

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**  
***CAMPUS* POÇOS DE CALDAS**

**HANNA STEFANNI NUNES BENITES**

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES  
SUPORTADOS PARA  
DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL**

POÇOS DE CALDAS/MG

2016

**HANNA STEFANNI NUNES BENITES**

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES  
SUPPORTADOS PARA  
DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas, *Campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *Campus* Poços de Caldas.

Orientador: Dr. Alfeu Saraiva Ramos  
Co-orientador: Dr. José Augusto Jorge Rodrigues.

POÇOS DE CALDAS/MG

2016

B467o Benites, Hanna Stefanni Nunes.

Obtenção de catalisadores suportados para dessulfurização do óleo diesel / Hanna Stefanni Nunes Benites. – Poços de Caldas, 2016.  
89f. –

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.  
Bibliografia.

1. Catalisadores. 2. Alumina. 3. Petróleo – Refinação. I. Ramos,  
Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD: 665.53

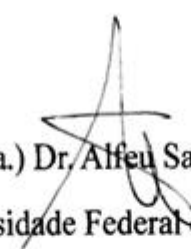
# HANNA STEFANNI NUNES BENITES

## OBTENÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS PARA DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Aprovada em: 22 de fevereiro de 2016



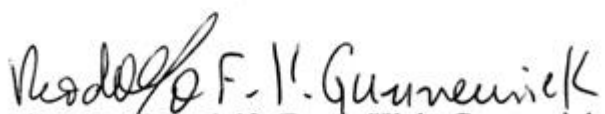
Prof(a.) Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr. Sebastião Ribeiro

Instituição: Universidade de São Paulo - USP



Prof(a.) Dr(a).Rodolfo Foster Klein Gunnewiek

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Dedico este Mestrado aos meus pais, Cidinha e Erminio, aos meus irmãos Alex e Vanessa e ao meu noivo Cadu, por todo o incentivo e apoio.

## AGRADECIMENTOS

À Unifal, Universidade Federal de Alfenas, *Campus* Poços de Caldas, pela oportunidade oferecida.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, pela política de incentivo à produção acadêmica.

À Univap, Universidade do Vale do Paraíba, *Campus* São José dos Campos, pela parceria e por colocar à minha disposição toda a infraestrutura e todos os pesquisadores do IP&D, do Laboratório de Catálise da Petrobrás.

Ao INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, pelas análises de Difração de Raios X.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Alfeu Saraiva Ramos, pela orientação neste trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, pelos conhecimentos transmitidos e confiança depositada na realização deste trabalho.

Ao técnico do laboratório de catálise da Universidade do Vale do Paraíba, Jorge Damião, por toda a ajuda prestada na execução deste trabalho.

À colega de trabalho e amiga, Bruna, por todo o companheirismo e união;

Aos meus pais Cidinha e Erminio, aos meus irmãos Alex e Vanessa e ao meu noivo Cadu, por toda a paciência e apoio.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos.”

*Marcel Proust*

## RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi preparar catalisadores suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a partir da conformação do hidróxido de alumínio comercial Versal, utilizando como precursores das fases ativas sais comerciais dos metais Ni, Nb e Mo, resultando nos catalisadores:  $\text{NbMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiNb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estes foram avaliados quanto ao seu desempenho catalítico na reação de Hidrodessulfurização (HDS), principal processo no refino do óleo diesel. O objetivo específico do trabalho foi avaliar a influência nas propriedades dos suportes e dos catalisadores, ao variar alguns parâmetros nas etapas de peptização e calcinação. As variáveis estudadas foram: o tipo de agente peptizante (ácido acético, ácido oxálico e hidróxido de amônio), a concentração do agente peptizante (2% e 3%) e a temperatura de calcinação (550°C e 650°C). Combinando-se esses diferentes parâmetros, foram produzidos nove suportes com características diferentes. Inicialmente, utilizando Difractometria de Raios X, foi avaliada a influência da peptização, da concentração do agente peptizante e da temperatura de calcinação na estrutura cristalina dos suportes. Os resultados demonstraram que as amostras que foram submetidas à peptização e com maior concentração de peptizante, apresentaram um maior grau de cristalinidade. Os suportes foram submetidos às análises de Volumetria de  $\text{N}_2$ , que determina as propriedades texturais (área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro médio de poros) e de Resistência Mecânica. Os resultados permitiram selecionar três suportes (ácido acético 3%/650°C, ácido oxálico 3%/650°C e hidróxido de amônio 3%/650°C) para a impregnação. Foi feita impregnação incipiente, em combinações de dois a dois ( $\text{NbMo}$ ,  $\text{NiNb}$  e  $\text{NiMo}$ ), e os catalisadores finais também foram avaliados com os mesmos testes anteriormente feitos nos suportes, e como resultado, apenas os três catalisadores com suportes peptizados com ácido acético 3%/650°C, foram selecionados para a avaliação catalítica. As hidrodessulfurizações foram realizadas em uma unidade de alta pressão de  $\text{H}_2$  (30 bar) e alta temperatura (280°C), simulando as condições na refinaria industrial, utilizando como composto sulfurado de partida o Dibenzotiofeno (DBT). Os resultados indicaram que o catalisador  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi o único que apresentou bom desempenho.

**Palavras-chave:** Catalisador. Alumina. Hidrodessulfurização.  $\text{NiMo}$ . HDS

## ABSTRACT

The more important purpose of this work was prepare supported  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, by conformation of the aluminum hydroxide Versal, using as active phases precursors, commercial salts of the metals Ni, Nb e Mo, resulting in the catalysts NbMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NiNb/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . This were evaluated about the catalytic performance in the Hydrodesulfurization (HDS), principal process in the oil diesel refining. The work specific purpose was evaluated the influence in the properties of the supports and catalysts, diversified some parameters in peptizer and calcination. The studied variables were: the type of peptizer agente (acetic acid, oxalic acid and ammonium hydroxide), the peptizer agent concentration (2% e 3%) and the calcinations temperature (550°C e 650°C). Matching up this different parameters, were make nine supports with different characteristics. Initially, using X-Ray Diffraction, was evaluated the influence of the peptization, the concentration of peptizer agent and the calcination temperature in the supports crystalline structure. The results demonstrated that the peptized samples with the superior peptizer concentration, show more crystalline. The supports were analyzed by Nitrogen Adsorption, that determine the textural properties (superficial specific area, specific volume of pore and medium diameter of pore) and Mechanical Resistance. The results allowed to select three supports (acetic acid 3%/650°C, oxalic acid 3%/650°C and ammonium hydroxide 3%/650°C) to impregnation. Was made incipient impregnation, in two to two combinations (NbMo, NiNb e NiMo) and the final catalysts were also evaluated with the supports tests, as result, just the three catalysts by supports peptized with acetic acid 3%/650°C, were selected to catalytic tests. The Hydrodesulfurizations were made in a high pressure unit of  $\text{H}_2$  (30 bar) and high temperature (280°C), simulating the industrial refining conditions, using as initial sufured compost the Dibenzothiophene (DBT). The results indicated that the catalysts NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was the only one to had a good performance.

**Keywords:** Catalyst. Alumina. Hydrodesulfurization. NiMo. HDS

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Transição dos tipos de diesel usados de 2009 até 2020.....	16
Figura 2 -	Reações de HDS em compostos sulfurados .....	21
Figura 3 -	Rotas para HDS em moléculas de DBT.....	22
Figura 4 -	Sequencia de desidratação dos hidróxidos de alumínio .....	25
Figura 5 -	Fluxograma das etapas do trabalho .....	33
Figura 6 -	Aparelhagem utilizada na etapa de peptização.....	35
Figura 7 -	Extrusora manual.....	35
Figura 8 -	Pellets cilíndricos (suportes) com 0,2 cm de diâmetro e comprimento de 0,4 a 0,5 cm .....	35
Figura 9 -	Analisador textural.....	41
Figura 10 -	Esquema de ensaio de compressão radial. ....	42
Figura 11 -	Dinamômetro <i>Chatillon</i> .....	43
Figura 12 -	Difratograma de Raios X da alumina Versal calcinada a 550°.....	46
Figura 13 -	Difratograma de Raios X do suporte ácido oxálico 2%/550C° .....	46
Figura 14 -	Difratograma de Raios X do suporte ácido oxálico 3%/550C° .....	47
Figura 15 -	Difratograma de Raios X da alumina versal calcinada a 650°C.....	48
Figura 16 -	Difratograma de Raios X do suporte ácido oxálico 2%/650C° .....	48
Figura 17 -	Difratograma de Raios X do suporte ácido oxálico 2%/650C° .....	49
Figura 18 -	Distribuição de tamanho de poros da alumina calcinada a 550°C. ....	51
Figura 19 -	Distribuição de tamanho de poros da alumina calcinada a 650°C .....	51
Figura 20 -	Área superficial de suportes peptizados com ácido acético .....	52
Figura 21 -	Volume de poros de suportes peptizados com ácido acético.....	53
Figura 22 -	Diâmetro de poros de suportes peptizados com ácido acético .....	54
Figura 23 -	Área superficial de suportes peptizados com ácido oxálico .....	55
Figura 24 -	Volume de poros de suportes peptizados com ácido oxálico.....	55
Figura 25 -	Diâmetro de poros de suportes peptizados com ácido oxálico .....	56
Figura 26 -	Área superficial de suportes peptizados com hidróxido de amônio .....	57
Figura 27 -	Volume de poros de suportes peptizados com hidróxido de amônio ..	58
Figura 28 -	Diâmetro de poros de suportes peptizados com hidróxido de amônio. ....	58
Figura 29 -	Área superficial dos catalisadores em função de seus suportes .....	60
Figura 30 -	Volume de poros dos catalisadores em função de seus suportes.. .....	61

Figura 31 - Diâmetro de poros dos catalisadores em função de seus suportes ....	62
Figura 32 - Resistência mecânica à compressão das aluminas moldadas em função dos agentes e seus teores suportes .....	64
Figura 33 - Resistência mecânica à compressão dos catalisadores em função de seus suportes. ....	65
Figura 34 - Conversão de DBT em função do tempo para o catalisador NbNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em reator a pressão de H <sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C...	67
Figura 35 - Seletividade na reação de HDS do catalisador NbNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em reator a pressão de H <sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C .....	67
Figura 36 - Conversão de DBT em função do tempo para o catalisador NbMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em reator a pressão de H <sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280° .....	68
Figura 37 - Seletividade na reação de HDS do catalisador NbMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em reator a pressão de H <sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C. ....	69
Figura 38 - Conversão de DBT em função do tempo para o catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em reator a pressão de H <sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C...	70
Figura 39- Seletividade na reação de HDS do catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em reator a pressão de H <sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C .....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações de HDT mais comuns.....	19
Tabela 2 - Principais tipos de hidróxido de alumínio, nomenclatura e ocorrência ....	25
Tabela 3 - Distribuição de poros de pseudoboemita. ....	28
Tabela 4 - Impurezas e seus teores presentes no hidróxido de alumínio Versal .....	30
Tabela 5 - Dados dos reagentes comerciais utilizados .....	34
Tabela 6 - Suportes produzidos: agente peptizante, concentração e temperatura. ...	36
Tabela 7 - Suportes $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnados após moldagem .....	36
Tabela 8 - Dados dos sais precursores utilizados na impregnação. ....	37
Tabela 9 – Teores utilizados nos catalisadores.....	37
Tabela 10 - Composição dos catalisadores.....	38
Tabela 11 - Agentes de peptização e modo de impregnação empregados .....	39
Tabela 12 - Dados dos reagentes e produtos envolvidos na sulfetação e na HDS...	44
Tabela 13 - Propriedades texturais de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comerciais calcinadas nas temperaturas de 550°C e 650°C .....	50
Tabela 14 - Suportes de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com melhores propriedades texturais. ....	59
Tabela 15 - Suportes escolhidos para a impregnação das fases ativas e consequente ensaio de resistência mecânica .....	60
Tabela 16 - Catalisadores selecionados para a avaliação catalítica .....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BF	- Benzotiofeno
BT	- Benzotiofeno
CHB	- Ciclohexilbenzeno
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBT	- Dibenzotiofeno
DCH	- Diciclohexil
DDS	- Dessulfurização direta
DMBF	- Dimetilbenzotiofeno
DMDBT	- Dimetildibenzotiofeno
DMDS	- Dimetildissulfeto
DMHHDBT	- Dimetilhexahidrodibenzotiofeno
DMTHDBT	- Dimetiltetrahidrodibenzotiofeno
HC	- Hidrocarboneto
HDI	- Dessulfurização com hidrogenação prévia
HDM	- Hidrodesmetalização
HDN	- Hidrodesnitrogenção
HDO	- Hidrodesoxigenação
HDS	- Hidrodessulfurização
HDT	- Hidrotratamento
PROCONVE	- Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
T	- Tiofeno
THDBT	- Tetrahidrodibenziltiofeno

## LISTA DE SÍMBOLOS

AlOOH	Monohidróxido de alumínio
Al(OH) <sub>3</sub>	Trihidróxido de alumínio
atm	Atmosfera [101,325 Pa]
bar	bar [100,000 Pa]
cm	Centímetro (10 <sup>-2</sup> m)
cm <sup>3</sup> /g	Centímetro cúbico por grama, volume específico
cm <sup>3</sup> /min	Centímetro cúbico por minuto, vazão
g	grama [10 <sup>-3</sup> kg]
g/mol	gramas por mol
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
m <sup>2</sup> /g	metro quadrado por grama. Área específica
pH	Potencial hidrogeniônico
S-C	Ligação enxofre carbono
S-1800	Diesel com 1800ppm de enxofre
S-500	Diesel com 500ppm de enxofre
S-50	Diesel com 50ppm de enxofre
S-10	Diesel com 10ppm de enxofre
°C	Grau Celsius
°C/min	Grau Celsius por minuto, taxa de aquecimento
Å	Ångstrom
σ	Sigma, desvio padrão

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVAS</b> .....	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
4.1	HIDROTRATAMENTO (HDS).....	19
4.2	HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS) .....	20
4.3	CATALISADORES PARA HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS).....	23
4.4	ALUMINA EMPREGADA COMO SUPORTE CATALÍTICO .....	24
4.5	SÍNTESES DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO .....	26
4.6	PROPRIEDADES DA ALUMINA COMO SUPORTE CATALÍTICO .....	28
4.7	HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO VERSAL-450.....	29
4.8	PEPTIZAÇÃO E MOLDAGEM DA ALUMINA .....	30
4.9	CALCINAÇÕES DOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO.....	31
4.10	IMPREGNAÇÕES DA ALUMINA COM OS METAIS DA FASE ATIVA .....	31
4.11	AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	32
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
5.1	MOLGAGEM E CALCINAÇÃO DO SUPORTE DE $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34
5.2	IMPREGNAÇÕES DA ALUMINA COM OS METAIS DA FASE ATIVA .....	36
5.3	VOLUMETRIA DE N <sub>2</sub> (BET) .....	39
5.4	DINAMOMETRIA (RESISTÊNCIA MECÂNICA).....	40
5.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	42
5.6	AVALIAÇÕES CATALÍTICAS .....	43
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>45</b>
6.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	45
6.1.1	Difração de raios X dos suportes calcinados a 550°C .....	45
6.1.2	Difração de raios X dos suportes calcinados a 650°C .....	47
6.2	VOLUMETRIA DE N <sub>2</sub> .....	50
6.2.1	Propriedades texturais das aluminas não-peptizadas .....	50
6.2.2	Propriedades texturais dos suportes peptizados com ácido acético.....	52
6.2.3	Propriedades texturais dos suportes peptizados com ácido oxálico .....	54
6.2.4	Propriedades texturais dos suportes peptizados com hidróxido de amônio ...	56

6.2.5	Resultados da análise de Volumetria de N <sub>2</sub> dos suportes .....	59
6.2.6	Propriedades texturais dos catalisadores .....	59
6.2.7	Resultados da análise de Volumetria de N <sub>2</sub> dos catalisadores .....	63
6.3	RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	63
6.3.1	Resistência mecânica dos suportes de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
6.3.2	Resistência mecânica dos catalisadores .....	65
6.3.3	Resultados dos ensaios de resistência mecânica .....	66
6.4	AVALIAÇÕES CATALÍTICA .....	66
6.4.1	Avaliação catalítica do catalisador NbNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
6.4.2	Avaliação catalítica do catalisador NbMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
6.4.3	Avaliação catalítica do catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
6.4.4	Resultados da avaliação catalítica .....	71
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>8</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A revolução industrial e a necessidade cada vez maior de utilizar combustíveis fósseis agravou a emissão de poluentes na atmosfera, chegando a níveis preocupantes. A poluição atmosférica resulta em graves efeitos no meio ambiente, além de ser a principal causa de problemas respiratórios na população humana, tais como: doença pulmonar obstrutiva crônica, asma e infecções pulmonares. A Organização Mundial da Saúde estima que a poluição atmosférica cause cerca de 20 mil mortes por ano (ARBEX et al., 2012). A necessidade de produzir combustíveis fósseis que baixos teores de poluentes atmosféricos aumentou nas últimas décadas, sendo que no mundo todo surgiram legislações (gases e material particulado) na queima de combustíveis (BASTONA et al., 2014). Sendo assim, é fundamental se produzir combustíveis com baixa geração de resíduos para propiciar uma melhor qualidade do ar nos grandes centros urbanos.

A gasolina e o diesel são os principais derivados de petróleo empregados como combustíveis, mas sua queima produz resíduos gasosos como: CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e HC (MOTA et al., 2013). Os motores a diesel são muito utilizados em diversos setores, pois são mais eficientes e emitem menos CO<sub>2</sub> que os motores movidos à gasolina, porém o teor de compostos sulfurados presentes no diesel é superior ao encontrado na gasolina (ARGÔLLO et al., 2014). Além da questão da poluição, a presença de compostos sulfurados pode corroer o motor. O Conama, Conselho Nacional do Meio Ambiente criou em 1986 o Proconve, Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, com objetivo de promover políticas de controle de qualidade do ar nos grandes centros urbano, garantindo que gradativamente todos os veículos lançados no Brasil emitam cada vez menos poluentes atmosféricos. A atualização periódica dos novos motores lançados no país é aliada ao melhoramento dos combustíveis utilizados nesses motores (CONAMA, 1986). Segundo Resolução ANP nº65 de 2011, antes de 2013, existiam no Brasil motores movidos a diesel S-1800 (1800ppm) e S-50 (50ppm). Em 1º de janeiro de 2013, o diesel S-1800 foi substituído pelo diesel S-500 (500ppm) e o diesel S-50 foi substituído pelo diesel S-10 (10ppm), no caso do uso rodoviário (Figura 1) (ANP, 2013; THOMAS, 2001).



Figura 1 – Transição dos tipos de diesel usados de 2009 até 2020.  
Fonte: Thomas (2001).

Para que fossem cumpridos os limites de emissão de poluentes, estabelecidos pelo Conama, as refinarias de petróleo realizaram importantes melhoramentos nos processos de refino de derivados de petróleo. Os hidrotatamentos (HDT) são empregados na indústria de refino com o objetivo de remover heteroátomos (S, N e O) e também aromáticos, melhorando a qualidade do produto final. Os processos de hidrotatamento mais utilizados têm denominações especiais, como hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessoxigenação (HDO) e hidrodessmetalização (HDM), e tem como objetivo remover nitrogênio, enxofre, oxigênio e metal, respectivamente [MACAUD *et al.*, 2000]. Os HDTs são feitos utilizando  $H_2$  e catalisadores heterogêneos específicos para remover o poluente desejado, em alta pressão e alta temperatura (ORTUÑO *et al.*, 2015). No caso do diesel, como o principal objetivo é diminuir o teor de enxofre, o HDT utilizado é a Hidrodessulfurização (HDS). Os compostos orgânicos contendo enxofre que passam por HDS, sofrem dessulfurização, resultando em enxofre livre, hidrocarbonetos e  $H_2S$  (ANCHEYTA *et al.*, 2005).

O grande desafio das indústrias de refino de petróleo é desenvolver catalisadores para HDT cada vez mais eficientes, com melhores propriedades e com baixo custo, para produzir combustíveis menos poluentes e assim atender as especificações ambientais cada vez mais exigentes.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo preparar catalisadores suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a partir da conformação de aluminas comerciais, avaliando-os na reação de hidrodessulfurização (HDS), um dos processos presentes no refino de fração de petróleo.

Foram objetivos específicos:

- a) Avaliar algumas variáveis do processo de conformação do composto precursor da alumina;
- b) Impregnar as aluminas conformadas com diferentes metais;
- c) Avaliar os catalisadores na reação de hidrodessulfurização em uma unidade de alta pressão, simulando as condições presentes nos reatores de uma refinaria;
- d) Propiciar a formação de competência na área no departamento de materiais e compósitos cerâmicos, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UNIFAL, principalmente com relação à conformação de catalisadores e seus precursores.

### 3 JUSTIFICATIVAS

A grande maioria dos catalisadores utilizados no refino do petróleo, em particular aqueles que utilizam a alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como suporte, são importados e a tecnologia associada a sua produção é mantida em segredo por poucas empresas estrangeiras instaladas fora do Brasil.

Este trabalho está fundamentado nesse cenário de dependência tecnológica do Brasil na área, tendo como foco, em longo prazo, o desenvolvimento de catalisadores que consigam processar frações de petróleo cada vez mais difíceis e que atendam a legislação ambiental, cada vez mais rigorosa.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 HIDROTRATAMENTO (HDS)

Conforme mencionado anteriormente, a crescente demanda por combustíveis mais limpos e as especificações mais restritas para derivados de petróleo ricos em nitrogênio, enxofre, oxigênio, metais e aromáticos têm incentivado o aprimoramento de processos de hidrotreatamento (HDT), as quais ocorrem através de reações de catálise heterogênea utilizando o hidrogênio, dentro de um reator com condições severas de pressão de temperatura. Os hidrotatamentos (HDT) são empregados na indústria de refino com o objetivo de remover compostos considerados contaminantes, melhorando a qualidade do produto final. Os processos de hidrotreatamento mais utilizados têm denominações especiais, como hidrodessulfurização (HDS), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessulfurização (HDS) e hidrodessulfurização (HDS), e tem como objetivo remover nitrogênio, enxofre, oxigênio e metal, respectivamente (MACAUD et al., 2000). Na Tabela 1 estão as reações de HDT mais comuns (ZANOTELLO, 2013; BABICH; MOULINJN, 2003)

Tabela 1 – Reações de HDT mais comuns.

<b>Hidrotreatamento (HDT)</b>	<b>Reação</b>
Hidrodessulfurização (HDS)	$S + H_2 = H_2S$
Hidrodessulfurização (HDN)	$2 N + 3 H_2 = 2 NH_3$
Hidrodessulfurização (HDO)	$O + H_2 = H_2O$
Hidrodessulfurização (HDA)	$C_6H_6 + 3H_2 = 3 C_2H_4$

Fonte: Adaptado de Babich; Moulinjn (2003).

As aplicações mais comuns de HDT são (ZANOTELLO, 2013):

- Diesel e querosene: diminuir os teores de enxofre, nitrogênio, olefinas e aromáticos;
- Nafta: diminuir os teores de enxofre e nitrogênio;
- Resíduos: diminuir o teor de enxofre para facilitar tratamentos posteriores;
- Óleo lubrificante: melhorar a viscosidade, a coloração e a estabilidade;

No caso do refino do diesel, para eliminar os compostos sulfurados presentes, diminuindo o teor de enxofre presente nos gases provenientes de sua queima, existem três opções. A primeira alternativa seria melhorar a eficiência de catalisadores já utilizados, mas a maioria dos catalisadores existentes no mercado hoje trabalha com conversões bem altas. Outra possibilidade seria tornar os parâmetros da reação de HDS mais severos, principalmente aumentando a pressão de hidrogênio do meio, mas encareceria o produto final, pois seria necessário construir nas refinarias novas unidades que trabalhassem com pressões maiores. A última opção seria desenvolver novos catalisadores, o que seria a opção mais viável para melhorar os processos de HDS. (DJEGA-MARIADASSOU et al., 2002).

#### 4.2 HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)

É possível encontrar o enxofre no óleo diesel na forma de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, polissulfetos, tiofenos (T), benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT), sendo que a facilidade de remoção do enxofre nesses compostos segue essa mesma ordem. As reações de HDS nos compostos anteriormente citados estão representadas na Figura 2 (POLCK, 2010)

As moléculas mais difíceis de sofrerem dessulfurização são as da família do DBT, sendo que o composto menos reativo de todos é o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), pois durante a adsorção do composto sulfurado na superfície do catalisador, ocorre impedimento estérico, devido aos radicais metil presentes. (DJEGA-MARIADASSOU et al., 2002, LANDAU, 1998).

As reações de HDS em moléculas da família do DBT podem ocorrer por duas possíveis rotas: dessulfurização direta (DDS) ou dessulfurização com hidrogenação prévia (HDI) (BATAILLE et al., 2000; KIM et al., 2005; LIU, 2009). Na reação por DDS, a hidrogenação ocorre primeiro em um carbono que faz a ligação entre o anel aromático e o tiofeno, quebrando a ligação S-C imediatamente, resultando no composto H<sub>2</sub>S. A hidrogenação dos anéis aromáticos ocorre posteriormente. Na reação por HDI ocorre primeiramente hidrogenação no anel aromático, nos carbonos que não estão ligados ao tiofeno, para só em etapas posteriores, a ligação C-S ser quebrada. (DJEGA-MARIADASSOU, 2002; BATAILLE et al., 2000; KIM et al., 2005).

A seletividade da reação vai depender em qual rota a reação ocorrerá preferencialmente. A rota DDS apresenta-se como uma alternativa melhor, pois o enxofre é eliminado logo nas primeiras etapas da reação e o teor de compostos sulfetados no produto final é menor. Infelizmente os radicais metil presentes em compostos como o 4,6-DMDBT, tendem a inibir a reação por DDS. A Figura 3 mostra as reações de DDS e HDI (POLCK, 2010).

#### Mercaptanas



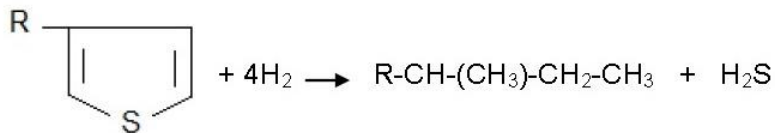
#### Sulfetos



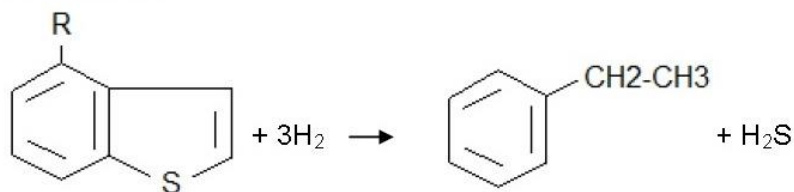
#### Dissulfetos



#### Tiofenos



#### Benzotiofenos



#### Dibenzotiofenos

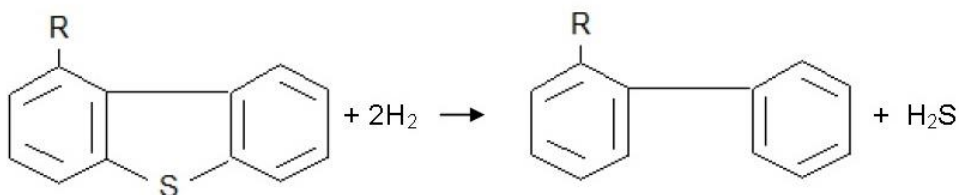


Figura 2 – Reações de HDS em compostos sulfurados.  
Fonte: Polck (2010).

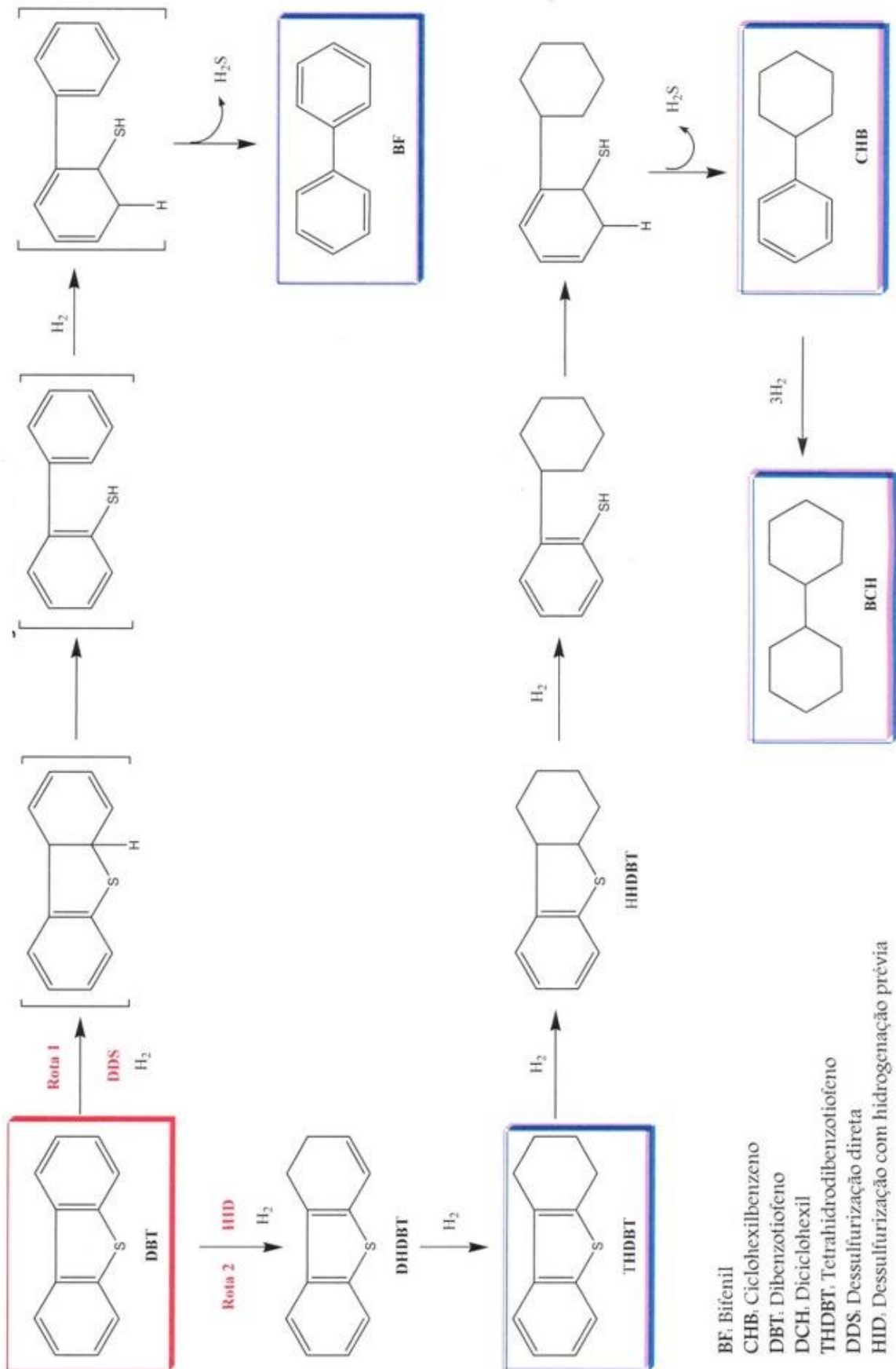


Figura 3 – Rotas para HDS em moléculas de DBT.  
 Fonte: Adaptado de Polck (2010).

O desempenho de um catalisador é influenciado pela concentração do soluto, pH, temperatura em que foi calcinado, sendo importante que o catalisador tenha grande capacidade de hidrogenação e acidez moderada. A hidrogenação permite que os anéis aromáticos na molécula sulfurada sejam saturados, diminuindo o impedimento estérico. Pode ser melhorada empregando-se o metal ativo e o suporte adequados. A acidez moderada resulta na isomerização de posição da molécula de DBT, através de substituições alquila próximas ao átomo de enxofre, podendo ser obtida ao se utilizar um suporte de natureza ácida ou pelo uso de promotores ácidos (FARO, 1994).

#### 4.3 CATALISADORES PARA HIDRODESSUFURIZAÇÃO (HDS)

Existe no mercado uma geração de catalisadores mássicos que apresentam alta eficiência para operar em HDS. Esses catalisadores são formados por uma única fase ativa, constituída de combinações de óxidos metálicos, como óxidos de alumínio, níquel e cobre, o que resulta em um alto custo devido à quantidade de óxido metálico que possuem e ao alto consumo de hidrogênio necessário na etapa de refino (BASTON et al., 2010). Uma alternativa é desenvolver catalisadores suportados, de baixo custo, mas que também apresentem propriedades adequadas e alta eficiência para emprego em HDS.

Os catalisadores suportados são constituídos de suporte e fase ativa, geralmente bimetálica, sendo que um dos constituintes desta última opera como promotor (NIETO et al., 2013). O suporte tem como função fornecer alta superfície específica, alta porosidade, onde a fase ativa fica dispersa. Precisa também ter estabilidade térmica e boa resistência mecânica, pois o reator de refino é de grandes dimensões e seu interior é constituído de toneladas de catalisadores em forma de pellets. Se esses pellets colapsarem, pode ocorrer perda de carga no processo. (TOPSOE et al., 1996; PACHECO, 2008). Existem suportes catalíticos baseados na sílica-alumina e nas zeólitas, porém predominantemente é utilizada como suporte a alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (ANCHEYTA et al., 2005). A fase ativa é formada a partir da impregnação de sulfetos, nitratos, óxidos, oxalatos, etc de metais dos grupos 6 (Cr, Mo e W) e 8, 9 e 10 (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt), da tabela periódica, que

são decompostos na etapa de calcinação, restando apenas o metal de interesse. Os teores típicos de fase ativa estão entre 12 e 14% e de 3 a 5% de promotores (ZANOTELLO, 2013). A preparação desses catalisadores é feita através da impregnação dos metais ativos e promotores preenchendo-se os poros do suporte. Essa impregnação pode ser feita tanto por co-impregnação (única etapa), como por impregnação sequencial (duas ou mais etapas) (POLCK, 2010). Após a impregnação ocorre a calcinação para formação de óxidos (ZANOTELLO, 2013).

Os catalisadores para HDS suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais utilizados, são: CoMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Catalisadores de níquel e molibdênio e suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são muito estáveis quando expostos a condições severas (NIETO et al., 2013).

Existem diversos trabalhos relacionados com o melhoramento das propriedades catalíticas dos catalisadores suportados e utilizados em unidades de hidrotratamento, os quais avaliam diferentes tipos de fase ativa, de suporte, visando o aperfeiçoamento das propriedades físico-químicas e texturais do suporte (SILVA et al., 2014). É imprescindível encontrar a melhor combinação de espécies ativas e suportes, além de considerar as melhores características estruturais, para produzir um catalisador com alta atividade, seletividade química e resistência mecânica (ANCHEYTA et al., 2005).

#### 4.4 ALUMINA EMPREGADA COMO SUPORTE CATALÍTICO

A bauxita é um minério, formado em sua maior parte por hidróxidos de alumínio e algumas impurezas, como óxidos de ferro, óxido de titânio, sílica e aluminossilicatos. (CONSTANTINO et al., 2002)

A estrutura química do hidróxido de alumínio pode ser de três tipos: trihidróxidos Al(OH)<sub>3</sub>, monohidróxidos AlOOH e microcristalino [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O]. Os minerais gibsita, bayerita e diásporo são de ocorrência natural, sendo os dois primeiros trihidróxidos e a diásporo um monohidróxido. Os hidróxidos sintéticos são a nordstrandita, a boemita e a pseudoboemita, sendo um trihidróxido, um monohidróxido e um microcristalino, respectivamente. A Tabela 2 apresenta os

principais tipos de hidróxido de alumínio, sua nomenclatura e tipo de ocorrência. (CONSTANTINO, 2002 et al., FIGUEIREDO et al., 1997)

Tabela 2– Principais tipos de hidróxido de alumínio, nomenclatura e ocorrência.

Nomenclatura	Tipos de Hidróxidos	Ocorrência
Gibsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (trihidróxido)	Natural
Bayerita	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (trihidróxido)	Natural
Diásporo	$\text{AlOOH}$ (monohidróxido)	Natural
Nordstrandita	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (trihidróxido)	Sintética
Boemita	$\text{AlOOH}$ (monohidróxido)	Sintética
Pseudoboemita	$[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (cristalino)	Sintética

Fonte: Adaptado de FIGUEIREDO et al (1997).

Os hidróxidos de alumínio necessitam ser ativados para que possam ser empregados como suporte catalítico ou como próprio catalisador. Essa ativação ocorre por meio de tratamento térmico, ocorrendo perda de água de cristalização. Devido ao rearranjo cristalino da estrutura da alumina, as propriedades superficiais são alteradas. Na Figura 4 estão os diferentes tipos de aluminas obtidas com desidratação térmica em determinadas faixas de temperatura. (FIGUEIREDO et al., 1997)

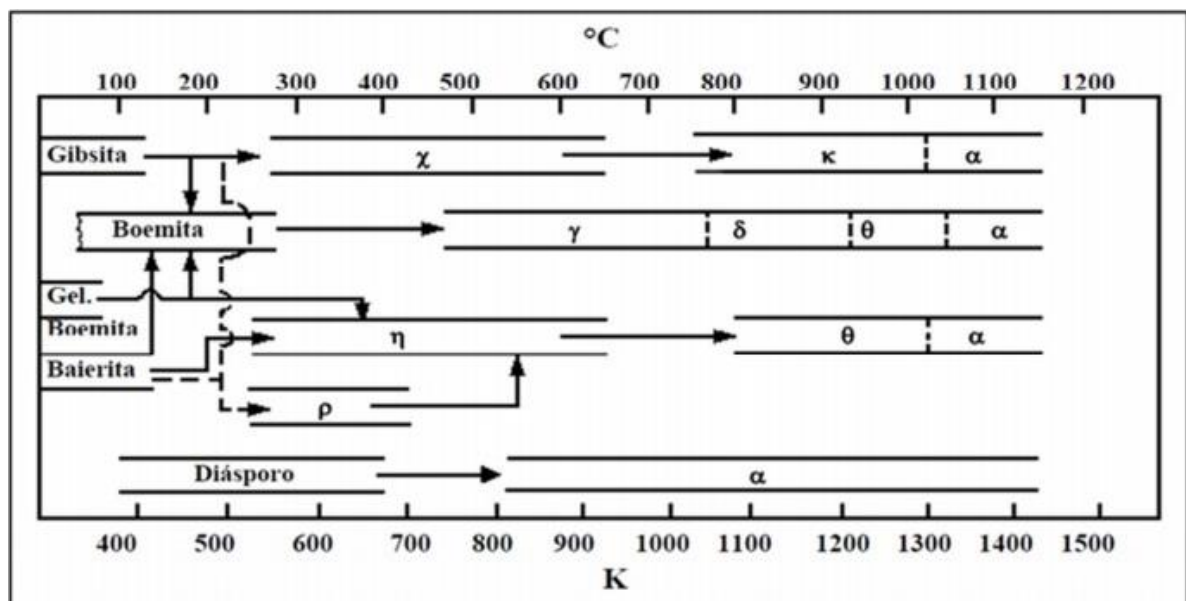


Figura 4 – Sequencia de desidratação dos hidróxidos de alumínio. Fonte: Santos et al (2000).

As bauxitas, ou hidróxidos de alumínio naturais, ao passarem por ativação térmica, podem ser empregados como suportes catalíticos ou até mesmo como catalisadores. Entretanto, devido às impurezas presentes, as características finais do material muitas vezes são comprometidas, o que levou à substituição das matérias-primas naturais, pelas aluminas sintéticas (FIGUEIREDO et al., 1997).

O principal hidróxido de alumínio sintético utilizado no desenvolvimento de catalisadores é a pseudoboemita. Ela pode ser obtida por várias técnicas diferentes, resultando em materiais com diferentes combinações de propriedades, como cristalinidade, teor de impurezas, textura e peptizabilidade. A textura de um catalisador é definida a partir de sua área específica, distribuição e volume médio de poros, enquanto que a peptizabilidade é a capacidade que o material tem de se desaglomerar devido à adição de ácidos diluídos. (FIGUEIREDO et al., 1997)

#### 4.5 SÍNTESES DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

Existem várias técnicas de precipitação para sintetizar pseudoboemita a partir de sulfato de alumínio e aluminato de sódio. A técnica utilizada é escolhida baseada nas características finais desejadas. As propriedades texturais, como porosidade e área específica, a resistência mecânica, do suporte de alumina, são totalmente dependentes das características do hidróxido precursor e do grau de peptizabilidade do precipitado resultante, podendo ser controladas durante o processo de precipitação e posterior envelhecimento. É necessário observar também a filtrabilidade do precipitado, considerando que o processo poderá ser adotado industrialmente. A seguir serão descritas três técnicas utilizadas para síntese de pseudoboemita (FIGUEIREDO et al., 1997).

Na precipitação em pH variável, parte-se de um sulfato de alumínio (pH 3,5) sobre o qual adiciona-se solução de aluminato de sódio (pH>12) até que o pH chegue a 9. O precipitado obtido precisa passar por lavagem para eliminar o sódio e o sulfato residuais, é extremamente fino e apresenta grande quantidade de água retida. O processo de envelhecimento subsequente influencia o teor de contaminantes, a cristalinidade e a textura do produto final. O hidróxido de alumínio envelhecido apresenta certo grau de cristalinidade e diferentes tipos de distribuição

de poros. Os mesoporos ( $< 200\text{\AA}$ ) localizam-se entre os espaços existentes entre os cristais do hidróxido (partículas primárias), enquanto que os macroporos ( $1000\text{-}10000\text{\AA}$ ) são os espaços vazios entre os aglomerados dos cristais (partículas secundárias). O fato de não existirem poros de tamanhos intermediários entre os mesoporos e os macroporos, significa que durante o processo de envelhecimento ocorreu grande compactação da estrutura morfológica da alumina. Se o material é submetido a outra etapa de envelhecimento mais severa, ocorre perda de macroporosidade, que pode ocorrer devido à redução do tamanho médio dos aglomerados ou a aglomeração/cimentação entre as partículas. Quando o material passa por calcinação, o tamanho de poros tende a aumentar em relação ao tamanho de cristal, devido à contração destes como perda de água de cristalização (FIGUEIREDO et al., 1997).

Na precipitação em pH controlado, as soluções de sulfato de alumínio e aluminato de sódio são dosados na água, à vazão constante, de modo que o pH permaneça constante. A reação termina quando todo o sulfato de alumínio é adicionado, seguido de uma adição de aluminato de sódio para atingir o pH final adequado. Ao comparar com a técnica descrita anteriormente, o precipitado obtido retém menos água e apresenta distribuição de poros mais adequada, sendo o produto mais filtrável. Podem ser aplicados ao produto final as mesmas técnicas de envelhecimento utilizadas no produto obtido na técnica de pH variável, mas o comportamento difere. Neste caso os produtos obtidos após envelhecimento apresentam maior grau de cristalinidade e são peptizáveis (FIGUEIREDO et al., 1997).

Na precipitação com alternância de pH, primeiramente o hidróxido é precipitando utilizando uma das duas técnicas descritas anteriormente até atingir concentração máxima de 3%. Após isso o precipitado é mantido sob agitação e temperatura constantes e em seguida passa por uma etapa de crescimento homogêneo de cristais. Durante esse crescimento o pH é alternado para que partículas subcristalinas sejam dissolvidas e depois reprecipitadas. O número de ciclos de alternância de pH influencia diretamente as características da pseudoboemita obtida, principalmente na questão do tamanho de cristal. (FIGUEIREDO et al., 1997).

#### 4.6 PROPRIEDADES DA ALUMINA COMO SUPORTE CATALÍTICO

O hidróxido de alumínio ideal para ser utilizado como matéria prima na moldagem de suporte para catalisadores precisa apresentar baixo teor de impurezas, para que não ocorram interferências na qualidade do produto final, razão pela qual os hidróxidos de alumínio naturais não são muito utilizados, e apresentar baixa cristalinidade, pois uma quantidade muito grande de cristais no precursor, o que ocorre nos hidróxidos de alumínio naturais como, por exemplo, a gibsita, diminui o grau de peptizabilidade do material, dificultando a etapa de moldagem (FIGUEIREDO et al., 1999).

As propriedades texturais do precursor (área específica, diâmetro e volume médio de poros) também devem ser adequadas, pois o produto final deverá ter alta área específica (entre 200 e 400 cm<sup>2</sup>/g), diâmetro adequado e volume de poros grande (entre 0,5 e 1,0 cm<sup>3</sup>/g) para que fase ativa e o promotor sejam distribuídos uniformemente no material, sem diminuir significativamente a área específica e sem sobrar muitos espaços vazios entre os poros, evitando o acesso de moléculas grandes. A distribuição de poros no hidróxido de alumínio pode ser de dois modos: monodispersa, apresentando poros concentrados com diâmetros de tamanhos parecidos, e polidispersa, onde existem dois intervalos de diâmetro de poros distintos (macroporos e mesoporos). As matérias primas empregadas na síntese de pseudoboemita, a técnica de precipitação, o pH, a temperatura, a velocidade de agitação e o envelhecimento, exercem grande influência na distribuição de poros do produto final (FIGUEIREDO et al., 1999).

A porosidade de determinado material depende da porosidade entre os cristais (mesoporos) e entre os aglomerados desses cristais (macroporos) e do tamanho, forma e grau de aglomeração. A pseudoboemita apresenta a seguinte distribuição de poros (Tabela 3) (FIGUEIREDO et al., 1997):

Tabela 3 – Distribuição de poros de pseudoboemita.

<b>Tipo de poros</b>	<b>Faixa de diâmetros (Å)</b>
Mesoporos	30 a 1.000
Macroporos	1.000 a 10.000

Fonte: Figueiredo et al (1999).

Durante a calcinação, ou seja, conversão da pseudoboemita em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  não ocorre alteração sensível na distribuição e tamanho de mesoporos, por isso é importante que esse parâmetro seja controlado durante a síntese do hidróxido de alumínio (MOURE; CORREA, 1991). Os macroporos, que são os espaços vazios entre os aglomerados dos cristais, podem ser modificados durante a etapa de peptização, pois esta solubiliza e desaglomera a estrutura do material, tornando-o moldável.

A distribuição de poros no suporte catalítico deve ser observada, pois é ideal que o material apresente macroporos para facilitar a dispersão das fases ativas e o acesso de moléculas volumosas aos sítios ativos localizados dentro do suporte, mas que ao mesmo tempo também tenha mesoporos para atribuir ao material alta área específica, melhorando a dispersão da fase ativa dentro do suporte (ZANOTELLO, 2013).

A resistência mecânica do suporte também é um parâmetro importante, pois uma alta resistência mecânica pode assegurar que o material moldado não colapse dentro da unidade de HDS, ocorrendo perda de carga e obstrução.

Como já mencionado neste trabalho, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é o suporte catalítico mais utilizado, pois sua área específica está entre 200 a 400  $\text{cm}^2/\text{g}$  e volume específico de poros de 0,5 a 1  $\text{cm}^3/\text{g}$  (LIU, 2007; ZANOTELLO, 2013).

#### 4.7 HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO VERSAL-450

Neste trabalho não foi feita síntese do hidróxido de alumínio precursor, optou-se por partir de um material comercial. Foi utilizado o hidróxido de alumínio da marca Versal, do tipo 450, Fabricado pela UOP – Honeywell Company, comercializado em forma de pó e com estrutura de pseudoboemita. Ao ser calcinado a  $600^\circ\text{C}$ , apresenta área específica de  $310\text{m}^2/\text{g}$ . Na Tabela 4 estão as impurezas presentes e seus teores.

Tabela 4 – Impurezas no hidróxido de alumínio Versal-450.

<b>Impureza</b>	<b>Teor</b>
Na <sub>2</sub> O	2%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2%
SiO <sub>2</sub>	3%
Cl	4%

Fonte: UOP/Honeywell Company.

#### 4.8 PEPTIZAÇÃO E MOLDAGEM DA ALUMINA

O hidróxido de alumínio precursor ao ser sintetizado apresenta-se na forma de um pó fino, com grande quantidade de aglomerados. Entre essas partículas existem macroporos, que possuem poros distribuídos em tamanhos de 1.000 a 10.000 Å, como já mencionado na seção 4.6. Para que ocorra desagregação destes aglomerados, permitindo que o material seja moldado, é adicionado no pó precursor algum ácido orgânico (cítrico, oxálico, acético, nítrico) ou hidróxido diluído (MYERSON,1993). Esta etapa é denominada peptização, podendo ser feita tanto com ácido, quanto com um hidróxido devido ao caráter anfótero do hidróxido de alumínio. (FIGUEIREDO et al., 1997).

O método de moldagem adotado para produzir suportes de alumina em forma de pellets cilíndricos (com dimensões de aproximadamente 0,2 cm de diâmetro e 0,5 cm de comprimento), utilizados como suportes catalíticos em grandes unidades de hidrotratamento, é a moldagem por injeção ou extrusão. Este é um método de conformação muito utilizado para produzir peças cerâmicas em grande quantidade, com dimensões reduzidas e sendo possível produzir objetos com formatos complexos. É um método muito semelhante ao processo utilizado com materiais poliméricos, possuindo alta reprodutibilidade (OLIVEIRA et al., 2004; ZORZI, 2004).

#### 4.9 CALCINAÇÕES DOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO

A etapa de calcinação do hidróxido de alumínio, previamente peptizado, moldado e seco, tem como função eliminar as moléculas de água de cristalização da estrutura da pseudoboemita e remover os agentes peptizantes, resultando em uma estrutura cristalina diferente. De acordo com a Figura 4, ao calcinar um hidróxido de alumínio, natural ou sintético, na faixa de temperatura de 500 a 700°C, a alumina de transição obtida, apresenta estrutura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esta fase cristalina apresenta propriedades texturais adequadas para aplicação como suporte catalítico, estabilidade térmica e alta resistência mecânica (HARMER, 1997).

#### 4.10 IMPREGNAÇÕES DA ALUMINA COM OS METAIS DA FASE ATIVA

Na impregnação os precursores da fase ativa e promotor, são adicionados nos poros do suporte catalítico, estabelecendo os sítios ativos que atuarão de fato na reação de HDS. Nesta etapa é confirmada a importância de que o suporte apresente boas propriedades texturais, pois os poros devem ser preenchidos com os metais precursores. É interessante ressaltar que os poros não podem ser completamente preenchidos, pois isso dificultaria a difusão das moléculas a serem refinadas, mas ao mesmo tempo é necessário que toda a área específica da alumina seja adequadamente aproveitada.

Como já mencionado na seção 4.3, os precursores geralmente utilizados para formar a fase ativa e o promotor, são sulfetos, nitratos, óxidos, oxalatos, de metais dos grupos 6 (Cr, Mo e W) e 8, 9 e 10 (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt), da tabela periódica. Os teores típicos de fase ativa estão entre 12 e 14% e de 3 a 5% de promotores (ZANOTELLO, 2013). Apesar de os teores utilizados não serem muito altos, os metais mais utilizados são Mo, W, Co e Ni, devido ao menor custo.

#### 4.11 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação catalítica tem como função prever o comportamento do catalisador na unidade de HDT industrial. É uma reação heterogênea, pois o catalisador encontra-se na fase sólida, o composto sulfurado na fase líquida e o hidrogênio na fase gasosa. O promotor metálico exerce papel importante na reação de HDS, sendo muito provável que ele diminua a interação da ligação metal-S ocorrido na sulfetação, melhorando o desempenho de catalisadores suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (BATAILLE et al, 2000).

Ao analisar a porcentagem de conversão do composto sulfurado a ser refinado e os teores de compostos presentes no produto final, é possível não só identificar o rendimento da reação, como também a seletividade (Figura 3).

Os catalisadores suportados bimetálicos ao serem calcinados, apresentam composição de óxidos e são inativos cataliticamente. Para que ocorra sua ativação, é necessário realizar uma sulfetação. Essa reação ocorre dentro da unidade de HDS, a alta pressão (30 bar ou 30 atm) e temperatura (cerca de 300°C) e um composto sulfurado, como por exemplo o DBT, é injetado na unidade. Isso resulta na transformação total ou parcial dos óxidos metálicos em sulfetos, ocorrendo a redução do metal da fase ativa e resultando na fase ativa sulfetada como, por exemplo,  $\text{MoS}_2$ . Essa fase ativa resultante possui geometria triangular e as ligações entre Mo e S são fracas, do tipo Van der Waals. A sulfetação não pode ocorrer por um período muito longo, em geral é feita por 2 horas, pois os sítios ativos do catalisador podem ser comprometidos. (TOPSOE et al., 1996; LAURITSEN, 2007; TOPSOE, 2007).

O promotor metálico exerce papel importante na reação de HDS, sendo muito provável que ele diminua a interação da ligação metal-S ocorrido na sulfetação, melhorando o desempenho de catalisadores suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (BATAILLE et al, 2000).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores convencionais suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  são fabricados a partir da síntese do hidróxido de alumínio (pseudoboemita) empregando soluções de sulfato de alumínio e aluminato de sódio. Neste trabalho foi utilizado um hidróxido de alumínio comercial, portanto a etapa de síntese da pseudoboemita não será descrita. Todas as etapas realizadas neste trabalho, que estão descritas em Materiais e Métodos e Discussão dos Resultados estão resumidas na Figura 5.

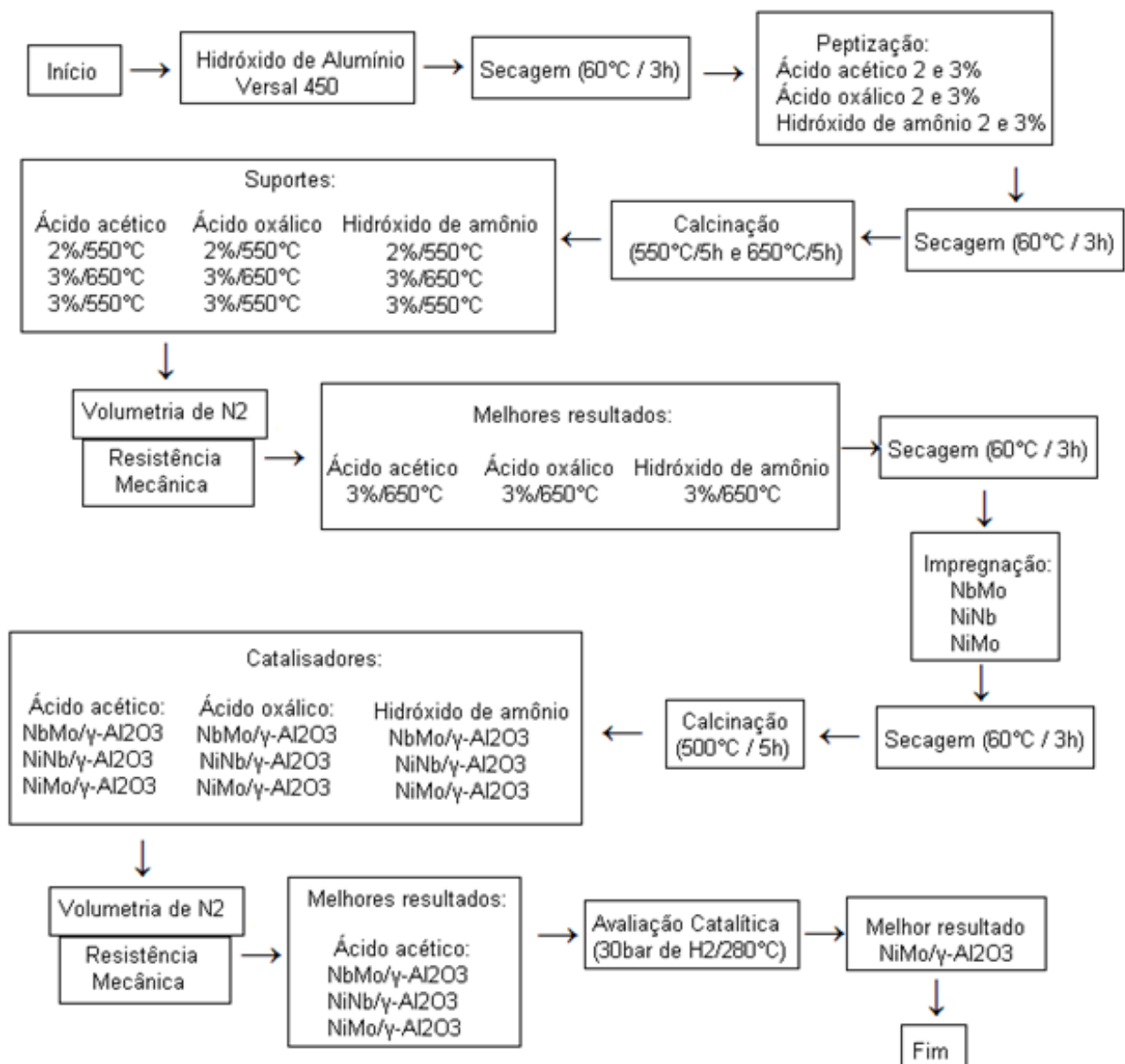


Figura 5 – Fluxograma das etapas do trabalho  
Fonte: Autora.

## 5.1 MOLGADEM E CALCINAÇÃO DO SUPORTE DE $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na etapa de conformação dos suportes alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi utilizado o hidróxido de alumínio comercial (em pó), Versal-450 O comercializado em forma de pó e com estrutura de pseudoboemita. É fabricado pela UOP – Honeywell Company e possui as seguintes impurezas descritas na Tabela 4.

Foram utilizados os agentes peptizantes: ácido oxálico, ácido acético e hidróxido de amônio nas concentrações iguais a 2% e 3%. A Tabela 5 mostra os dados dos reagentes comerciais utilizados para preparar as soluções peptizantes:

Tabela 5 – Dados dos reagentes comerciais utilizados para preparar as soluções peptizantes.

Nome	Fórmula química	Massa molar	Estado físico	Pureza
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,04 g/mol	Líquido	99,9%
Ácido oxálico	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	126,07 g/mol	Sólido	99,9%
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	35,05 g/mol	Líquido	70,0%

Fonte: Labsynth (2015); Macroquímica (2015).

O hidróxido de alumínio em pó, previamente seco em uma estufa sem recirculação de ar, a 60°C, por 3 horas, foi colocado em um graal. Com auxílio de um pistilo e de uma bureta, o composto precursor da alumina foi peptizado, com uma solução diluída de peptizante. Após atingir a plasticidade adequada, a pasta obtida foi extrudada, com uma extrusora manual, de matriz com diâmetro de 0,2 cm. As Figuras 6, 7 e 8 mostram os equipamentos e dispositivos experimentais empregados na peptização e conformação, e o hidróxido de alumínio extrudado.

Após a extrusão, o material foi seco novamente e cortado em pellets cilíndricos com aproximadamente 0,2 cm de diâmetro e comprimento entre 0,4 e 0,5 cm (Figura 8). A calcinação foi realizada nas temperaturas de 550°C e 650°C, utilizando um forno EDG 3P-S, com fluxo de ar para arrastar a água de cristalização. Os suportes foram produzidos no laboratório de catálise da PETROBRAS, localizado na UNIVAP. A Tabela 6 mostra os suportes produzidos.



Figura 6 – Aparelhagem utilizada na etapa de peptização.  
Fonte: Autora.



Figura 7– Extrusora manual.  
Fonte: Autora.



Figura 8 – Pellets cilíndricos (suportes) com 0,2 cm de diâmetro e comprimento de 0,4 a 0,5 cm.

Fonte: Autora.

Tabela 6 – Suportes produzidos: agente peptizante, concentração e temperatura de calcinação

<b>Peptizante</b>	<b>Concentração</b>	<b>Temperatura de calcinação</b>
	2%	650°C
Ácido Acético	3%	650°C
	3%	550°C
Ácido Oxálico	2%	650°C
	3%	650°C
	3%	550°C
Hidróxido de Amônio	2%	650°C
	3%	650°C
	3%	550°C

Fonte: Autora.

## 5.2 IMPREGNAÇÕES DA ALUMINA COM OS METAIS DA FASE ATIVA

Para a impregnação foram escolhidos três suportes diferentes, conforme descrito na Figura 5, cada um peptizado com um diferente agente, porém com mesma concentração (3%) e calcinados a 650°C, conforme está ilustrado na Tabela 7. Esta etapa foi feita na UNIFAL.

Tabela 7 – Suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados após moldagem

<b>Peptizante</b>	<b>Concentração do peptizante</b>	<b>Temperatura de calcinação</b>
Ácido oxálico	3%	650°C
Ácido acético	3%	650°C
Hidróxido de Amônio	3%	650°C

Fonte: Autora.

Na etapa de impregnação dos suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fim de obter os compósitos (catalisadores) MoNb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiNb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram utilizados os precursores de nióbio, de molibdênio e de níquel, apresentados na Tabela 8, juntamente com suas fórmulas químicas e pesos moleculares:

A Tabela 9 mostra as proporções em massa utilizadas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de molibdênio, de nióbio e de níquel, para produzir os catalisadores. Para comparar a atividade catalítica dos catalisadores comerciais, foi utilizado o mesmo teor.

Tabela 8 – Dados dos precursores utilizados na etapa de impregnação.

Nome	Fórmula Química	Peso Molecular
Oxalato de Nióbio Amoniacal	NH <sub>4</sub> NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	266,00 g/mol
Óxido de Molibdênio	MoO <sub>3</sub>	143,95 g/mol
Nitrato de Níquel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,81 g/mol

Fonte: CBMM (2015); Macroquímica (2015).

Tabela 9 – Teores utilizadas nos catalisadores.

MoNb		NiMo		NiNb	
Componente	Teor	Componente	Teor	Componente	Teor
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,5%	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,5%	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,5%
Mo	21,0%	Ni	4,5%	Nb	4,5%
Nb	4,5%	Mo	21%	Ni	21%
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MoNb	100%	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiMo	100%	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiNb	100%

Fonte: Zanotello, (2013).

Baseado na quantidade de suporte disponível foi produzido aproximadamente 2 g de catalisador com os suportes peptizados com ácido oxálico e ácido acético, e 1,5g com os suportes peptizados com hidróxido de amônio. Os cálculos estequiométricos para a preparação das soluções dos sais metálicos foram feitos com base nessas massas e nas proporções estequiométricas.

Dessa forma, a Tabela 10 mostra a composição dos catalisadores de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo, Nb e Ni usados para a preparação dos catalisadores de MoNb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiNb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para cada um dos agentes peptizantes utilizados.

A impregnação do NiMo foi realizada em apenas uma etapa (co-impregnação). Inicialmente o nitrato de níquel foi pesado e solubilizado em hidróxido de amônio 25%. Foi utilizado o mínimo possível de solvente. Após isso, o óxido de molibdênio também foi pesado e acrescentado à solução. Essa dissolução resultou em uma reação endotérmica. Em uma cápsula de porcelana, foram pesados os suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A solução foi então toda gotejada na cápsula, de forma uniforme. O material foi colocado no banho de areia previamente aquecido para evaporar a

água e apenas restar o sal contendo o metal de interesse. Após a secagem, o impregnado foi calcinado em um forno de sinterização da marca EDG Equipamentos, modelo 3P-S, com fluxo de ar, com velocidade de aquecimento de 3°C/min até atingir 500°C, mantendo essa temperatura por 180 minutos, resultando no material NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 10 – Composição dos catalisadores.

Catalisador	Composição	Teor	Peptizantes		
			Ácido Acético	Ácido Oxálico	Hidróxido de Amônio
			Peso		
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MoNb	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,5%	1,49g	1,49g	1,116g
	MoO <sub>3</sub>	21,0%	0,42g	0,42g	0,315g
	NH <sub>4</sub> NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	4,5%	0,09g	0,09g	0,068g
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiMo	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MoNb	100%	2,0g	2,0g	1,5g
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,5%	1,49g	1,49g	1,116g
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	4,5%	0,09g	0,09g	0,068g
	MoO <sub>3</sub>	21%	0,42g	0,42g	0,315g
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiMo	100%	2,0g	2,0g	1,5g
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiNb	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,5%	1,49g	1,49g	1,116g
	NH <sub>4</sub> NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	4,5%	0,09g	0,09g	0,068g
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	21%	0,42g	0,42g	0,315g
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiNb	100%	2,0g	2,0g	1,5g

Fonte: Autora.

Para impregnar NiNb e MoNb foram necessárias duas etapas (impregnação sequencial). Primeiro, o oxalato de nióbio foi pesado e solubilizado em água deionizada aquecida (a uma temperatura de aproximadamente 50°C). O volume de água utilizado também foi o mínimo necessário, para otimizar o processo de impregnação. A solução foi gotejada no cadinho contendo os suportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O material foi então seco e em seguida calcinado, da mesma forma que foi feita para a impregnação NiMo. Após a impregnação de nióbio, os outros dois catalisadores foram obtidos com a impregnação do níquel ou do molibdênio. O nitrato de níquel foi solubilizado em uma pequena porção de água deionizada quente, enquanto o óxido de molibdênio foi solubilizado em hidróxido de amônio. Da mesma forma que

anteriormente descrito, as soluções resultantes foram gotejadas nos suportes, previamente impregnados com o primeiro metal (Nb). Os materiais também foram secos em banho de areia e calcinados em mufla, resultando em compósitos (catalisadores) de MoNb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiNb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 11 – Agentes de peptização e modo de impregnação empregados na obtenção dos catalisadores

Peptizante do Suporte	Catalisador	Impregnação
Ácido acético	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MoNb	Sequencial
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiMo	Co-impregnação
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiNb	Sequencial
Ácido oxálico	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MoNb	Sequencial
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiNb	Sequencial
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiMo	Co-impregnação
Hidróxido de amônio	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MoNb	Sequencial
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiNb	Sequencial
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiMo	Co-impregnação

Fonte: Zanotello, (2013).

É importante destacar que a calcinação feita com molibdênio não poderia ser feita no mesmo forno que estivesse calcinando outro metal, pois o molibdênio poderia contaminá-lo. Foi utilizado hidróxido de amônio para solubilizar o óxido de molibdênio, pois esse composto não é solúvel em água. A Tabela 11 mostra os agentes de peptização e modo de impregnação empregados na obtenção dos catalisadores.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de Raios X é uma técnica de caracterização que permite identificar e caracterizar sólidos cristalinos, devido à sua organização cristalográfica constante e tridimensional. Um feixe de Raios X com comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre a estrutura cristalina a um ângulo  $\theta$ , e pode ser difratado de acordo com a distância  $d$  interplanar que separa os planos cristalográficos. A difração somente

ocorre se a distância  $d$  entre os planos cristalinos for proporcional ao comprimento de onda  $\lambda$ , a um número inteiro de ordem  $n$ . Esta interação obedece a Lei de Bragg (Equação 1). Os planos atômicos de uma estrutura cristalina geram diferentes picos de difração, de acordo com a distância  $d$  interplanar, em que estão separados. O átomo espalha o feixe incidente de Raios X em todas as direções e quando os átomos estão regularmente espalhados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem um comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá uma interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras (BLEICHER, 2000; CULLITY, 1967). A medida do ângulo de difração permite determinar a distância entre os átomos na estrutura cristalina e conseqüentemente a estrutura cristalina em si. A identificação das fases cristalinas presentes é feita a partir da comparação do difratograma de dados anteriormente compilados pelo “International Centre for Diffraction Data (ICDD)” (SAAVEDRA, 2001).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

- $n$ : grau de interação;
- $\lambda$ : comprimento de onda da radiação utilizada;
- $d$ : distância interplanar;
- $\theta$ : ângulo de difração.

As análises de Difração de Raios X foram feitas em um Difrátometro *Shimadzu*, modelo XRD6000, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154184$  nm), a variação do ângulo de varredura foi na faixa de 10 a 80° ( $2\theta$ ). Essas análises foram realizadas no INPE de São José dos Campos.

#### 5.4 VOLUMETRIA DE $\text{N}_2$ (BET)

O Método de Volumetria de  $\text{N}_2$  é utilizado para análises de área de superfície em materiais sólidos, a partir da adsorção física de moléculas de gás, geralmente  $\text{N}_2$ , sobre uma superfície sólida, sendo possível determinar propriedades texturais do

material de acordo com o volume de gás adsorvido pelo sólido. (COSTENARO,2010).

Inicialmente a amostra a ser analisada é colocada em uma célula de vidro e desgaseificada à vácuo e alta temperatura, para remover contaminantes, água e oxigênio. Em seguida, é calibrado o volume morto da célula, geralmente utilizando gás hélio, devido à sua adsorção nula. (COSTENARO,2010). São adicionadas quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio à amostra e diferentes pressões de vapor são alcançadas no sistema. Quando se iguala à pressão de saturação, não é possível mais ocorrer adsorção, então a amostra é removida da atmosfera de nitrogênio e aquecida para que ocorra a dessorção. Após a dessorção, as moléculas de nitrogênio que foram adsorvidas pelo material, são quantificadas. Esse processo é feito várias vezes, para obter dados a serem apresentados na forma de uma isoterma, que relaciona o volume de gás adsorvido com a pressão relativa. (COSTENARO,2010).

Nesse trabalho, foi utilizado um analisador textural da marca *Quantachrome Instruments* (Figura 9), que tem incerteza de 5%, localizado no laboratório de catálise da Univap, utilizando nitrogênio líquido como adsorvato para a determinação de tais informações. Previamente foi feito tratamento térmico sob vácuo, com duração de 2 horas a 200°C para remover água e outros contaminantes adsorvidos na amostra. O catalisador comercial atualmente utilizado possui área superficial específica maior que 300 cm<sup>2</sup>/g, volume específico de poros de 0,45 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro médio de poros de 87 Å.



Figura 9 – Analisador textural.  
Fonte: Autora.

## 5.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os ensaios de resistência mecânica em suportes e catalisadores têm como função avaliar a tendência que o material tem a se romper no transporte, no manuseio e principalmente durante o uso, resultando em partículas finas que obstruem o reator, ocasionando perda de carga e parada do processo.

Para determinar os valores médios de resistência à compressão dos diferentes suportes e catalisadores desenvolvidos nesse trabalho, ensaios de compressão radial (Figura 10) foram realizados segundo o ensaio brasileiro e está registrado na ISRM.

As amostras receberam tratamento térmico prévio, por 3 horas a 400°C, em um forno EDG 3P-S e todos os comprimentos e diâmetros dos pellets cilíndricos são medidos previamente, com um paquímetro digital de incerteza de 0,01 mm. As medidas de resistência à compressão foram feitas em um dinamômetro da marca *Chatillon* (Figura 11), com velocidade de compressão de 25 mm/min e intervalo de 0 a 200N. O cálculos de força (N/mm) e tensão (N/mm<sup>2</sup>) foram feitos com as Equações 2 e 3, respectivamente. O catalisador comercial atualmente utilizado tem resistência mecânica de 17N/mm.

$$F = \frac{\sum F_c / C}{n} \quad (2)$$

Onde:

- F = Força (N/mm);
- F<sub>c</sub> = Força máxima de compressão (N);
- C = Comprimento do pellet (mm);
- n = Número de amostras.

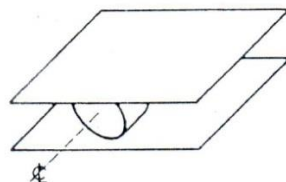


Figura 10 – Esquema de ensaio de compressão radial.  
Fonte: IBP (1995).

$$\tau = \frac{2F_c}{\pi DL} \quad (3)$$

Onde:

- $\tau$  = Tensão (N/mm<sup>2</sup>);
- $F_c$  = Força máxima de compressão (N);
- $D$  = Diâmetro da amostra (mm);
- $L$  = Comprimento da amostra (mm).



Figura 11 – Dinamômetro *Chatillon*  
Fonte: Autora.

## 5.6 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS

A partir da análise dos resultados dos ensaios de volumetria de N<sub>2</sub> e de resistência mecânica (Figura 5), escolheram-se os suportes peptizados com o agente peptizante ácido acético a 3% e calcinados a 650°C. Esses suportes foram impregnados com diferentes combinações dos metais precursores e os catalisadores obtidos foram: MoNb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiNb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para preparar o material para o ensaio, inicialmente os pellets de catalisador

são macerados e 1g do sólido retido entre as peneiras de 100 e 80 *mesh* é misturada com 1g de carbeto de silício, com granulometria a do catalisador. Essa mistura é colocada no interior do reator para ensaio, sendo isolada com lã de rocha nas suas superfícies superior e inferior. Em seguida, um termopar é posicionado no meio leito catalítico. O sistema então é isolado para que se possa manter pressão a 30 bar, sob atmosfera de hidrogênio, à 280°C. A unidade microatividade utilizada para ensaio de HDS é um PID Eng & Tech, modelo MA09109 (Figura 12).

Previamente ao ensaio catalítico, é necessário realizar uma etapa de sulfetação em catalisadores bimetálicos para que sejam ativados. A sulfetação ocorreu a 280°C pressão de 30 bar (30 atm), sob atmosfera de H<sub>2</sub>, com vazão de 30 cm<sup>3</sup>/min, por 2 horas e o composto sulfurado utilizado foi o dibenzotiofeno (DBT), com vazão de 0,1 cm<sup>3</sup>/min. Após essa etapa, foi realizada a avaliação catalítica do material na reação de HDS, sob as mesmas condições da sulfetação.

O composto sulfurado utilizado na reação de HDS foi também o DBT, que foi injetado na forma líquida dentro da unidade de HDS.

Foram retiradas amostras do produto na saída do reator, de hora em hora. Essas amostras foram injetadas em um cromatógrafo de fase gasosa com coluna delgada, e este quantificou os teores de: dibenzotiofeno (DBT), bifenil (BF), ciclohexilbenzeno (CHB) e tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). Com estes dados foi possível calcular a conversão do DBT, assim como da % em HDS e identificar a seletividade da reação. A Tabela 12 contém as informações os reagentes e produtos envolvidos na sulfetação e na HDS

Tabela 12 – Dados dos reagentes e produtos envolvidos na sulfetação e na HDS.

<b>Nome</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Massa molar</b>	<b>Estado físico (280°C)</b>
Carbeto de Silício	SiC	40,11g/mol	Sólido
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	2,02g/mol	Gasoso
Dibenzotiofeno (DBT)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,20 g/mol	Líquido
Bifenil (BF)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21 g/mol	Líquido
Ciclohexilbenzeno (CHB)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	160,26 g/mol	Líquido
Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> S	188,23 g/mol	Líquido

Fonte: IUPAC (2015).

## 6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Conforme descrito na Figura 5, foram feitos testes de difração de Raios X para avaliar se realmente foi obtida a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas temperaturas de 550°C e 650°C e para comparar os resultados obtidos com materiais peptizados com diferentes concentrações de agente peptizante. As análises de Volumetria de  $\text{N}_2$  permitiram analisar as propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores (área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro médio de poros) e os testes de resistência mecânica foram usados para avaliar a resistência dos suportes e catalisadores. Na última etapa, foi avaliada a eficiência catalítica e a seletividade dos catalisadores preparados.

### 6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de Raios X foram feitas em aluminas não peptizadas e calcinadas a 550°C e 650°C, em suportes peptizados com ácido oxálico 2 e 3% e calcinadas nas mesmas temperaturas.

#### 6.1.1 Difração de raios X dos suportes calcinados a 550°C

Nesta seção foram apenas discutidos os difratogramas das amostras peptizadas com ácido oxálico, pois os resultados observados para as amostras peptizadas com outros agentes apresentaram comportamentos muito similares. No APÊNDICE B estão os difratogramas das demais amostras.

A Figura 12 mostra que a alumina versal, que não foi peptizada, ao ser calcinada a 550°C transformou-se em  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como já esperado. A intensidade máxima dos picos foi em torno de 700

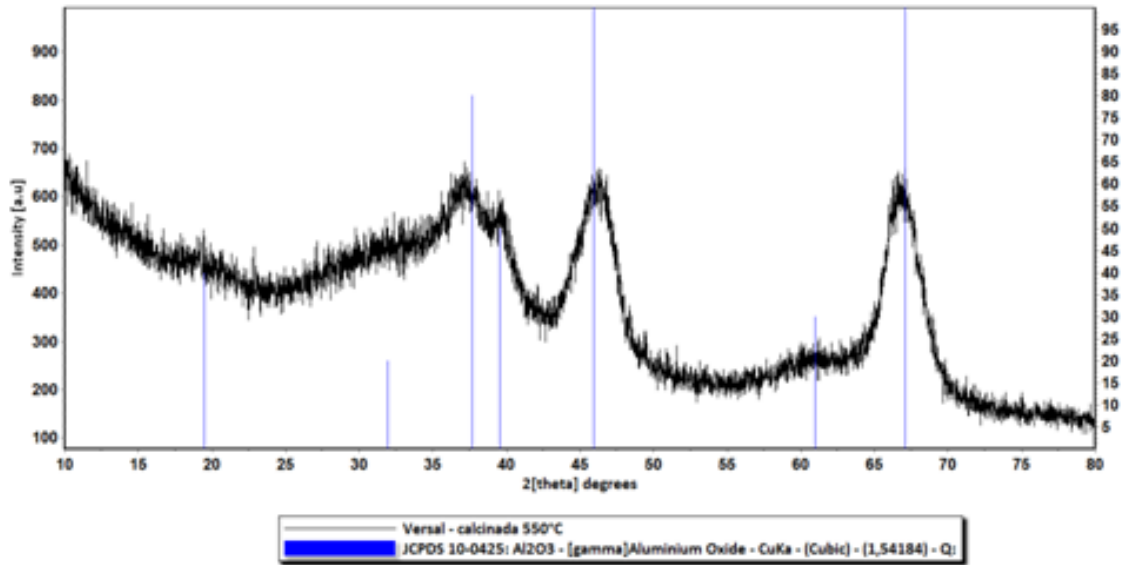


Figura 12 – Difratoograma de Raios X da alumina versal calcinada a 550°C.  
Fonte: Autora.

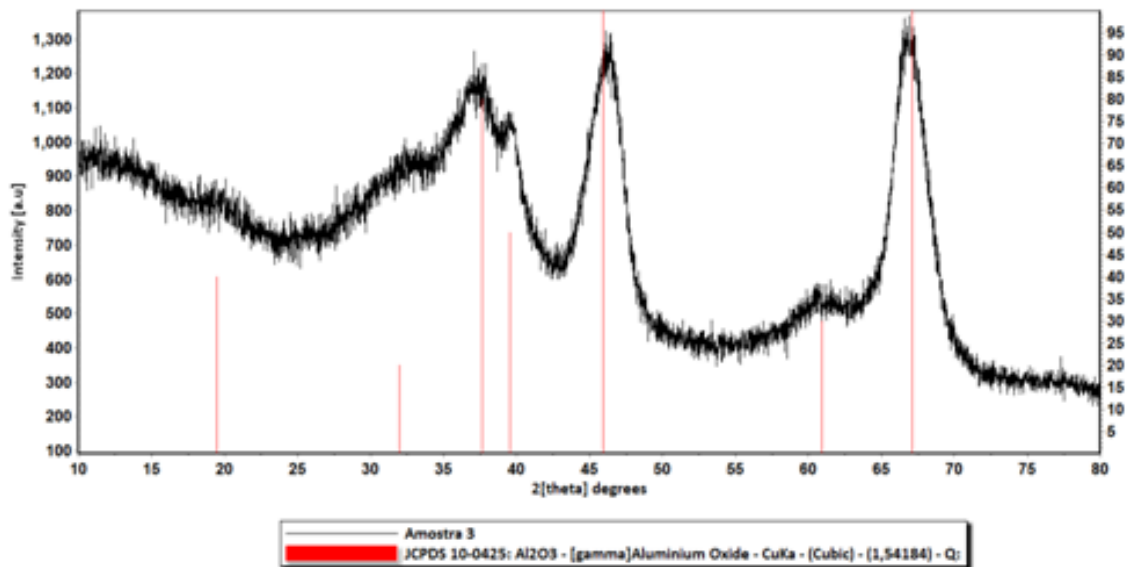


Figura 13 – Difratoograma de Raios X do suporte ácido oxálico 2%/550°C.  
Fonte: Autora.

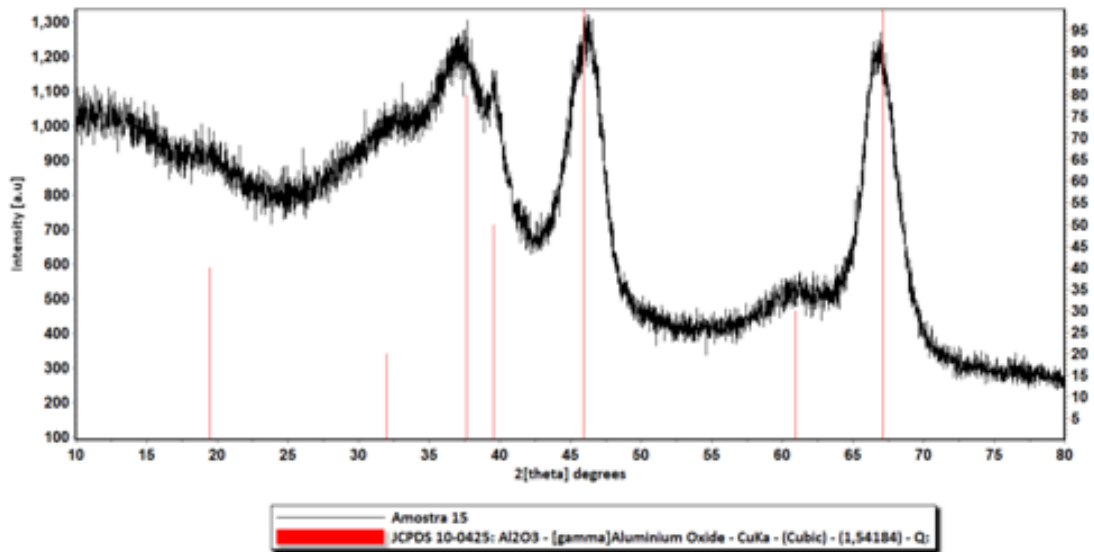


Figura 14 – Difratoograma de Raios X do Suporte ácido oxálico 3%/550°C.  
Fonte: Autora.

As Figuras 13 e 14 se referem à alumina peptizada com ácido oxálico 2 e 3%, respectivamente e calcinadas a 550°. É possível observar que para ambas as concentrações de ácido oxálico, após calcinação à temperatura de 550°C o hidróxido de alumínio se transformou na fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas a intensidade dos picos observada foi maior (1300) do que na alumina que não foi peptizada, indicando um aumento do nível de organização cristalográfica devido à atuação do agente peptizante.

#### 6.1.2 Difração de raios X dos suportes calcinados a 650°C

A Figura 15 mostra que a alumina versal, que não foi peptizada, ao ser calcinada a 650°C transformou-se em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como já esperado. A intensidade máxima dos picos foi em torno de 700, assim como observado na alumina não peptizada e calcinada a 550°C.

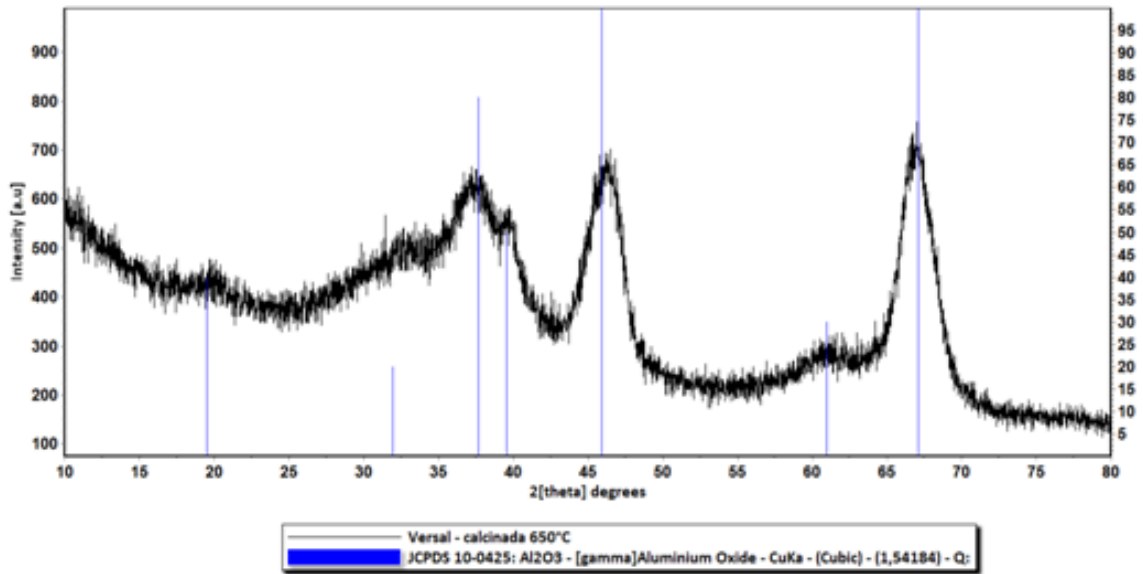


Figura 15 – Difratoograma de Raios X da alumina versal calcinada a 650°C.

Fonte: Autora

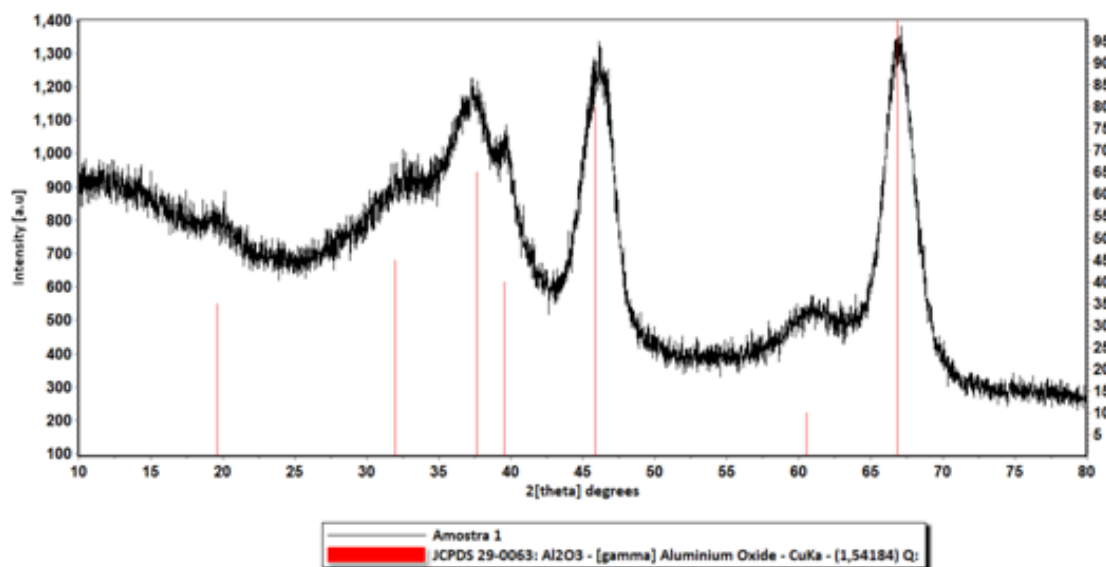


Figura 16 – Difratoograma de Raios X do suporte ácido oxálico 2%/650°C.

Fonte: Autora

As Figuras 16 e 17 se referem à alumina peptizada com ácido oxálico 2 e 3%, respectivamente e calcinadas a 650°. É possível observar que para ambas as concentrações de ácido oxálico, após calcinação à temperatura de 650°C o hidróxido de alumínio se transformou na fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mas a intensidade dos picos

observada foi maior do que na alumina que não foi peptizada, pois a peptização promove a desaglomeração das partículas primárias, permitindo que na etapa de calcinação ocorra uma maior perda de água de cristalização, resultando em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais cristalina. A intensidade máxima de picos observada na Figura 34 foi de 1400 e na Figura 35 foi de 1500, pois a maior concentração de agente peptizante promoveu uma melhor desaglomeração das partículas primárias e combinada com a maior temperatura de calcinação, resultou em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais cristalina.

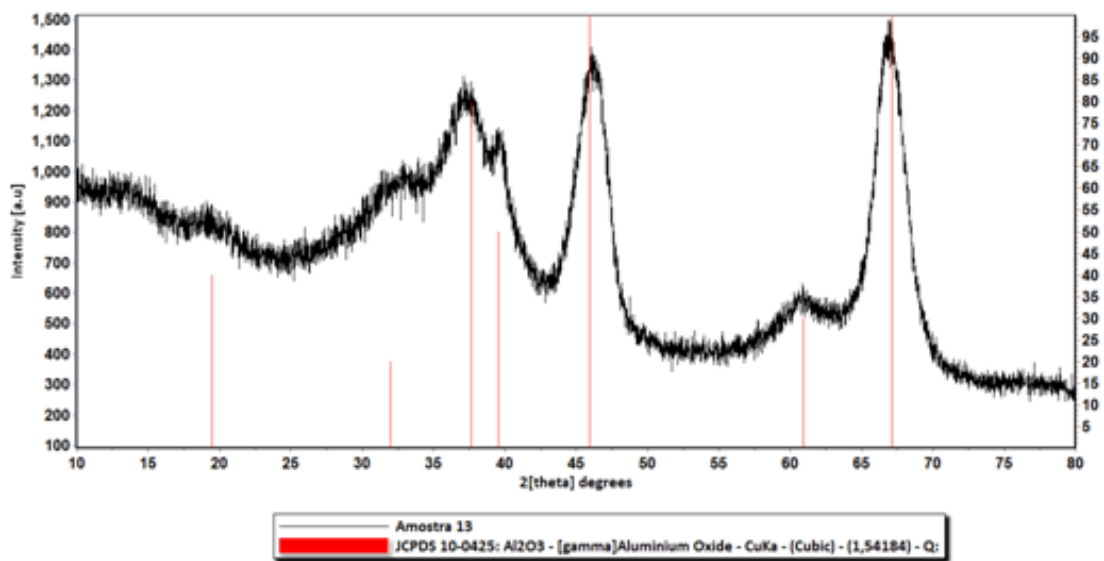


Figura 17 – Difratoograma de Raios X do suporte ácido oxálico 3%/650°C \  
Fonte: Autora.

## 6.2 VOLUMETRIA DE N<sub>2</sub> (BET)

As análises de Volumetria de N<sub>2</sub> foram feitas nas aluminas comerciais calcinadas a 550°C e 650°C e nos suportes preparados com os três agentes peptizantes, nas concentrações de 2 e 3% e calcinados a 550°C e 650°C, com o objetivo de avaliar a influência dessas variáveis nas propriedades texturais (área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro médio de poros) do suporte. Foram feitas também análises dos catalisadores prontos para avaliar a influência das fases ativas nas propriedades texturais finais do composto.

### 6.2.1 Propriedades texturais das aluminas não-peptizadas

Na Tabela 13 estão os resultados das propriedades texturais, acompanhados de suas respectivas incertezas, calculadas a partir do erro do equipamento de 5%, para as  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comerciais calcinadas nas temperaturas de 550°C e 650°C. Na seção 4.7 deste trabalho, onde é possível encontrar as informações sobre o hidróxido de alumínio Versal-450, consta que após calcinação na temperatura de 600°C, a área específica obtida da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é 310 m<sup>2</sup>/g.

Tabela 13 – Propriedades texturais de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comerciais calcinadas nas temperaturas de 550°C e 650°C.

<b>Temperatura de calcinação</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros específico (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poros médio (Å)</b>
550°C	329,8 ± 16,6	0,78 ± 0,04	73,6 ± 3,7
650°C	273,1 ± 13,7	0,69 ± 0,03	99,7 ± 5,0

Fonte: Autora.

O valor de área específica do hidróxido de alumínio calcinado a 550°C apresentou resultado semelhante ao calcinado a 600°C, considerando a incerteza, mas a área específica do calcinado a 650°C é menor. O diâmetro médio de poros ficou maior no hidróxido calcinado a 650° do que no 550°C e o volume de poros específico do calcinado a 550°C é um pouco maior. A maior temperatura de calcinação, 650.°C contribuiu para que o material apresentasse diâmetro de poros médio maior, mas a área superficial específica e o volume médio de poros apresentaram-se menores que ao ser calcinado a 550°C, pois provavelmente as últimas propriedades texturais mencionadas foram compensadas pelo maior diâmetro de poros. As Figuras 14 e 15 expressam a distribuição de poros da alumina calcinada a 550°C e a 650°C, respectivamente.

Observando as Figuras 18 e 19 pode-se afirmar que a distribuição de poros da alumina calcinada nas temperaturas de 550°C e 650°C, é monomodal, apresentando macroporos. Mesmo após a adição do agente peptizante e da impregnação, a distribuição de poros não foi sensivelmente modificada. Algumas figuras da distribuição de poros, dos suportes e catalisadores que foram analisados, encontram-se no APÊNDICE A deste trabalho.

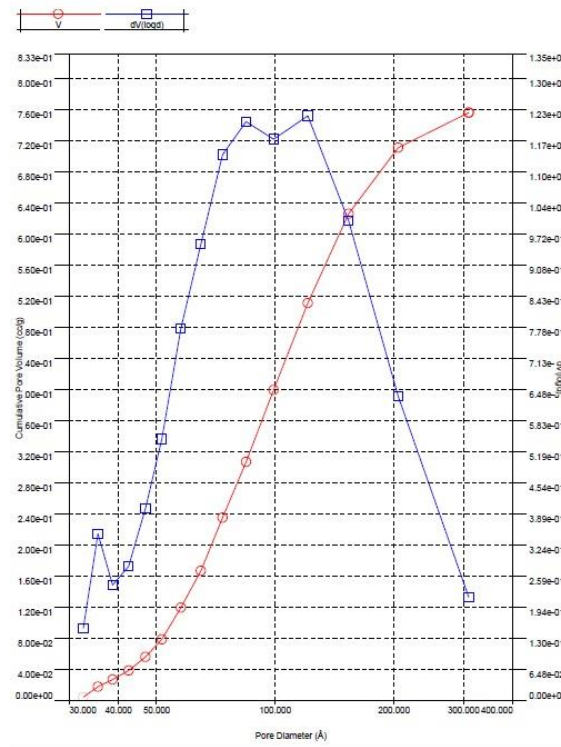


Figura 18 – Distribuição de tamanho de poros da alumina calcinada a 550°C.

Fonte: Autora.

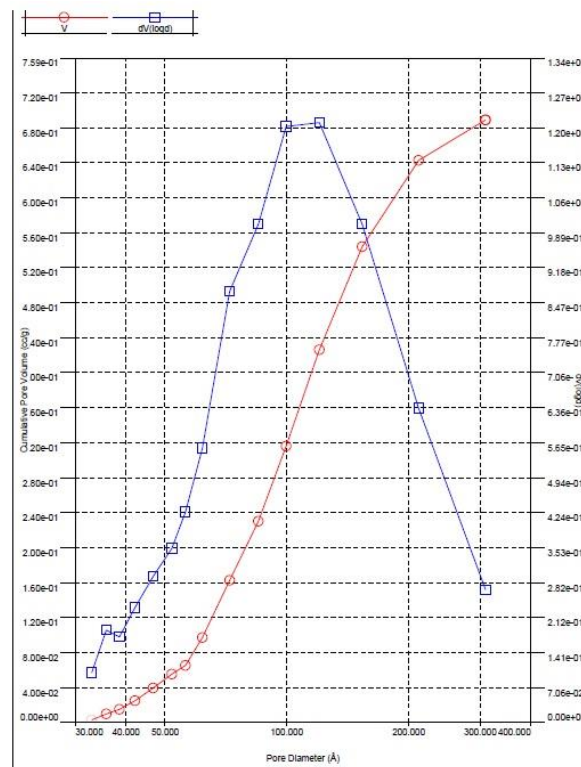


Figura 19 – Distribuição de tamanho de poros da alumina calcinada a 650°C.

Fonte: Autora.

### 6.2.2 Propriedades texturais dos suportes peptizados com ácido acético

Os resultados obtidos das propriedades texturais de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  peptizadas com ácido acético, em diferentes concentrações e calcinados a 550°C e 650°C, estão nas Figuras 15, 16 e 17, juntamente com os resultados da Tabela 13. As tabelas com os dados presentes nas figuras estão no APÊNDICE C.

Analisando a Figura 20 as amostras calcinadas a 550°C, não houve mudança na área superficial nos peptizados com concentração de 2% em relação à alumina padrão. A área das amostras peptizadas com ácido acético 3% é menor que as de 2% provavelmente devido à destruição de poros promovidas pela adição de maior quantidade de agente peptizante ao hidróxido de alumínio. O mesmo não ocorre em relação às amostras calcinadas a 650°C, provavelmente por que não houve adição excessiva de agente peptizante e a maior temperatura de calcinação, combinada com a maior concentração, resultou em uma maior perda de água de cristalização, resultando em uma área específica maior que em relação à amostra 2%/650°C. Os melhores resultados de área específica das amostras peptizadas com ácido acético foram 2%/550°C e 3%/650°C.

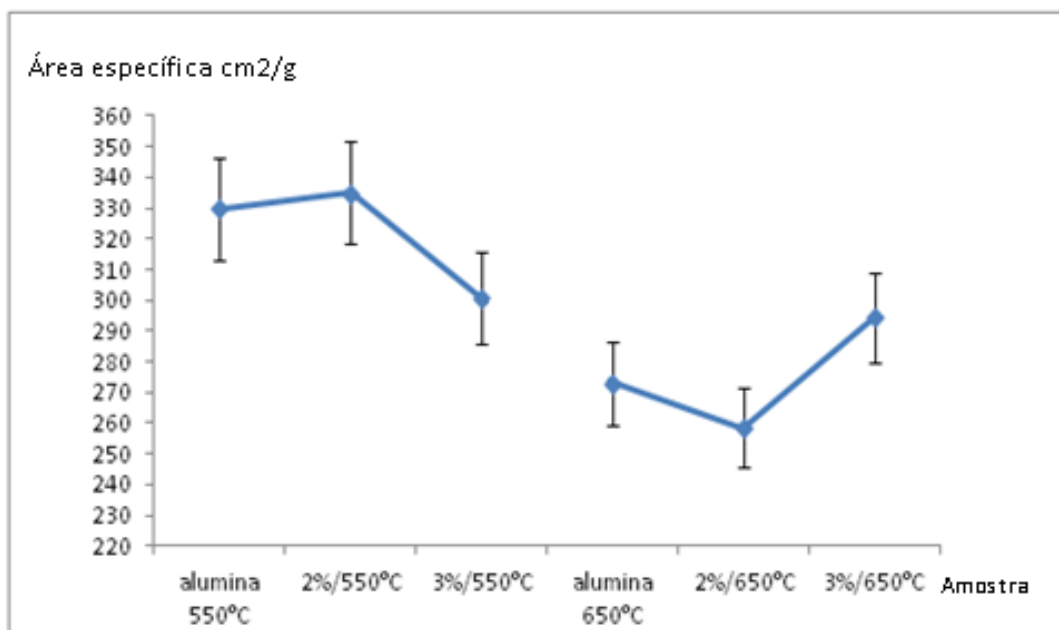


Figura 20 – Área superficial de suportes peptizados com ácido acético.  
Fonte: Autora.

Analisando a Figura 21, em relação às amostras de alumina calcinadas sem sofrerem peptização, volume de poros das amostras calcinadas a 550°C diminuiu com o aumento da concentração do ácido acético, provavelmente devido à destruição de poros promovidas pela adição de maior quantidade de agente peptizante ao hidróxido de alumínio. O mesmo não ocorre em relação às amostras calcinadas a 650°C, provavelmente por que não houve adição excessiva de agente peptizante e a maior temperatura de calcinação, combinada com a maior concentração, resultou em uma maior perda de água de cristalização, resultando em área específica e volume de poros maior que em relação à amostra 2%/650°C. O que está de acordo o resultado observado na Figura 12. As amostras que apresentaram os melhores resultados de volume de poros foram 2%/550°C e 3%/650°C.

Observando a Figura 22, em relação às amostras de alumina calcinadas sem sofrerem peptização, o diâmetro de poros diminuiu na amostra 2%/550°C e manteve-se próximo, embora ainda um pouco abaixo na amostra 3%/550°C. O mesmo ocorreu com as amostras calcinadas a 650°C, porém ambas apresentaram valores próximos. As amostras que apresentaram os melhores resultados de diâmetro de poros foram 3%/550°C, 2%/650°C e 3%/650°C.

De modo geral, as amostras peptizadas com ácido acético que apresentaram os melhores resultados quanto às propriedades texturais foi a 3%/650°C.

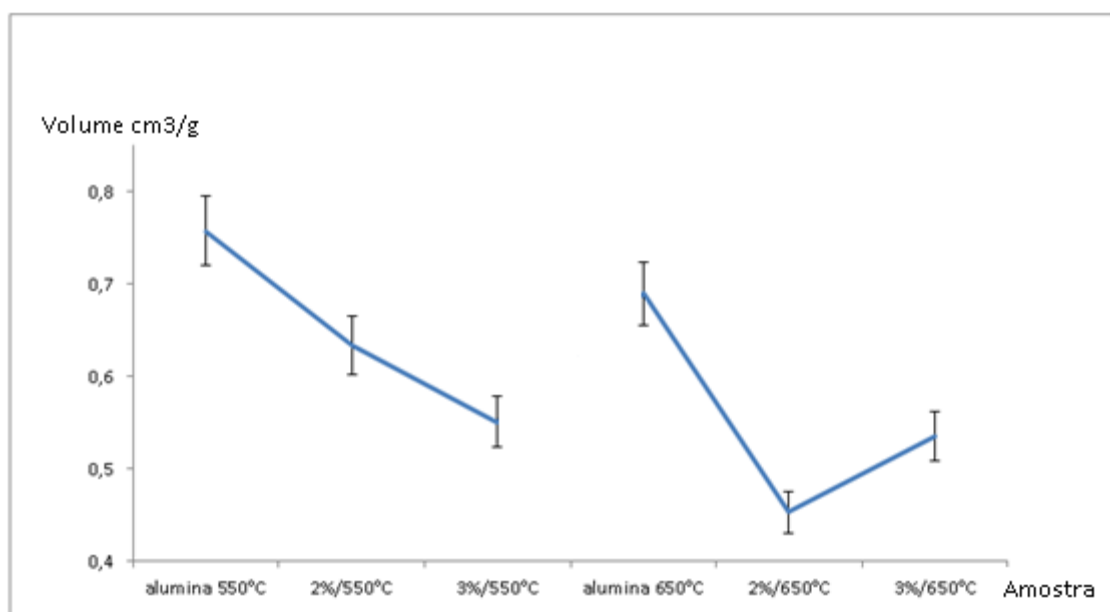


Figura 21 – Volume de poros de suportes peptizados com ácido acético.  
Fonte: Autora.

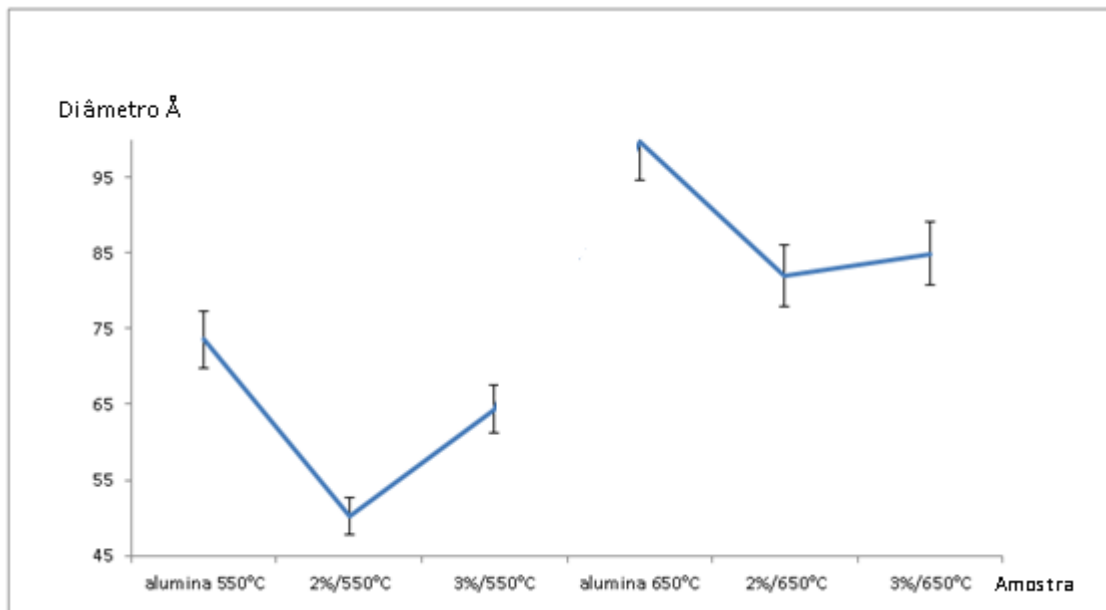


Figura 22 – Diâmetro de poros de suportes peptizados com ácido acético.  
Fonte: Autora.

### 6.2.3 Propriedades texturais dos suportes peptizados com ácido oxálico

Os resultados obtidos das propriedades texturais de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  peptizadas com ácido oxálico, em diferentes concentrações e calcinados a 550°C e 650°C, estão nas Figuras 23, 24 e 25 expressam esses resultados graficamente, comparando com os resultados da Tabela 13. As tabelas com os dados presentes nas figuras estão no APÊNDICE C.

Analisando a Figura 23, em relação às amostras de alumina calcinadas sem sofrerem peptização, a área superficial da amostra 2%/550°C diminuiu enquanto que a amostra 3%/550° permaneceu igual. A área específica da amostra 2%/650°C permaneceu igual e a da amostra 3%/650°C aumentou. A maior concentração de agente peptizante contribuiu para uma maior desaglomeração do material na etapa de peptização, maior perda de água de cristalização durante a calcinação e conseqüentemente maior área específica. Os melhores resultados de área superficial específica das amostras peptizadas com ácido oxálico foram 3%/550°C e 3%/650°C.

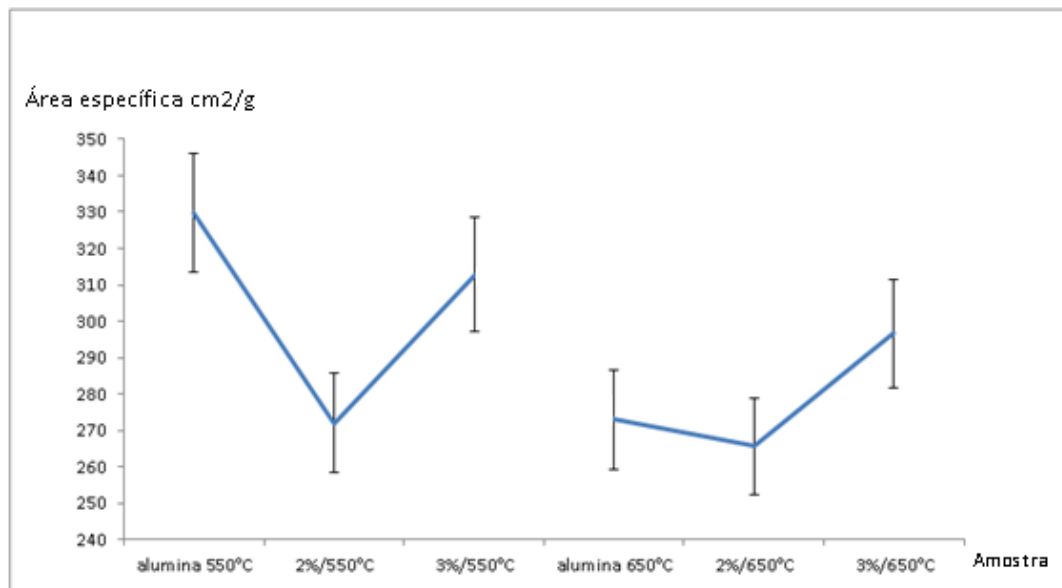


Figura 23 – Área superficial de suportes peptizados com ácido oxálico.  
Fonte: Autora.

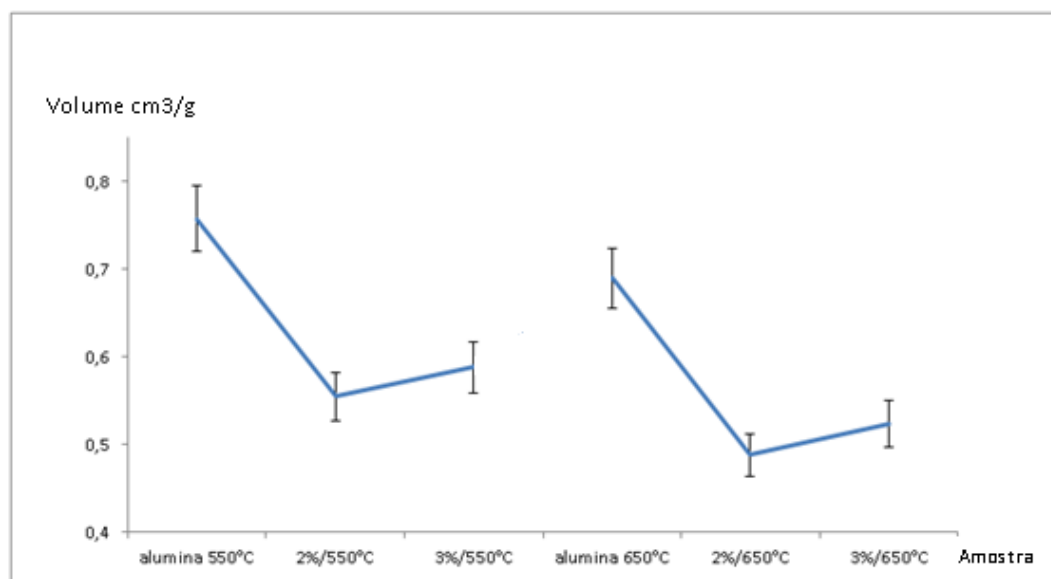


Figura 24 – Volume de poros de suportes peptizados com ácido oxálico.  
Fonte: Autora.

Analisando a Figura 24, em relação às amostras de alumina calcinadas sem sofrerem peptização, o volume de poros diminuiu com a peptização, em todas as amostras, acompanhando a diminuição da área específica, com exceção da amostra 3%/650°C, cuja área específica manteve-se a mesma e o volume de poros diminuiu. O volume de poros não sofreu grande mudança com o aumento da concentração de agente peptizante, mas as amostras calcinadas a 550°C apresentaram melhores

resultados. Os melhores resultados de volume de poros das amostras peptizadas com ácido oxálico foram: 3%/550°C e 3%/650°C.

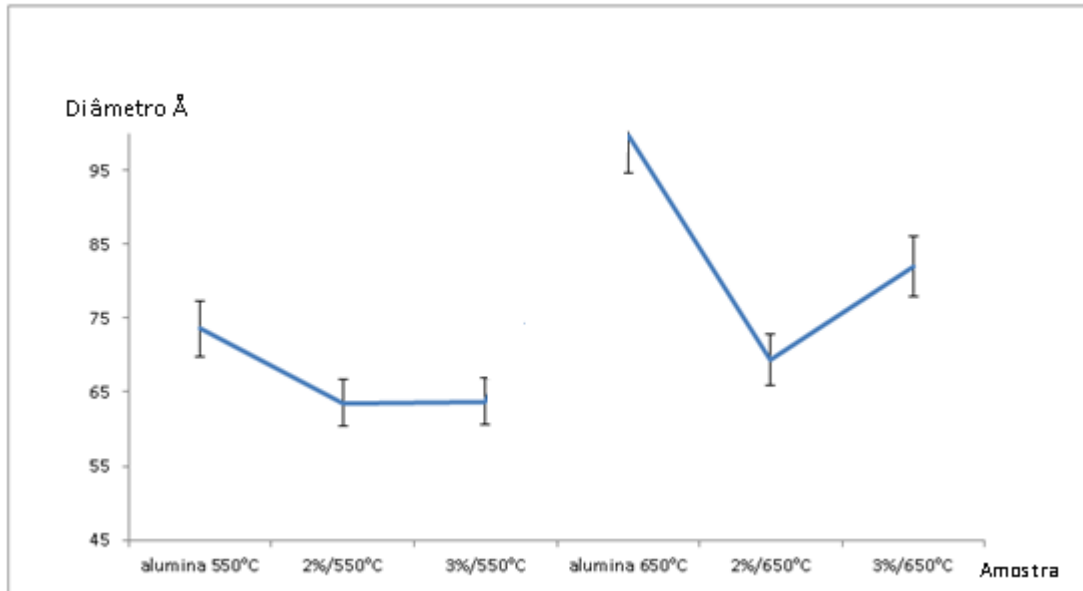


Figura 25 – Diâmetro de poros de suportes peptizados com ácido oxálico [Autor].  
Fonte: Autora.

Observando a Figura 25, em relação às amostras de alumina calcinadas sem sofrerem peptização, o diâmetro de poros nas amostras calcinadas a 550°C permaneceu o mesmo, enquanto que nas calcinadas a 650°C houve uma diminuição. A maior temperatura de calcinação pode ter causado o aparecimento de poros com diâmetros maiores. Os melhores resultados de diâmetro de poros para as amostras peptizadas com ácido oxálico foram: 2%/650°C e 3%/650°C.

De modo geral, as amostras peptizadas com ácido oxálico que apresentaram os melhores resultados quanto às propriedades texturais foi a 3%/650°C

#### 6.2.4 Propriedades texturais dos suportes peptizados com hidróxido de amônio

Os resultados obtidos das propriedades texturais de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peptizadas com o hidróxido de amônio, em diferentes concentrações e calcinados a 550°C e 650°C, estão nas Figuras 26, 27 e 28 expressam esses resultados graficamente,

comparando com os resultados da Tabela 13. As tabelas com os dados presentes nas figuras estão no APÊNDICE C.

Analisando a Figura 26, em relação às amostras de alumina calcinadas sem sofrerem peptização, a área específica da amostra 2%/550°C diminuiu e a da amostra 3%/550°C permaneceu a mesma. No caso das calcinadas a 650°C, a área superficial específica da amostra 3%/650°C permaneceu a mesma e a da amostra 2%/650°C diminuiu. O agente peptizante hidróxido de amônio pode não ter desaglomerado satisfatoriamente o hidróxido de alumínio e após a calcinação a 550°C, a área específica obtida foi menor que a da alumina sem peptização e calcinada na mesma temperatura. No caso das amostras calcinadas a 650°C, essa maior temperatura pode ter compensado a baixa eficiência do agente peptizante. O melhor resultado foi observado nas amostras 3%/550°C e 2%/550°C.

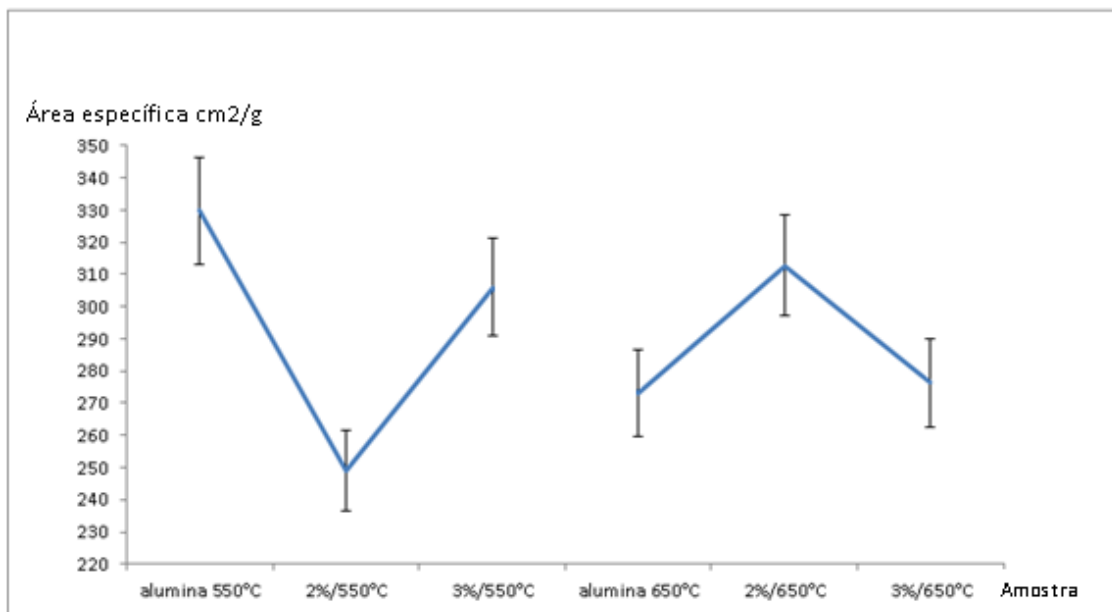


Figura 26 – Área superficial de suportes peptizados com hidróxido de amônio.  
Fonte: Autora.

Observando a Figura 28, em relação às amostras de alumina calcinadas sem sofrerem peptização, o volume de poros diminuiu em todas as amostras, o que está coerente com os resultados de área superficial específica, exceto no caso da amostra 2%/650°C, que apresentou um comportamento não esperado. As amostras peptizadas com hidróxido de amônio que apresentaram os melhores resultados de volume específico de poros foram: 3%/550°C e 3%/650°C.

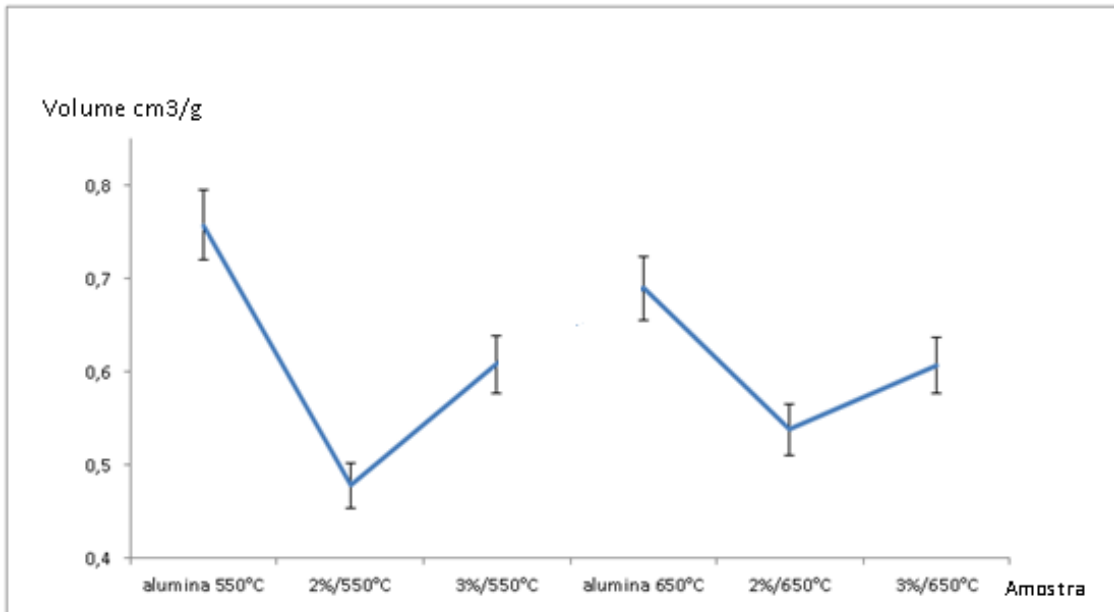


Figura 27 – Volume de poros de suportes peptizados com hidróxido de amônio.  
Fonte: Autora.

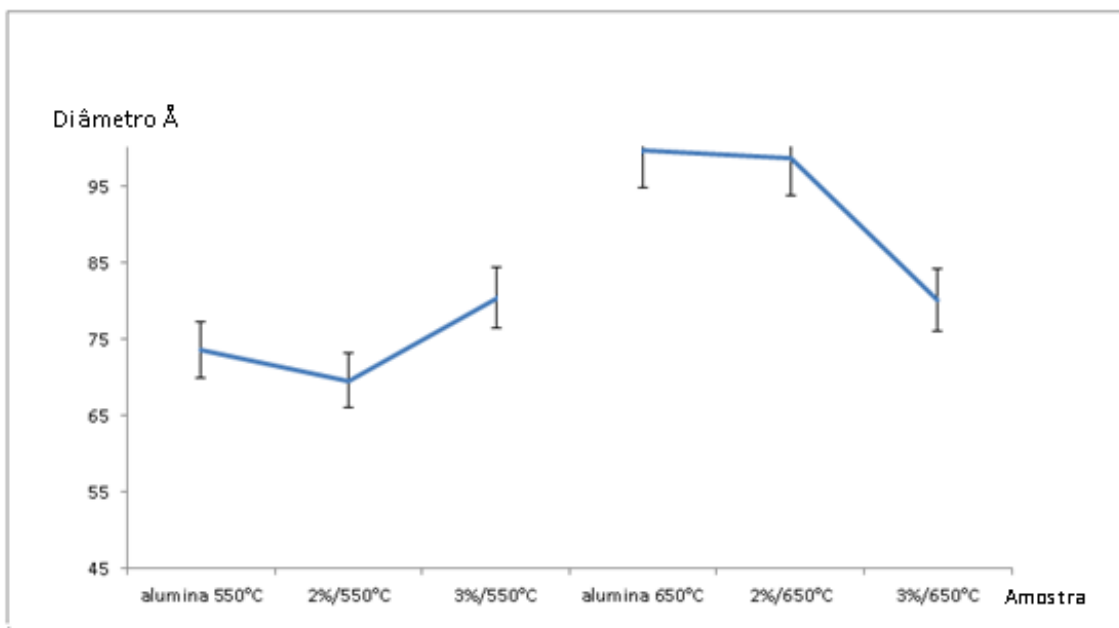


Figura 28 – Diâmetro de poros de suportes peptizados com hidróxido de amônio.  
Fonte: Autora.

Analisando a Figura 28, em relação às amostras de alumina calcinadas sem sofrerem peptização, o diâmetro de poros permaneceu o mesmo para as calcinadas a 550°C e sofre uma pequena diminuição na amostra 3%/650°C. Como já discutido a respeito nos resultados da Figura 21, o agente peptizante em questão prejudicou as propriedades texturais finais em todas as amostras. As amostras peptizadas com

hidróxido de amônio que apresentaram os melhores resultados de diâmetro de poros foram: 3%/550°C e 3%/650°C.

#### 6.2.5 Resultados da análise de Volumetria de N<sub>2</sub> dos suportes

Analisando-se as propriedades texturais dos suportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, peptizados com os agentes peptizantes ácido acético, ácido oxálico e hidróxido de amônio e calcinados a 550°C e 650°C, ao serem comparados com as propriedades texturais da alumina calcinada nas temperaturas de 550°C e 650°C sem peptização, é possível concluir que as amostras que apresentaram os melhores resultados estão descritas na Tabela 14. Esses resultados foram somados aos resultados obtidos nos ensaios de resistência mecânica e a partir disso foram escolhidos os suportes adequados para a etapa de impregnação.

Tabela 14 – Suportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com melhores propriedades texturais

<b>Agente peptizante</b>	<b>Concentração do agente peptizante</b>	<b>Temperatura de calcinação</b>
Ácido acético	3%	650°C
Ácido oxálico	3%	650°C
Hidróxido de amônio	3%	650°C
Hidróxido de amônio	3%	550°C

Fonte: Autora.

#### 6.2.6 Propriedades texturais dos catalisadores

A partir dos resultados de volumetria de N<sub>2</sub> e resistência mecânica (Figura 5), os suportes escolhidos para a etapa de impregnação estão na Tabela 15. As Figuras 24, 25 e 26 mostram os resultados das propriedades texturais dos catalisadores desenvolvidos. As tabelas com os dados presentes nas figuras estão no APÊNDICE C.

Tabela 15 – Suportes escolhidos para a impregnação das fases ativas e consequente ensaio de resistência mecânica.

Agente peptizante	Concentração do agente peptizante	Temperatura de calcinação
Ácido acético	3%	650°C
Ácido oxálico	3%	650°C
Hidróxido de amônio	3%	650°C

Fonte: Autora.

Em relação às Figuras 29, 30 e 31, da esquerda para a direita, os quatro primeiros pontos do gráfico se referem ao suporte peptizado com ácido acético e os catalisadores impregnados nesse suporte, os quatro pontos no meio do gráfico se referem ao suporte peptizado com ácido oxálico e os catalisadores impregnados nesse suporte, e os quatro últimos pontos se referem ao suporte peptizado com hidróxido de amônio e os catalisadores impregnados nesse suporte.

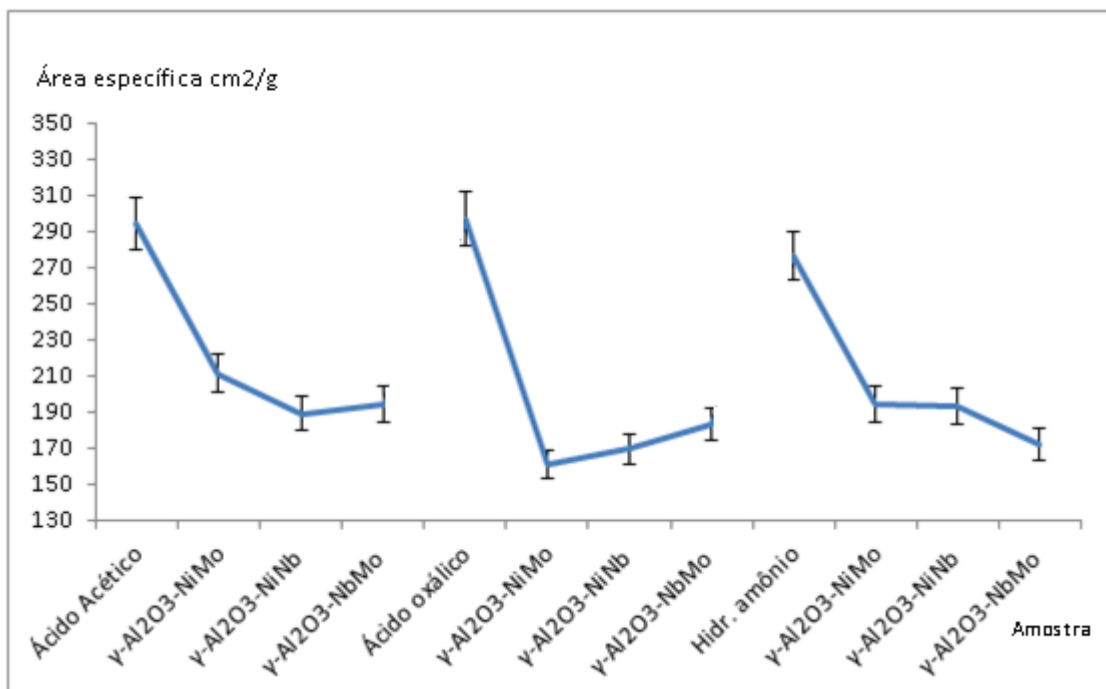


Figura 29 – Área superficial dos catalisadores em função de seus suportes.  
Fonte: Autora.

Analisando a Figura 29, houve diminuição da área específica em todos os catalisadores com relação aos seus respectivos suportes. Não foi observada diferença de área específica devido as diferentes fases ativas e promotores impregnados. Essa diminuição ocorre devido à dispersão das fases ativas nos poros do suporte, pois os espaços disponíveis no suporte foram ocupados pelos metais impregnados, o que já era esperado. Apesar dessa dispersão, os catalisadores apresentaram espaços livres em seu interior, o que está adequado, pois durante a avaliação catalítica o composto sulfurado de partida e o  $H_2$  necessitam desses espaços para se difundirem dentro do catalisador. Os melhores resultados de área específica foram observados nos catalisadores cujos suportes foram peptizados com ácido acético, tanto devido aos seus valores quando comparados com os demais catalisadores, quanto devido a menor diminuição destes com relação aos seus suportes.

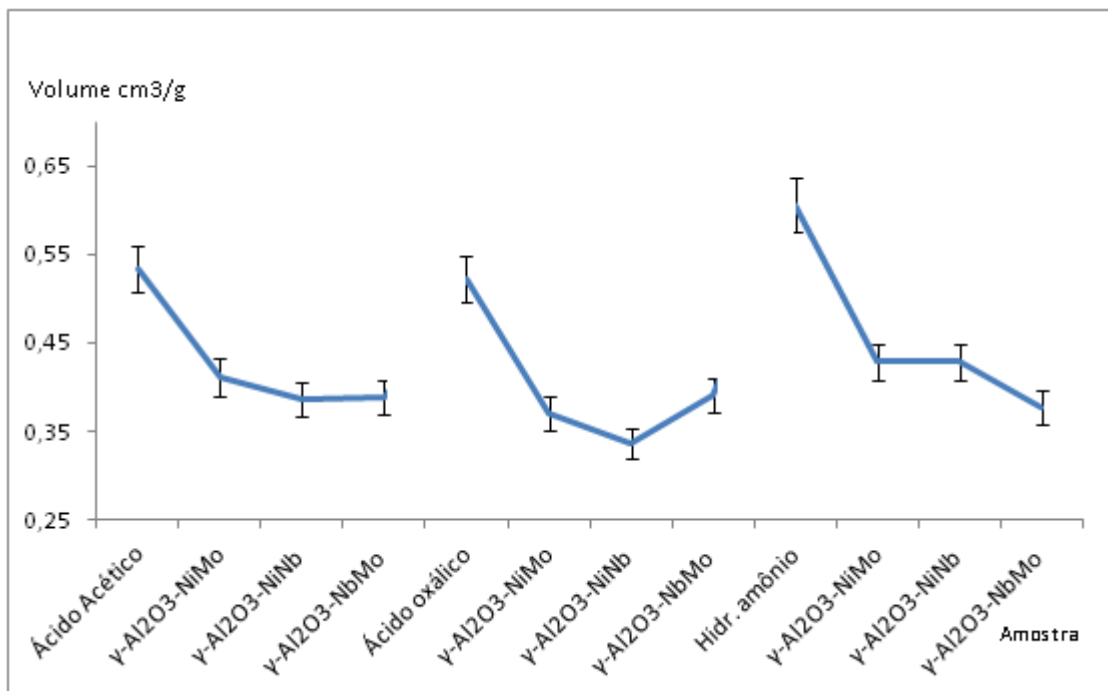


Figura 30 – Volume de poros dos catalisadores em função de seus suportes.  
Fonte: Autora.

Na Figura 30 é possível observar que as amostras peptizadas com ácido acético foram as que apresentaram a menor diminuição no volume de poros. Já nas amostras peptizadas com ácido oxálico e hidróxido de amônio houve uma

diminuição mais expressiva. Do mesmo modo como nos resultados de área específica, a impregnação resulta em menores valores de volume de poros, porém é necessário que os catalisadores finais apresentem espaços livres para a difusão dos reagentes durante a catálise.

Os melhores resultados de volume de poros foram observados nos catalisadores cujos suportes foram peptizados com ácido acético e com ácido oxálico, devido a menor diminuição destes com relação aos seus suportes.

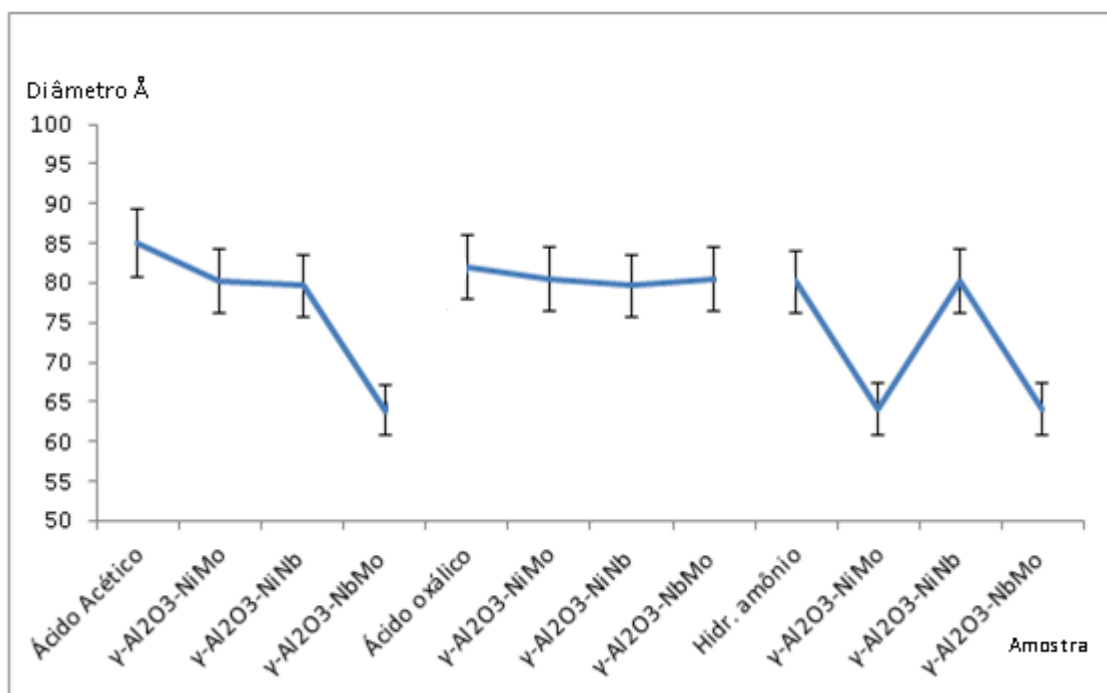


Figura 31 – Diâmetro de poros dos catalisadores em função de seus suportes.  
Fonte: Autora.

Observando a Figura 31, o diâmetro de poros se manteve o mesmo para a maioria das amostras, e houve uma diminuição nos catalisadores  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiMo e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NbMo, peptizados com hidróxido de amônio e no catalisador  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NbMo peptizado com ácido acético. Essa diminuição do diâmetro de poros pode ter ocorrido devido a uma maior adição das fases ativas no suporte, o que pode ocasionar problemas na difusão dos reagentes durante o ensaio catalítico.

### 6.2.7 Resultados da análise de Volumetria de N<sub>2</sub> dos catalisadores

Com os resultados de Volumetria de N<sub>2</sub> conclui-se que os catalisadores que apresentaram as melhores propriedades texturais, em relação aos seus respectivos suportes, foram aqueles cujos suportes foram peptizados com ácido acético, pois seus suportes podem ter apresentado uma distribuição de poros mais uniforme. É importante destacar que os suportes que foram impregnados e analisados neste item foram: ácido acético 3%/650°C, ácido oxálico 3%/650°C e hidróxido de amônio 3%/650°C.

## 6.3 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os ensaios de resistência mecânica foram feitos nos suportes preparados com os três agentes peptizantes, nas concentrações de 2 e 3% e calcinados a 550°C e 650°C, com o objetivo de avaliar a influência dessas variáveis na resistência à compressão do suporte. Foram feitos também, ensaios de resistência mecânica à compressão nos catalisadores prontos para avaliar a influência das fases ativas na resistência mecânica dos materiais finais.

### 6.3.1 Resistência mecânica dos suportes de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Foram realizados ensaios de compressão radial nos nove suportes produzidos, encontrados na Tabela 6 Os resultados estão expressos na Figura 27 e a tabela com os dados presentes na figura estão no APÊNDICE C.

Observando a Figura 32, pode-se dizer que os suportes peptizados com o agente peptizante ácido acético apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica, enquanto que os suportes peptizados com hidróxido de amônio apresentaram os menores valores de resistência mecânica. Nos suportes peptizados com ácido acético, a concentração deste e a temperatura de calcinação não

influenciou na resistência mecânica. O mesmo se pode dizer dos suportes peptizados com hidróxido de amônio. Os melhores resultados de resistência mecânica foram obtidos com os suportes peptizados com ácido acético

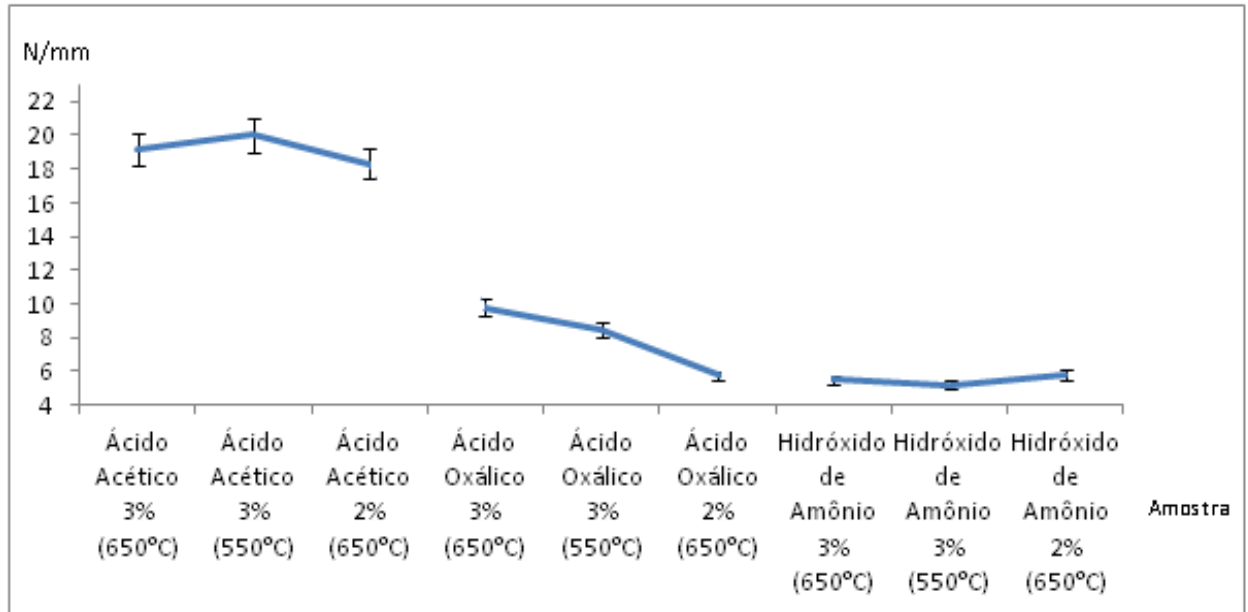


Figura 32 – Resistência mecânica à compressão das aluminas moldadas em função dos agentes e seus teores suportes.

Fonte: Autora.

Ao comparar o volume de poros do suporte peptizado com ácido acético 3% e calcinado a 650°C ( $0,53 \pm 0,03$ ), com o suporte peptizado com hidróxido de amônio 3% e calcinado a 650°C ( $0,61 \pm 0,03$ ), o volume de poros do segundo é maior, o que pode ter diminuído a resistência mecânica do suporte, devido a presença de maiores espaços vazios no suporte. A comparação do volume de poros do suporte peptizado com hidróxido de amônio 3% e calcinado a 650°C ( $0,52 \pm 0,03$ ) com o suporte peptizado com ácido acético 3% e calcinado a 650°C ( $0,53 \pm 0,03$ ), mostra que os volumes de poros foram iguais, porém mesmo assim o suporte peptizado com hidróxido de amônio apresentou valor de resistência mecânica inferior aos demais suportes. Isso pode ter ocorrido, pois esse agente peptizante não atuou satisfatoriamente durante a etapa de peptização, fato já discutido na seção 6.1.4, não resultando em um suporte com distribuição de área específica e poros

equivalente em toda a extensão do material, estando os poros mais concentrados em determinadas regiões.

### 6.3.2 Resistência mecânica dos catalisadores

Considerando os resultados de Volumetria de  $N_2$  e Resistência Mecânica, e ainda de acordo com a Figura 5 os suportes escolhidos para a impregnação das fases ativas, e que, portanto foram submetidos aos ensaios de resistência mecânica, estão na Tabela 7, na seção 6.2.6.

Na Figura 33 estão os resultados do ensaio de compressão dos três suportes selecionados para impregnação, bem como após as impregnações. O dados utilizados nessa figura estão no APÊNDICE C.

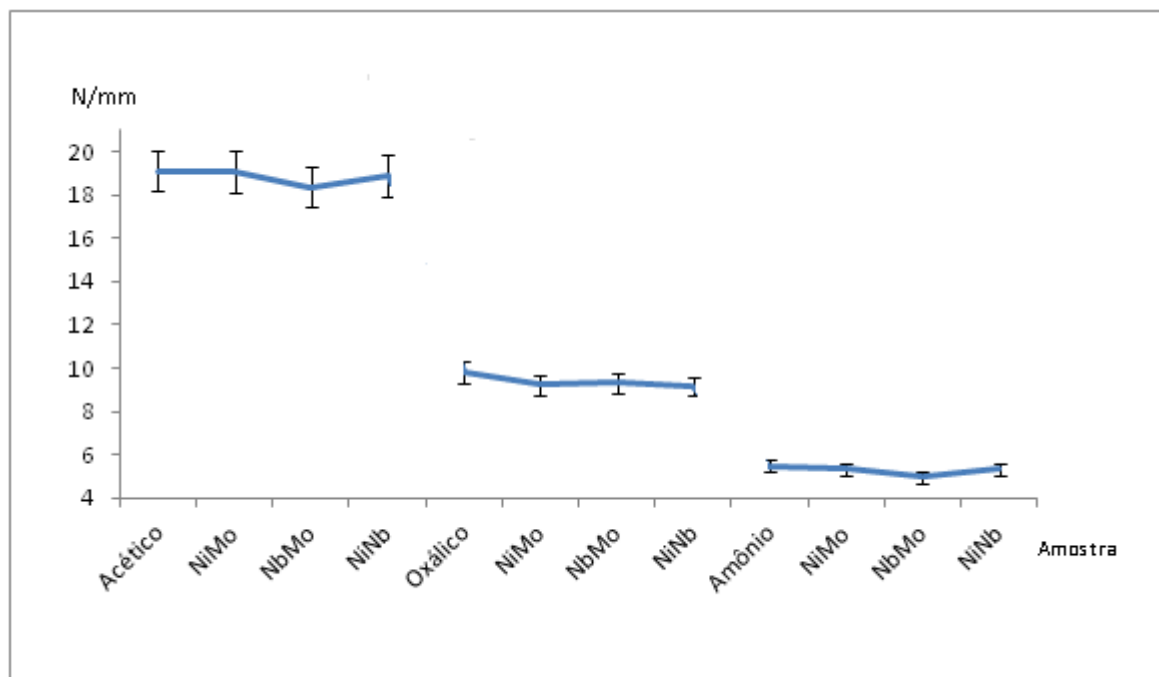


Figura 33 – Resistência mecânica à compressão dos catalisadores em função de seus suportes.

Fonte: Autora.

Observando a Figura 34, pode-se dizer que os suportes peptizados com o agente peptizante ácido acético apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica, como já visto na seção 6.2.1, enquanto que os suportes peptizados com

hidróxido de amônio apresentaram os menores valores de resistência mecânica. A presença da fase ativa não influenciou na resistência mecânica do catalisador, pois sua dispersão no suporte ocorreu de forma uniforme.

### 6.3.3 Resultados dos ensaios de resistência mecânica

Os suportes que apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica foram peptizados com o agente peptizante ácido acético, independente da concentração deste e da temperatura de calcinação. Em relação à resistência mecânica dos catalisadores, pode-se dizer que as fases ativas não influenciaram nos valores de resistência mecânica do catalisador.

## 6.4 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS

De acordo com a Figura 5, e considerando os resultados obtidos nos ensaios de Volumetria de N<sub>2</sub> e Resistência Mecânica dos catalisadores, já discutidos nas seções 6.3.2 e 6.3.3, os catalisadores selecionados para serem submetidos às avaliações catalíticas estão na Tabela 16.

Tabela 16 – Catalisadores selecionados para a avaliação catalítica

<b>Suporte</b>	<b>Fase ativa</b>	<b>Catalisador</b>
Ácido acético 3%/650°C	NbNi	NbNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ácido acético 3%/650°C	NbMo	NbMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ácido acético 3%/650°C	NiMo	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Fonte: Autora.

#### 6.4.1 Avaliação catalítica do catalisador NbNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nas Figuras 34 e 35 estão os resultados das avaliações catalíticas. Os dados utilizados nas figuras estão nas tabelas do APÊNDICE C.

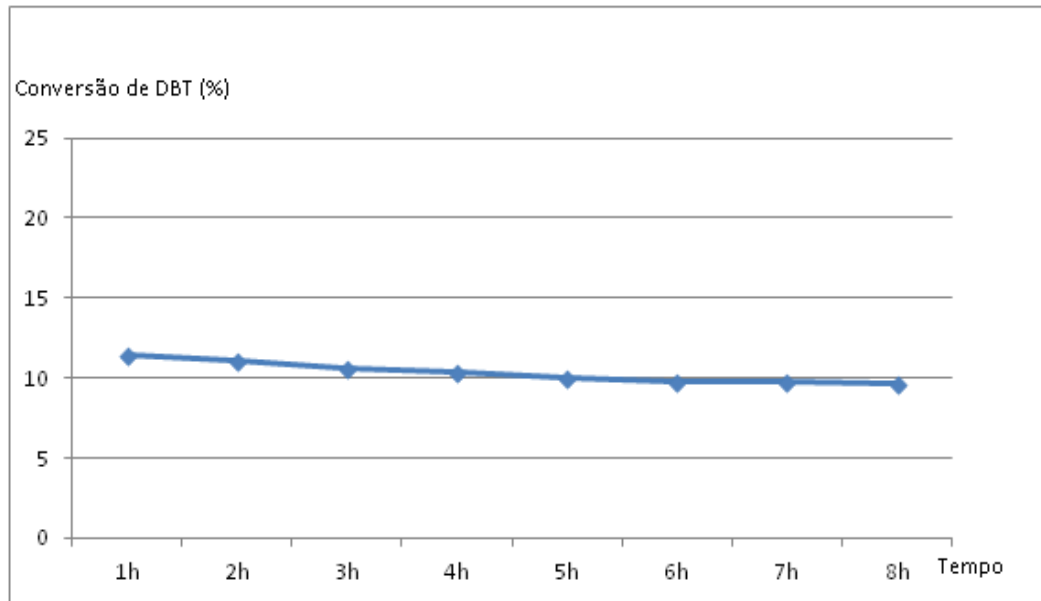


Figura 34– Conversão de DBT em função do tempo para o catalisador NbNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator a pressão de H<sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C [autor].

Fonte: Autora.

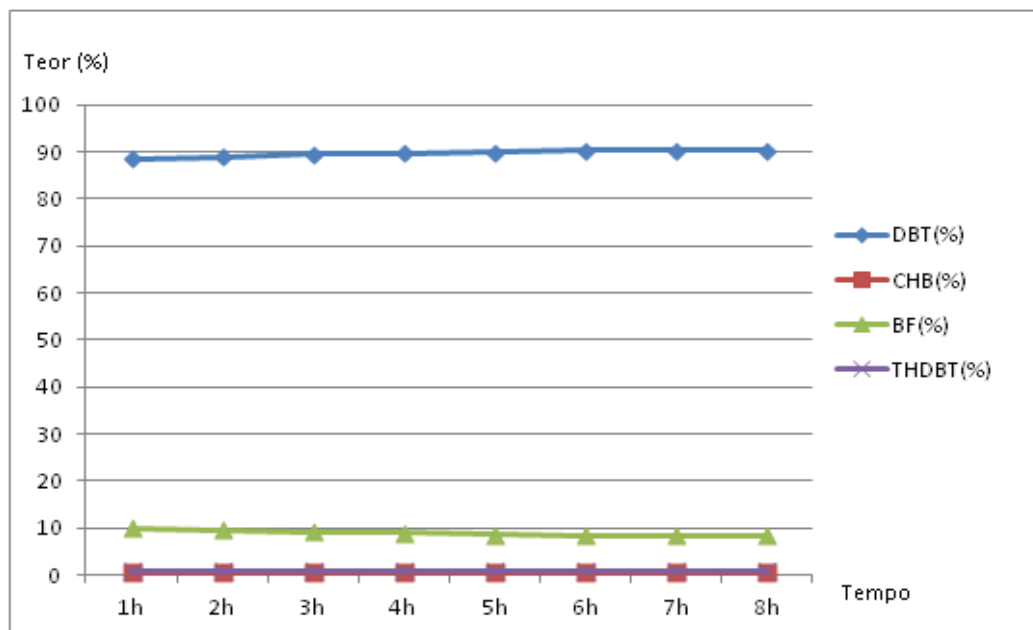


Figura 35 – Seletividade na reação de HDS do catalisador NbNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator a pressão de H<sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C.

Fonte: Autora.

Analisando a Figura 34, sabe-se que a presença do BF indica que a reação está ocorrendo por DDS (rota direta) e o THDBT, composto sulfurado, indica que a reação ocorre por HID (rota indireta). O composto CHB pode ser formado em ambas as rotas.

Na Figura 35, observa-se que após 8 horas de reação a conversão de DBT não atingiu valores maiores do que 10%. Isso indica que o catalisador NbNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não é adequado para HDS. De acordo Figura 37, o teor de DBT encontrado no produto ficou em torno de 90%, que está coerente com a figura anterior. A presença de THDBT indica que a reação ocorreu por HID e a presença de BF mostra que a reação ocorreu também por DDS. No entanto a baixa concentração de produtos confirma que o rendimento da reação foi baixo.

#### 6.4.2 Avaliação catalítica do catalisador NbMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nas Figuras 36 e 37 estão os resultados das avaliações catalíticas. Os dados utilizados nas figuras estão nas tabelas do APÊNDICE C.

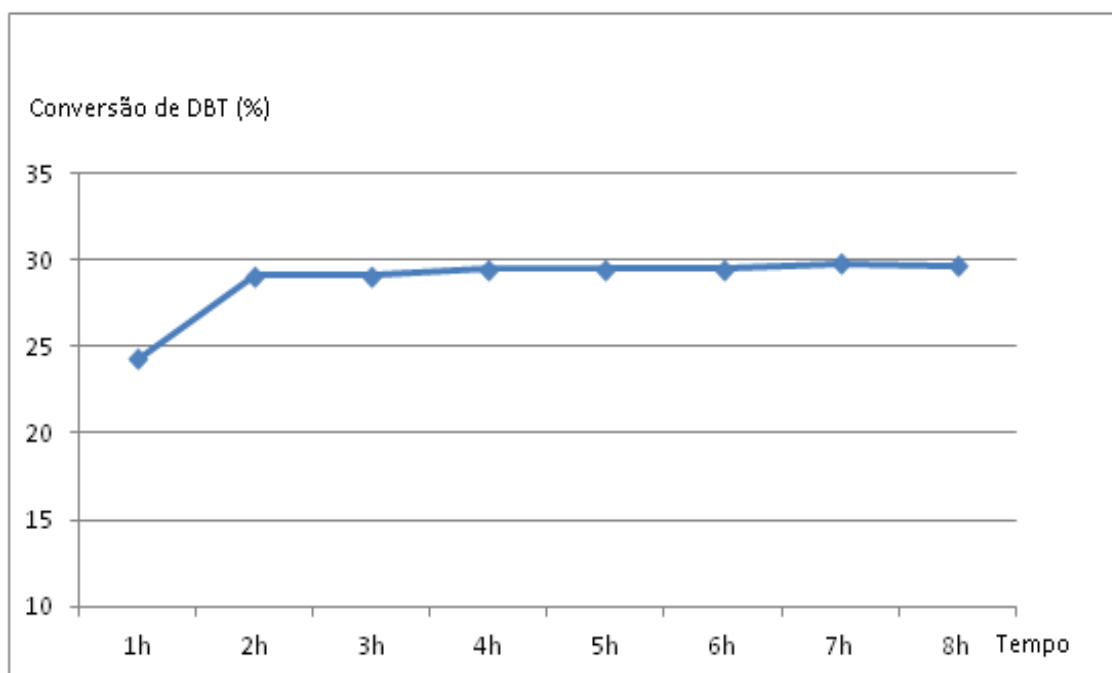


Figura 36 – Conversão de DBT em função do tempo para o catalisador NbMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator a pressão de H<sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C.  
Fonte: Autora.

Na Figura 36 pode-se observar que, após 8 horas de reação a conversão de DBT não atingiu valores maiores do que 25%. Isso indica que o catalisador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NbMo}$  não é adequado para HDS, apesar de ter apresentado melhor performance do que o  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NbNi}$ .

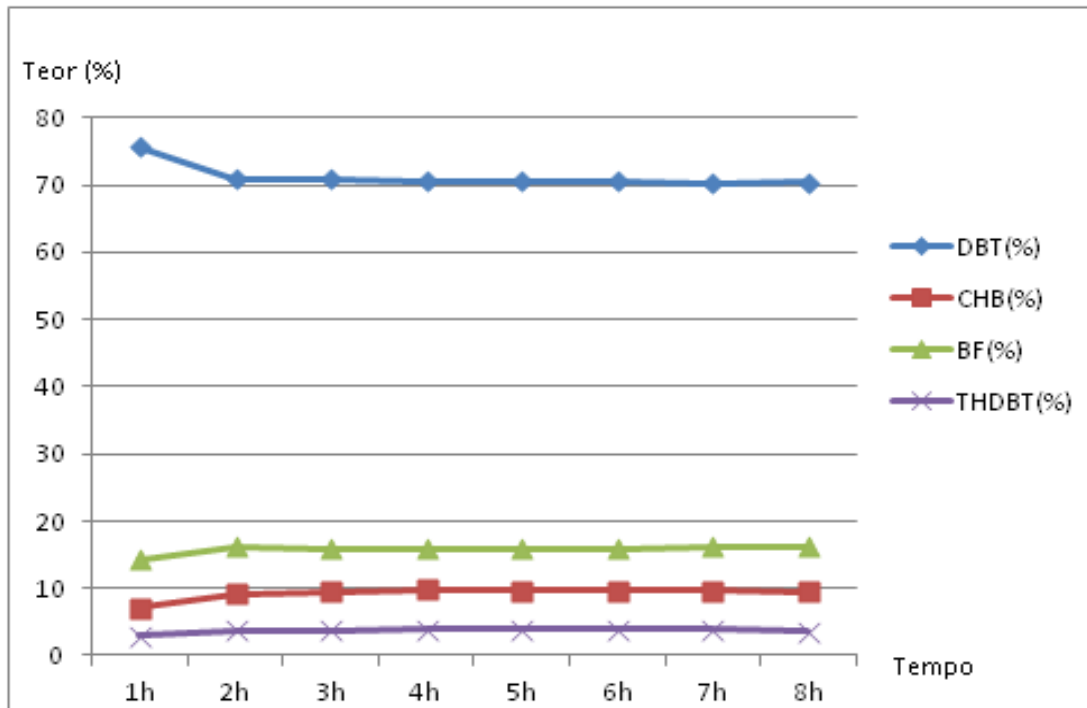


Figura 37 – Seletividade na reação de HDS do catalisador  $\text{NbMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em reator a pressão de  $\text{H}_2$  de 30 bar e temperatura de  $280^\circ\text{C}$ .  
Fonte: Autora.

De acordo a Figura 37, o teor de DBT encontrado no produto ficou em torno de 70%, que está coerente com a Figura 38. A presença de THDBT indica que a reação ocorreu por HID e a presença de BF mostra que a reação ocorreu também pela rota DDS. No entanto a baixa concentração de produtos confirma que o rendimento da reação foi baixo.

#### 6.4.3 Avaliação catalítica do catalisador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Nas Figuras 38 e 39 estão os resultados das avaliações catalíticas. Os dados utilizados nas figuras estão nas tabelas do APÊNDICE C.

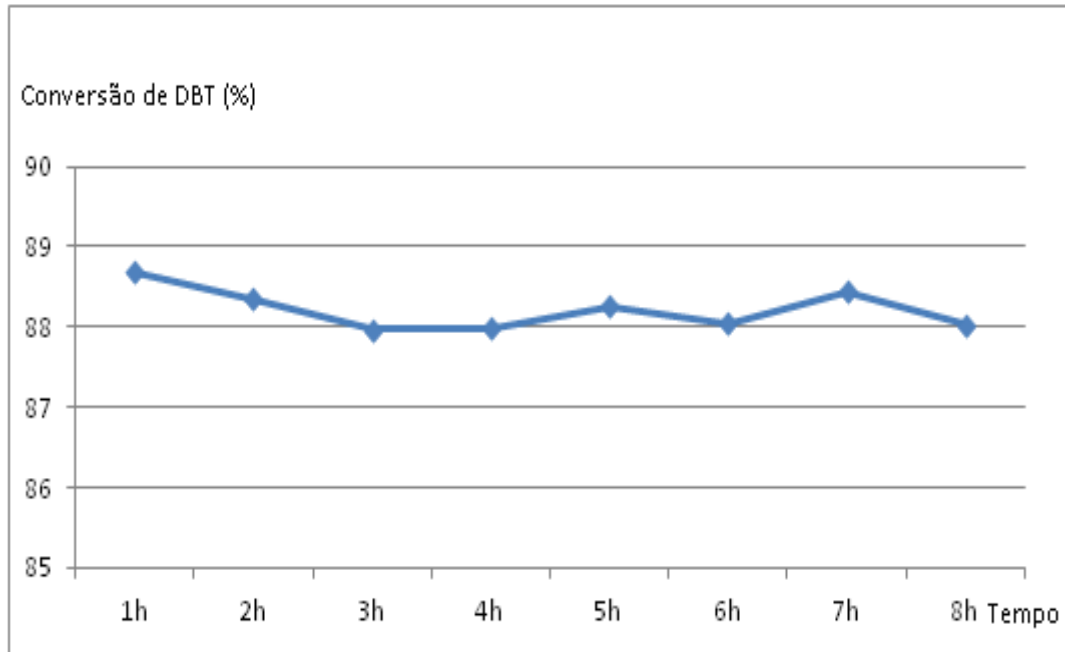


Figura 38 – Conversão de DBT em função do tempo para o catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator a pressão de H<sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C.

Fonte: Autora.

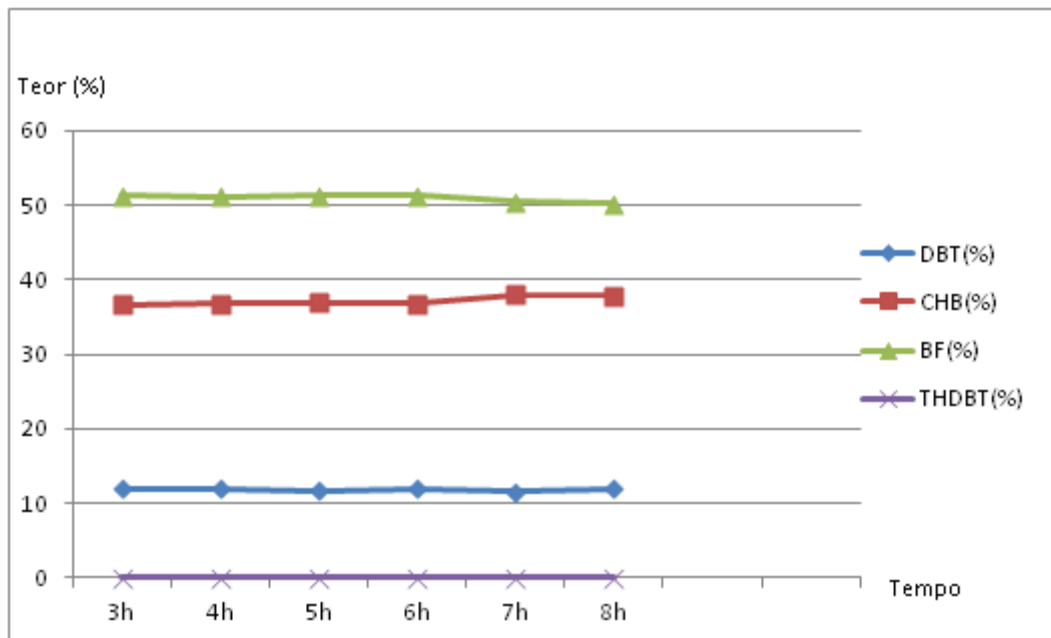


Figura 39 – Seletividade na reação de HDS do catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator a pressão de H<sub>2</sub> de 30 bar e temperatura de 280°C.

Fonte: Autora.

Observando a Figura 39, durante toda a reação a conversão de DBT atingiu valores maiores do que 87%, o que é um resultado bom em hidrodessulfurização.

De acordo com a Figura 40, o teor de DBT encontrado no produto ficou em torno de 11%, o que indica que a reação teve um rendimento bom com o  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiMo}$ . A presença de THDBT indica que a reação ocorreu pela rota HID e a presença de BF mostra que a reação ocorreu também pela rota DDS, mas o teor baixo de THDBT indica que a seletividade apresentou bons resultados.

#### 6.4.4 Resultados da avaliação catalítica

Nas avaliações catalíticas feitas nos três catalisadores, observou-se que a reação ocorreu tanto pela rota indireta, quanto pela direta. Os catalisadores  $\text{NiNb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NbMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  não apresentaram bons resultados quanto a conversão de DTB. No caso do  $\text{NiNb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pode ter ocorrido que nenhum dos metais da fase ativa atuou bem formando os sítios ativos. A baixa atividade do catalisador  $\text{NbMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pode indicar que esse metais não funcionam bem em um catalisador ou que o Nb não atuou satisfatoriamente como promotor. Finalmente os resultados do catalisador  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , demonstraram que esta combinação de metais resulta em um bom catalisador, e que neste caso o Ni atuou bem como promotor.

## 7 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados de caracterização e avaliação catalítica dos materiais preparados, as principais conclusões do presente trabalho são as seguintes:

- a) Em relação à etapa de conformação dos hidróxidos de alumínio comerciais, as diferentes concentrações dos agentes peptizantes, não alteraram significativamente as propriedades texturais e mecânicas dos suportes e dos catalisadores;
- b) As análises de Difração de Raios X demonstraram que após calcinar os suportes nas temperaturas de 550°C e 650°C, a fase cristalina obtida em todas as amostras foi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , observando-se uma alteração na estrutura cristalina da alumina, devido ao aumento da intensidade máxima dos picos, entre as amostras peptizantes com diferentes concentrações de um mesmo agente peptizante;
- c) As análises de volumetria de  $\text{N}_2$  demonstraram que de modo geral a área específica e o volume específico de poros, diminuíram após a peptização com todos os agentes peptizantes. Em relação ao diâmetro médio de poros, também houve uma pequena diminuição em todas as amostras analisadas;
- d) Analisando os resultados de resistência mecânica é possível afirmar que os agentes peptizantes ácido oxálico e hidróxido de amônio comprometeram muito a resistência mecânica do material, enquanto que os suportes peptizados com ácido acético apresentaram bons resultados. Isto pode ter ocorrido, pois os agentes peptizantes mencionados não resultaram em suportes com uma distribuição de poros uniforme em toda a extensão do material;
- e) O melhor resultado de resistência mecânica para o material peptizado com ácido acético foi 20 N/mm, sendo um ótimo resultado de resistência

mecânica, pois o catalisador comercial que a PETROBRÁS utiliza atualmente tem resistência mecânica 17 N/mm;

- f) Ao analisar os resultados das análises de Volumetria de N<sub>2</sub>, os suportes peptizados com concentração de 3% de agente peptizante e calcinados a 650°C, apresentaram os melhores resultados;
- g) As análises de resistência mecânica demonstraram que os melhores resultados foram dos suportes peptizados com agentes peptizantes a 3% e calcinados a 650°C. Foi escolhida uma amostra de cada peptizante diferente e que foram fabricadas nas mesmas condições;
- h) Considerando os resultados de volumetria de N<sub>2</sub> e principalmente resistência mecânica, para a etapa de avaliação catalítica, foram escolhidos os catalisadores, cujos suportes foram peptizados com ácido acético;
- i) Os resultados da avaliação catalítica comprovaram que para os três catalisadores analisados  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiNb,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbMo e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiMo, apenas o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiMo apresentou bons resultados para aplicação em unidades industriais de hidrodessulfurização.

## 8 TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de dar continuidade aos trabalhos envolvendo o desenvolvimento de catalisadores suportados, os seguintes trabalhos futuros são propostos:

- a) Estudo e aperfeiçoamento das técnicas de moldagem da alumina empregada como suporte catalítico, visando aumentar a resistência mecânica dos suportes e catalisadores com auxílio de aditivos que possam atuar como ligantes e lubrificantes. Análise da influência da granulometria e da distribuição de poros nas propriedades texturais do material, do efeito de hidróxidos peptizáveis que possam atuar como ligantes, dos métodos de peptização (incipiente ou com excesso de solvente). Experimentos de moagem de alta energia também poderão ser estudados;
- b) Otimização do catalisador na etapa de impregnação, onde podem ser aplicados dois métodos de incorporação das fases ativas, para catalisadores suportados: impregnação incipiente e impregnação com excesso. No caso dos catalisadores mássicos, pode-se analisar a influência nas propriedades finais do material, da adição de um ligante, durante a preparação do sol-gel;
- c) Revisão das condições aplicadas na etapa de calcinação, a partir do estudo da curva termogravimétrica e do diagrama de mudança de fase da alumina, com o objetivo de aperfeiçoar a atividade catalítica e a resistência mecânica dos catalisadores;
- d) Análise Termogravimétrica (TG) para avaliar em que temperaturas ocorre perda de massa e mudança na estrutura cristalina de suportes e catalisadores;
- e) Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), para analisar a textura, morfologia e composição química dos suportes e dos catalisadores.

## REFERÊNCIAS

ANCHEYTA J., RANA M. S., FURIMSKY E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: tutorial. **Catalysis Today**, v. 109, p. 3-15, 2005

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP). **n°50**, 2013.

ARGÔLLO J. R. J., FERNANDES T. S., SILVA Y. R. S. P. O Uso do Dielsel S<sub>50</sub> no Transporte Coletivo e Sua Influência na Qualidade do Ar. **Cadernos de Graduação**, v. 2, n 1, p. 117-127, 2014

ARBEX M. A. et al. A Poluição do Ar e o Sistema Respiratório. **Jornal de Brasileiro de Pneumologia**, v. 38, p. 15, n 5, 2012

BABICH I. V., MOULIJN J. A Science and Tecnology of Novel Processes for Deep Dessulfurization of Oil Refinery Steams: A Review. **Fuel**, v. 82, n 6, p. 607-631, 2003

BASTON, E.P. URQUIETA-GONZALEZ E.A., Direct addition of the precursor salts of Mo,Co or Ni oxides during the sol formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>and ZrO<sub>2</sub>- The effect onmetal dispersion. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175 p. 671-674, 2010

BASTONA E. P. et al. Incorporation of the Precursors of Mo and Ni Oxides Directly into the Reaction mixture of sol-gel Prepared -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>supports -Evaluation of the Sulfided Catalysts in the Thiophene Hydrodesulfurization. **Catalysis Today**, v. 246, p. 184-190, 2015.

BATAILLE, F.; *et al.* Alkyldibenzothiophene Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 191, p. 409-422, 2000.

BLEICHER L., SASAKI J. M. **Introdução à Difração de Raios X em Cristais**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2000.

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Ficha técnica. Disponível em<[www.cbmm.com.br](http://www.cbmm.com.br)>. 2015

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Proconve, Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores. **Resolução Conama n° 18**, 1986.

CONSTANTINO V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, nº3, p. 490-498, 2002

COSTENARO R., CUSTODIO R., KENNETH C. H. C. **Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos**. Collins Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Unicamp. Campinas, 2010.

CULLITY B.D. Elements of x-ray diffraction. **Addison Wesley**, p. 514, 1967.

DJEGA-MARIADASSOU et al. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. **Catalysis Today**, v. 84, p. 129-138, 2002.

FARO JR., A. C. **Os sulfetos e os hidrotratamentos**. Curso de catálise-catalisadores e processos químicos apresentado no instituto brasileiro de petróleo, São Paulo, 1994.

FIGUEIREDO C. M. C., MORGADO E. J., MOURE G. T. Aluminas cataliticamente ativas e suportes de catalisadores. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v. 40, p. 67-78. Rio de Janeiro, 1997

FIGUEIREDO C. M. C., MORGADO E. J., MOURE G. T. Controle de porosidade em aluminas para fins catalíticos. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v. 42, p. 36-44. Rio de Janeiro, 1999

HARMER M. P. Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, Issue 8, p. 1919-1928, 1997

Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP). **Manual de caracterização de catalisadores**, 1995

KIM, J. H.; MA, X.; SONG, C. Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and nickel phosphide catalysts. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 353-364, 2005

Labsynth. Produtos para Laboratório. Ficha técnica. 2015. Disponível em: <[www.labsynth.com.br](http://www.labsynth.com.br)>. Acesso: 19.ago.2015.

LANDAU, M. V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. **Catalysis Today**, v. 36, p. 393-429. Interaction of Industrial and Fundamental Research in Catalysis, 1998.

LAURITSEN, J. V. et al. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts. **Journal Catalysis**, v. 249, p. 220-233, 2007.

LIU, K.; NG, F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using *in situ* hydrogen and a dispersed Mo catalyst. **Catalysis Today**, v.149. p. 28-34, 2009.

MACAUD, M. et al. Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes: evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds. **Journal of Catalysis**, v. 193. p. 255-263, 2000.

MACROOQUÍMICA. Ficha técnica. 2015 Disponível em: <[www.macroquimica.com](http://www.macroquimica.com)>. Acesso: 21.ago.2015.

MOTA D. A. et al. Transporte rodoviário e poluição ambiental. **Revista Eletrônica FACP**, ano II, n 3, 2013

MOURE G. T., CORREA A. A. L. **Estudo sobre a Origem da Porosidade em Aluminas Derivadas de Pseudoboemitas**. In: Seminário Brasileiro de Catálise, v. 625, p. 498-509, 1991

MYERSON A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. Butterworth. 1993.

NIETO A. M. J., MÉNDEZ F. R., KLIMOVA T. E. Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes. **Catalysis Today**, v. 250, p. 47-59. Special Issue on selected contributions of the 6th International Symposium on Catalysis on Advanced Materials, 2015

OLIVEIRA R. V. B., et al. Moldagem por injeção de pós cerâmicos: remoção da parafina e do polipropileno utilizados como veículo orgânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n° 3, p. 150-155, 2004

ORTUÑO J. C. M. et al. HDS Performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials e Bioquímicos). Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ. Rio de Janeiro, 2010.

SAAVEDRA A. **Catalisadores e Difração de Raio X. Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**, p. 92-119, 2001

SANTOS P. S., SANTOS H. S., TOLEDO S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n°4, 2000

SILVA. R. R., et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMoP/MCM41-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for DBT hydrodesulfurization. **Catalysis Today**, v. 250, p. 2-11. Special Issue on selected contributions of the 6th International Symposium on Catalysis on Advanced Materials. México, 2015.

THOMAS, J. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro. Interciência: PETROBRÁS, 2001

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. Hydrotreating catalysis. **Science and Technology**, v. 14. New York, 1996.

TOPSØE, H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 322, p. 3-8, 2007.

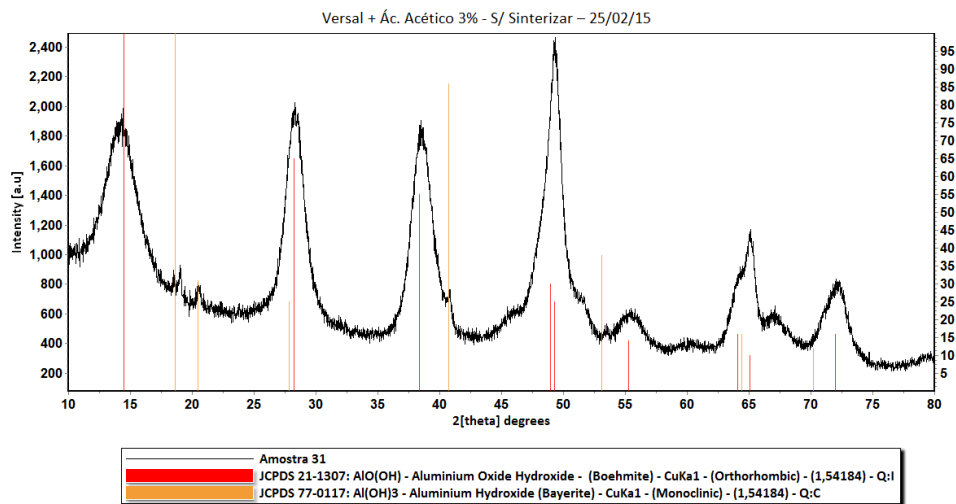
UOP HONEYWELL. Ficha técnica. 2015. Disponível em: <[www.uop.com](http://www.uop.com)>. Acesso em 20.ago.2015.

ZANOTELLO T. C. **Adição de fósforo (P) em catalisadores NiMo, suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> – efeito da dessulfurização do tiofeno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos. UFSCAR. São Carlos, 2013

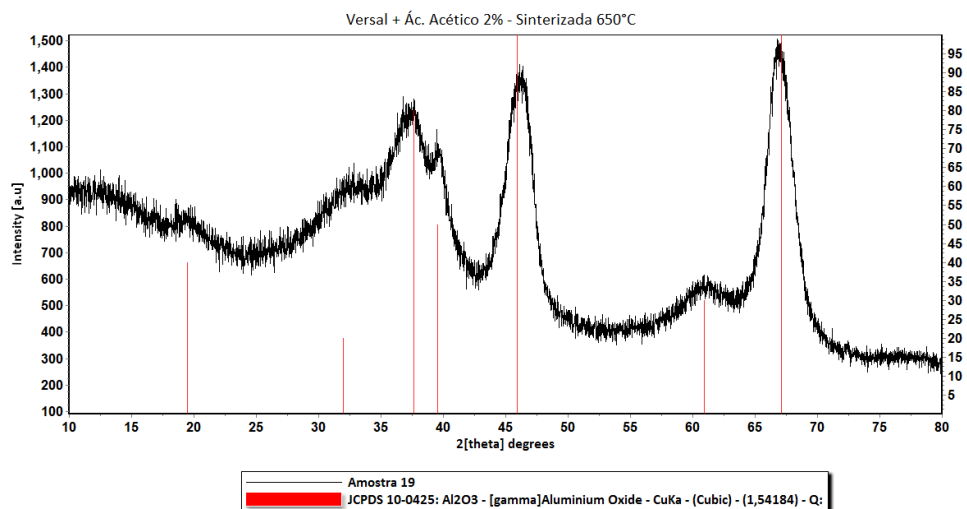
ZORZI J. E., PEROTTONI C. A., JORNADA J. A. H. Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos. **Cerâmica**, v. 50, p. 202-208, 2004

## APÊNDICES

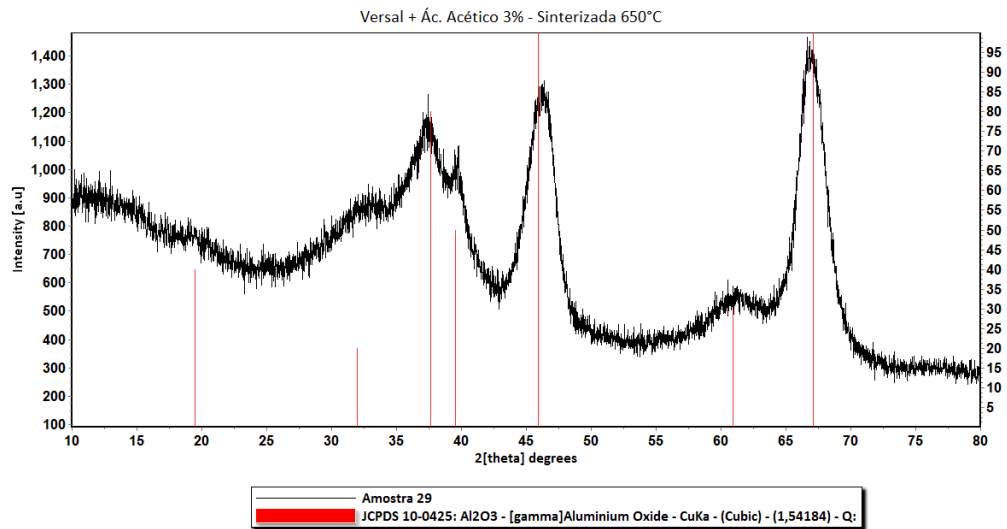
### APÊNDICE A – Difratomogramas de Raios X das Aluminas Peptizadas com Diferentes Agentes Peptizantes com Concentração de 2 e 3%, sem Calcinar e Calcinadas a 550 e 650°C



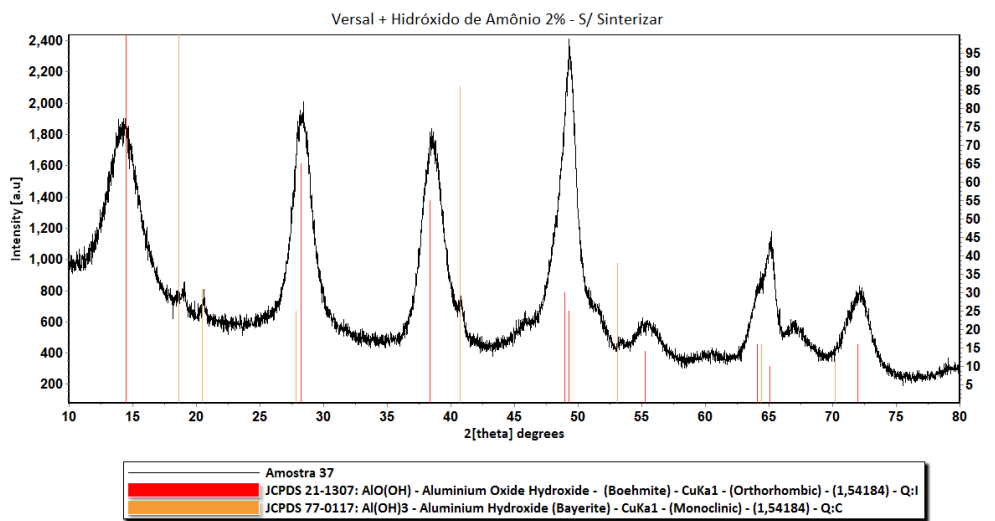
Difrátograma da alumina peptizada com ácido acético 3% e sem calcinar.  
Fonte: Autora.



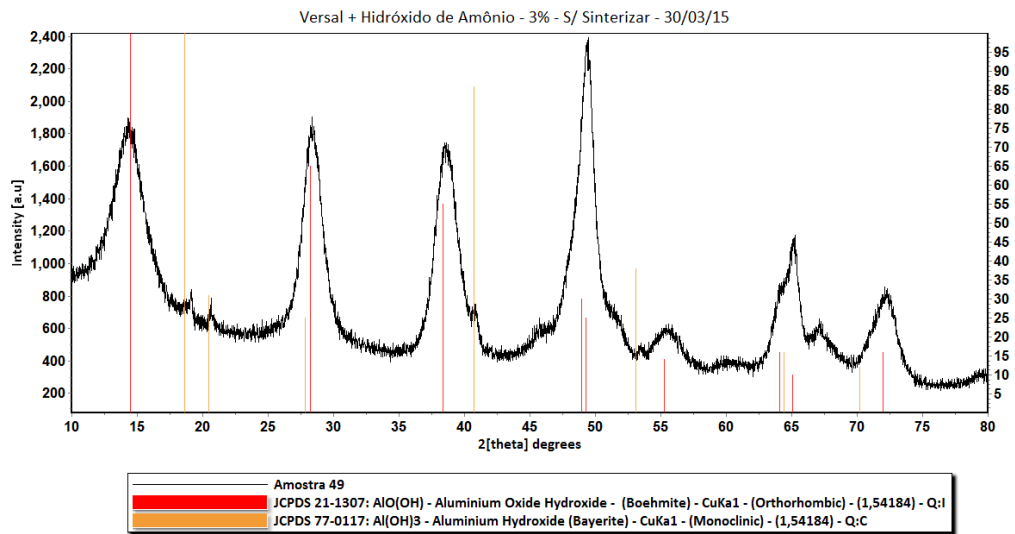
Difrátograma da alumina peptizada com ácido acético 2% e calcinada a 650°C.  
Fonte: Autora.



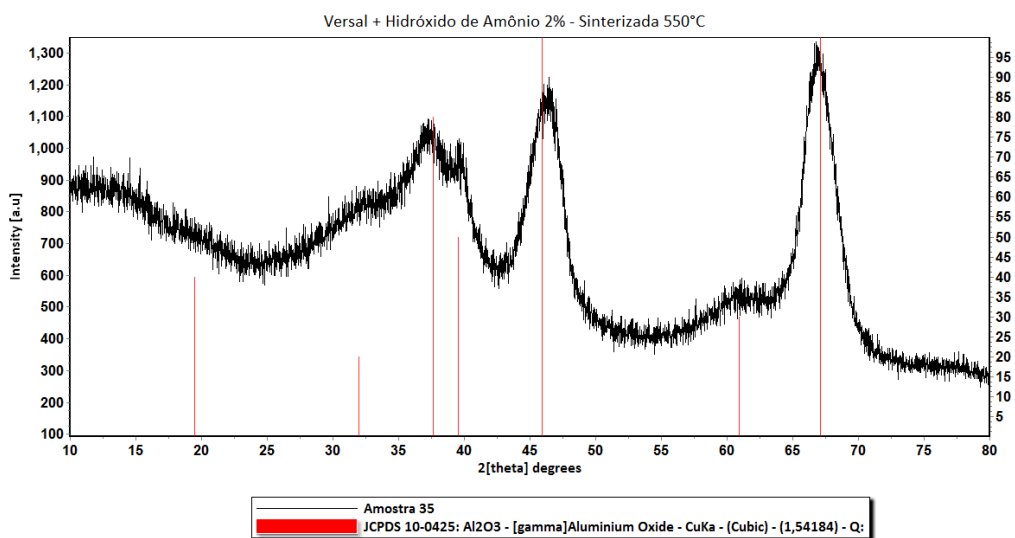
Difratograma da alumina peptizada com ácido acético 3% e calcinada a 650°C.  
Fonte: Autora.



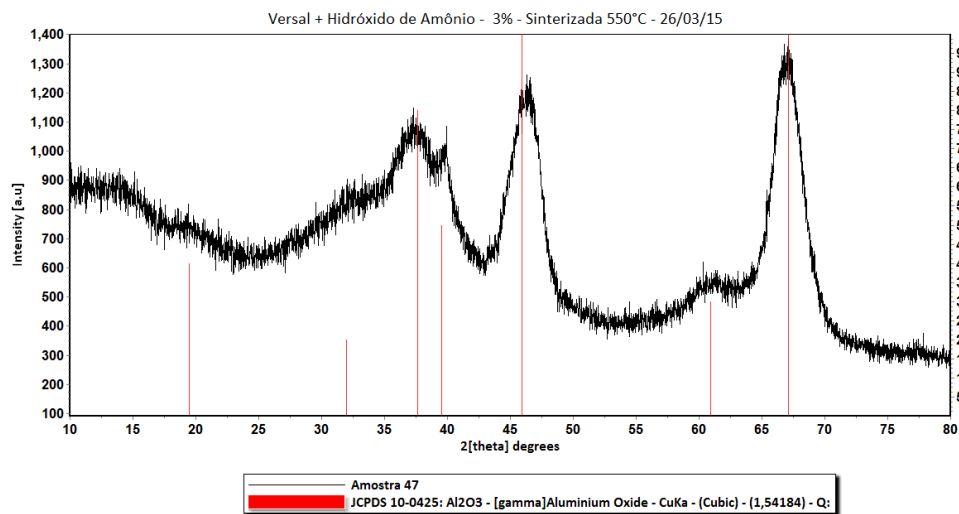
Difratograma da alumina peptizada com hidróxido de amônio 2% sem calcinar  
Fonte: Autora.



Difratograma da alumina peptizada com hidróxido de amônio 3% sem calcinar  
Fonte: Autora.

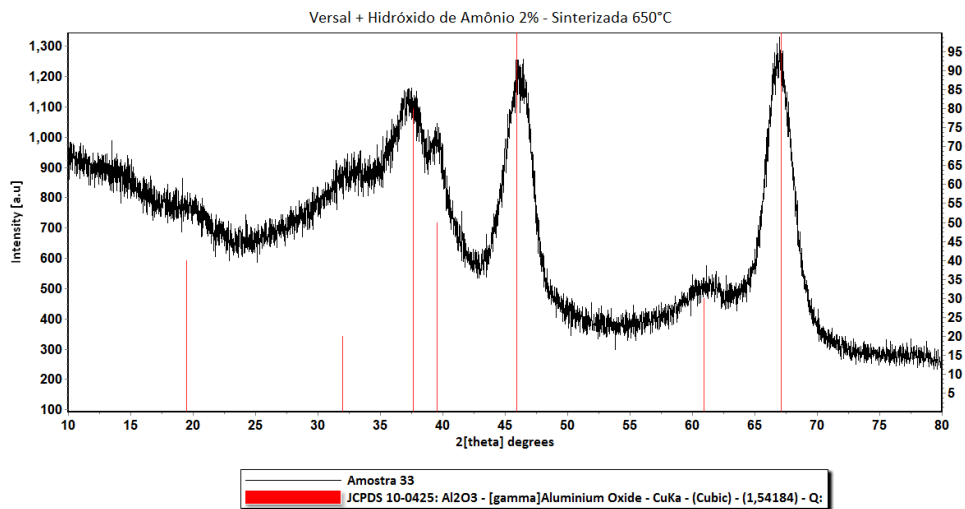


Difratograma da alumina peptizada com hidróxido de amônio 2% e calcinada a 550°C.  
Fonte: Autora.



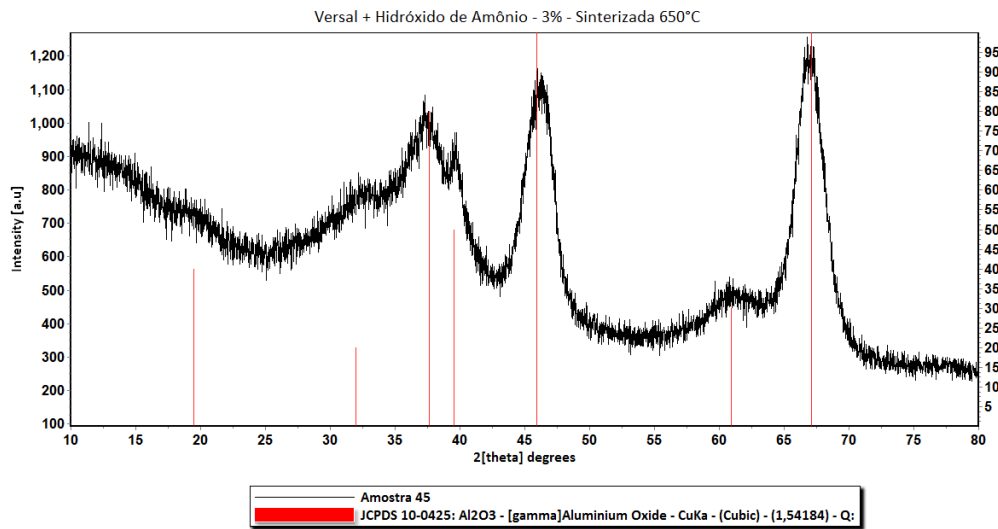
Difratograma da alumina peptizada com hidróxido de amônio 3% e calcinada a 550°C.

Fonte: Autora.



Difratograma da alumina peptizada com hidróxido de amônio 2% e calcinada a 650°C.

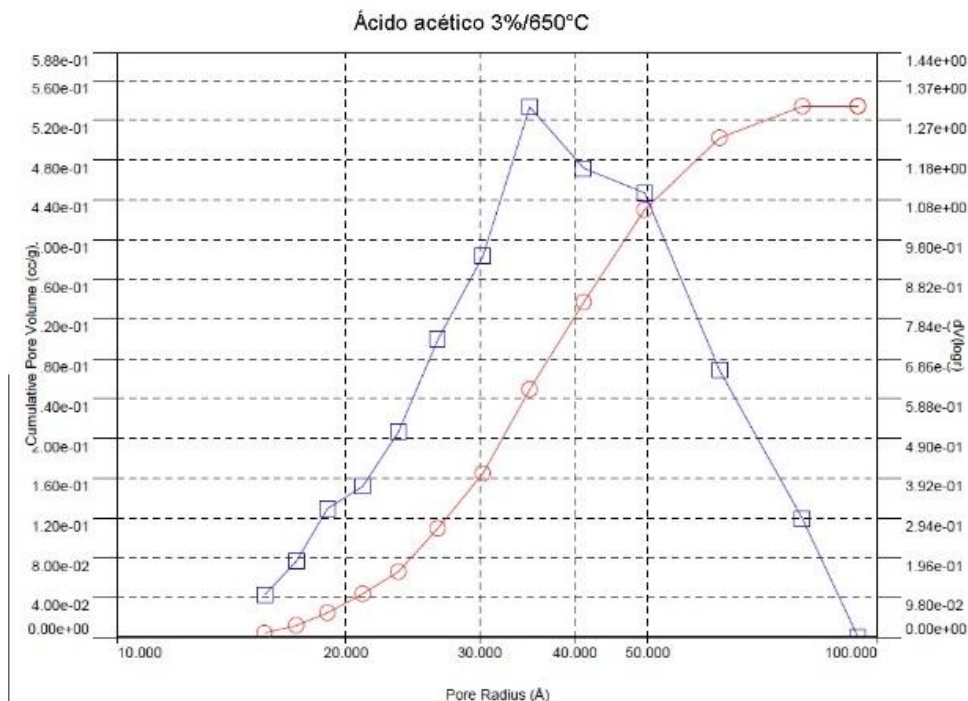
Fonte: Autora.



Difratograma da alumina peptizada com hidróxido de amônio 3% e calcinada a 650°C.

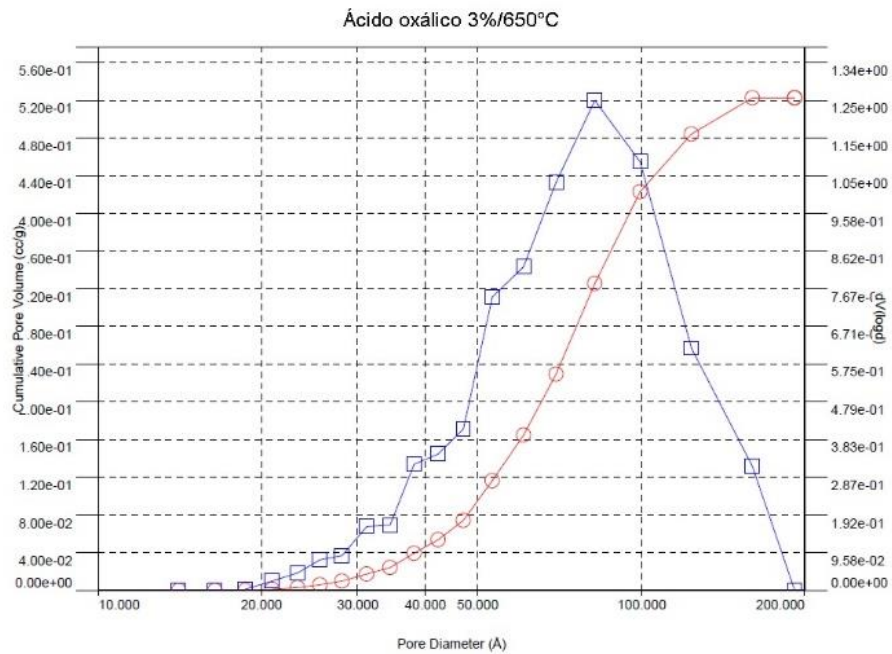
Fonte: Autora.

## APÊNDICE B – Curvas de Distribuição de Tamanho de Poros das Aluminas Peptizadas com Diferentes Agentes Peptizantes com Concentração de 3% e Calcinadas a 650°C



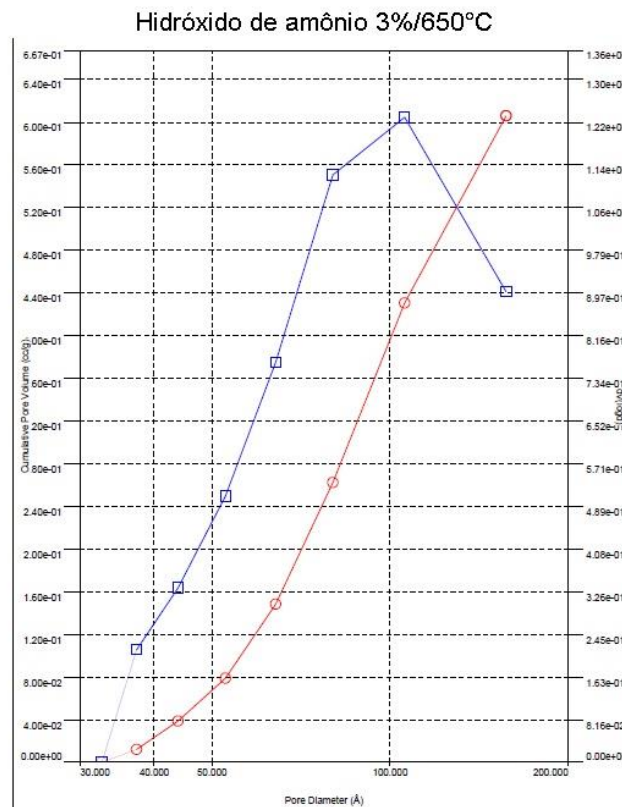
Distribuição de poros da alumina peptizada com ácido acético 3% e calcinada a 650°C.

Fonte: Autora.



Distribuição de poros da alumina peptizada com ácido oxálico 3% e calcinada a 650°C.

Fonte: Autora.



Distribuição de poros da alumina peptizada com hidróxido de amônio 3% e calcinada a 650°C.

Fonte: Autora.

**APÊNDICE C – Tabelas com os dados das análises de Volumetria de N<sub>2</sub> e Resistência Mecânica**

Propriedades texturais de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, peptizada com ácido acético e calcinada a 550°C e 650°C.

<b>Teor/ Temp. de Calцинаção</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poros (Å)</b>
2,0%/550°C	335,1 ± 16,8	0,63 ± 0,03	50,3 ± 2,5
3,0%/550°C	300,5 ± 15,0	0,55 ± 0,03	64,3 ± 3,2
2,0%/650°C	258,1 ± 12,9	0,45 ± 0,02	82,1 ± 4,1
3,0%/650°C	294,3 ± 14,7	0,53 ± 0,03	84,9 ± 4,3

Fonte: Autora.

Propriedades texturais de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, peptizada com ácido oxálico e calcinada a 550°C e 650°C.

<b>Teor/ Temp. de Calцинаção</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poros (Å)</b>
2,0%/550°C	271,9 ± 13,6	0,55 ± 0,03	63,5 ± 3,2
3,0%/550°C	312,9 ± 15,6	0,59 ± 0,03	63,7 ± 3,2
2,0%/650°C	265,7 ± 13,3	0,49 ± 0,02	69,4 ± 3,5
3,0%/650°C	296,7 ± 14,8	0,52 ± 0,03	82,0 ± 4,1

Fonte: Autora.

Propriedades texturais de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, peptizada com hidróxido de amônio e calcinada a 550°C e 650°C.

<b>Teor/ Temp. de Calцинаção</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poros (Å)</b>
2,0%/550°C	249,1 ± 12,5	0,48 ± 0,02	69,6 ± 3,5
3,0%/550°C	306,1 ± 15,3	0,61 ± 0,03	80,4 ± 4,0
2,0%/650°C	312,7 ± 15,6	0,54 ± 0,03	98,6 ± 4,9
3,0%/650°C	276,3 ± 13,8	0,61 ± 0,03	80,1 ± 4,0

Fonte: Autora.

Propriedades texturais do suporte de ácido acético e seus catalisadores.

<b>Suporte/ Fase Ativa</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poros (Å)</b>
Ácido acético	294,3 ± 14,7	0,53 ± 0,03	84,9 ± 4,2
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiMo	210,9 ± 10,6	0,41 ± 0,02	80,2 ± 4,0
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiNb	188,9 ± 9,4	0,39 ± 0,02	79,7 ± 3,9
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbMo	194,2 ± 9,7	0,39 ± 0,02	63,9 ± 3,2

Fonte: Autora.

Propriedades texturais do suporte de ácido oxálico e seus catalisadores.

<b>Suporte/ Fase Ativa</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poros (Å)</b>
Ácido oxálico	296,7 ± 14,8	0,52 ± 0,03	82,0 ± 3,7
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiMo	161,1 ± 8,1	0,37 ± 0,02	80,4 ± 3,2
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiNb	169,4 ± 8,4	0,34 ± 0,02	79,6 ± 3,2
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbMo	183,1 ± 9,2	0,39 ± 0,02	80,4 ± 4,9

Fonte: Autora.

Propriedades texturais do suporte de hidróxido de amônio e seus catalisadores.

<b>Suporte/ Fase Ativa</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro de poros (Å)</b>
Hidr. amônio	276,3 ± 13,8	0,61 ± 0,03	80,1 ± 4,0
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiMo	194,5 ± 9,7	0,43 ± 0,02	64,1 ± 3,2
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiNb	193,0 ± 9,7	0,43 ± 0,02	80,3 ± 4,0
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbMo	171,9 ± 8,6	0,38 ± 0,02	64,1 ± 3,2

Fonte: Autora.

Ensaio de compressão radial para diferentes suportes.

<b>Especificações do suporte</b>	<b>Força (N/mm)</b>	<b>Tensão (N/mm<sup>2</sup>)</b>
Ácido Acético 3% (650°C)	19,1 ± 3,6	5,4 ± 1,0
Ácido Acético 3% (550°C)	20,0 ± 4,5	5,7 ± 1,2
Ácido Acético 2% (650°C)	18,3 ± 3,5	5,2 ± 1,0
Ácido Oxálico 3% (650°C)	9,8 ± 1,9	2,8 ± 0,5
Ácido Oxálico 3% (550°C)	8,5 ± 1,9	2,4 ± 0,5
Ácido Oxálico 2% (650°C)	5,8 ± 0,8	1,6 ± 0,2
Hidróxido de Amônio 3% (650°C)	5,5 ± 1,1	1,6 ± 0,3
Hidróxido de Amônio 3% (550°C)	5,2 ± 1,1	1,5 ± 0,3
Hidróxido de Amônio 2% (650°C)	5,8 ± 0,9	1,6 ± 0,2

Fonte: Autora.

Ensaio de compressão dos suportes e catalisadores.

<b>Suportes/Catalisadores</b>	<b>(N/mm)</b>	<b>Tensão (N/mm<sup>2</sup>)</b>
Ac. acético 3,0% (650°C) – suporte	19,1 ± 3,6	5,4 ± 1,0
Ac. acético 3,0% (650°C)- NiMo	19,1 ± 2,8	5,4 ± 0,8
Ac. acético 3,0% (650°C)- NbMo	18,4 ± 3,9	5,2 ± 1,1
Ac. acético 3,0% (650°C)- NiNb	18,9 ± 2,9	5,4 ± 0,8
Ácido Oxálico 3% (650°C) - suporte	9,8 ± 1,9	2,8 ± 0,5
Ac. oxálico 3,0% (650°C) – NiMo	9,2 ± 1,5	2,6 ± 0,4
Ac. oxálico 3,0% (650°C) – NbMo	9,3 ± 1,2	2,6 ± 0,4
Ac. oxálico 3,0% (650°C) - NiNb	9,2 ± 1,5	2,6 ± 0,4
Hidr. de Amônio 3% (650°C)-suporte	5,5 ± 1,1	1,6 ± 0,3
Hidr. Amônio 3,0% (650°C)- NiMo	5,3 ± 0,6	1,5 ± 0,2
Hidr. Amônio 3,0% (650°C)- NbMo	5,0 ± 0,7	1,5 ± 0,2
Hidr. Amônio 3,0% (650°C)- NiNb	5,3 ± 0,5	1,5 ± 0,2

Fonte: Autora.

Conversão do catalisador NbNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator a pressão de 30 bar e temperatura de 280°C

Tempo	Porcentagem dos Compostos					Conversão	
	DBT(%)	CHB(%)	BF(%)	THDBT(%)	Total(%)	DBT(%)	HDS(%)
1h	88,58	0,61	9,91	0,90	100,00	11,42	10,52
2h	88,93	0,57	9,60	0,89	100,00	11,07	10,18
3h	89,44	0,52	9,16	0,88	100,00	10,56	9,68
4h	89,63	0,50	8,99	0,88	100,00	10,37	9,49
5h	89,99	0,47	8,68	0,86	100,00	10,01	9,15
6h	90,28	0,45	8,42	0,86	100,00	9,72	8,87
7h	90,24	0,47	8,43	0,86	100,00	9,76	8,90
8h	90,36	0,45	8,34	0,86	100,00	9,64	8,79

Fonte: Autora.

Conversão do catalisador NbMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator a pressão de 30 bar e temperatura de 280°C

Tempo	Porcentagem dos Compostos					Conversão	
	DBT(%)	CHB(%)	BF(%)	THDBT(%)	Total(%)	DBT(%)	HDS(%)
1h	75,72	7,16	14,24	2,88	100,00	24,28	21,40
2h	70,89	9,24	16,17	3,70	100,00	29,11	25,41
3h	70,93	9,49	15,83	3,75	100,00	29,07	25,33
4h	70,55	9,74	15,88	3,83	100,00	29,45	25,62
5h	70,54	9,73	15,89	3,84	100,00	29,46	25,62
6h	70,55	9,73	15,89	3,83	100,00	29,45	25,62
7h	70,24	9,63	16,24	3,89	100,00	29,76	25,67
8h	70,37	9,51	16,25	3,66	100,00	29,63	25,76

Fonte: Autora.

Conversão do catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator a pressão de 30 bar e temperatura de 280°C.

<b>Tempo</b>	<b>Porcentagem dos Compostos</b>					<b>Conversão</b>	
	<b>DBT(%)</b>	<b>CHB(%)</b>	<b>BF(%)</b>	<b>THDBT(%)</b>	<b>Total(%)</b>	<b>DBT(%)</b>	<b>HDS(%)</b>
1h	11,31	39,15	49,49	0,06	100,00	88,69	88,64
2h	11,65	36,57	51,72	0,06	100,00	88,35	88,29
3h	12,03	36,70	51,21	0,06	100,00	87,97	87,91
4h	12,01	36,76	51,16	0,06	100,00	87,99	87,92
5h	11,74	36,88	51,32	0,06	100,00	88,26	88,20
6h	11,95	36,78	51,21	0,06	100,00	88,05	87,99
7h	11,55	37,96	50,43	0,06	100,00	88,45	88,39
8h	11,97	37,79	50,16	0,06	100,00	88,03	87,95

Fonte: Autora.