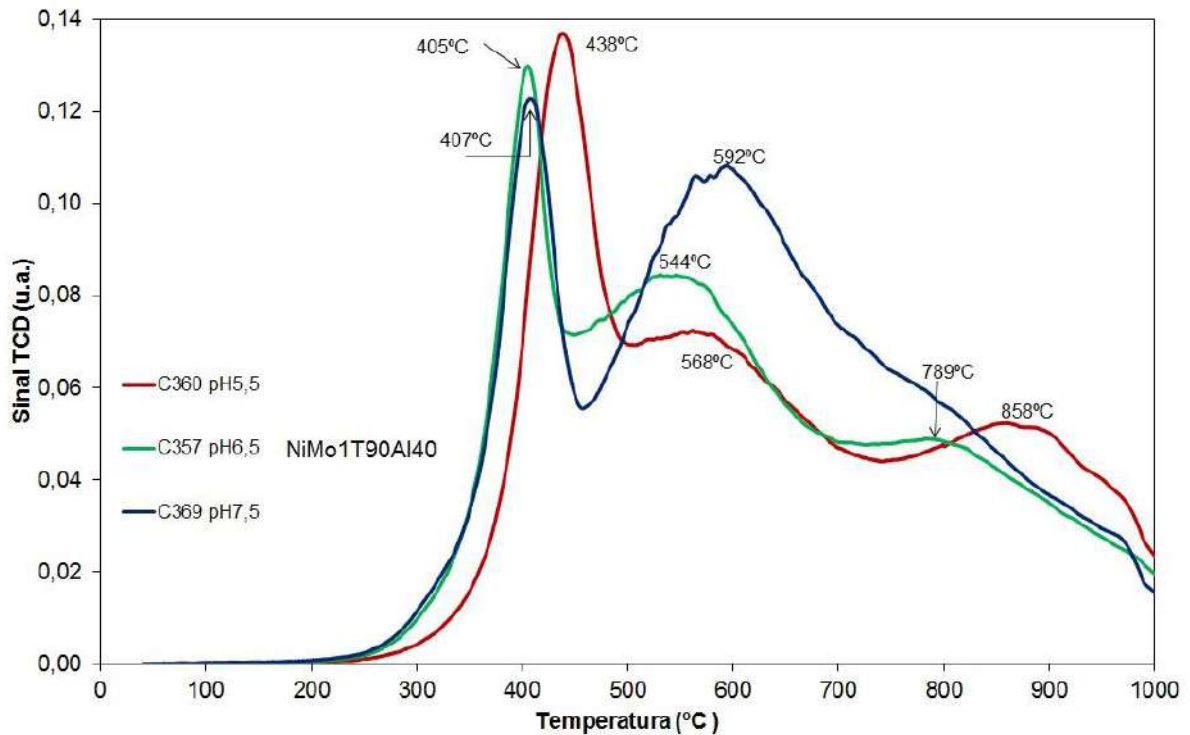


Figura 5.15. Perfis de redução dos catalisadores NiMo suportados preparados em diferentes pHs.

A Figura 5.16 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ preparados em diferentes teores de alumina. Observou-se um aumento da temperatura de redução para os catalisadores que apresentaram menor teor de alumina (20%). O primeiro pico de redução foi atribuído à redução do Ni²⁺ (fase NiMoO₄) e a redução dos polimolibdatos. O pico com máximo em torno de 823°C pode ser atribuído ao segundo estágio de redução das espécies de molibdênio em coordenação tetraédrica em maior interação com o suporte.

Cabe ressaltar que, o aumento do teor de alumina presente nos catalisadores resulta em uma diminuição das temperaturas correspondentes aos picos de redução, sugerindo uma menor interação entre as espécies (Mo e Ni) e a alumina. Além disso, a amostra contendo 20% de alumina possui teor de Mo muito superior aos demais. Assim, é possível que o pico em 452 °C englobe também a redução de espécies oxidadas de molibdênio.

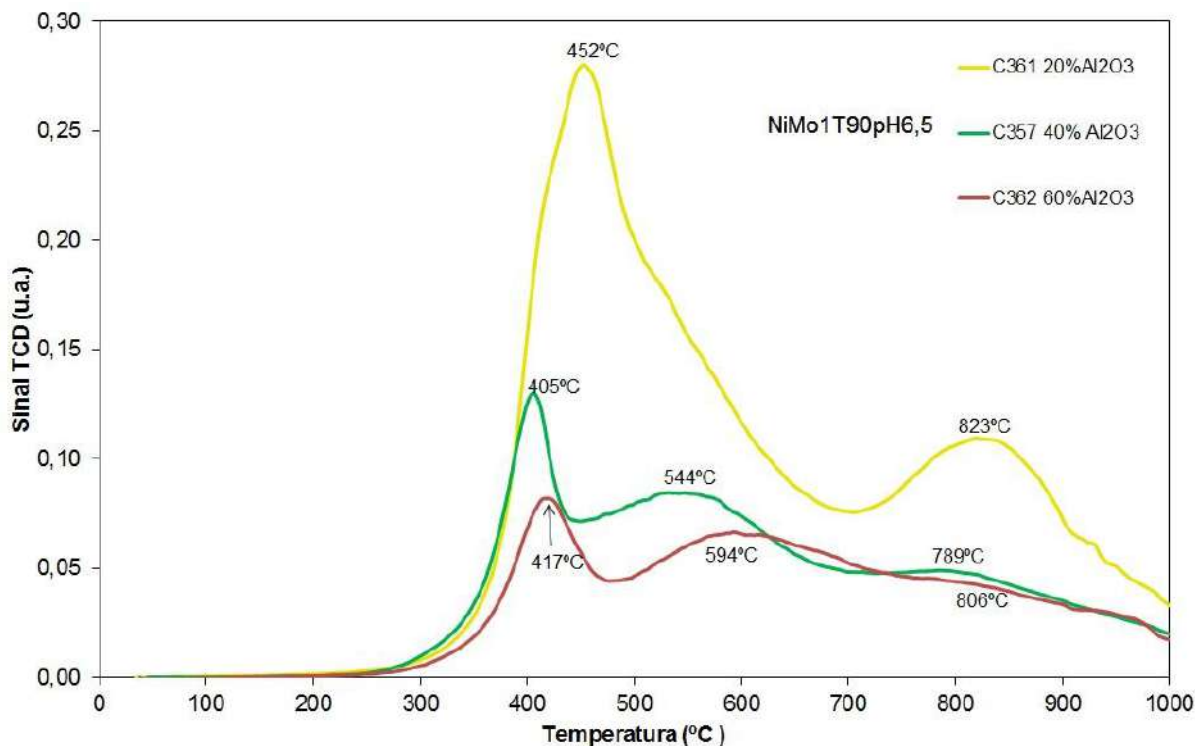


Figura 5.16. Perfis de redução dos catalisadores NiMo suportados com diferentes teores de alumina.

A Figura 5.17 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores preparados em diferentes temperaturas. Os picos de redução dos catalisadores apresentaram o mesmo comportamento semelhante ao dos demais catalisadores analisados, sendo que, neste caso, percebe-se que há uma diminuição da temperatura de redução das espécies conforme se aumenta a temperatura de precipitação. Contudo, esse aumento da temperatura resultou em uma menor interação das espécies metálicas presentes com a alumina.

Foram observados picos a 876 e 904°C. Esses picos podem ser atribuídos à redução das espécies de molibdênio em coordenação tetraédricas com forte interação com a alumina.

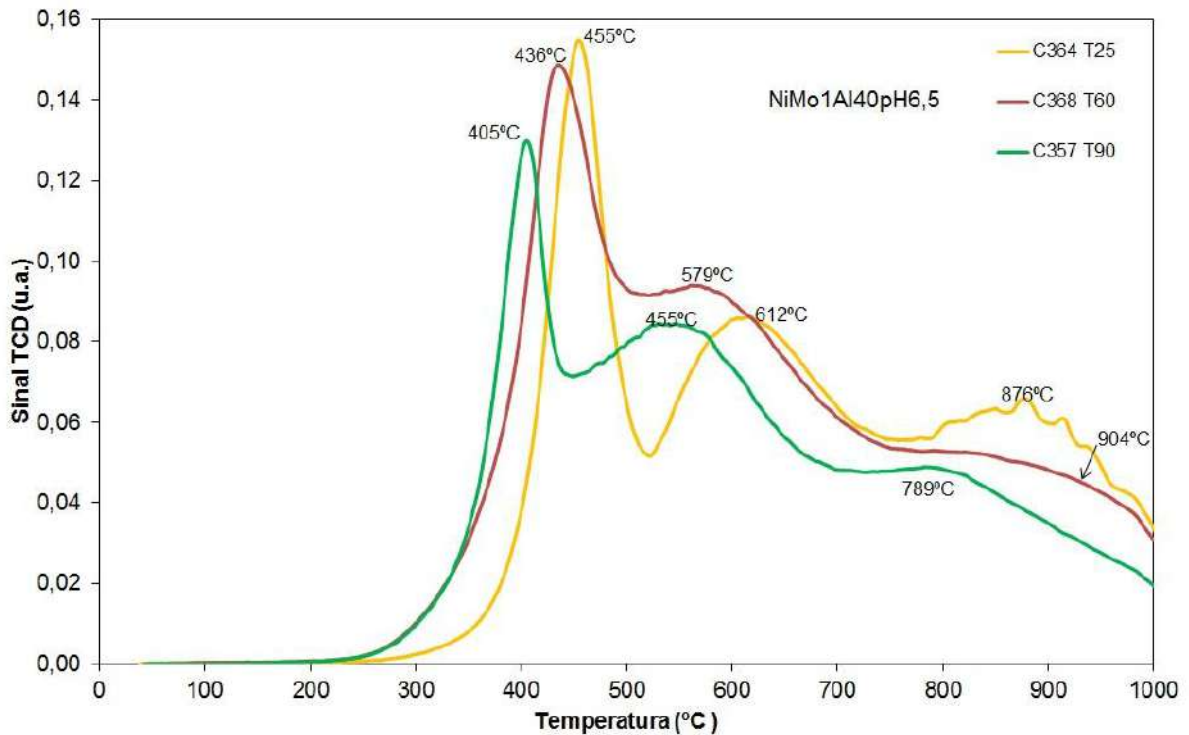
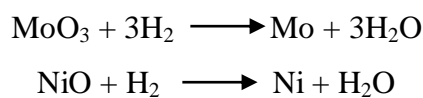


Figura 5.17. Perfil de TPR dos catalisadores NiMo suportados preparados em diferentes temperaturas reacionais.

A quantidade total de hidrogênio consumido, a temperatura dos principais picos e o grau de redução estão resumidos na Tabela 5.3. O consumo teórico de hidrogênio foi calculado através da soma da quantidade de H₂ necessária para reduzir todo MoO₃ a Mo e todo NiO a Ni, conforme mostra as reações abaixo:



$$\text{Consumo Teórico de H}_2 = 3\text{MoO}_3 \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g. cat}} \right) + \text{NiO} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{g. cat}} \right)$$

O grau de redução foi calculado pela razão entre a quantidade de hidrogênio experimental e teórica, assumindo a redução completa dos óxidos de níquel e molibdênio existentes em cada catalisador.

Os catalisadores mássicos apresentaram o grau de redução de 100% enquanto os catalisadores suportados o grau de redução variou entre 83 e 89%. O grau de redução não apresentou variações significativas em função da variação das condições do processo (pH, temperatura e teor de alumina).

Tabela 5.3. Consumo de H₂, temperatura de redução dos picos e grau de redução dos catalisadores a partir do TPR.

Catalisadores	Consumo de H ₂ ($\mu\text{mol/g}$)		Temperatura dos Picos ($^{\circ}\text{C}$)			Grau de Redução (%)
	Experimental	Teórico	1	2	3	
C348	18693	18196	536	748	–	100
C349	17893	17722	541	754	–	100
C357	8996	10890	405	544	789	83
C360	9259	11047	438	568	858	84
C369	8885	10454	407	592	-	85
C361	12892	14617	452	545	823	88
C362	6728	7553	417	594	806	89
C364	8674	10556	455	612	876	82
C368	9419	10795	436	579	904	87

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi estudada a síntese e caracterização de catalisadores bimetalicos do tipo NiMo suportados em γ -Al₂O₃ para a utilização em reações de hidrotratamento. Foram estudadas as características dos catalisadores quando ocorre variação das condições do processo (pH, temperatura e teor de alumina) no preparo dos catalisadores empregando a técnica de co-precipitação.

As principais conclusões deste trabalho quanto à influência das condições de síntese dos catalisadores são apresentadas a seguir:

INFLUÊNCIA DO pH

- ✓ Resultados de AAS mostraram a forte influência do pH durante a precipitação na incorporação dos metais, níquel e molibdênio, ao catalisador. A precipitação em meio mais ácido diminuiu a incorporação de níquel e aumentou a incorporação do Mo ao catalisador.
- ✓ A partir das medidas de adsorção de N₂ foi possível concluir que o meio mais básico (pH 7,5) durante a precipitação favoreceu o aumento da área específica (216 m²/g) e do diâmetro médio de poros de 5,9 nm.
- ✓ As análises de DRX sugerem que os catalisadores mássicos foram altamente cristalinos enquanto que os catalisadores suportados foram amorfos.
- ✓ As análises de DRS evidenciaram a presença de espécies [MoO₄]²⁻, [Mo₇O₂₄]⁶⁻ e a formação da fase NiMoO₄ nos catalisadores preparados. As análises mostraram que em meio mais ácido havia predominância das espécies [MoO₄]²⁻.
- ✓ A diminuição de pH aumentou a interação das espécies metálicas com o suporte.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

- ✓ As análises de AAS mostraram que a incorporação do níquel ao catalisador foi favorecida com o aumento da temperatura de precipitação. Já as incorporações do molibdênio e da alumina não apresentaram variação significativa em função da temperatura empregada na precipitação.
- ✓ Medidas de adsorção de N₂ sugerem que o aumento da temperatura favoreceu a obtenção de um catalisador mesoporoso, com área específica mais elevada.
- ✓ A partir das análises de DRS concluiu-se que a diminuição da temperatura de precipitação dos metais influencia no aparecimento das espécies [Mo₂O₇]²⁻ (Mo⁶⁺ em simetria tetraédrica).
- ✓ As análises de TPR revelaram uma diminuição da temperatura de redução das espécies formadas em função do aumento da temperatura empregada na precipitação.

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ALUMINA

- ✓ Análises de AAS mostraram que houve uma melhor incorporação dos metais ao suporte quando foi utilizado um teor de 40% de alumina.
- ✓ As medidas de adsorção de N₂ mostram aumento significativo da área específica quando há um aumento de 20 a 40% do teor alumina e um ligeiro aumento da área específica para adição de 60% de Al₂O₃.
- ✓ As análises de DRX sugerem que os catalisadores suportados são amorfos.
- ✓ As análises de DRS indicaram a presença de ambas as espécies de Mo⁶⁺ (tetraédricas e octaédricas) e a tendência à formação de espécies [MoO₄]²⁻ em teores de alumina elevados.

- ✓ As análises de TPR mostraram que o aumento do teor de alumina resultou em uma diminuição das temperaturas de redução indicando uma menor interação das espécies metálicas com a alumina.

7. SUGESTÕES

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Avaliar os efeitos da variação da razão Ni/Mo na técnica de precipitação;
- Avaliar a atividade dos catalisadores sintetizados em reações de hidrotratamento.
- Estudar os efeitos (pH, temperatura, etc.) nos catalisadores à base de NiMo suportados em óxidos mistos do tipo: $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELLO, M. C.; GOMEZ, M. F., FERRETTI, O., “Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. Effect of Mo loading”. **Appl. Catal. A**, vol. 207, p. 421-431, 2001.

AL-DALAMA, K.; STANISLAUS, A. “Temperature programmed reduction of SiO₂-Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalyst prepared with EDTA”. **Thermochimica Acta**, vol. 520, p. 67-74, 2011.

ANP – Agência Nacional de Petróleo – site <http://anp.gov.br/?id=312>, acessado em 25/08/2011.

AZÁROFF, L. V. “**Elements of X-Ray Crystallography**”. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1968.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A., “Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review”. **Fuel** **82**. vol.82, p. 607-631, 2003.

BACAUD, R.; LARA, A. G.; VRINAT, M. “Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity”. **Appl. Catal. A**, vol. 328, p. 99-108, 2007.

BALDANZA, M. A. S.; VANNICE, M. A.; SCHMAL, M. “Pd-xMo/Al₂O₃ catalysts for NO reduction by CO”. **J. Catal.**, vol. 185, p. 138-151, 1999.]

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. “The determination of pore volume and area distributions in porous substances”. I. Computations from nitrogen isotherms, **J. Am. Chem. Soc.** vol. 73, p. 373–380, 1951.

BARSAN, M. M.; MAIONE, A.; THYRION, F. C. “Influence of the preparation conditions on the structure of the active phase and catalytic properties of No-Co-molybdate propane oxydehydrogenation catalysts”. **Studies in Surface and Catal.**, vol. 143, p. 1063-1071, 2002.

BATAILLE, F.; LEMBERTON, J-L.; MICHAUD, P.; PÉROT, G.; VRINAT, M.; LEMAIRE, M.; SCHULZ, E.; BREYSSE, M.; KASZTELAN, S. “Alkyldibenzothiophene Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism”. **J. Catal.**, vol. 191, p. 409-422, 2000.

BECKHOFF, B.; LANGHOFF, N.; KANNGIEFER, B.; WEDELL, R.; WOLFF, H. “**Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**”. Springer, 2006.

BEJ, S. K.; MAITY, S. K.; TURAGA, U. T. “Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies”. **Energ. Fuels**, vol. 18, p. 1227-1237, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. “Adsorption of Gases in Mutimolecular Layers”. **J. Am. Chem. Soc.** vol. 60, p. 309, 1938.

BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, F. “On the Hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review” **Appl. Catalysis A: General**. vol. 278, p. 143–172, 2005.

CETESB. Combustíveis - Emissão veicular, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/combustiveis.asp>>. Acesso em 15 set 2011.

CIOLA, R. “**Fundamentos de catálise**”. São Paulo, Ed. Moderna: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1981.

CULLITY, B. D. “**Elements of X-Ray Diffraction**”. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1956.

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

DUAN, A.; WAN, G.; ZHAO, Z.; XU, C.; ZHENG, Y.; ZHANG, Y.; DOU, T.; BAO, CHUNG, K. “Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization”, **Catal. Today**, vol. 119, p. 13-18, 2007.

DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E.; SHIMADA, H. “Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio”. **Appl. Catal. A**, vol. 241, p. 319-329, 2003.

FARO, A. C. “**Curso de Catálise em Processos Catalíticos**”. Apostila Petrobras, Agosto, 2003.

GATES, B. C. “**Catalytic chemistry**”. John Wiley & Sons, Inc., 1992.

GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. “**Chemistry of Catalytic Processes**”. New York: McGraw-Hill, 1979.

GATES, B. C.; TOPSOE, H. "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". **Polyhedron**, vol. 16, p. 3213-3217, 1997.

GIANNETTO P. G. "**Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**". Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GIBBS, W (1878). "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances: Abstract by the Author", **American J. Science**, vol. 16, p. 58-441, 1878.

GUINET, M.; CERQUEIRA, H. S.; FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. "**Desactivação e regeneração de catalisadores**". Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2008.

GUTIÉRREZ, O.Y.; VALENCIA, D.; FUENTES, G. A.; KLIMOVA, T. "Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization", **J. Catal.**, vol. 249, p. 140-153, 2007.

HERRERA, J. M.; REYES, J.; ROQUERO, P.; KLIMOVA, T., "Microporous and mesoporous materials", **J. Inter. Zeolite Assoc.**, vol. 83, p. 283-291, 2005.

HOUALLA, M.; BRODERICK, D. H.; SAPRE, A. V.; NAG, N. K.; BEER, V. H. J. D. "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoMo γ -Al₂O₃". **J. Catal.**, vol. 61, p. 523-527, 1980.

JONES, D. S. J.; PUJADÓ, P. R. "**Handbook of Petroleum Processing**". Springer Science, 2^a Ed., The Netherlands, 2008.

KAGAMI, N.; VOGELAAR, B. M.; LANGEVELD, A.; MOULIJN, A. "Relationship between catalyst structure and HDS reaction mechanism". **Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.**, vol. 48, p. 601-602, 2003.

KLIMOVA, T.; CASADOS, D. S.; RAMÍREZ, J. "New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides". **Catal. Today**. vol.43, p. 135-146, 1998.

KLIMOVA, T; CALDERON, M; RAMIREZ, J. "Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization". **Appl. Catal. A.**, vol. 240(1-2), p. 29-40, 2003.

KLOCKENKÄMPER, R. "**Total-reflection x-ray fluorescence analysis**". Nova York: John Wiley & Sons, 1997.

KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSOE, H. "Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel". **Appl. Catal. A**, vol.189, p. 205-215, 1999.

KORTÜM, G. **Reflectance spectroscopy. Principles, methods, applications**. Springer-Verlag, 1969.

LABCAT, L.C., "<http://www.labcat.org/index.htm>". Departamento de Engenharia química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

LANDAU, M. V. "Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils". **Catal. Today**, vol. 36, p. 393-429, 1997.

LELIVELD, R. G.; EIJSBOUTS, S. E.; "How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation". **Catal. Today**. vol. 130, p. 183-189, 2008.

LI, C.; CHEN, Y. W. “Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effect of the preparation method”, **Thermochimica Acta**, vol. 256, p. 457-465, 1995.

LI, X.; WANG, A.; EGOROVA, M.; PRINS, R. “Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al₂O₃”. **J. Catal.**, vol. 250, p. 283-293, 2007.

LUTHRA, N. P.; CHENG, W. C. “Molybdenum-95 NMR study of the adsorption of molybdates on alumina”. **J. Catal.** vol. 107, p. 154-160, 1987.

MOHANTY, P.; RATH, C.; MALLICK, P.; BISWAL, R.; MISHRA, N. C. “UV–visible studies of nickel oxide thin film grown by thermal oxidation of nickel”. **Physica B**, vol. 405, p. 2711-2714, 2010.

MORADI, P.; PARVARI, M. “Hydrodesulfurization-Supported Catalysts: Effect of the Preparation Method”. **Chem. Eng. Technol.** vol. 34, p. 803-808, 2011.

MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C.; NELE, M. “Cinética de redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃”. **Química Nova**, São Paulo, n.8, vol. 30, p. 1813-1819 2007.

NAG, N.K.; SAPRE, A. V.; BRODERICK, D. H.; GATES, B. C. “Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoOMoO₃ γ -Al₂O₃: The relative reactivities”. **J.Catal.** vol. 57, p. 509-512, 1979.

NOSSA SÃO PAULO. “**Audiência pública vai debater o nível de enxofre no diesel**”.

Disponível em: <http://www.nossasaopaulo.org.br/portal/node/109>; Publicado em: 23/01/2008. Acessado em: 25 Abril. 2011.

PORTEFAIX, J. L. “Advances in hydrotreating catalysts”. **Elsevier**, vol. 85, p.243, 1989.

PEREGO, C.; VILLA, P. “Catalytic preparation methods”. **Catal. Today**. vol.34, p. 281-350, 1997.

PERIES J. P.; BILLON A.; HENNICO A.; MORRISON A.; MOREL F.; “Upgrading resids by conversion and refining with a new generation of catalysts”. **Inst. Fr. Du Petr.** Rapport IFP no. 34 297, Junho 1986.

PETROBRAS, UNIVERSIDADE. “**Manual de Avaliação de Processos - Introdução ao Hidrotratamento**”. http://www.universidade.petrobras.com.br/manuais/map/hidro_s1.asp
Acessado em 28 de Novembro de 2008.

PORTELA, L.; GRANGE, P.; DELMON, B. “The adsorption of Nitric oxide on Supported Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: A Review”. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, vol. 37 (4), p. 699-731, 1995.

PRIECEL, P.; KUBICKAB, D.; CAPEKA, L.; BASTL, Z.; RYSANEK, P. “The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts”. **Appl. Catal. A: General**, vol. 397, p.127-137, 2011.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; DIEHL, F. “Deep HDS of Diesel Fuel: Inhibiting Effect of Nitrogen Compounds on the Transformation of the Refractory 4,6-Dimethyldibenzothiophene Over a NiMoP/ Al₂O₃ Catalyst”. **Catal. Lett.**, vol. 129, p. 50-60, 2009.

RAMÍREZ, J.; SOLÍS, D.; LOPES-AGUDO, A.; KLIMOVA, T. “Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites”. **Catal. Today**, vol. 116, p. 469-477, 2006.

RICHARD, F.; BOITA, T.; PÉROT, G. “Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al₂O₃-zeolite catalysts”. **Appl. Catal. A**, vol. 320, p.69-79, 2007.

RICHARDSON, J. T. “Principles of catalysts development”. Plenum Press, New York, 1989.

ROBERTSON, S. D.; McNICOL, J. B. D.; DEBAAS, H.; KLOET, S. C.; JENKINS, J. W.; “Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction”. **J. Catal.** vol. 37, p. 424-431, 1975.

SALERNO, P.; MENDIOROZ, S.; AGUDO, A. L. “Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation”. **Appl. Catal. A**, vol. 259, p. 17-28, 2004.

SAMORJAI, G. A. “**Introduction to surface chemistry and catalysis**”. A Wiley-Interscience publication, 1994.

SARBAK, Z. “Characterization of thermal properties of oxide, reduced and sulphided forms of alumina supported Co(Ni)–Mo(W) catalysts prepared by co-precipitation”. **Thermochimica Acta**, vol. 379, p. 1-5, 2001.

SCHMAL, M. “**Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química**”. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2010.

SHERMAN, J. D. “Zeolites: Science and Technology.” NATO ASI Series, Serie E: **Appl. Sciences**, vol. 80, p. 587-623, 1984.

SHIFLETT, W.K., “A user’s guide to the chemistry, kinetics and basic reactor engineering of hydroprocessing”. **AIChE Spring National Meeting**, March 2002.

SILVA-RODRIGO, R.; HERNÁNDEZ-LÓPEZ, F.; MARTINEZ-JUAREZ, K.; CASTILLO-MARES, A.; MELO BANDA, J. A.; OLIVAS-SARABIA, A.; ANCHEYTA, J.; RANA, M. S. “Synthesis, characterization and catalytic properties”, **Catal. Today**, vol. 130, p. 309–319, 2008.

SONG, C. “An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel, and jet fuel”. **Catal. Today**, vol. 86, p. 211-263, 2003.

SONG, Y. Q.; HE, D. H.; XU, B. Q., “Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas”, **App. Catal. A: General**, vol. 337, p. 19-28, 2008.

SOUZA, G. L. M.; SANTOS, A. C. B.; LOVATE, D. A.; FARO JR., A.C. “Characterization of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts prepared by simultaneous impregnation of the active components”. **Elsevier Science Publishers B.V.**, vol. 5, p. 451-461, 1981.

SPEIGHT, J. G. “**Handbook of Petroleum Analysis**”. John Wiley & Sons, 2001.

SPOJAKINA A.; DAMYYANOVA, S.; JIRATOVA, K. IN: NOGUEIRA L, ZAM YL, EDITORS. “**Proceedings of XII simposio iberoamericano e catálisis**”. Brasil, p. 571, 1990.

SUD, C. “<http://www.sud-chemie-jp.com/ja/mind.shtml>”, 2008.

TAKATSUKA, T.; INOUE, S.; WADA, Y. “Deep hydrodesulfurization process for diesel oil”. **Catal. Today**, vol. 39, p. 69-75, 1997.

THOMAS, J. E. “**Fundamentos de Engenharia de Petróleo**”. Interciência, 2ª edição, 2001.

TOPSOE, H. P.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. “**Hydrotreating Catalysis**”, Springer, 1996.

VALLE, M. L. M. “**Produtos do Setor de Combustíveis e de Lubrificantes**”. Rio de Janeiro: Publit, 2007.

VAN LOOIJIA, F.; VAN DER LAANA, P.; STORKA, W. H. J.; DICAMILLO, D. J. E.; SWAIN, J. “Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel”. **Appl. Catal. A**, vol. 170, p. 1-12, 1998.

VAN VEEN, J. A. R.; HENDRIKS, P. A. J. M. “The adsorption of heptamolybdate ions on oxidic surfaces”. **Polyhedron** 5, vol.5, p. 75-78, 1986.

VARGAS, C. F.; RAMÍREZ, J.; ALEJANDRE, A. G.; MINERO, F. S.; GARCÍA, R. C.; MANCERA, P. T. “Synthesis, characterization and evaluation of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts prepared by the pH-swing method”. **Catal. Today**, vol. 130, p. 337–344, 2008.

WALSH, A. “The application of atomic absorption spectra to chemical analysis”. **Spectrochim. Acta**. vol.7, p. 108-117, 1955.

WANG, Y.; XIONG, G.; LIU, X.; YU, X.; LIU, L.; WANG, J.; FENG, Z.; LI, C. “Structure and Reducibility of NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃ Catalysts: Effects of Loading and Molar Ratio”. **J. Phys. Chem**, vol. 112, p. 17265–17271, 2008.

WARREN, B. E. “**X-Ray Diffraction**”. Dover Publications, Inc. 1969.

WEBER R. S., "Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides". **J. Catal.** vol. 151, p. 470-474, 1995.

WELZ, B.; SPERLING, M. "Atomic Absorption Spectrometry". 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

WIKIPEDIA. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Nucleation_finger.jpg. Acessado em 24 de Junho de 2010.

XIONG, G.; LI, C.; FENG, Z.; YING, P.; XIN, Q.; LIU J. "Surface Coordination Structure of Molybdate with Extremely Low Loading on γ -Alumina Characterized by UV Resonance Raman Spectroscopy", **J. Catal.**, vol. 186, p. 234-237, 1999.

YOOSUK, B.; SONG, C.; KIM, J. H.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; PRASASSARAKICH, P. "Effects of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". **Catal. Today**, vol. 149, p.52-61, 2010.

ZĂVOIANU, R.; DIAS, C. R.; PORTELA, M. F. "Stabilization of β -NiMoO₄ in TiO₂-supported catalysts". **Catal. Communications**, vol. 2, p. 37-42, 2001.

ZHANG, D.; CHUANG, K. H.; "Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO₂-Al₂O₃ -supported NiMo catalysts". **Catal. Today**, vol. 149, p. 62-68, 2010.

ZHANG, D.; DUAN, A.; ZHAO, Z.; WAN, G.; GAO, Z.; JIANG, G.; CHI, K.; CHUNG, K. H. "Preparation, characterization and hydrotreating performances of $ZrO_2 - Al_2O_3$ supported NiMo catalysts". **Catal. Today**, vol. 140, p. 187-191, 2009.

ZHANG, H.; ZHAO, Z.; XU, C.; DUAN, A.; LIN, W.; TIAN, H.; WACHS, I. E. "Synthesis and characterization of Ni–Mo bimetallic nitride from the mixture of nitrogen and hydrogen". **Materials Research Bulletin**, vol. 41, p. 2334-2340, 2006.

ZHANG, W.; QU, L.; KOOYMAN, P. J.; PRINS, R. "MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports". **J. Catal**, vol. 215, p. 7-13, 2003.