



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADOR MESOPOROSO NA REAÇÃO DE
HIDROCRAQUEAMENTO DO CUMENO**

CAMILA RIBEIRO DE OLIVEIRA FÉLIX

Campina Grande
2009

Camila Ribeiro de Oliveira Félix

**AVALIAÇÃO DE CATALISADOR MESOPOROSO NA REAÇÃO DE
HIDROCRAQUEAMENTO DO CUMENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora:

Dr^a Maria Wilma N. C. Carvalho

Campina Grande – Paraíba

Julho de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F316a

2009 Félix, Camila Ribeiro de Oliveira.

Avaliação de catalisador mesoporoso na reação de hidrocrackeamento do cumeno / Camila Ribeiro de Oliveira Félix. — Campina Grande, 2009. 76 f : il.

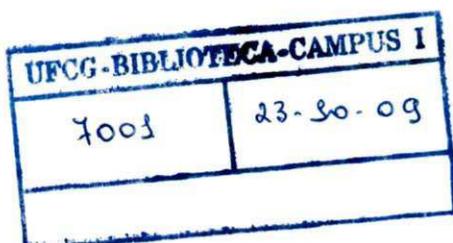
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma N. C. Carvalho.

1. Catalisador Mesoporoso. 2. Reação Hidrocrackeamento do Cumeno. 3. Petróleo - Refinamento. 4. Atividade e Seletividade. I. Título.

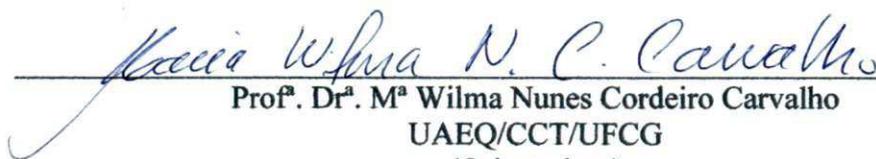
CDU – 665.632(043)



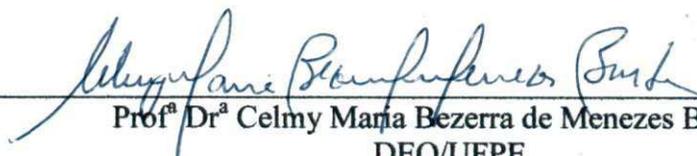
Avaliação de catalisador mesoporoso na reação de Hidrocraqueamento do cumeno

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito a obtenção do título de mestre.

Dissertação aprovada em 31/07/2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a M.^a Wilma Nunes Cordeiro Carvalho
UAEQ/CCT/UFCG
(Orientadora)



Prof.^a Dr.^a Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
DEQ/UFPE
(Examinadora Externa)



Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
Pesquisador – UAEQ/UFCG
(Examinador Interno)

Julho de 2009

“Aprender é a única coisa que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

Leonardo da Vinci

Dedico este trabalho

A minha filha Sophia, que a cada dia me torna mais forte.

Ao meu esposo, amigo e companheiro.

A minha mãe.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força dada em todos os instantes durante a execução deste trabalho.

Ao meu esposo Aroldo por todo apoio, dedicação e companheirismo.

A minha mãe, Sandra, por todo apoio e cuidado com Sophia, só assim pude concluir esse trabalho.

A professora Wilma pela orientação, palavras de conforto e encorajamento.

Ao professor Swarnakar pela atenção e educação.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao CENPES por toda contribuição desde auxílio técnico à aquisição de diversos materiais e equipamentos e pelo financiamento sem os quais não seria possível realizar esta pesquisa.

A professora Ana Cristina pela autorização para realização das análises de BET e a Adriano Santana pela realização das mesmas.

A Rucilana pela realização das análises de MET e EDX.

A Arnaldo e Jocielys pela instalação do programa para tratamento dos dados do teste catalítico.

Aos colegas Adriano Almeida, Claudia, Jailson, Lionete, Jakeline, Taline e Kaline.

A Marisé pela atenção e simpatia.

A dona Maria da Luz pelo apoio em todos os sentidos.

A dona Ednalva e Sr. Aroldo por toda contribuição.

A minhas irmãs pelo apoio.

A Simone pelo apoio e palavras de encorajamento.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia Química/UFCG, em especial a Sr João, Cajá, Eranildo e Selma.

Aos professores Laércio e Maristela pela minuciosa correção e sugestões na defesa do seminário.

Aos professores membros da banca examinadora pela leitura e críticas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
NOMENCLATURA.....	xii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 Petróleo.....	4
2.2 Hidrotratamento.....	5
2.2.1 Hidrocraqueamento catalítico (HCC).....	5
2.3 Reações de hidrocraqueamento catalítico.....	9
2.3.1 Cumeno quanto molécula modelo.....	11
2.4 Catalisadores nos processos de hidrorrefino.....	13
2.5 Peneiras Moleculares.....	17
2.5.1 MCM-41.....	19
2.5.1.1 Síntese do MCM-41.....	21
2.5.1.2 Mecanismo de Formação do MCM-41.....	22
2.6 Ativação.....	24
2.7 Propriedades de catalisadores.....	28
2.7.1 Atividade.....	28
2.7.2 Seletividade.....	29
2.7.3 Estabilidade.....	30
2.8 Técnicas de caracterização.....	30

2.8.1 Difração de raios-X (DRX).....	31
2.8.2 Análise química.....	33
2.8.3 Microscopia eletrônica de transmissão – (MET).....	33
2.8.4 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX).....	34
2.8.5 Área específica e volume do poro.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Preparação dos catalisadores.....	36
3.1.1 Síntese do MCM-41.....	36
3.1.2 Calcinação do MCM-41.....	36
3.1.3 Preparo do catalisador NiMo suportado em MCM-41.....	37
3.2 Caracterizações.....	39
3.2.1 Difração de raios-X (DRX).....	39
3.2.2 Análise química.....	39
3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão – (MET).....	40
3.2.4 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX).....	41
3.2.5 Área específica e volume do poro.....	41
3.3 Avaliação catalítica.....	41
3.3.1 Descrição da unidade catalítica.....	42
3.3.1.1 Alimentação da unidade.....	44
3.3.1.2 Vaporizador.....	44
3.3.1.3 Reator.....	44
3.3.1.4 Cromatógrafo.....	45
3.3.2 Etapas da avaliação catalítica.....	45
3.3.2.1 Preparação da amostra.....	45
3.3.2.2 Teste de vazamento.....	46
3.3.2.3 Secagem e sulfetação.....	47
3.3.2.4 Reação.....	47
3.3.2.4.1 Reagentes.....	47
3.3.3 Cálculos de atividade e seletividade.....	48
3.3.3.1 Quantificação dos produtos.....	48

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1 Caracterização dos catalisadores.....	50
4.1.1 Difração de raios-X (DRX).....	50
4.1.2 Análise química.....	55
4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	55
4.1.4 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX).....	59
4.1.5 Área específica e volume do poro.....	62
4.2 Avaliação catalítica.....	63
4.2.1 Atividade catalítica.....	63
4.2.2 Seletividade.....	65
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	67
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Processo de hidrocraqueamento em duas etapas.....	8
Figura 2.2	Estrutura do MCM-41.....	20
Figura 2.3	Representação esquemática do mecanismo proposto da formação da MCM-41.....	23
Figura 2.4	Deslocamento no equilíbrio de polimerização/depolimerização de espécies de silicato.....	24
Figura 2.5	Difratograma de raios-X a $10 < 2\theta < 70^\circ$ do (a) volume do MoO_3 ; (b) mistura física de 0,2 (g/g(bf)); (c) misturas termicamente tratadas de 0,2 (g/g(af)); (d) 0,25 (g/g(af)); (e) 0,275 (g/g(af)); (f) 0,3 (g/g(af)); (g) 0,4 (g/g(af)).....	26
Figura 2.6	Difratograma de raios-X a $1,8 < 2\theta < 10^\circ$ do (a) MCM-41; (b) 0,2 (g/g(bf)); (c) 0,2 (g/g(af)); (d) 0,25 (g/g(af)); (e) 0,275 (g/g(af)); (f) 0,3 (g/g(af)); (g) 0,4 (g/g(af)).....	27
Figura 2.7	Difratograma de raios-X do suporte MCM-41 calcinado.....	32
Figura 2.8	Difratograma de raios-X do MoO_3	32
Figura 3.1	Rampa de calcinação do MCM-41.....	37
Figura 3.2	Etapas da impregnação de MoO_3 em MCM-41 por mistura física.....	38
Figura 3.3	Esquema experimental utilizado no hidrocraqueamento do cumeno.....	42
Figura 3.4	Foto ilustrativa da unidade de HCC (vista frontal).....	43
Figura 3.5	Foto ilustrativa da unidade de HCC - UFCG (vista geral).....	43
Figura 3.6	Representação do preenchimento do reator da unidade de HCC do cumeno.....	46
Figura 4.1	Difratograma de raios-X do suporte MCM-41 sintetizado.....	50
Figura 4.2	Difratograma de raios-X do suporte MCM-41 calcinado.....	51
Figura 4.3	Difratograma de raios-X dos catalisadores MCM-41 Mo5 e MCM-41 Mo10.....	52
Figura 4.4	Difratograma de raios-X do catalisador MCM-41 Mo10.....	53
Figura 4.5	Difratograma de raios-X do catalisador MCM-41 Ni11Mo10.....	55

Figura 4.6	Difratograma de raios-X do catalisador MCM-41 Ni ₂ Mo ₁₀	54
Figura 4.7	Difratograma de raios-X do catalisador MCM-41 Ni ₅ Mo ₁₀	54
Figura 4.8	Microscopia eletrônica de transmissão do suporte MCM-41 sintetizado..	56
Figura 4.9	Microscopia eletrônica de transmissão do suporte MCM-41 calcinado....	56
Figura 4.10	Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MCM-41 Ni ₁ Mo ₁₀	57
Figura 4.11	Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MCM-41 Ni ₂ Mo ₁₀	58
Figura 4.12	Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MCM-41 Ni ₅ Mo ₁₀	58
Figura 4.13	Energia dispersiva de raios-X do suporte MCM-41 sintetizado.....	59
Figura 4.14	Energia dispersiva de raios-X do catalisador MCM-41 Mo ₁₀	60
Figura 4.15	Energia dispersiva de raios-X do catalisador MCM-41 Ni ₁ Mo ₁₀	60
Figura 4.16	Energia dispersiva de raios-X do catalisador MCM-41 Ni ₂ Mo ₁₀	61
Figura 4.17	Energia dispersiva de raios-X do catalisador MCM-41 Ni ₅ Mo ₁₀	61
Figura 4.18	Atividade dos catalisadores na reação de HCC do cumeno em função do tempo.....	63
Figura 4.19	Conversão dos catalisadores na reação de HCC do cumeno em função do tempo.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Teores dos óxidos nos catalisadores suportados em MCM-41.....	39
Tabela 3.2	Condições da coluna cromatográfica.....	45
Tabela 4.1	Resultados de análise química das amostras MCM-41 impregnadas com MoO ₃ e NiO.....	55
Tabela 4.2	Propriedades físico-químicas do suporte e dos catalisadores NiMo.....	62
Tabela 4.3	Médios valores de atividade e conversão na reação de HCC do cumeno.....	64
Tabela 4.4	Médios valores de seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno.....	66

NOMENCLATURA

af	Após calcinação
ASS	Espectrometria de absorção atômica
bf	Antes da calcinação
BET	Brunauer, Emmett and Teller
CENPES	Centro de pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello
CTABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DRX	Difração de raios-X
EDX	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
IFP	Instituto francês de petróleo
HCC	Hidrocraqueamento catalítico
HCC1	Hidrocraqueamento de cadeia principal
HCC2	Hidrocraqueamento de cadeia lateral
HDN	Hidrodenitrogenação
HDR	Hidrorrefino
HDS	Hidrodessulfurização
HID	Hidrogenados
HSV	Velocidade espacial
MCM-41	Material cristaline móbile
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MoO ₃	Óxido de molibdênio

M41S	Família de peneiras moleculares compostas de silicato ou aluminossilicato
PFE	Ponto de ebulição final
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
NiO	Óxido de níquel
N ₂	Nitrogênio
NiMo	Níquel e molibdênio
S	Enxofre
SEL	Seletividade
Si	Silício
TEOS	Tetraortossilicato
TPD	Dessorção à temperatura programada
TPR	Redução à temperatura programada
TH/C	Transferência de hidrogênio e de craqueamento
UOP	Universal oil products
USY	Ultrastable zeolite (Zeólita Y ultraestável)

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstroms
Bz	Benzeno
cC6	Ciclohexano
F_{cum}	Fluxo de cumeno (mol/min)
P_A	Produtos de alquilação
$P_{\text{C6-C9}}$	Produtos formados com número de carbono variando entre 6 e 9
P_F	Moles totais de produtos formados
P_{ISF}	Moles de produtos isomerizados formados
P_{HF}	Moles de produtos hidrogenados formados
$P_{(\text{mcp} + \text{Bz} + \text{cC6})}$	Moles dos produtos (mcp + Bz + cC6) formados
p/p	Peso por peso
m_{cat}	Massa de catalisador (g)
mcp	Metilciclopentano
X_A	Conversão fracional
θ	Ângulo de difração

RESUMO

As reservas petrolíferas nos lençóis mais externos estão entrando em um processo de esgotamento e, conseqüentemente, a descoberta de petróleo em camadas mais profundas exigirá novas técnicas de extração e de refino. Assim as refinarias de petróleo estão processando, cada vez mais, cargas pesadas, devido a mudanças na composição do petróleo. O crescente rigor de novas legislações ambientais tem gerado uma grande demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores de Hidrorrefino (HDR), em especial aos de Hidrocraqueamento Catalítico (HCC), com desempenho superior aos empregados até o momento. O desenvolvimento de novos catalisadores de HDR exige a análise de novas fases ativas, novos promotores ou novos suportes. A família de M41S e outras peneiras mesoporosas têm área superfície extremamente elevadas ($\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e volume de poros ($\approx 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$), o que fornece novas possibilidades para obter catalisadores que possuem elevada capacidade de dispersão do MoO_3 em MCM-41, quando comparada com zeólitas do tipo NaZSM-5 e NaY. O MCM-41 foi sintetizado utilizando-se baixas concentrações de surfactante, à temperatura ambiente, o que torna essa metodologia simples e economicamente interessante. Como resultado obteve-se o suporte MCM-41 bem ordenado a 500°C por 4 horas. As impregnações com Níquel promoveram uma redução na intensidade dos picos característicos por DRX, no entanto pela técnica de MET, pode-se observar a distribuição uniforme dos canais do MCM-41. Pela análise da determinação da área e volume de poro observou-se uma área do suporte superior ao relatado na literatura. Após as impregnações pode-se observar a diminuição da área e volume em função do aumento do teor de metal utilizado. Os catalisadores em estudo mostraram-se estáveis para a reação de HCC do cumeno durante as sete horas de reação. Nas condições operacionais utilizadas, os resultados de atividade catalítica apresentados pelos catalisadores MCM-41 Ni1Mo10 e MCM-41 Ni2Mo10 foram superiores ao comparar com o de referência. A atividade e conversão diminuíram com o acréscimo do teor de metal impregnado. O catalisador de referência apresentou seletividade a HID.

PALAVRAS-CHAVE: MCM-41, HCC, Atividade e seletividade.

ABSTRACT

The reserves of petrol in the more external layers of oil are beginning to exhaust and, consequently, the finding of petrol in deeper layers will demand new techniques of extraction and refinement. For that reason, the refineries of petrol are processing increasingly heavier loads, due to changes in the composition of petrol. The growing severity of the new environmental laws has caused a great demand for the development of new hydrorefinement catalyzers (HDR), specially the catalytic hydrocracking ones with a performance superior than the ones employed up to now. The development of new HDR catalyzers demands the analysis of new active phases, new promoters or supports. The M41S family and other mesoporous sieves have a wide superficial area ($\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) and pore volume ($\approx 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$), which gives new possibilities to obtain catalyzers that have a high dispersion capacity of the MoO_3 in MCM-41, when compared to the zeolites of the kind NaZSM-5 and NaY. The MCM-41 was synthesized using low concentrations of surfactant at the room temperature, which makes this methodology simple and economically interesting. As a result, the support (MCM-41) was regularly obtained at the temperature of 500°C for 4 hours. The impregnations with nickel promoted a reduction in the intensity of the characteristic peaks by DRX. However, by the technique of MET, one can observe the uniform distribution of the MCM-41 channels. By the analysis of the area and pore volume definition, an area of support superior to the one observed in the literature was observed. After the impregnations, the lowering of area and volume in function of the metal percentage used was observed. The catalyzers under investigation showed stability in the cumene hydrocracking reaction during seven hours of reaction. In the used operational conditions, the results of catalytic activity presented by the catalyzers MCM-41 Ni1Mo10 and MCM-41 Ni2Mo10 were superior when compared to the one catalyzer used as a reference. The activity and conversion decreased with the raising of the impregnated metal percentage. The reference catalyzer presented selectivity to HID.

Keywords: MCM-41, HCC, activity and selectivity.

1 INTRODUÇÃO

Em função das crescentes exigências das leis ambientais e da sociedade por combustíveis mais limpos, o hidrotreatamento catalítico de frações de petróleo tem recebido grande atenção por parte das refinarias. Os principais heteroátomos presentes nas cargas de petróleo são enxofre e nitrogênio, cujos processos de tratamento recebem a denominação de hidrodessulfurização (HDS) e hidrogenitrogenação (HDN), respectivamente (BARBOSA & SANTOS, 2001).

As refinarias nacionais foram inicialmente projetadas para processar um petróleo leve e havia um baixo consumo de gás natural industrial. Atualmente, com o aumento da produção do petróleo pesado e com elevados índices de compostos sulfurados, cresceu também a necessidade de novas tecnologias para o processamento deste óleo ou a adaptação tecnológica das unidades de refino, visando à produção de derivados leves mais nobres, como GLP, gasolina, diesel e nafta. No Brasil, as refinarias necessitam ser adaptadas, visando extrair derivados de maior valor e qualidade (ARAÚJO, 2004).

No caso do petróleo brasileiro, mais especificamente o da Bacia de Campos, que corresponde a uma fração considerável da produção nacional (atualmente, cerca de 73%), os teores de compostos nitrogenados são considerados elevados, comparado com o petróleo da Arábia. Isso provoca o envenenamento dos catalisadores nos processos de hidrocrackeamento (HCC) e hidrodessulfurização (HDS) reduzindo sua seletividade e sua atividade, uma vez que eles reagem com os sítios ácidos do catalisador, ocasionando a sua desativação e tornando mais crítico o processo de hidrogenitrogenação (APELIAN *et. al.*, 1993).

As reservas petrolíferas nos lençóis mais externos estão entrando em um processo de esgotamento e, conseqüentemente, a descoberta de petróleo em camadas mais profundas exigirá novas técnicas de extração e de refino. O processamento de cargas pesadas se dá devido a mudanças na composição do petróleo (ZHAO, *et al.*, 1996).

Como o óleo pesado apresenta em sua composição moléculas volumosas e densas, incluindo os compostos sulfurados, catalisadores de aluminossilicatos mesoporosos do tipo MCM-41 contendo uma combinação de metais de transição (Ni e Mo) são atrativos. Estes

materiais apresentam alta área superficial, tamanho e volume de poros, sendo viáveis para o acesso de moléculas volumosas.

Este trabalho tem como objetivo gerar conhecimento científico e tecnológico, através do desenvolvimento de catalisadores do tipo MCM-41 como suportes de metais como níquel e molibdênio na reação de hidrocraqueamento do cumeno.

1.1 objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores de NiMo usando material mesoporoso do tipo MCM-41 como suporte para atuar na reação de hidrocraqueamento do cumeno.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o suporte de MCM-41;
- Impregnar os óxido metálicos NiO e MoO₃ em MCM-41;
- Caracterizar através de análises físico-química o suporte MCM-41 e os catalisadores;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores NiMoMCM-41 na reação de HCC do cumeno.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre negro e o castanho-claro (THOMAS, 2001).

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Quando a mistura contém uma maior percentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão (THOMAS, 2001).

O petróleo contém centenas de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos.

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás.

Outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2001).

Os compostos nitrogenados tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do cru (MINDERHOUD & VEEN, 1993). Cerca de 90 % dos petróleos brutos apresentam menos do que 0,2% em massa de nitrogênio, se concentrando mais nas frações pesadas e residuais do petróleo e teores de 0,25% em peso são considerados altos. Para minimizar estes teores, diversas pesquisas no desenvolvimento de catalisadores de hidrogenitrogenação (HDN) estão sendo realizadas com o objetivo de retirar compostos de nitrogênio da carga efluente. Estes catalisadores possuem uma parte estrutural que suporta os metais impregnados a ela.

2.2 Hidrotratamento

O tratamento de frações de petróleo com gás hidrogênio (H_2) é denominado de hidrotratamento. Como este processo ocorre normalmente na presença de catalisadores, recebe a denominação de hidrotratamento catalítico e quando os catalisadores são sólidos são então chamados de hidrotratamento catalítico heterogêneo.

O termo hidrotratamento catalítico é normalmente usado para designar processos nos quais o objetivo é remover heteroátomos de substâncias das cargas utilizando como reagente o hidrogênio e com catalisadores presentes nas reações. Segundo Angelici (1997), quando o principal objetivo do hidrotratamento for reduzir o teor de compostos nitrogenados, este chama-se hidrogenitrogenação.

2.2.1 Hidrocraqueamento catalítico (HCC)

Hidrocraqueamento é um processo catalítico de refino capaz de melhorar cargas de petróleo por meio da adição de hidrogênio, remoção de impurezas e craqueamento para faixas de ebulição desejadas (GRUIA, 2006). Trata-se de um processo extremamente versátil que pode ser utilizado em diferentes formas, e uma de suas vantagens é a habilidade em quebrar cargas aromáticas de alto ponto de ebulição produzidas pelo craqueamento catalítico ou coqueamento. Para se ter total vantagem no hidrocraqueamento, o processo deve ser integrado na refinaria com outras unidades de processo. Na produção de gasolina, por exemplo, o produto da unidade de hidrocraqueamento deve ser reprocessado em uma unidade de reforma catalítica devido ao seu alto teor de naftenos e baixa octanagem (SPEIGHT & ÖZÜM, 2002).

Principais vantagens do processo de hidrocraqueamento catalítico:

- Altos rendimentos em gasolina de boa octanagem e óleo diesel;
- Produção de uma quantidade volumosa da fração de gás liquefeito de petróleo (GLP);

- Melhor balanceamento na produção de gasolina e frações intermediárias destiladas;
- Complementação ao FCC, com a conversão de cargas que não podem ser tratadas neste processo (resíduos de vácuo, gasóleos de reciclo, extratos aromáticos, dentre outras).

A principal desvantagem reside na necessidade de implantar equipamentos caros e de grande porte, devido às condições drásticas do processo. Unidades de geração de hidrogênio e de recuperação de enxofre devem também estar presentes, de forma que elevado investimento deve ser feito na construção do sistema completo.

Para uma classe de hidrocarbonetos, “leve” significa peso molecular baixo, ponto de ebulição baixo, densidade baixa, e razão hidrogênio-carbono (H/C) alta. Metano, o hidrocarboneto mais leve, tem uma razão H/C de 4,0. Benzopireno ($C_{20}H_{12}$) tem uma razão H/C de 0,6. A razão H/C em óleos crus comumente usados encontram-se na faixa de 1,5 a 2,0 e a H/C para asfaltenos é 1,15 (ROBINSON & DOLBEAR, 2006).

O hidrocraqueamento é o processo de uso mais recente do que o craqueamento térmico, visco-redução e coqueamento. Na verdade, o uso de hidrogênio em processos térmicos foi talvez o mais significativo avanço na tecnologia de refino durante o século XX (SPEIGHT & ÖZÜM, 2002).

Os produtos obtidos a partir do processo de hidrocraqueamento abrangem hidrocarbonetos olefínicos na faixa de gases leves a gasolinas, até resíduos. Dependendo das condições de operação, o processo poderia ser adaptado para maximizar a produção de gasolina, combustível de aviação ou diesel (MATAR, 2000).

Inicialmente, as unidades de hidrocraqueamento construídas nos EUA (a primeira em 1958) serviam para converter cargas poliaromáticas em gasolina e gás. A partir dos anos 70, as novas unidades foram essencialmente construídas na Europa, no Médio Oriente e Extremo Oriente, sendo a produção orientada para os destilados médios. Existem atualmente cerca de 120 unidades de hidrocraqueamento em todo o mundo, metade nos EUA, correspondendo a uma capacidade global de 180 milhões de toneladas por ano. As principais empresas detentoras desses processos são a UOP/Unocal (Unicracking), a Chevron (Isocracking e Isomax), a Shell e o IFP. Todos os processos utilizam reatores de leito fixo que operam a pressões de 50 a 200 bar e a temperaturas entre 300 e 450°C (GUISNET & RIBEIRO, 2004).

Embora a primeira instalação comercial de uma unidade empregando o tipo de tecnologia atual tenha sido iniciada na Chevron's Richmond, refinaria da Califórnia em 1960, o hidrocraqueamento é um dos mais antigos processos de conversão de hidrocarbonetos. Sua origem referencia que hidrocarbonetos insaturados poderiam ser hidrogenados em fase vapor sobre catalisadores a base de níquel (GRUIA, 2006).

Há um número de processos de hidrocraqueamento patenteadas. Com exceção dos processos H-Oil e LC-Fining, todos os outros em uso atualmente são processos catalíticos de leito fixo com fluxo descendente (GARY & HANDWERK, 2001).

Os processos de hidrocraqueamento são semelhantes entre si, e podem funcionar com um ou dois estágios de reação, segundo a natureza da carga e o objetivo de produção. Assim, pode-se trabalhar visando a maximização de cortes de GLP, gasolina, querosene de jato ou diesel. Atualmente, o processo em duas etapas é mais empregado, por permitir maior flexibilidade de cargas e proporcionar a produção de frações diversas de acordo com as necessidades de mercado. A Figura 2.1 apresenta um processo de hidrocraqueamento em duas etapas (NETO & GURGEL, 2009).

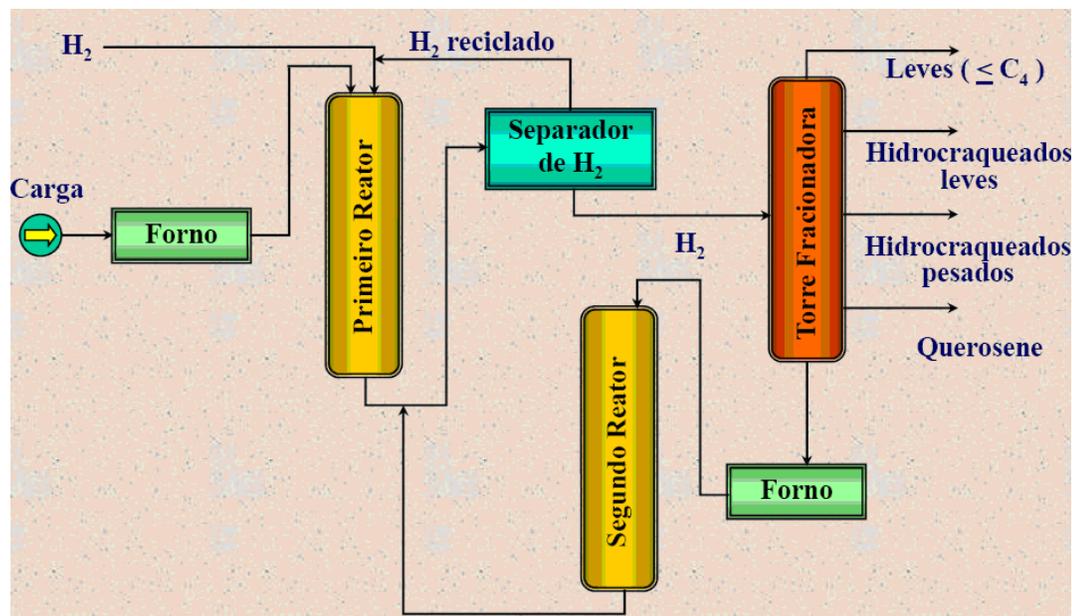


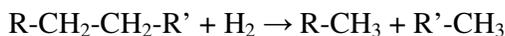
Figura 2.1: Processo de hidrocrackeamento em duas etapas.

Fonte: NETO & GURGEL, 2009.

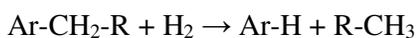
Os processos de HCC que operam em duas etapas compreendem dois reatores com separação intermediária de produtos. No primeiro, reator, o catalisador de HDT ($\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{NiWS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) permite transformar compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados em hidrocarbonetos, H_2S , NH_3 e H_2O , e ainda hidrogenar os aromáticos. Uma parte da carga (10 a 50%) é hidrocrackeada. O produto líquido é fracionado, enquanto que H_2 , H_2S , NH_3 , C_1 , e C_2 são enviados para uma unidade de separação de H_2 . A fração que corresponde à carga hidrotratada, mas não convertida é enviada para o segundo reator, onde se efetua o hidrocrackeamento catalítico (MAXWELL *et al.*, 1997).

As principais reações do processo são:

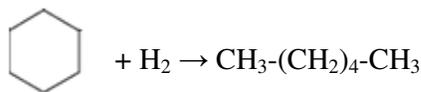
- Hidrocrackeamento simples:



- Hidrodesalquilação:



- Isomerização e abertura de anéis naftênicos:



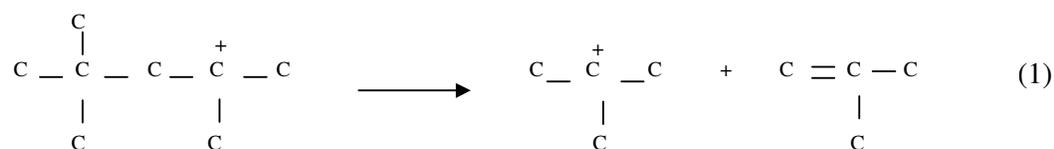
2.3 Reações de hidrocraqueamento catalítico

O craqueamento de uma carga de FCC envolve inúmeras etapas interligadas: craqueamento de alcanos, de alcenos, de cicloalcanos e de alquilaromáticos, isomerização, transferência de hidrogênio, e ainda as etapas de condensação, ciclização e transferência de hidrogênio que conduzem à formação de coque, etc. As reações ocorrem por catálise ácida, via intermediários carbocatiônicos.

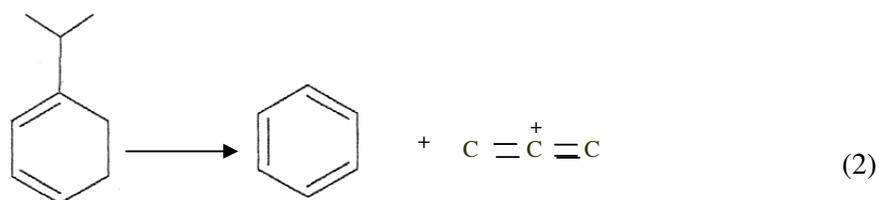
Os metais da carga depositados sobre os catalisadores de craqueamento catalisam reações de desidrogenação, hidrogenólise, etc., conduzindo assim a um aumento de formação de produtos indesejáveis: gases (H_2 , C_1 e C_2) e coque.

A primeira etapa das reações de craqueamento é a formação de carbocátions. Os reagentes do tipo alceno e aromático, com caráter básico, adsorvem-se sobre os centros protônicos da zeólita na forma de íons carbênios. A protonação de hidrocarbonetos saturados, não básicos é mais difícil, mas ainda assim é possível sobre zeólitas. Contudo, esta protonação desempenha apenas um papel secundário no FCC, visto que os alcanos são geralmente ativados por transferência de hidretos para os íons carbênios do meio reacional (FIGUEREDO & RIBEIRO, 2007).

A segunda etapa é a ruptura das ligações C – C por cisão β dos íons carbênios,

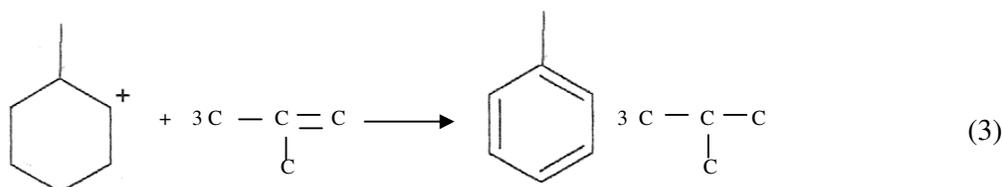


Ou íons carbênios:



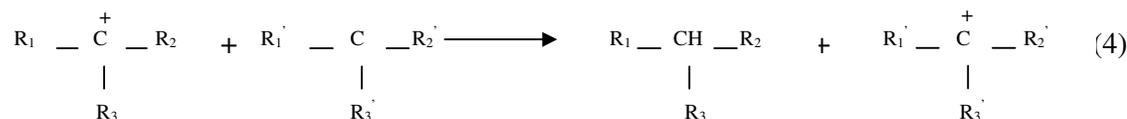
A ruptura é tanto mais rápida quanto mais estável são os íons carbênicos envolvidos.

As reações de craqueamento teoricamente conduzem a quantidades significativas de alcenos: (i) uma molécula de alceno por uma molécula de alcano ou de alquilaromático craqueada; (ii) duas moléculas de alcenos ou de nafteno craqueado. Porém, tal não acontece na prática. O *déficit* de alcenos deve-se a uma rápida transferência de hidrogênio dos cicloalcanos ou dos precursores de coque para os alcanos:



O mecanismo de transferência de hidrogênio é bastante simples, compreendendo uma sequência de etapas de protonação de alcenos, de transferência de hidretos e de desprotonação.

A transferência de hidrogênio desempenha um papel fundamental, não só na natureza dos produtos formados – diminuição dos teores de alcenos e naftenos, com conseqüente aumento dos teores de alcanos e aromáticos – mas também na diminuição de tamanho desses mesmos produtos. De fato, esta distribuição é controlada pela transformação das olefinas ou dos íons carbênicos em alcanos, antes que os primeiros se craqueiem em produtos leves:



Quanto maior for a razão entre as velocidades de transferência de hidrogênio e de craqueamento (TH/C), maior será o rendimento em gasolina e maior conteúdo da gasolina em aromáticos e alcanos (FIGUEREDO & RIBEIRO, 2007).

3.3.1 Cumeno enquanto molécula modelo

O principal objetivo da utilização de reação-modelo na caracterização de um catalisador é avaliar a sua atividade, seletividade e estabilidade. Além disso, as reações-modelo são também uma ferramenta muito eficiente para a caracterização dos sítios ativos e do meio que os circunda (porosidade).

A tendência natural é limitar as características dos catalisadores às suas propriedades físicas e físico-químicas. Infelizmente, estes métodos, embora com grande interesse, não são suficientes para garantir a *performance* dos catalisadores devido a várias razões (FIGUEREDO & RIBEIRO, 2007).

1) as correlações estabelecidas raramente levam em conta todas as características desejadas de um catalisador, limitando-se apenas a atividade como se essa fosse a única propriedade, não considerando outras propriedades essenciais como a seletividade e estabilidade.

2) os métodos físicos e físico-químicos de caracterização são efetuados em condições muito diferentes das escolhidas para a reação. Deste modo, a superfície caracterizada é frequentemente muito diferente da responsável pela reação catalítica.

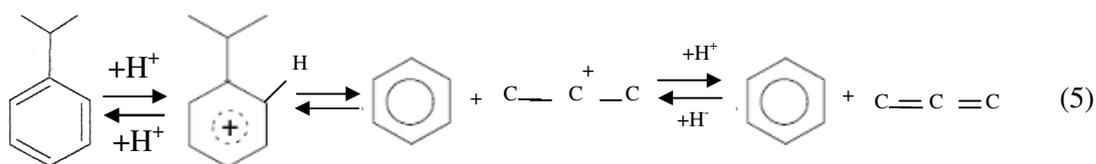
3) esta diferença é frequentemente ampliada pelos rápidos fenômenos de desativação que frequentemente acontecem durante o período da reação, afetando consideravelmente os seus sítios ativos e o meio que os circunda.

Estas razões levam a opção pela utilização de reações modelo, atuando em condições operacionais estabelecidas. Porém, embora os métodos físicos e físico-químicos não permitam avaliar verdadeiramente a qualidade de um catalisador, eles são essenciais para a

compreensão (natureza dos sítios ativos, intermediários reacionais) e para o desenvolvimento de novos catalisadores ou melhoramento dos catalisadores existentes.

Em catalisadores ácidos, os alquilaromáticos podem sofrer várias reações, chamadas desalquilação, isomerização e dismutação. O significado relativo destas reações depende do aromático, do catalisador e das condições operacionais.

A desalquilação do cumeno em benzeno e propano é a reação mais usada para caracterizar catalisadores ácidos. Esta reação muito simples pode ser considerada como uma reação de substituição de eletrólito de um íon isopropílico por um próton.



Um estudo cinético muito completo dessa reação foi realizado com sílica/alumina mostrando que todos os seus resultados são compatíveis com um esquema de reação cinética na qual a adsorção de cumeno segue uma isoterma de Langmuir e a velocidade de craqueamento é proporcional ao número de moléculas de cumeno quimissorvidas nos sítios ativos. Como se pode esperar deste esquema, a reação apresenta uma cinética de ordem zero para pressões elevadas de cumeno, sendo, assim, possível por meio da teoria da velocidade absoluta calcular o número de sítios ativos (FIGUEREDO & RIBEIRO, 2007).

Várias reações secundárias podem acompanhar as reações de cumeno em propano e benzeno. Assim, foi demonstrado que 50% das moléculas de cumeno partem violentamente para um mecanismo iônico e 50% por um mecanismo do tipo radicalar com a formação de estireno e metilestireno sobre alumina entre 350 e 550°C. Este caminho radicalar para o craqueamento ocorre também a temperaturas superiores a 500°C em zeólitas Y permutadas com íons alcalino e alcalino terrosos. A baixas temperaturas (180°C) no suporte do catalisador de hidrocrackeamento, a reação que prevalece é a dismutação. Finalmente, numa zeólita Y permutado com lantânio (altamente ativo), foram observados mais de 60 produtos de reação; sob condições iniciais a 360°C a desalquilação do cumeno (baseada no rendimento de propano) obtem 64% do cumeno total convertido. Em todos os catalisadores, o coque é um

produto que se forma em quantidades significativas, o que facilmente se compreende uma vez que a mistura reacional contém aromáticos e olefinas (propeno, mas também estireno e metilestireno), bem conhecidos como precursores de coque (FIGUEREDO & RIBEIRO, 2007).

2.4 Catalisadores nos processos de hidrorrefino

Os gasóleos oriundos dos petróleos da Bacia de Campos, hoje responsáveis por cerca de 80% da produção nacional, têm características peculiares bem distintas (alto teor de nitrogenados, elevada acidez naftênica e baixo teor de sulfurados) daqueles provenientes de petróleos árabes já bastante conhecidos mundialmente. Neste sentido, tem gerado uma demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores de hidrorrefino (HDR), em especial de HCC, superiores aos empregados até o momento. (LIMA & BELATO, 2002)

O desenvolvimento de novos catalisadores de HDR exige a análise de novas fases ativas (PECORARO & CHIANELLI, 1981; ABE & BELL, 1993), novos promotores (MACHADO *et al.*, 1989; JIRATOVA & KRAUS, 1986) ou novos suportes (BREYSSE *et al.*, 1981).

Um catalisador ideal para o melhor aproveitamento desse petróleo pesado deve ser capaz de:

- Promover a hidrogenação.
- Craquear moléculas volumosas.
- Reduzir a quantidade de heteroátomos nos produtos finais.
- Resistir aos venenos das cargas de alimentação quando se opera sob condições severas de pressão e temperatura.

Nos processos de HDR são universalmente empregados catalisadores à base de sulfetos de molibdênio ou tungstênio, promovidos por cobalto ou níquel, suportados sobre γ -

alumina. No caso dos processos de HCC, os catalisadores costumam conter, ainda, zeólitas em sua composição, visando conferir-lhes acidez adequada (SILVA *et al.*, 1998).

Os catalisadores usados no processo de HCC (ALI *et al.*, 2002) são bifuncionais e são capazes de craquear hidrocarbonetos de alto peso molecular e hidrogenar insaturados que são formados durante a fase de craqueamento.

O equilíbrio entre a função ácida e hidrogenante é o parâmetro fundamental que governa a atividade e seletividade de um catalisador. Uma função ácida fraca e uma função hidrogenante forte produzem catalisadores com baixa atividade, quando operados a alta temperatura (390°C ou acima) e baixa velocidade espacial ($HSV \leq 2$), porém apresentam boa seletividade a destilados médios. Ao contrário, uma função ácida forte e uma função hidrogenante fraca produzem catalisadores muito ativos, mas, poucos seletivos a destilados médios.

Benazzi *et al.*, (2002) mostraram experimentalmente que o fator fundamental que determina a distribuição de produtos de HCC é o tamanho dos poros do catalisador bifuncional selecionado para converter determinadas frações.

Cabral (2008) avaliou catalisadores de NiMo suportados em zeólita Beta e SAPO -5 em reações de HCC do cumeno. Os teores impregnados para os suportes foram de 10, 15 e 20% p/p de MoO_3 e o valor fixo de 4% p/p de NiO. A reação ocorreu a 300°C e 50 bar. O valor médio da atividade dos catalisadores em zeólita Beta na reação de HCC do cumeno foi de $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, superior ao valor obtido pelo catalisador comercial. Para o SAPO-5, os valores das atividades obtidos foram de 0,21; 0,28 e 0,24 $\times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e se mostraram inferiores ao apresentado pela amostra de referência.

Araújo (2008) preparou catalisadores usando o suporte NaY com 5, 10 e 15% p/p de MoO_3 e 4% p/p de NiO. Os catalisadores foram avaliados no processo de HCC a pressão de 30 bar, com temperaturas de reação de 350 e 400°C. O desempenho dos catalisadores NiMo baseado em zeólita Y obteve valores de atividade em torno de $3,9 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para os suportes impregnados com NiMo.

Azevedo Júnior (2009) desenvolveu catalisadores de NiMo suportados em SAPO-5 na reação de HCC do cumeno com porcentagens de 5, 7,5 e 10% p/p de MoO_3 e 1% p/p de NiO e obteve como produtos principais da reação benzeno e propano. Os testes de HCC seguiram à pressão de 30 bar e temperatura de 370°C e carga líquida molar de 10% de cumeno, 88,5%

de hexano e 1,5% de dissulfeto de carbono. Além disso, obteve atividade de $7,6 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para o catalisador de referência e o valor médio de $5,45 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para os demais catalisadores estudados.

Deve-se considerar segundo Cabral (2008), que um incremento de atividade de HCC pode ser obtida durante a sulfetação dos cristalitos da fase ativa na presença de H_2 gerando na superfície do suporte grupos terminais do tipo - SH, que podem atuar como sítios de Bronsted, porém menos ácidos que os associados ao suporte.

Durante muito tempo acreditou-se que os suportes usados em catalisadores de hidrorrefino apresentavam comportamento inerte à reação, ou seja, apresentavam função exclusiva de sustentação da fase ativa. Santos (1999), investigou a influência de diferentes suportes óxidos na atividade de catalisadores NiMo em reações de hidroprocessamento e constatou que a natureza destes influenciou na atividade catalítica. De acordo com as propriedades físico-químicas, houve maior ou menor interação com a fase ativa ou, no caso daqueles que apresentaram propriedades ácidas, ocorreu reações paralelas como as de isomerização e craqueamento.

Além disso, existe o efeito *spillover* observado por Du *et al.*, 2005 em que a fase ativa CoMoS adsorve H_2 , fornecendo hidrogênios ‘spilt-over’ aos sítios ácidos, onde se formam grupos hidroxilas, que favorece reações de catálise ácida.

Corma *et. al.*, (1995) compararam a atividade catalítica do NiMo/MCM-41 e da NiMo/USY na conversão do gasóleo de vácuo não tratado e do gasóleo de vácuo hidrotratado. Os resultados obtidos por eles mostram que o catalisador mais ácido baseado em USY é menos ativo para o hidrocraqueamento moderado (450°C e 30 atm) do que o catalisador baseado em MCM-41. Segundo os pesquisadores, estes resultados podem sugerir que a acessibilidade das moléculas grandes da alimentação é fundamental aos sítios ácidos de Bronsted do suporte desempenham um papel importante na conversão de hidrocraqueamento observada. Assim, a fração dos sítios ativos acessíveis às moléculas da alimentação será maior no aluminossilicato mesoporoso NiMo/MCM-41 do que no sistema microporoso da zeólita NiMo/USY. Por outro lado, o catalisador NiMo/MCM-41 apresenta uma atividade catalítica menor do que a NiMo/USY para o hidrocraqueamento, que ainda contém uma quantidade significativa de compostos com ponto de ebulição final (PFE) maior do que 360°C . Segundo os autores, a maior conversão de hidrocraqueamento obtida para a alimentação hidrotratada,

ao contrário do que foi observado para o gasóleo não tratado, com a zeólita NiMo/USY pode ser atribuído, por um lado, ao baixo índice de nitrogênio orgânico na alimentação hidrotratada que diminui o envenenamento dos sítios mais ácidos de Bronsted da zeólita e, por outro lado, ao elevado índice de moléculas parcialmente craqueadas formadas após o hidrotratamento.

Alguns trabalhos (CORMA *et al.*, 1995) utilizando o gasóleo de vácuo como reagente foram desenvolvidos no sentido de verificar o desempenho da zeólita HY exclusivamente na reação de hidrocraqueamento e compará-la aos materiais mesoporosos como o AIMCM-41 e o MSA. Um exemplo disso foi conversão do gasóleo de vácuo não tratado (2,53% de S e 2900 ppm de N₂) em que, a 450°C e 30 atm. A uma conversão de hidrocraqueamento de aproximadamente 50%, que é a conversão tipicamente conseguida no hidrocraqueamento moderado, o NiMo/MCM-41 é mais seletivo para os destilados médios, que têm pontos de bolhas (PFE) na faixa de 195 - 360°C, e menos seletivo para os gases (C1-C4) e a nafta (C5-195°C) do que a USY. Por outro lado, a 450°C e 39,5 atm, o catalisador NiMo/MCM-41 apresenta uma atividade menor do que a NiMo/USY para o hidrocraqueamento do gasóleo hidrotratado (0,15% de S e 2000 ppm de N₂), que ainda contém uma quantidade significativa de compostos com PFE maior do que 360°C. Nesse caso, o catalisador NiMo/MCM-41 também produz um craqueamento mais seletivo para os destilados médios do que a NiMo/USY, fornecido pela força ácida mais suave da matriz.

Tem de ser considerado que o sobre craqueamento mais elevado produzido na zeólita NiMo/USY é também devido ao maior número de sítios ácidos mais fortes e a uma taxa de difusão mais baixa dos produtos nos microporos do catalisador baseado na zeólita NiMo/USY.

Os resultados mostraram que os materiais AIMCM-41 são bons catalisadores para o hidrocraqueamento do gasóleo de vácuo mesmo em condições severas de temperatura e pressão (450°C e 30 atm), havendo portanto boas perspectivas da substituição dos catalisadores comerciais baseados em USY pelos materiais mesoporosos MCM-41.

2.5 Peneiras moleculares

Este termo foi empregado pela primeira vez por McBain em 1932 para definir materiais sólidos microporosos com a propriedade de adsorver moléculas seletivamente. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos coordenados tetraedricamente (URBINA, 1997).

O reino mineral é abundante em exemplos de materiais porosos. A pedra-pomes, encontrada em qualquer farmácia, é um ótimo exemplar de material poroso porque sua porosidade é evidente, mesmo sem o auxílio de nenhum equipamento (MASCARENHAS, *et al.*, 2001).

Segundo Breck *et al.*, (1992) o desenvolvimento de porosidade em minerais depende de uma série de fatores que controlam a solidificação do magma. Durante a cristalização do magma em regiões de média a grande profundidade, os compostos anidros cristalizam-se primeiramente. Isto faz com que os componentes voláteis, principalmente a água, se acumulem em zonas de cristalização subterrâneas. Essa acumulação de componentes voláteis já foi considerada uma das causas do vulcanismo e da expulsão de lava.

A precipitação de materiais anidros e a acumulação de água tornam o magma mais fluido, por causa do aumento do grau de dissolução de seus componentes. Além disso, ligações Si-O-Si e Si-O-Al são hidrolisadas e reformadas. As temperaturas e pressões envolvidas são altas, acelerando os processos de cristalização e aumentando ainda mais o acúmulo de água.

Os minerais porosos formam-se nessas condições: altas temperaturas e pressões. Entretanto, é preciso estabilizar os canais e cavidades desses minerais, pois, de outra forma, a pressão acabaria por destruir a rede porosa em formação.

Essa estabilização também é efetuada pela água, que se incorpora aos sólidos e preenche os canais, na maioria das vezes na forma de soluções salinas ou alcalinas (BARRER, 1982).

O ramo da química dedicado ao preparo de materiais, tanto inorgânicos quanto orgânicos, cuja estrutura e porosidade são obtidos sob medida, tendo em vista alguma

utilização específica, vem emergindo como uma área de considerável interesse, tanto tecnológico quanto científico.

Materiais com porosidade controlada são, por exemplo, especialmente importantes em aplicações onde o reconhecimento molecular é necessário, tal como suporte e/ou catalisadores, peneiras moleculares, adsorventes e sensores químicos. As cavidades destes materiais podem servir como nano-reatores ou hospedeiros, no interior dos quais *clusters* de semicondutores, arranjos de moléculas orgânicas ou filamentos quânticos (empregados como dispositivos óptico-eletrônicos, em óptica não linear e na aquisição de processamento de imagens), são obtidas com tamanho e estrutura desejados, mediante o confinamento imposto por tais cavidades (LIU *et al.*, 1995).

As peneiras moleculares constituem uma família de materiais porosos que possuem a capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve a existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas. Tais materiais podem ser obtidos em diversas composições, e geralmente são formados pela união dos átomos formadores da estrutura ao redor de um agente direcionador, os chamados arranjos supramoleculares, que formam os canais e as cavidades.

Estes materiais apresentam as seguintes características: tamanho e forma de poros bem definidos quando comparados a outros materiais mesoporosos; ajuste fino de tamanho do poro dentro de valores acima citados, alta estabilidade térmica e hidrotérmica se adequadamente condensados e um alto grau de ordenamento de poros. As paredes dos poros são amorfas e, portanto não são classificadas como zeólitas, pois estes são materiais que cristalizam quando da sua formação. Estas propriedades pouco usuais são decorrentes do processo de síntese, em que ocorre a interação de estruturas organizadas de moléculas orgânicas (surfactantes) e de espécies de silicatos em fase aquosa, o que o torna potencialmente útil como catalisador em química fina e na produção de compostos químicos em larga escala (BRECK *et al.*, 1992).

Em termos de estrutura e ligação atômica local, a porção inorgânica destes materiais é muito semelhante à sílica amorfa. Eles são sintetizados na presença de íon de surfactante do tipo alquiltrimelâmonio com comprimento da cadeia alquila entre 8 e 18 átomos de carbono. A formação dos arranjos irá depender do comprimento da cadeia alquila utilizada, da concentração do surfactante e da temperatura (ZHOU, 1998).

As peneiras moleculares mesoporosas apresentam alta área superficial e diâmetros de poro bem definidos e ajustáveis (BRECK *et al.*, 1992), propriedades que as tornaram alvo de intensa pesquisa. Estes materiais não possuem a restrição imposta pelo menor diâmetro de poros, presentes nas zeólitas ($< 15 \text{ \AA}$), permitindo a difusão de moléculas bem maiores.

Materiais mesoporosos são tipicamente sólidos não cristalinos ou paracristalinos tais como sílica, aluminas de transição ou lamelares modificados como argilas polarizadas e silicatos. Os poros destes materiais são em geral irregularmente espaçados com larga distribuição de tamanho (SENA JUNIOR, 1999).

2.5.1. MCM-41

A capacidade de selecionar componentes está diretamente relacionada com a estrutura cristalina ordenada, que confere uniformidade às dimensões de seus mesoporos. Por essa razão, são capazes de selecionar (peneirar) as moléculas que podem ter acesso ao espaço intracristalino (SILVA, 2000).

A peneira molecular MCM-41 é um importante membro dentre os silicatos e aluminossilicatos da família M41S. Os materiais à base de MCM-41, possuem mesoporos hexagonais uniformes com tamanhos de poros variáveis (1,5 a 20 nm), é conhecida por possuir área de superfície alta ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), alta capacidade de adsorção de hidrocarboneto ($0,7 \text{ mL/g}$), elevada estabilidade hidrotérmica e corrente térmica (KRESGE *et al.*, 1992). Estas propriedades fornecem a esse material um grande potencial para diversas aplicações, como por exemplo: processos de adsorção/separação ou reações catalíticas (CORMA, 1997; MANN & OZIN, 1996).

Em termos de aplicação como catalisador, o material Al-MCM-41, sendo menos ácido que a maioria das zeólitas microporosas é muito satisfatório para reações catalíticas que requerem locais ácidos fracos ou envolva moléculas orgânicas grandes ($0,7 \text{ nm}$), para qual a maioria dos catalisadores à base de zeólitas ácidas não é possível (YING *et al.*, 1999).

O desempenho catalítico (atividade, taxa de desativação, etc) deste catalisador é a acidez e a propriedade transporte de massa, enquanto que a acidez é relacionada com a

distribuição e concentração de espécies de Al na estrutura. A outra propriedade é geralmente manipulada pela abertura do poro do catalisador (WEN-HUA *et al.*, 2003).

Em 1992, pesquisadores da Móbil Corporation descobriram a família dos silicatos/aluminofosfatos mesoporosa denominada de M41S com estrutura porosa uniforme (BRECK *et al.*, 1992). Esse fato resultou no ressurgimento da pesquisa desses materiais, em todo o mundo. A Figura 2.2 apresenta a estrutura da MCM-41 que é um dos membros da família, Material Cristalina Móvil e possui um arranjo regular de canais uniformes com diâmetro que varia de 15 a 100 Å, dependendo das condições de síntese.

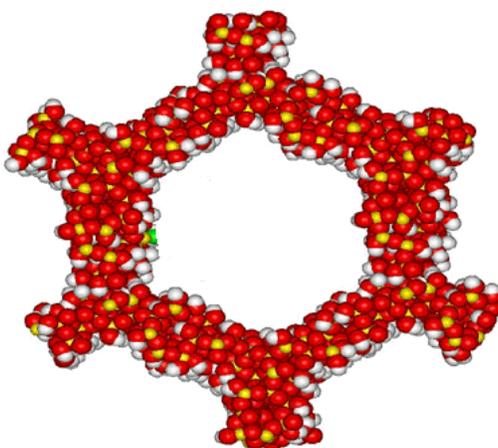


Figura 2.2: Estrutura da MCM-41.

Fonte: GUSEV *et al.*, 1996.

A possibilidade de peneiramento molecular, bem como a distribuição regular de poros e/ou cavidades das peneiras moleculares, permite o desenvolvimento de novos sistemas com compostos orgânicos ou inorgânicos ocluídos. Tais sistemas são de grande interesse na obtenção de novos materiais, onde peneiras moleculares possam ser utilizadas como molde para a síntese destes e no desenvolvimento de processos cinéticos aos processos enzimáticos naturais (BEIN & ENZEL, 1989 e HERRON, 2001). A preparação de compostos ocluídos em peneiras moleculares pode ser feita por vários métodos:

- Troca iônica com *clusters* metálicos ou compostos catiônicos;
- Introdução direta do composto por meio de sublimação;

- Impregnação a partir de uma solução do composto.

Impregnação de compostos diretamente nas cavidades porosas, processo conhecido como *ship in a bottle*, que envolve troca iônica e/ou impregnação dos reagentes de interesse. Este método é utilizado, geralmente, quando o composto que se deseja ocluir é maior do que a janela de acesso da cavidade, desta forma, o composto é construído pela organização de partes pequenas, que possam passar pela janela, diretamente dentro da cavidade (MASCARENHAS, *et al.*, 2001).

2.5.1.1 Síntese do MCM-41

Neves (2003) relata que a manutenção das propriedades interessantes dos materiais microporosos nas peneiras mesoporosas depende da composição e/ou modificação pós-síntese. A MCM-41 é considerada o ponto de partida para posterior preparação de materiais com heteroátomos substituintes ao silício da estrutura, como por exemplo: alumínio, gálio, titânio, vanádio, ferro, manganês e cromo. O uso destes elementos será função do tipo de aplicação para a qual se destina o material final.

A preparação do MCM-41 resultará, geralmente, em produtos com grande área superficial ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) conforme encontrado por Melo (2002) e grande volume poroso ($>0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$). Para sua caracterização, uma das técnicas utilizadas é a Difração de Raios-X. Nesse sentido, a literatura (BRECK *et al.*, 1992) apresenta difratograma padrão que permite, por comparação, a identificação da fase mesoporosa MCM-41.

Desde 1992, vem sendo realizada a síntese de peneiras moleculares mesoporosas, com mesofases formadas por auto-organização de soluções moleculares inorgânicas com moléculas de surfactante. Peneiras moleculares mesoporosas são potencialmente úteis para catalisadores, separação, biomedicina, e encapsulação. O MCM-41 é um novo silicato mesoporoso com poros unidimensionais de tamanhos uniformes, sintetizado por Kresge *et al.*, (1992). A formação deste silicato de base mesofásica, o qual é muito diferente das zeólitas microporosas, é também um tópico de grande interesse (CAI *et al.*, 1999).

Pesquisas da Mobil têm proposto que a MCM-41 se forma via um mecanismo de direcionador. Firouzi *et al.*, (1995) acreditaram que a síntese da peneira molecular mesoporosa à temperatura ambiente era um processo de organização cooperativa dos surfactantes inorgânicos. Resultados de ^{14}N NMR sugerem que peneiras moleculares mesoporosas foram obtidas de soluções de surfactantes isotrópicos, sugerindo que a MCM-41 é realmente formada a partir do método anteriormente proposto por pesquisas da Mobil. Porém, todos os mecanismos citados são baseados nos experimentos em que a concentração do surfactante é maior de que 1% em massa. Aqui descreve-se a rota de síntese onde a concentração do surfactante é muito baixa (próximo de 0,1 – 0,5% em massa). Com este método, a espécie MCM-41, altamente ordenada nas escalas nanométricas é obtida. Este é um exemplo de uma rota cineticamente controlada ao invés de termodinamicamente controlada, conforme citada previamente (CAI *et al.*, 1999).

Os reagentes para a síntese das peneiras moleculares mesoporosas utilizados por Cai *et al.*, (1999), na temperatura ambiente foram: Tetraetilortosilicato (TEOS), água destilada, Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) e Hidróxido de amônio (NH_4OH) como fontes básicas.

2.5.1.2 Mecanismo de formação do MCM-41

O mecanismo de formação do MCM-41 foi investigado intensamente nos últimos anos. Inicialmente foi observada a formação de uma fase desordenada, a qual originou espaço para a formação de uma fase hexagonal ordenada. O processo durou vários dias a uma temperatura de síntese de 50°C . Considerando as informações sobre o mecanismo de síntese do MCM-41 e a influência da adição do ácido na química sol - gel do sistema, o efeito positivo da adição do ácido na ordem de grande escala e a estabilidade hidrotérmica dos materiais MCM-41 podem ser explicados. A Figura 2.3 representa o mecanismo de formação do MCM-41. Na etapa (a) é apresentado o direcionador e a mistura de silicatos; a etapa (b) é caracterizada por mesofases de silicato surfactante hexagonais formado por moléculas de surfactante carregadas positivamente e oligômeros de silicato carregadas com múltiplas

cargas negativas. Na etapa (c) há uma protonação parcial de espécies de silicato com aproximação facilitada e condensação entre aglomerados de direcionador de silicato para a formação de uma melhor mesofase, e por fim na etapa (d) tem-se a remoção de direcionador por calcinação e maior condensação entre espécies de silicato adjacente (LUENCHINGER *et al.*, 2003).

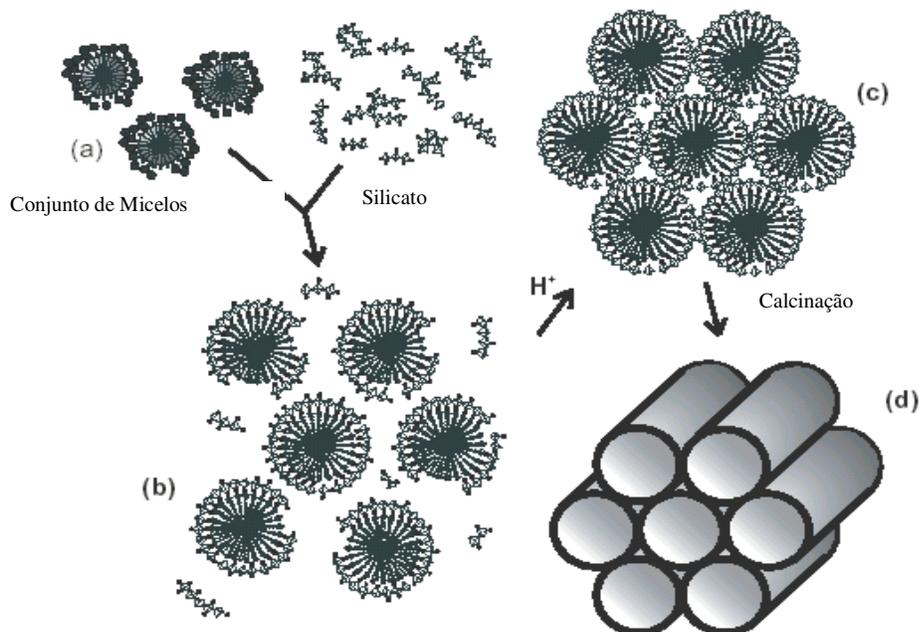


Figura 2.3: Representação esquemática do mecanismo proposto de formação do MCM-41. Fonte: LUENCHINGER *et al.*, 2003.

Uma questão importante é que a diminuição do pH conduz à protonação de espécies de silicato carregadas negativamente, reduzindo assim, a repulsão eletrostática entre as micelas. Isto facilita a aproximação e a condensação das micelas. O tratamento ácido também reduz a quantidade íons de Na^+ , os quais permanecem na estrutura do material MCM-41. Na protonação, unidades de $Si-O-Na^+$ tornam-se grupos silanois $SiOH$.

A Figura 2.4 mostra que o tratamento ácido trocou o equilíbrio de polimerização/depolymerização das espécies de silicato por um maior grau de condensação. Isto ajuda a fechar a parede de sílica ao redor da micela e fortalecer a formação das ligações covalentes $Si-O-Si$ (LUENCHINGER *et al.*, 2003).

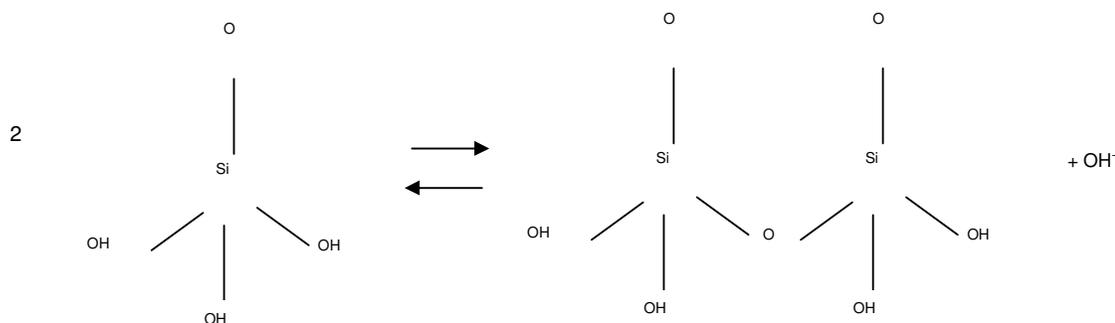


Figura 2.4: Deslocamento no equilíbrio de polimerização/depolimerização de espécies de silicato. Fonte: LUENCHINGER *et al.*, 2003.

Grupos silanois adjacentes condensarão à temperaturas elevadas de calcinação para eliminação da água. Neste processo, a ordem estrutural do MCM-41 pode melhorar durante a etapa de calcinação, se o tratamento ácido é apropriadamente aplicado (LUENCHINGER *et al.*, 2003).

2.6 Ativação

Li *et al.*, (2002) mostraram que alguns óxidos de metais ativos poderiam se espalhar espontaneamente nas superfícies de alguns suportes óxidos durante a calcinação com formação de uma monocamada ou sub-monocamada. No processo de calcinação, a maioria dos óxidos metálicos tridimensionais é transformada em espécies bidimensionais nas superfícies dos suportes óxidos, havendo uma capacidade de dispersão crítica dos óxidos metálicos nas superfícies dos suportes. Óxidos metálicos existem como espécies dispersas na superfície dos suportes após a calcinação quando a quantidade for menor que o valor crítico. Quando houver uma fase cristalina residual de óxidos metálicos após a calcinação, o índice de óxidos metálicos nas misturas excede a quantidade crítica. As áreas superficiais dos suportes têm um importante papel na dispersão de óxidos metálicos. Os estudos relacionados aos óxidos ativos que se dispersam nos suportes mesoporosos requisitados pelo efeito térmico não são relatados na literatura. Conseqüentemente, é de interesse estudar o comportamento,

dispersando-se óxidos ativos em materiais mesoporosos.

Os catalisadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ representam um dos catalisadores usuais mais importantes. Li *et al.*, (2002) mostraram ainda que o componente ativo MoO_3 poderia se dispersar na superfície do silicato mesoporoso, MCM-41, calcinando a mistura de MoO_3 e MCM-41 a 773K por 24 horas. A capacidade crítica de dispersão do MoO_3 na superfície do MCM-41 era aproximadamente 0,26 g/g, isto é 1,6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ de $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$. Observa-se o desaparecimento das partículas MoO_3 nas micrografias de varredura eletrônica que foram usados também como uma caracterização adicional dos catalisadores e do processo.

O catalisador fisicamente misturado tem a área superficial e o volume poroso reduzidos, enquanto o impregnado mostra um colapso parcial da estrutura, uma redução da área superficial e do volume poroso. Assim, é necessário estudar a estrutura do catalisador $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ misturado fisicamente. Os catalisadores de molibdênio/sílica ou de molibdênio/alumina são muito importantes nos processos de hidrodessulfurização e hidrogenotrogenação. A dispersão do MoO_3 na superfície da sílica mesoporosa, MCM-41, ocorreu com a ajuda do tratamento térmico.

O tratamento térmico utilizado por Li *et al.*, (2002) é compreendido como a calcinação. Este foi realizado após a mistura física do MoO_3 e MCM-41. A mistura física é realizada por trituração manual com diferentes razões em peso de $\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ em um almofariz de ágata por 30 minutos.

As misturas físicas antes do tratamento térmico foram designadas como x (g/g(bf)), onde x era o índice MoO_3 e o "bf" para "antes do tratamento". As misturas calcinadas foram denotadas como y (g/g (af)), onde y era a quantidade de MoO_3 e o "af" para "pós-tratamento". A área superficial BET é 1140 m^2/g , o volume poroso total é 1,011 cm^3/g . O diâmetro médio do poro por BJH é 2,93 nm (Li *et al.*, 2002).

As análises de difração de raios-X ($10 < 2\theta < 70^\circ$) obtidas das amostras são apresentadas na Figura 2.5. Pode-se observar que os picos atribuídos aos cristais de MoO_3 no tratamento das amostras, desapareceram completamente após o tratamento térmico por 24 horas a 773K quando o índice de MoO_3 foi baixo, o que mostra a ausência de MoO_3 cristalino. As análises de DRX ($1,8 < 2\theta < 10^\circ$) obtidas das amostras antes e após o tratamento térmico são mostradas na Figura 2.6. É observado que a intensidade do pico do MCM-41 diminui à medida que se aumenta a quantidade de MoO_3 .

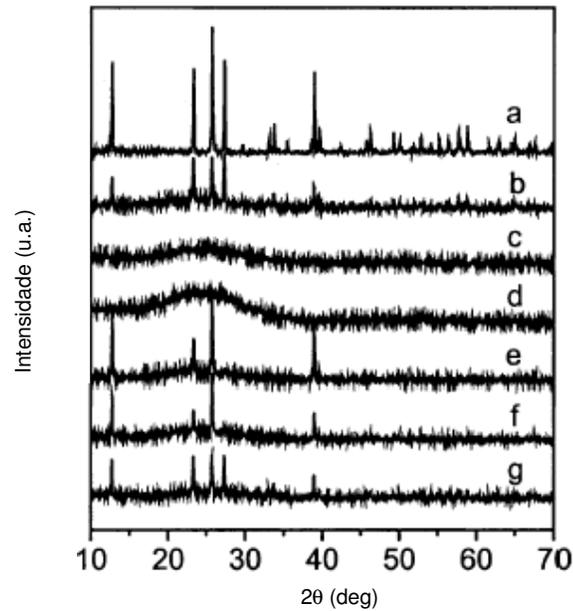


Figura 2.5: Difratoograma de raios-X a $10 < 2\theta < 70^\circ$ do (a) volume do MoO_3 ; (b) mistura física de 0,2 (g/g(bf)); (c) misturas termicamente tratadas de 0,2 (g/g(af)); (d) 0,25 (g/g(af)); (e) 0,275 (g/g(af)); (f) 0,3 (g/g(af)); (g) 0,4 (g/g(af)). Fonte: Li *et al.*, 2002.

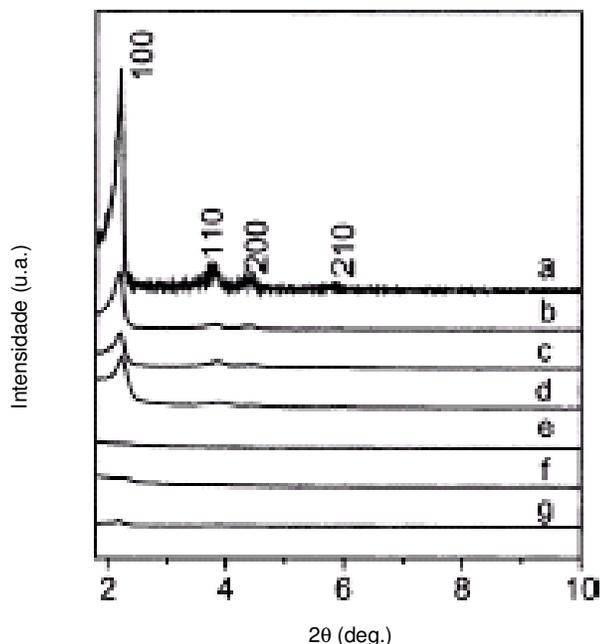


Figura 2.6: Difratoograma de raios-X a $1,8 < 2\theta < 10^\circ$ do (a) MCM-41; (b) 0,2 (g/g(bf)); (c) 0,2 (g/g(af)); (d) 0,25 (g/g(af)); (e) 0,275 (g/g(af)); (f) 0,3 (g/g(af)); (g) 0,4 (g/g(af)). Fonte: Li *et al.*, 2002.

MoO₃ é um catalisador importante ou precursor em várias reações industriais. O importante papel é no processo de hidrodessulfurização e hidrogenitrogenação. Porém, na forma de óxido ou reduzido é utilizada em reações de oxidação, desidrogenação, isomerização, etc (HABER, 1994).

Segundo reportado na literatura um grande número de compostos pode ser introduzido em suportes para funcionar como fase metálica ou ativa nos catalisadores (ZnO, CuO, NiO, MoO₃, ...), sulfetos metálicos (NiS, Co/MoS) e complexos metálicos (NAGY *et al.*, *apud* CABRAL, 2008).

Os catalisadores de HCC são tipicamente compostos por sulfetos de metais de transição (Mo ou W) promovidos quimicamente por sulfetos de um sólido ácido. O componente ativo desses catalisadores é geralmente o molibdênio na forma de óxido. Um segundo metal, cobalto ou níquel, (também na forma de óxido) atua como promotor e permite incrementar a atividade do catalisador. Os óxidos são convertidos a sulfetos, mediante uma

pré-sulfetação à parte ou dentro (*in situ*) do reator. As quantidades típicas de óxidos presentes no catalisador para essa reação variam na ordem de 10 - 20% p/p de Mo e 2 - 3% p/p de Ni (CABRAL, 2008).

2.7 Propriedades de catalisadores

Um catalisador adequado para um processo industrial depende principalmente das seguintes propriedades (HAGEN, 2006):

2.7.1 Atividade

Atividade é uma medida da rapidez de uma reação, ou seja, a velocidade em que uma ou mais reações se processam na presença do catalisador. Pode ser definida em termos cinéticos ou a partir de um ponto de vista mais prático. Em um tratamento cinético formal, é apropriado medir taxas de reações na temperatura e faixas de concentração que estarão presentes no reator. A taxa de reação r é calculada como sendo a razão entre a quantidade convertida da substância com o tempo e volume ou massa de catalisador:

$$r = \frac{\text{Quantidade convertida da substância de um reagente}}{\text{Volume ou massa de catalisador} \times \text{tempo}} \quad 1$$

2.7.2 Seletividade

Seletividade de um catalisador é uma medida da taxa de formação de um produto desejado relativo à taxa de conversão da carga de alimentação (ou formação de outros produtos). Seletividade de hidrocraqueamento é expressa como sendo o rendimento de produto desejado numa conversão específica. Em 100% de conversão, o rendimento é igual à seletividade. A seletividade é afetada pelas condições operacionais. Em geral, condições severas de operação aumenta a seletividade em produtos secundários (GRUIA, 2006).

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{moles formados do produto desejado}}{\sum \text{moles do produto formado}} \quad 2$$

Rendimento e seletividade são usados para descrever o grau em que uma determinada reação prevalece sobre as outras. Sobre rendimento entende-se como sendo a razão do número de moles formados do produto desejado e o número de moles que teriam se formado se não houvesse reações paralelas e se o reagente limitante reagisse completamente (Equação 3). Às vezes também é definido como os moles do produto desejado divididos pelos moles de reagente fornecidos ao reator ou pelos moles de reagente consumidos no reator. Para uma dada composição da alimentação e da corrente de produtos, o rendimento definido destas três maneiras pode ter três valores completamente diferentes, de tal forma que, quando se fala em rendimento, é importante especificar a definição usada (FELDER & ROUSSEAU, 2005, *apud* ARAUJO, 2008).

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{moles formados do produto desejado}}{\text{moles que teriam se formado se não houvesse reações paralelas}} \quad 3$$

2.7.3 Estabilidade

A estabilidade química, térmica e mecânica de um catalisador determina sua vida útil em reatores industriais. A estabilidade de catalisador é influenciada por numerosos fatores, incluindo decomposição, coqueificação e envenenamento. Desativação de catalisador pode ser seguida por medição de atividade ou seletividade como uma função do tempo.

Catalisadores que perdem atividade durante um processo pode com frequência ser regenerado antes de serem descartados. A vida útil total de um catalisador é de crucial importância para a economia de um processo.

Hoje o uso eficiente de matérias primas e energia é de grande importância, e é preferível aperfeiçoar processos existentes a desenvolver novos.

Estabilidade do catalisador é uma medida da mudança da taxa de reação sobre o tempo. Unidades de hidrocraqueamento são operadas tipicamente em modo de conversão constante, com ajustes de temperatura para manter a conversão desejada. Estabilidade da atividade é definida como a mudança de temperatura requerida, mantendo a conversão constante. Mudanças no rendimento de produtos durante o tempo de uso ocorrem quando se usam catalisadores zeolíticos. Estabilidade em rendimento é definida como a mudança de rendimento com o tempo em conversão constante e é geralmente expressa como uma função de mudança de temperatura (GRUIA, 2006).

2.8 Técnicas de caracterização

Várias técnicas, utilizando princípios químicos e ou físico-químicos são utilizadas atualmente. A caracterização de peneiras moleculares é feita a partir de estudo em laboratório, que tem como objetivo a determinação das suas propriedades físicas, composição química, estrutura cristalina e morfologia (GIANNETTO, 1990; BASSET *et al.*, 1996).

2.8.1 Difração de raios-X (DRX)

A análise dos difratogramas permite a identificação desses materiais, através da medição do ângulo no próprio difratograma e posterior identificação da distância interplanar em tabela específica. Esta técnica pode, também, ser usada para determinar expansões ou contrações da rede da zeólita a partir da medida da posição de picos selecionados. O tipo de cátion trocado, também pode provocar variações na posição dos picos no DRX (GARRALON, *et al.*, 1988).

Grande parte do conhecimento sobre o interior dos sólidos vem da difração de raios-X. Esta importante técnica é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos e para determinar comprimento e ângulo de ligação (ATINKS, 2001).

Na técnica de difração de pó, um feixe de raios-X de frequência única é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados (ATINKS, 2001). Neste trabalho a difração de raios-X foi empregada visando à determinação da fase presente.

Os raios-X são invisíveis e se propagam em linhas retas e afetam um filme fotográfico assim como a luz visível. Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W.C. Rontgen e foi dado esse nome pelo desconhecimento da sua natureza naquela época.

Em 1912 o fenômeno de difração de raios-X por cristais foi descoberto e esta descoberta pode mostrar a natureza dos raios-X e um novo método de investigação de estrutura fina da matéria nasceu. A difração pode indiretamente mostrar detalhes de estrutura interna da ordem de 10^{-8} cm de tamanho.

Raios-X é uma radiação eletromagnética exatamente com a mesma natureza como a luz visível. A região dos raios-X estende-se dos $2,4 \times 10^{16}$ Hz aos 5×10^{19} Hz, com comprimentos de onda extremamente reduzidos, quase sempre inferiores aos diâmetros atômicos.

A unidade de medida na região de raios-X é em Angstrom (\AA), igual a 10^{-8} cm, e raios-X usados em difração tem comprimento de onda no intervalo de 0,5 - $2,5 \text{\AA}$, enquanto

que a luz visível é da ordem de 6000\AA . Os raios-X se encontram na região entre os raios-gama e raios ultravioletas no espectro eletromagnético.

A Figura 2.7 mostra o difratograma de raios-X do suporte MCM-41 calcinado. Nota-se claramente quatro picos de reflexões, sendo o de maior intensidade a (100) e os de menores (110), (200) e (210), respectivamente. Estes são atribuídos à rede hexagonal do material mesoporoso MCM-41 (LIMA & BELATO, 2002). A Figura 2.8 apresenta o DRX do MoO_3 calcinado.

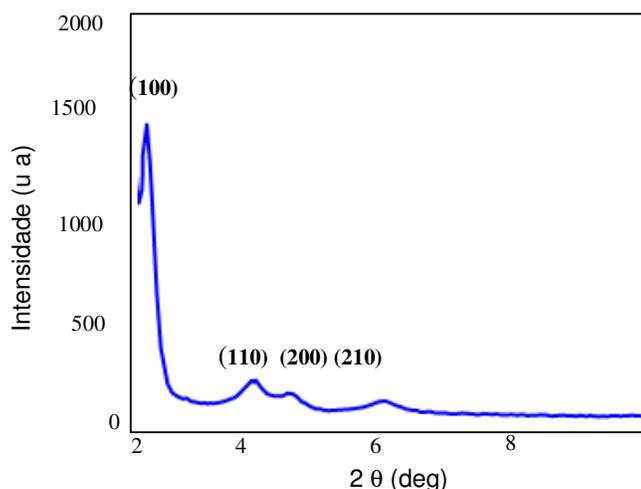


Figura 2.7 Difratograma de raios-X do suporte MCM-41 calcinado.

Fonte: LIMA & BELATO, 2002.

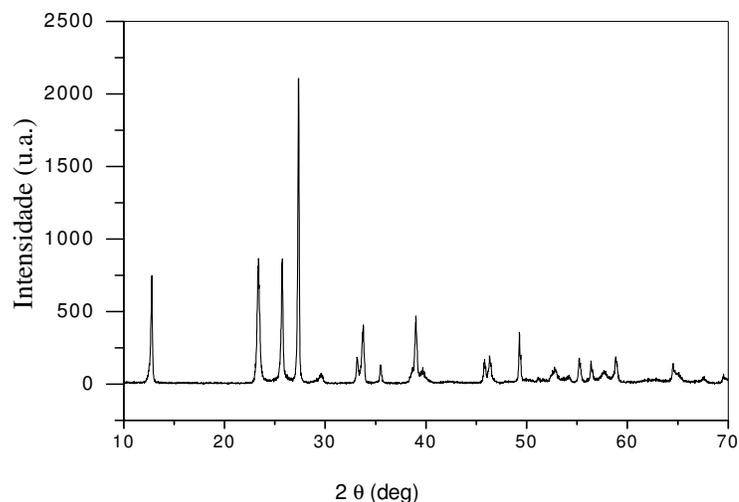


Figura 2.8: Difratograma de raios-X do MoO_3 . Fonte: Li *et al.*, 2002.

2.8.2 Análise química

A absorção da luz por meio de átomos oferece uma ferramenta analítica poderosa para as análises quantitativas e qualitativas. A espectrometria de absorção atômica (AAS) baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável possam absorver a luz em um certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda.

Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. A chama cumpre, assim, a função de célula na absorciometria convencional. A extensão da absorção, que se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável presente na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra (EWING, 1989).

2.8.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Atualmente o microscópio eletrônico é um mini laboratório, onde ocorrem uma série de fenômenos físicos entre um feixe de elétrons de alta energia ($E \sim 40$ a 100KeV) e a matéria como é mostrado na Figura 3.9. O resultado desta interação é a emissão simultânea de um conjunto de sinais, por exemplo, os elétrons secundários, os elétrons retrodispersados, elétrons Auger, elétrons transmitidos elasticamente e inelasticamente ou a combinação de ambos, raios X, fótons de luz visível, etc (JORDÃO, 2001).

Há dois tipos básicos de microscópios eletrônicos e dirigem o feixe de elétrons para o objeto que se deseja aumentar. Uma parte dos elétrons atravessa o objeto, formando uma imagem ampliada. São exemplos de microscópio eletrônicos os de varredura (Scanning Electron Microscope, MEV) e os de transmissão (Transmission Electron Microscope, MET).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase (PADILHA, 2001 *apud* CABRAL, 2008).

2.8.4 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

O EDS (energy dispersive x - ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5 μm), permitindo uma análise quase que pontual (LAGOEIRO *apud* ARAÚJO, 2008).

2.8.5 Área específica e volume de poro

Esta técnica baseia-se na propriedade que têm as moléculas de um gás de serem atraídas por uma superfície sólida de forma que a concentração de moléculas na interface do sólido seja maior do que na fase gasosa. Este enriquecimento na superfície é chamado de adsorção. No caso do interesse ser a caracterização textural, busca-se analisar a adsorção física, que se caracteriza por envolver interações adsorvente/adsorbato relativamente fracas e

pouco seletivas. Embora qualquer gás condensável possa ser usado, as medidas são mais confiáveis para moléculas pequenas e esféricas (FARIAS, 2007).

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) é um dos modos mais antigos de caracterização e consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte. Desse modo, obtém-se através da isoterma de BET, a área específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, desse modo, a área acessível à impregnação dos sais precursores (BORGES & JORDÃO, 2005 *apud* CABRAL, 2008).

Em análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorbatos, entretanto, o mais utilizado é o nitrogênio à temperatura de nitrogênio líquido. O uso de temperaturas baixas aumenta as fracas forças de adsorção, o que facilita as medidas experimentais (GIANNETTO, 1990).

Ren *et al.*, 2008 estudaram catalisadores NiMoMCM-41 e obtiveram área superficial de 1028 m²/g e volume de poro de 0,88 cm³/g. Foram desenvolvidos catalisadores à base de MCM-41 e HY misturados fisicamente, cujo objetivo foi estudar o desempenho e as propriedades físico-químicas ao se misturar materiais micro e mesoporosos. Observou-se ainda a influência da impregnação dos óxidos metálicos NiO e MoO₃.

Linares *et al.*, 2008 estudaram materiais mesoporosos do tipo MoMCM-41 promovidos por Fe e Ni para reações de hidrotratamento. Os parâmetros texturais do MCM-41 foram de área superficial igual a 840 m²/g e volume de poro de 0,95 cm³/g. Ao se impregnar molibdênio ao suporte foi observado uma redução de 38% na área superficial, ou seja um valor de 520 m²/g de área. O material NiMoMCM-41 apresentou área superficial inferior devido a incorporação do novo metal nos poros do catalisador.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos catalisadores

3.1.1 Síntese do MCM-41

Para realização da síntese foram utilizados os seguintes reagentes: Tetraetilortossilicato (TEOS) (Merck); Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) (Merck); Hidróxido de amônia 25% (NH₄OH) (Merck).

A metodologia experimental para obtenção da peneira mesoporosa MCM-41 foi desenvolvido por Cai *et al.*, (1999) e adaptado por Neves (2003). A mesma foi realizada numa capela, onde se misturou 924 mL de NH₄OH e 4 g de CTABr em 198 mL de água deionizada sob agitação de aproximadamente 450 rpm. Quando a solução tornou-se homogênea, após cerca de 2 minutos, adicionou-se vagorosamente 19,4 mL de TEOS com o auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL e deixou-se agitar até se obter um pH em torno de 11,4 (proporcionar uma melhor ordenação estrutural). O tempo de agitação foi de 2,5 horas. O gel de síntese teve uma composição molar de: 525 H₂O: 69 NH₄OH: 0,125 CTABr: 1 TEOS.

Em seguida, o gel obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada até que o odor de amônia tivesse desaparecido. Para isso utilizou-se aproximadamente 2 L de água deionizada. Posteriormente o produto foi colocado em almofariz, onde foi levado a estufa para secagem a 100°C por 4 horas.

As sínteses do suporte MCM-41 tiveram as quantidades de reagentes duplicadas com o objetivo de reduzir o tempo e o número total de bateladas. Em cada síntese foi obtido em média 6 g de material. Foram realizadas 16 bateladas para adquirir a quantidade de 100 g de MCM-41.

3.1.2. Calcinação do MCM-41

O produto obtido de cada síntese foi calcinado sob uma taxa de temperatura de 5 e 7 °C/min por 4 horas como descrito na rampa de calcinação da Figura 3.1.

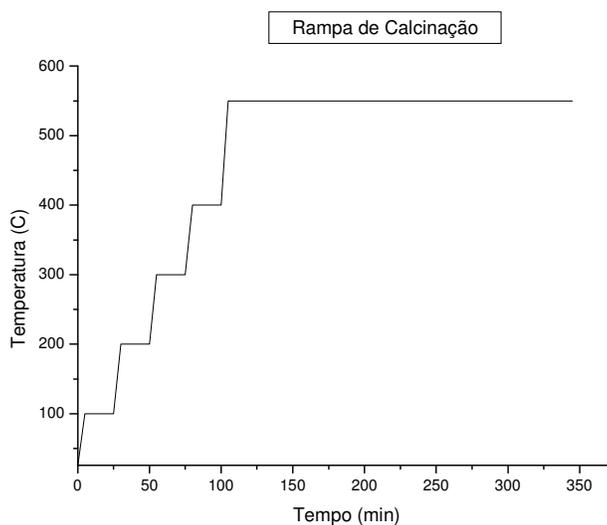


Figura 3.1: Rampa de calcinação do MCM-41.

3.1.3 Preparo do catalisador NiMo suportado em MCM-41

Os óxidos metálicos MoO_3 e NiO foram obtidos a partir do heptamolibdato de amônio tetra hidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ e nitrato de níquel hexa hidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\cdot \text{H}_2\text{O})$, respectivamente.

Inicialmente 3 g de heptamolibdato de amônio tetra hidratado foram submetidas a uma ativação térmica a 350°C por 4 horas a uma taxa de aquecimento de 5 e 7°C/min, respectivamente. Em seguida iniciou-se a mistura física do MoO_3 em MCM-41 com o auxílio de um almofariz. A metodologia escolhida foi proveniente a experimentos prévios com impregnação via úmida, a qual foi constatado-se a destruição do suporte ao se dissolver o óxido metálico em ácido. As percentagens de óxido de molibdênio utilizadas inicialmente foram de

5 e 10% e após impregnação as amostras foram ativadas a 550°C por 4 horas. A Figura 3.2 apresenta as etapas durante a realização da mistura física. Na etapa (a) é apresentada a amostra de MCM-41 calcinada, na etapa (b) tem-se o MoO₃ calcinado, a (c) indica o MCM-41 + MoO₃ e por fim na etapa (d) é mostrado o catalisador após a mistura física de MCM-41 + MoO₃.

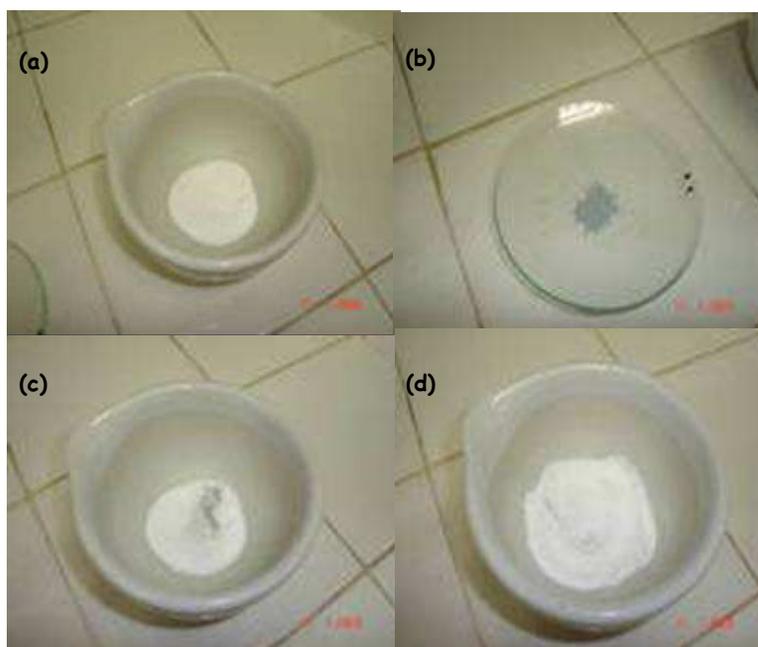


Figura 3.2: Etapas da impregnação de MoO₃ em MCM-41 por mistura física.

A metodologia adotada para a impregnação de óxido de níquel em MoO₃/MCM-41 foi a do ponto úmido. Inicialmente foi calculado o volume aparente da amostra MoO₃/MCM-4 de 0,7 cm³/g, a qual consistiu na adição de água deionizada com auxílio de uma bureta à amostra, misturando lentamente até que esta se encontre visualmente umedecida. O nitrato de níquel foi dissolvido em água deionizada e posteriormente foram preparadas soluções com concentrações apropriadas para se obter 1, 2 e 5% de níquel na forma de óxido. Em seguida foram realizadas as impregnações e ativação nas mesmas condições para o MoO₃.

Na Tabela 3.1 estão apresentadas as diversas composições dos catalisadores.

Tabela 3.1: Teores dos óxidos nos catalisadores suportados em MCM-41.

Suportes	Teores impregnados		Nomenclatura catalisadores
	MoO ₃	NiO	
MCM-41	5%	-	MCM-41 Mo5
MCM-41	10%	-	MCM-41 Mo10
MCM-41	10%	1%	MCM-41 Ni1Mo10
MCM-41	10%	2%	MCM-41 Ni2Mo10
MCM-41	10%	5%	MCM-41 Ni5Mo10

3.2 Caracterização dos catalisadores preparados

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Análises de difrações de raios-X do suporte (MCM-41) e dos catalisadores MCM-41 NiMo foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu modelo XRD 600, com fonte de radiação CuK α (40 kV, 40 mA). Os dados foram obtidos na faixa de varredura 2 θ de 1,5 a 10 graus e 2 θ de 1,5 a 70 graus com velocidade de goniômetro de 2°/min.

3.2.2 Análise Química

A análise química tem por objetivo determinar os teores de Si, Mo e Ni nos catalisadores preparados.

Os catalisadores foram encaminhados para a análise química no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos/Universidade Estadual de São Paulo. O Si foi identificado por espectrometria de absorção atômica com chama, modelo Spectra A640, da Varian e os componentes NiO e MoO₃ foram determinados por espectrometria de emissão óptica de plasma induzido (modelo - VISTA, da Varian).

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

Esta análise teve como finalidade verificar o diâmetro, distribuição, forma e dispersão das partículas metálicas no suporte. A análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista UNESP em Araraquara-SP.

Uma pequena quantidade de catalisador foi dispersa em acetona utilizando um ultrassom. Uma parte desta dispersão foi depositada em uma grade de cobre de 3 mm de diâmetro coberta com filme de carbono e examinada em um microscópio ótico após evaporação do líquido e armazenada em uma câmara de vácuo até ser analisada no microscópio eletrônico.

Os catalisadores foram observados em um microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS CM200 com filamento de tungstênio e resolução de 0,14 nm a 200 kV equipado com um detector de raios-X para a análise de EDX.

Na preparação das amostras, 0,1 mg foi dispersa em 5 mL de etanol, submetendo-se em seguida ao tratamento de ultrassom por 3 minutos com amplitude de 5 rpm. Após esse período a suspensão foi depositada sobre uma micrograde de cobre, recoberta com uma membrana polimérica, que permitiu observar as amostras na região do “vácuo”, permitindo imagens sem interferência da membrana.

3.2.4 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

Esta análise foi realizada para determinação da composição química semi-quantitativa das amostras preparadas e foi realizada no Instituto de Química da UNESP em Araraquara/SP.

3.2.5 Área específica e volume de poro

Esta técnica permitiu a caracterização textural de amostras para determinação da área superficial, área de poro e volume de poro.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - PB. Foi utilizado um equipamento marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 3200e – Surface Área & Pore Size Analyzer.

O procedimento consistiu em se realizar um pré-tratamento a 200°C sob fluxo de ar sintético por 4 horas para remoção de umidade e impurezas. Em seguida utilizou-se o nitrogênio como gás inerte.

3.3 Avaliação catalítica

A reação de HCC do cumeno foi realizada em uma unidade montada no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LABCAB) da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.3.1 Descrição da unidade catalítica

As quatro etapas principais do sistema de reação são: sistema de alimentação; vaporizador; reator e cromatógrafo. O esquema é apresentado na Figura 3.3.

Na avaliação da reação de hidrocrackeamento do cumeno foi utilizada uma unidade capaz de operar a altas temperaturas e pressões de até 50 bar, sendo essa a pressão de operação para teste de vazamento de hidrogênio.

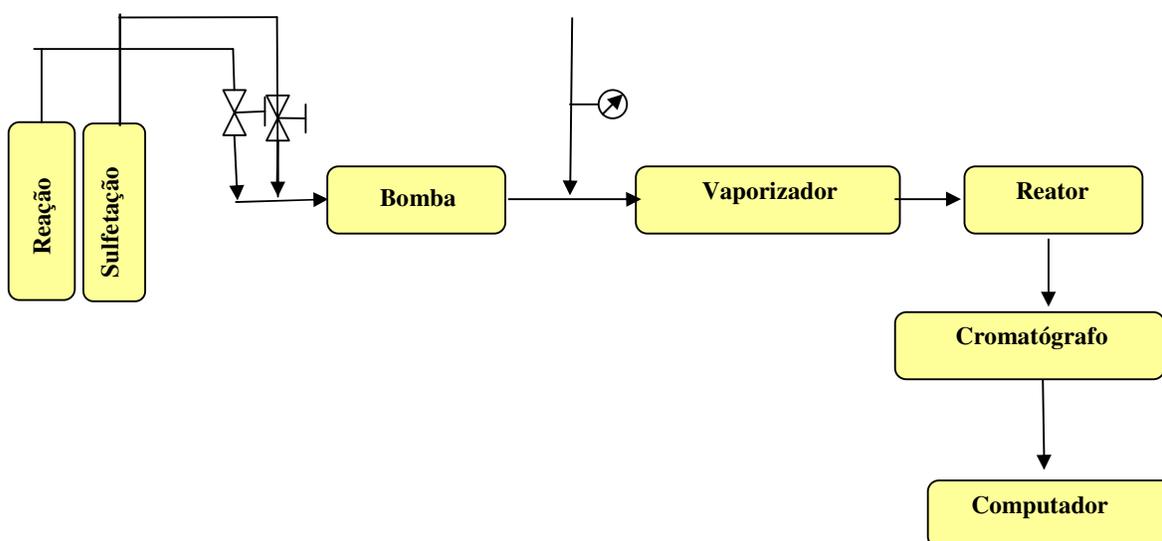


Figura 3.3: Esquema experimental utilizado no hidrocrackeamento do cumeno.

Nas Figuras 3.4 e 3.5 são apresentadas fotos frontais e laterais da unidade de HCC, já em funcionamento, montada no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis da Universidade Federal de Campina Grande.

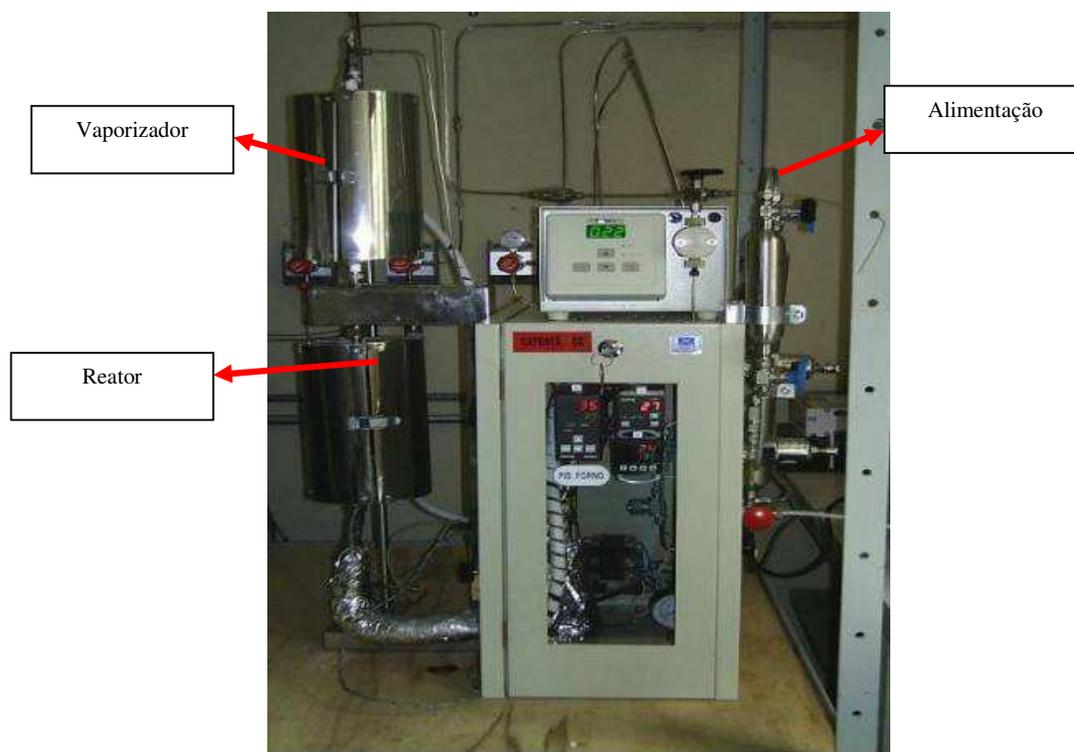


Figura 3.4: Foto ilustrativa da unidade de HCC (vista frontal).

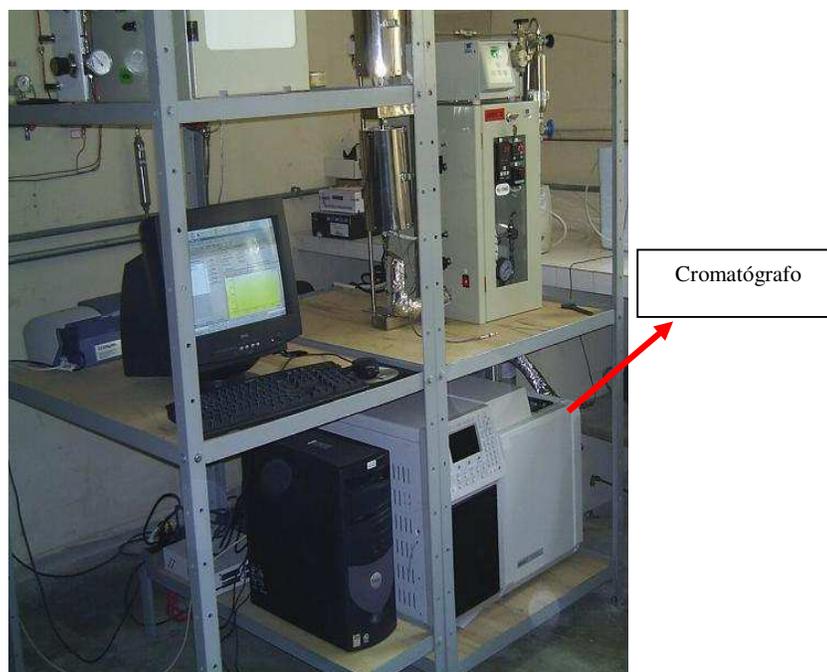


Figura 3.5: Foto ilustrativa da unidade de HCC (vista geral).

3.3.1.1 Alimentação da unidade

Na unidade, têm-se duas entradas, uma referente à carga reativa constituída por hexano e cumeno e outra referente à carga de sulfetação. Dependendo da etapa experimental, sulfetação ou reação, essas correntes são conduzidas por uma bomba dosadora de alta pressão (bomba isocrática ISO-100) misturando-se com uma corrente de hidrogênio cuja vazão é controlada de 500 mL/min. Antes, porém, o H₂ passa por um sistema de filtros localizado na linha e responsável pela remoção de oxigênio e umidade.

3.3.1.2 Vaporizador

O vaporizador é constituído por um forno e no seu interior um tubo de aço inoxidável, recheado com esferas de vidro, com o objetivo de homogeneizar a mistura. O forno é acionado por controlador digital e monitorado por meio de um termopar fixado no centro.

A mistura constituída pela carga e hidrogênio flui até o vaporizador responsável pelo pré-aquecimento e transformação da carga líquida em vapor.

3.3.1.3 Reator

O reator tubular de leito fixo de 32 cm de altura por 1 cm de diâmetro, projetado em aço inoxidável recheado com partículas de carbetto de silício (material inerte). Posicionado dentro de um forno cuja temperatura é acionada e monitorada por um controlador digital através de termopares. Um deles localizado na parte externa do reator (na carcaça do forno) e outro internamente no centro do leito catalítico.

Uma corrente gasosa flui pelo reator de leito fixo onde encontra o catalisador em avaliação, estando este sob a temperatura de reação e pressão de operação.

3.3.1.4 Cromatógrafo

Os produtos da reação foram avaliados em um cromatógrafo a gás de alta eficiência da marca Varian CP 3800 com coluna cromatográfica capilar CP-Sil 5 CB com 60 metros de comprimento, espessura de 0,32 mm e 1 μm de fase ativa. As condições de análise cromatográfica para os testes estão listadas na Tabela 3.2. A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada por um programa de aquisição de dados através de um computador acoplado ao sistema, o que permitiu processar a análise dos picos cromatográficos.

Tabela 3.2: Condições da coluna cromatográfica.

Temperatura do injetor ($^{\circ}\text{C}$)	200
Temperatura do detector ($^{\circ}\text{C}$)	200
Vazão do N_2 na coluna (mL/min)	30
Vazão do H_2 (mL/min)	30
Vazão do ar (mL/min)	300

3.3.2 Etapas da avaliação catalítica

3.3.2.1 Preparação da amostra

Os catalisadores foram prensados a 6 Ton para obtenção de pastilhas compactadas, em seguida foram triturados e peneirados para obter uma granulometria entre 100 e 140 mesh. Para cada teste catalítico foi utilizado aproximadamente 0,3 g de catalisador previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas. Esse catalisador foi misturado a 1,5 g de carborundum e colocado em reator tubular de aço inox com 32 cm de altura e 1 cm de diâmetro interno.

Na Figura 3.6 é apresentado um esquema de preenchimento do reator. O preenchimento ocorre em sentido ascendente e inicialmente é adicionada uma camada de lã de vidro que será intercalada com carborundum (inerte), promovendo uma maior compactação do reator. O leito catalítico é formado por uma mistura de catalisador + carborundum que estará localizada na parte central do reator. A função da mistura catalisador e o inerte é promover uma maior área de contato do catalisador com a carga e o fluxo de hidrogênio. Para o preenchimento completo do reator adicionam-se camadas de carborundum e lã de vidro, respectivamente.

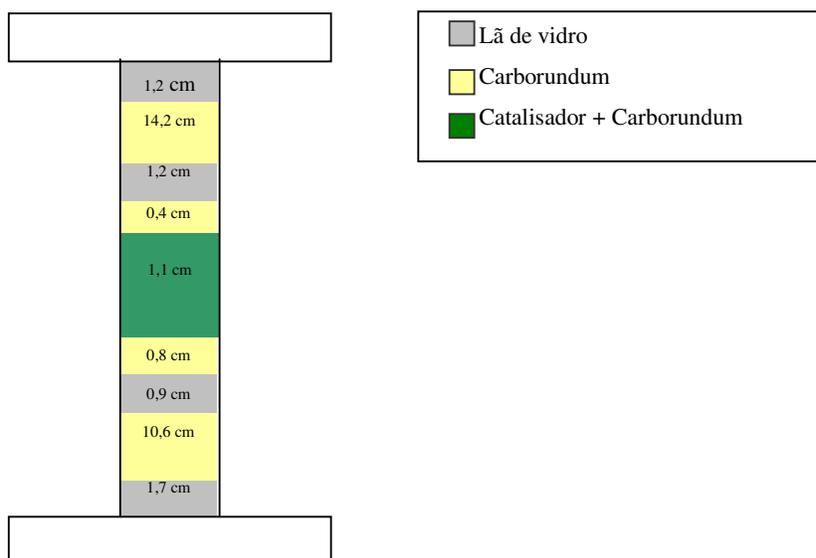


Figura 3.6: Representação do preenchimento do reator da unidade de HCC do cumeno.

4.3.2.2 Teste de vazamento

Após preenchimento e instalação do reator, foi realizado o teste de vazamento de hidrogênio sob pressão de 50 bar, através de detector de hidrogênio (Bacharach leakator® 10), analisando-se todas as conexões presentes no percurso do gás. A unidade foi deixada pressurizada por 6 horas e não havendo variação de pressão o teste foi iniciado.

3.3.2.3 Secagem e sulfetação

A secagem *in situ* dos catalisadores foi realizada por 90 minutos a 300 °C, 10 bar de pressão e sob 500 mL/min de fluxo de hidrogênio.

Em seguida os catalisadores foram sulfetados também *in situ*, por 90 minutos, utilizando-se uma mistura de 5 % de dissulfeto de carbono (CS₂) diluída em n-hexano a 400°C e 30 bar de pressão, com fluxo de H₂ de 500 mL/min.

3.3.2.4 Reação

3.3.2.4.1 Reagentes

- Hidrogênio - Ultra Puro - Marca: Linde Gás.
- n-Hexano: (97 %) - Marca: Vetec.
- Cumeno (98 %) - Marca: Aldrich.
- Dissulfeto de carbono P.A. - Marca: Aldrich.

Após sulfetação, iniciou-se a etapa de avaliação na reação de hidrocraqueamento do cumeno em fluxo contínuo de hidrogênio de 500 mL/min sob pressão de 30 bar e com temperatura de 400 °C.

Foi utilizada uma carga líquida de 10 % molar de cumeno (C₉H₁₂), 88,5 % de hexano (C₆H₁₄) e 1,5 % de dissulfeto de carbono (CS₂). Para a admissão da carga líquida foi utilizada uma bomba isocrática com vazão de 13,5 mL/h. A adição de CS₂ à carga teve a finalidade de sulfetar as fases metálicas e manter os metais no estado sulfetado durante a reação de hidrocraqueamento. O efluente do reator foi direcionado para a entrada da coluna cromatográfica, diretamente para o *loop* de amostragem.

Inicialmente foi analisado um catalisador de referência a base de alumina e em seguida o procedimento foi repetido para os demais catalisadores.

3.3.3 Cálculos de atividade e seletividade

3.3.3.1 Quantificação dos produtos

A quantificação dos produtos foi realizada a partir dos cálculos de atividade e seletividade conforme as equações a seguir:

Atividade

$$Taxa \left(\frac{mol}{g \text{ min}} \right) = -\ln(1 - X_A) \times \frac{F_{cum}}{m_{cat}} \quad (4)$$

sendo:

X_A = conversão fracional

F_{cum} = fluxo de cumeno (mol/min)

m_{cat} = massa de catalisador (g)

Seletividade à HCC1

$$\%SEL(HCC1) = \frac{P_{(mcp+Bz+cC6)}}{P_F} \times 100 \quad (5)$$

sendo:

$P_{(mcp + Bz + cC6)}$ = moles dos produtos (mcp + Bz + cC6) formados

mcp = metilciclopentano

Bz = benzeno

cC6 = ciclohexano

P_F = moles totais de produtos formados

Seletividade à HCC2 + alquilação

$$\%SEL(HCC2 + Alquilação) = \frac{P_{C6-C9} + P_A}{P_F} \times 100 \quad (6)$$

Como sendo:

P_{C6-C9} = Produtos formados com número de carbono variando entre 6 e 9.

P_A = Produtos de alquilação

Seletividade à HID

$$\%SEL(HID) = \frac{P_{HF}}{P_F} \times 100 \quad (7)$$

P_{HF} = moles de produtos hidrogenados formados.

Seletividade à ISOM

$$\%SEL(ISOM) = \frac{P_{ISF}}{P_F} \times 100 \quad (8)$$

P_{ISF} = moles de produtos isomerizados formados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X do MCM-41 é caracterizado por apresentar 4 picos de reflexão em baixo ângulo, na faixa de 2θ compreendidos entre 1,5 e 10 graus como é observado experimentalmente pelo DRX da Figura 4.1, comprovando que a fase do MCM-41 foi alcançada, pois apresenta estrutura bastante ordenada e de elevada cristalinidade mostrada pela intensidade dos picos correspondente a faixa 2θ igual a 2,5 graus.

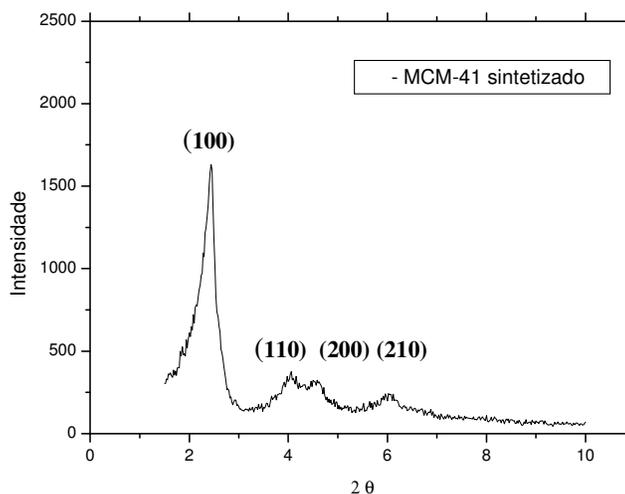


Figura 4.1: Difratograma de raios-X do suporte MCM-41 sintetizado.

Após a calcinação, a ordenação estrutural do material MCM-41 melhorou, o que pode ser caracterizado pelo aumento da intensidade do pico (100) devido a remoção de material

orgânico, como é apresentado na Figura 4.2. O deslocamento do pico em 2θ para 2,5 graus é associado à contração da estrutura do suporte.

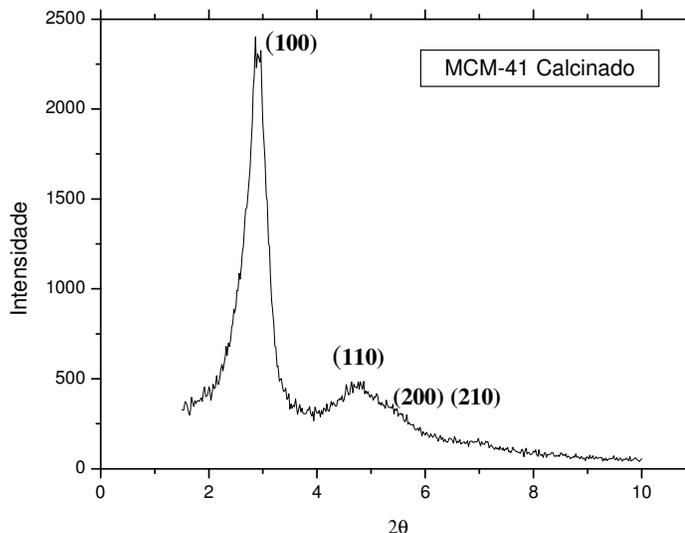


Figura 4.2: Difratograma de raios-X do suporte MCM-41 calcinado.

Obteve-se a amostra MCM-41 Mo através da mistura física do MoO_3 com MCM-41 e posterior tratamento térmico. O MoO_3 se dispersa espontaneamente sobre o suporte formando uma monocamada conforme relato de Li *et al.*, 2002.

A análise de difração de raios-X da amostra oriunda da mistura física de 5 e 10% em peso de MoO_3 e MCM-41 após o tratamento térmico na faixa em 2θ compreendida entre 1,5 a 10 graus é representada na Figura 4.3. O pico referente à amostra tratada termicamente de MCM-41 Mo5 apresenta intensidade inferior quando comparada à amostra MCM-41 Mo10 também tratada termicamente.

Conforme Li *et al.*, (2002), a estrutura do MCM-41 é destruída quando a quantidade de MoO_3 excede a capacidade de dispersão crítica ($\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$ de 0,26 p/p).

O tratamento térmico (550°C por 4 horas) conduz a eliminação da maioria dos grupos funcionais orgânicos e a condensação da superfície dos silanois, o que promove o aumento das pontes de siloxanol, resultando na organização estrutural das paredes do suporte (Li *et al.*, 2002).

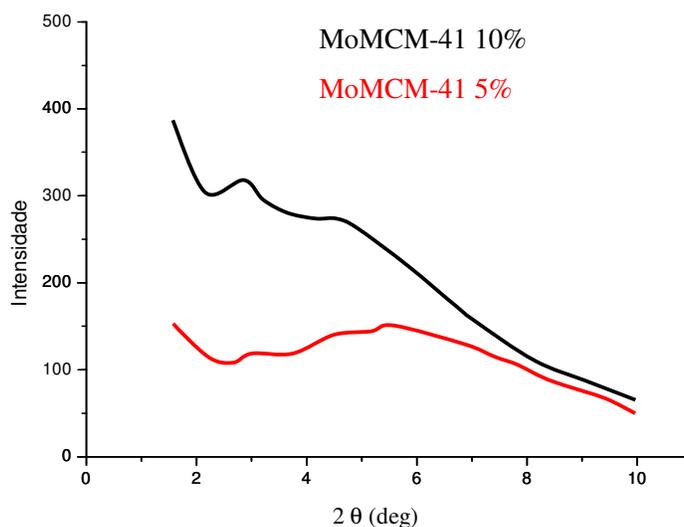


Figura 4.3: Difratoograma de raios-X dos catalisadores MCM-41 Mo5 e MCM-41 Mo10.

Comparando os difratogramas de raios-X das Figuras 2.6 e 2.7 com os resultados experimentais da amostra MCM-41 Mo10 e representada pela Figura 4.4 observa-se que aparentemente ocorreu uma destruição da fase cristalina da amostra impregnada com o óxido metálico. No entanto, no ângulo correspondente a 2θ igual a $2,5^\circ$ tem-se a presença de um pico característico, que dá indícios a presença da fase do MoO_3 .

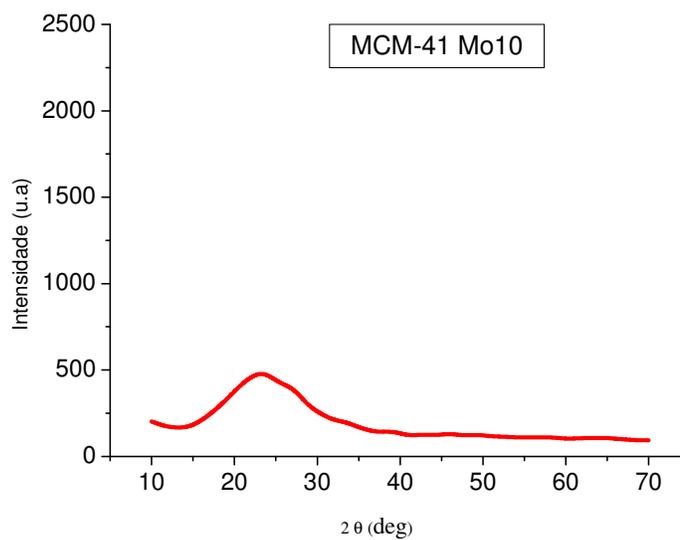


Figura 4.4: Difratoograma de raios-X de MCM-41 Mo10.

As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam os difratogramas da amostra MCM-41 Mo impregnada com 1, 2 e 5% de NiO após o tratamento térmico. Constatou-se uma reprodutibilidade das curvas quando comparada com a amostra impregnada apenas com Mo, isso decorrente da pequena porcentagem de NiO utilizada.

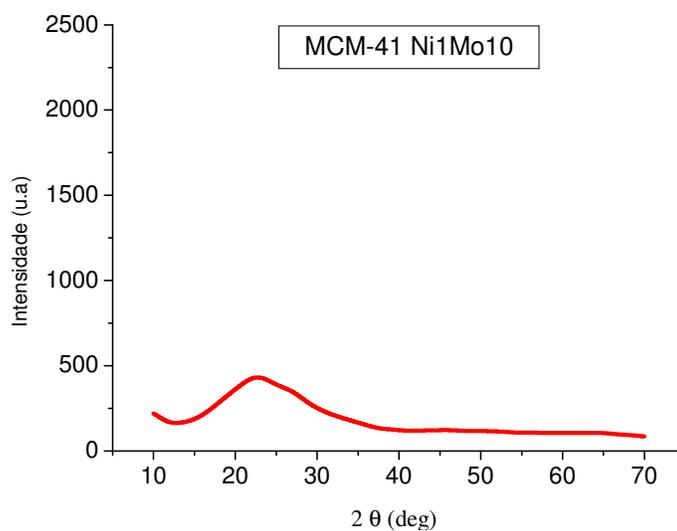


Figura 4.5: Difratoograma de raios-X do catalisador MCM-41 Ni1Mo10.

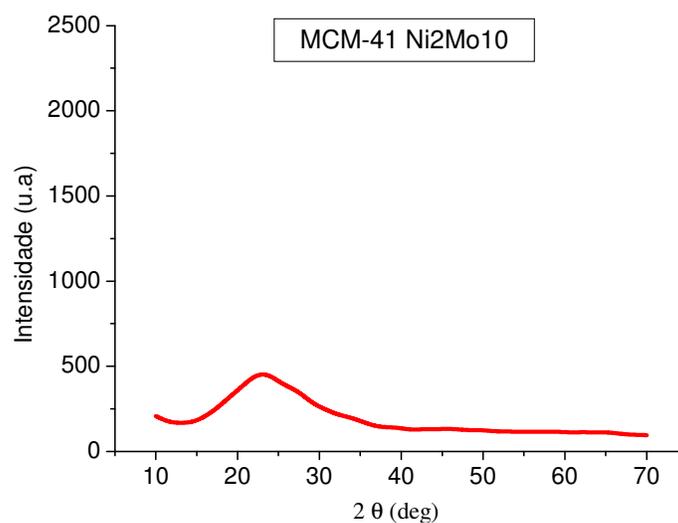


Figura 4.6: Difratoograma de raios-X do Catalisador MCM-41 Ni₂Mo₁₀.

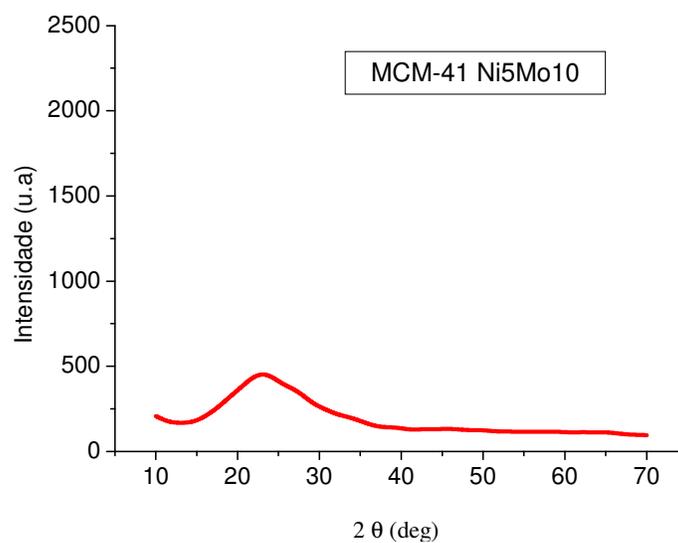


Figura 4.7: Difratoograma de raios-X do Catalisador MCM-41 Ni₅Mo₁₀.

4.1.2 Análise química

Os resultados de análise química de molibdênio e níquel no suporte catalítico MCM-41 são apresentados na Tabela 4.1.

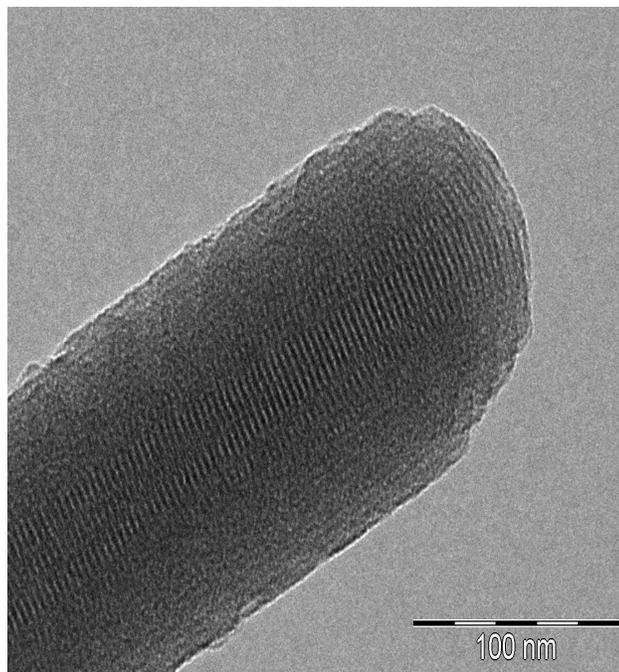
Tabela 4.1: Resultados de análise química das amostras MCM-41 impregnadas com MoO₃ e NiO.

Amostras	SiO ₂ (%)		MoO ₃ (%)		NiO (%)	
	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp
MCM-41 Calcinada		82,9659				
Mo MCM-41		78,2165	10	8,28166	-	-
NiMoMCM-41	85	81,2116	10	10,9222	1	1,2726
NiMoMCM-41		82,5167	10	11,0122	2	2,1761
NiMoMCM-41		82,1316	10	9,91698	5	5,5867

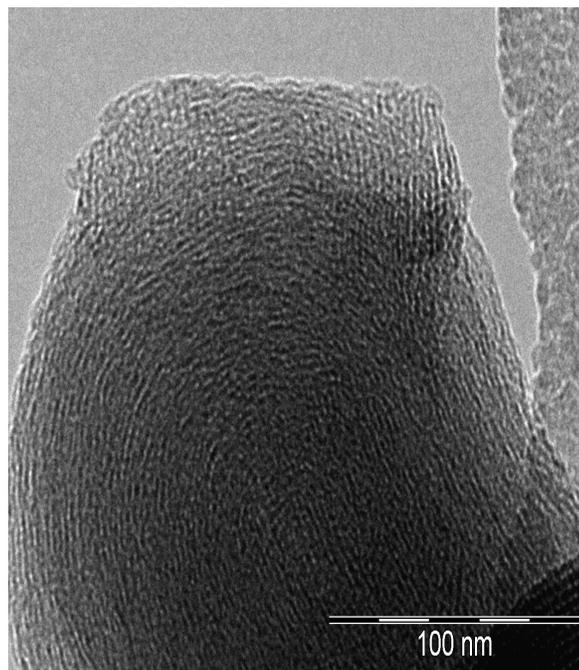
Observa-se uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais para a % molar de MoO₃ e NiO..

4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As microscopias eletrônicas de transmissão do suporte catalítico MCM-41 sintetizado e calcinado, representadas nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente, comprovam a ordenação hexagonal do material mesoporoso. As regiões de reflexão com cores pretas, cinzas e brancas observadas nas imagens são devido às superposições de planos cristalográficos orientados aleatoriamente, vistos a diferentes ângulos de Bragg.

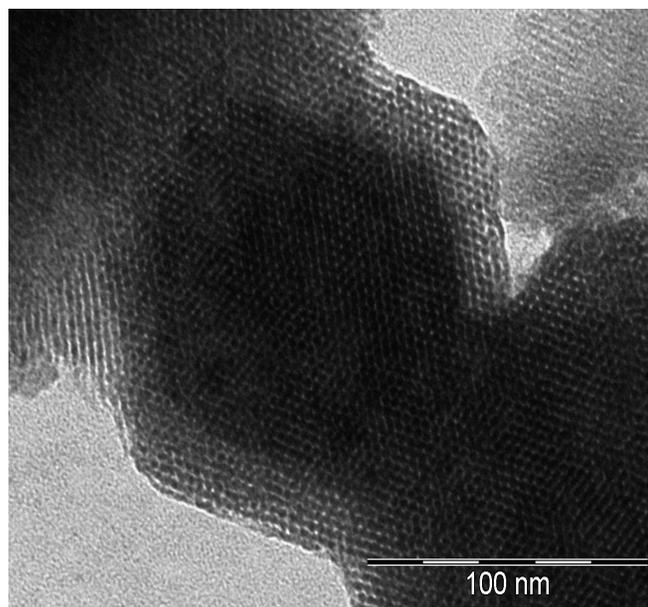


Figuras 4.8: Microscopia eletrônica de transmissão do suporte mesoporoso MCM-41 sintetizado.

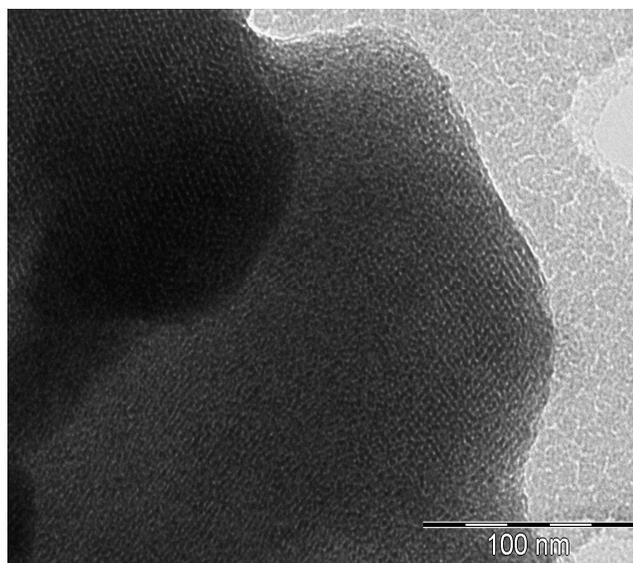


Figuras 4.9: Microscopia eletrônica de transmissão do suporte mesoporoso MCM-41 calcinado.

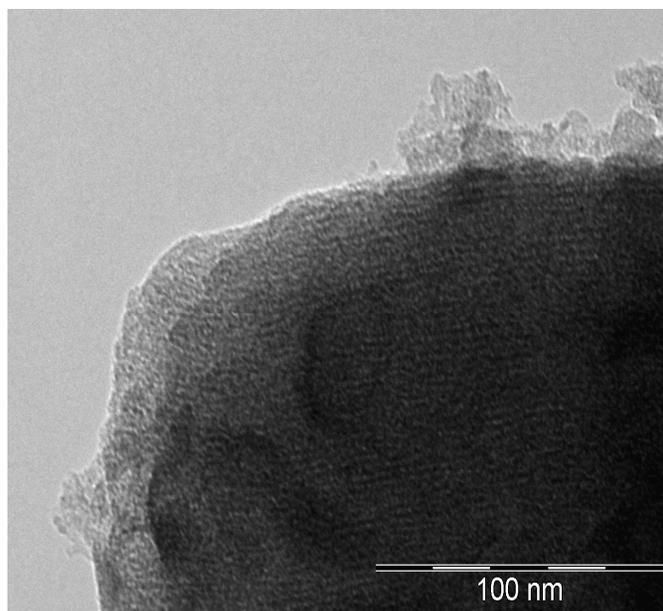
Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 estão representadas as microscopias eletrônicas de transmissão dos catalisadores MCM-41 Ni1Mo10, MCM-41 Ni2Mo10 e MCM-41 Ni5Mo10 após tratamento térmico. Com base nesses resultados foi observado que a cristalinidade e a estrutura de mesoporo do material foi mantida após adição dos metais. Independentemente do teor de fase ativa impregnada, nenhum aglomerado mássico de MoO_3 e NiO ou defeitos ocasionados pela inserção destes na estrutura foram evidenciados.



Figuras 4.10: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MCM-41 Ni1Mo10.



Figuras 4.11: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MCM-41 Ni₂Mo₁₀.



Figuras 4.12: Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MCM-41 Ni₅Mo₁₀.

4.1.4 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

Através da análise elementar dos constituintes presentes no suporte obtidos por Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) apresentado na Figura 4.13 confirmou-se a presença dos metais característicos de um silicato. O elemento cobre identificado no EDX é proveniente da incidência de energia no porta amostra.

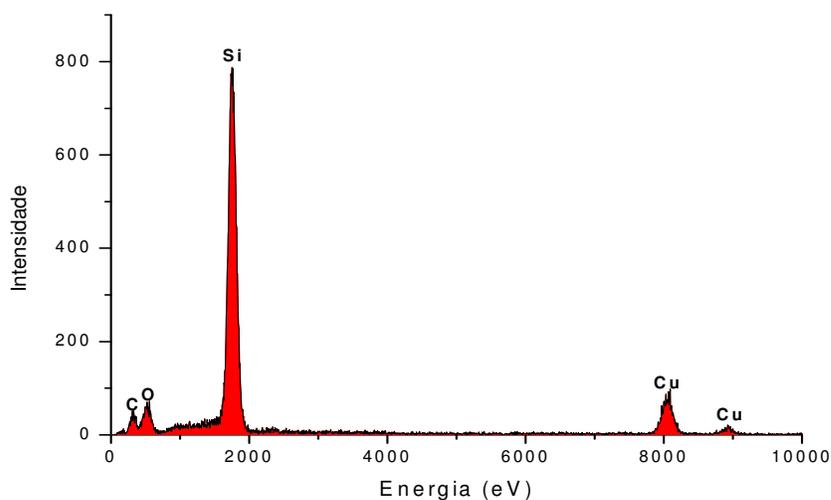


Figura 4.13: Energia dispersiva de raios-X do suporte MCM-41 sintetizado.

Análises de EDX foram realizadas em pontos específicos do catalisador nas amostras impregnadas com MoO_3 e NiO e de acordo com os resultados de MET identifica-se claramente a presença dos metais. As Figuras 4.14 a 4.17 apresentam os espectros de EDX das amostras impregnadas com MoO_3 e NiO .

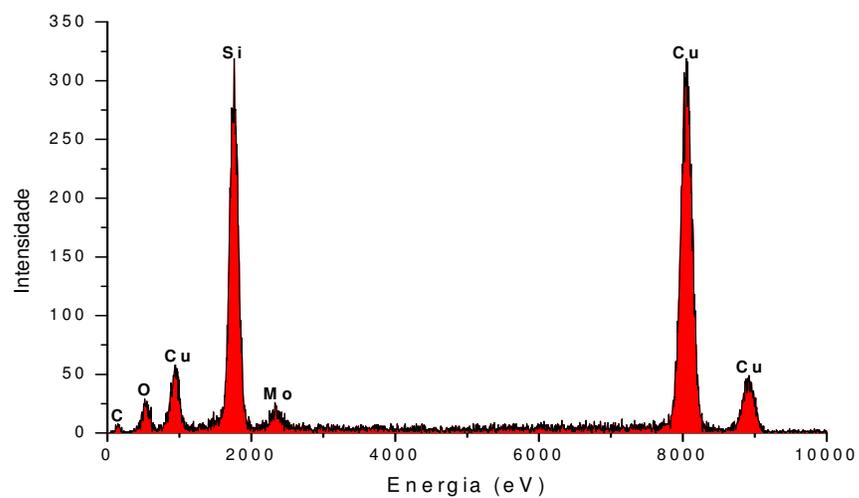


Figura 4.14: Energia dispersiva de raios-X do catalisador MCM-41 Mo10.

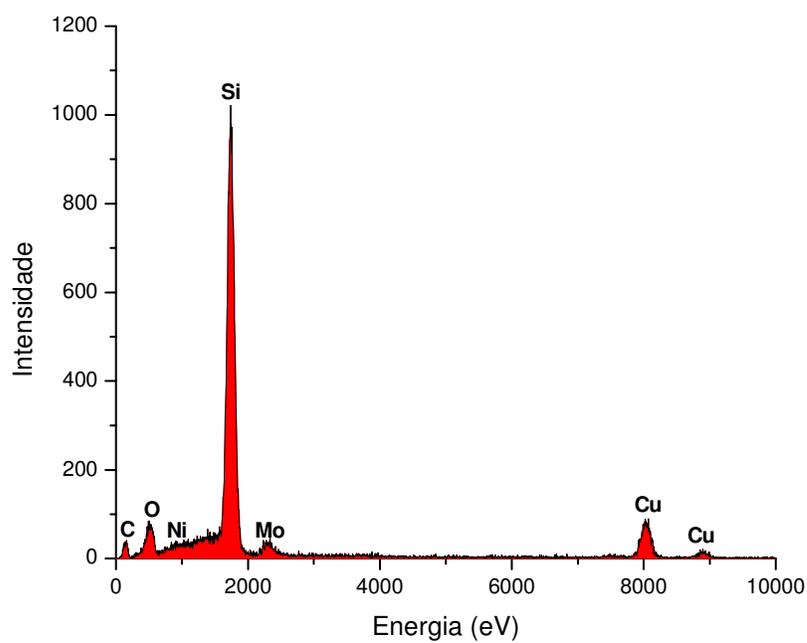


Figura 4.15: Energia dispersiva de raios-X do catalisador MCM-41 Ni1Mo10.

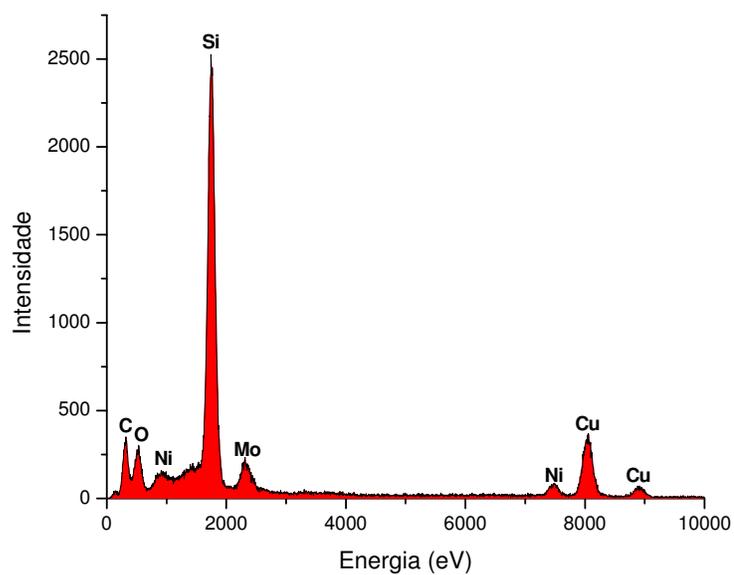


Figura 4.16: Energia dispersiva de raios-X do catalisador MCM-41 Ni₂Mo₁₀.

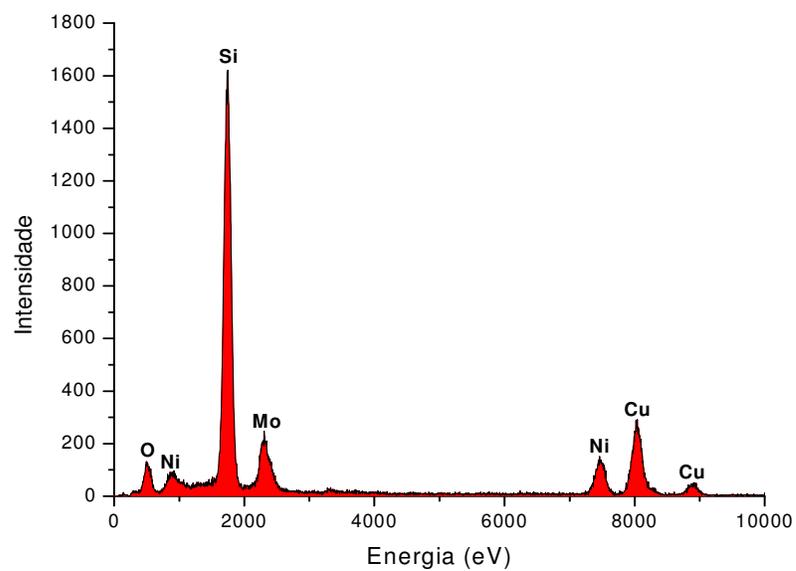


Figura 4.17: Energia dispersiva de raios-X do catalisador MCM-41 Ni₅Mo₁₀.

4.1.5 Área Específica e volume de poro

Na Tabela 5.2 estão apresentados os valores obtidos na determinação da área superficial e volume de poro. O suporte MCM-41 apresentou valores superiores quando comparados com a literatura (REN *et al.*, 2008; LINARES *et al.*, 2008). Esse fato é proveniente possivelmente da remoção de resíduos durante as sucessivas lavagens. Em seguida, verificou-se uma perda acentuada de área superficial proporcional à ordem crescente da percentagem metálica, esse comportamento já era esperado e também foi observado por Araújo (2008). A perda de área é devido à destruição parcial da estrutura do suporte e/ou bloqueio de poro produzido principalmente após impregnação com o MoO₃.

Tabela 5.2: Propriedades físico-químicas do suporte e dos catalisadores MCM-41 NiMo.

	Área do poro (cm ² /g)	Volume poroso (cm ³ /g)
MCM-41	1296	0,7998
MCM-41Mo	571,1	0,3325
MCM-41 Ni1Mo10	166,6	0,1557
MCM-41 Ni2Mo10	163,2	0,1552
MCM-41 Ni5Mo10	123,2	0,1110

Segundo Sarbak *et al.* (2007) após impregnação com MoO₃ e NiO, a área superficial das zeólitas diminui significativamente. Isso significa que parte das cavidades torna-se inacessíveis ao nitrogênio durante a adsorção, provavelmente devido ao bloqueio dos poros.

Camblor *et al.* (1998) realizou impregnação com os metais NiO e MoO₃ e observaram uma redução acentuada da cristalinidade e volume de microporo nas zeólitas USY e Beta, que além do efeito da calcinação, a migração dos óxidos metálicos nos canais das zeólitas, bloqueando parcialmente os poros, pôde ter contribuído para diminuição do volume do poro.

4.2 Avaliação catalítica

4.2.1 Atividade catalítica

A atividade dos catalisadores NiMo sulfetados suportados em MCM-41 foi analisada na reação de HCC do cumeno. Foi utilizado como referência um catalisador comercial.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 está apresentado o desempenho dos catalisadores na reação de HCC do cumeno, em termos de atividade e conversão. É possível observar a estabilidade do catalisador, ou seja, não há tendência à desativação com o tempo.

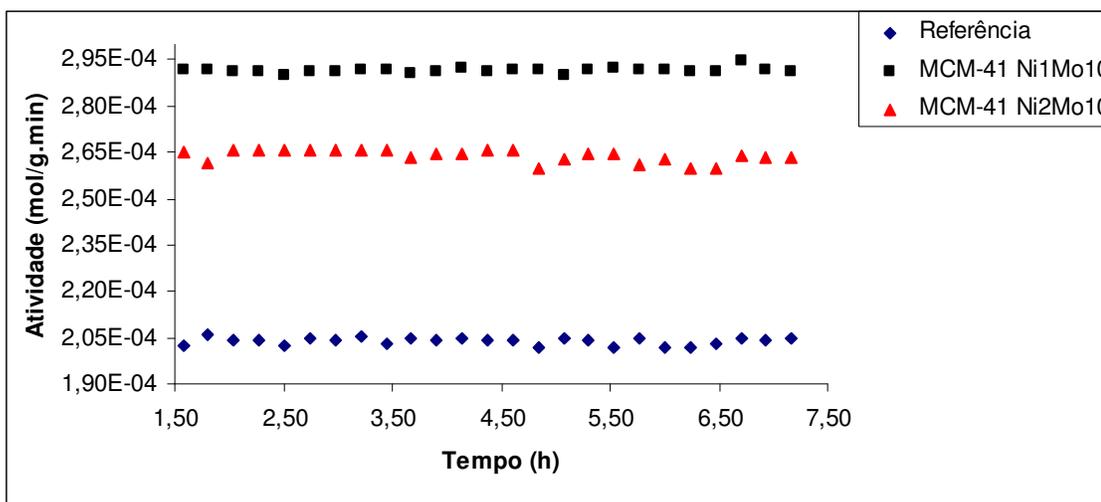


Figura 4.18: Atividade dos catalisadores na reação de HCC do cumeno em função do tempo.

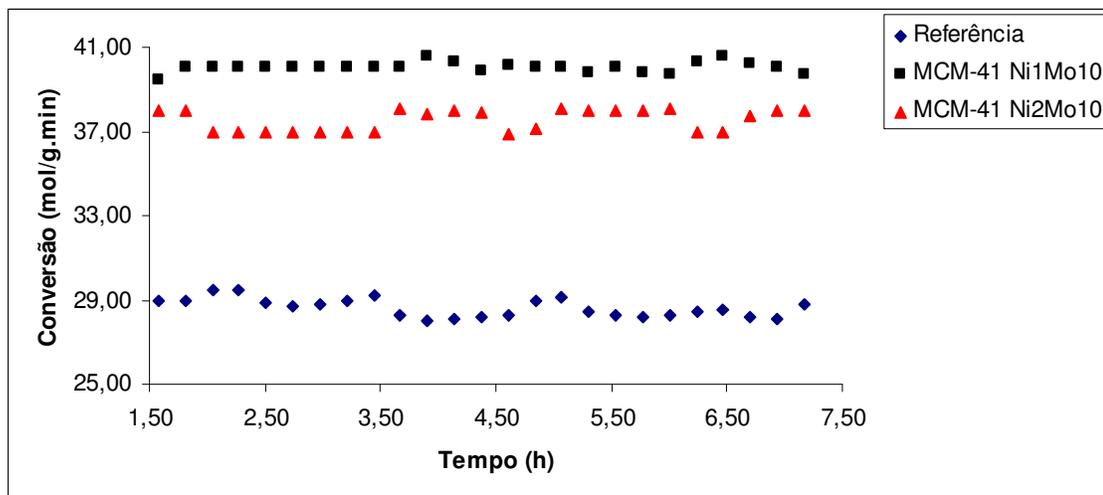


Figura 4.19: Conversão dos catalisadores na reação de HCC do cumeno em função do tempo.

A conversão obtida apresenta comportamento semelhante ao da atividade, ou seja, diminui com o aumento do metal impregnado. Isso pode ser decorrente da significativa perda de área após a impregnação dos metais, levando inclusive a deduzir um decréscimo mais significativo na atividade e seletividade com relação a amostra MCM-41 Ni5Mo10.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os médios valores de atividade e conversão dos catalisadores desenvolvidos no laboratório e o de referência na reação de HCC do cumeno.

Tabela 4.3: Médios valores de atividade e conversão na reação de HCC do cumeno.

Catalisador	Atividade x 10 ⁴ (mol/g.min)	Conversão (% molar)
Referência	2,03	28,95
Ni1Mo10MCM-41	2,91	40,39
Ni2Mo10MCM-41	2,63	37,56

Observa-se que os catalisadores Ni1Mo10MCM-41 e Ni2Mo10MCM-41 apresentaram atividade e conversão superiores para a reação de HCC do cumeno em comparação com o catalisador de referência, incentivando com isso o desenvolvimento e aperfeiçoamento da pesquisa.

A atividade no hidrocraqueamento do cumeno é facilitada pela força ácida dos suportes, originada principalmente pelos sítios de Bronsted. No entanto, o MCM-41 não apresenta relação Si/Al e conseqüentemente a acidez gerada será proveniente da função ácida do metal utilizado. Mesmo assim os resultados da atividade catalítica são superiores aos do SAPO-5 apresentados por Cabral (2008) e está na mesma ordem de grandeza quando também comparados com trabalhos de Azevedo Júnior, (2009) e Araújo (2008).

Os óxidos metálicos impregnados desempenham papel importante no meio reacional, pois, como relata Topsøe *et al.*, (1996), Topsøe *et al.*, (2007) e Lauritsen *et al.*, (2007) citados por Ferraz, (2007), com a adição de promotores, existe uma grande aceitação na literatura de que os átomos de cobalto ou níquel estão localizados nas bordas das nanoestruturas do MoS₂, formando uma nova fase ativa (estruturas Co-Mo-S e Ni-Mo-S) que seriam as responsáveis pelo aumento da atividade.

Observa-se que para o material estudado neste trabalho a atividade catalítica é inversamente proporcional ao aumento do teor de metal impregnado. Para muitos sistemas catalíticos, se tem estabelecido relações diretas entre o número de átomos de níquel (promotores) nas bordas das fases ativas (McGARVEY & KASZTELAN, 1994). Com base nisso, a presença das espécies de Níquel isoladas no catalisador, reduz a quantidade das fases NiMoS, diminuindo assim, a atividade do catalisador Ni₂Mo₁₀MCM-41.

4.2.2 Seletividade

Os médios valores em percentagem das seletividades aos produtos de hidrocraqueamento (HCC1), hidrocraqueamento de cadeia lateral (HCC2) + alquilação, hidrogenação (HID) e isomerização são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Médios valores de seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno.

Catalisador	Seletividade (%)			
	HCC1	HCC2 + alquilação	HID	ISOM
Referência	64,10	0	23,34	0
Ni1Mo10MCM-41	98,07	0	0	0
Ni2Mo10 MCM-41	96,34	0	0	0

Os catalisadores à base de MCM-41 mostraram-se bastante seletivos apenas a reação de HCC1 e com valores superiores ao catalisador de referência. Foram obtidos valores na mesma ordem de grandeza, ou seja, como produtos principais da reação de HCC do cumeno o benzeno e o propano a 400°C e 30 bar.

O catalisador de referência apresentou seletividade à hidrogenação (HID) e as concentrações mais expressivas foram de isopropil ciclohexano.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A fase do suporte MCM-41 foi obtida;

Após a calcinação a ordenação estrutural do material MCM-41 melhorou consideravelmente. Isso foi apresentado pelo aumento da intensidade do pico após a remoção do direcionador orgânico;

As impregnações de 5 e 10% de MoO_3 em MCM-41 mostraram que quanto maior o teor do metal adicionado ao suporte, menor será a intensidade do pico característico do MCM-41 na faixa de 2θ compreendida entre 1,8 e 10 graus;

Os óxidos metálicos impregnados apresentaram teores próximos aos com os teóricos.

A presença de Molibdênio e Níquel reduziu a cristalinidade do MCM-41, mantida a fase do suporte catalítico MCM-41.

Pela análise da determinação da área e volume de poro observou-se uma área do suporte superior ao relatado na literatura. Após as impregnações pode-se observar a diminuição da área e volume em função do aumento do teor de metal utilizado.

A atividade e conversão dos catalisadores Ni1Mo10MCM-41 e Ni2Mo10MCM-41 foram superiores ao catalisador de referência, diminuindo com o aumento do teor de metal impregnado caracterizando a interação entre promotor (Ni) e fase ativa.

Os catalisadores mostraram ser estáveis para a reação de HCC do cumeno durante o tempo de estudo da reação.

Os catalisadores NiMoMCM-41 apresentaram valores bastante significativos de seletividade a HCC1 e superiores ao de referência. Observou-se uma diminuição da seletividade com o aumento do teor de Ni impregnado.

O catalisador de referência apresentou seletividade a HID e concentrações mais expressivas de isopropil ciclohexano.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se:

- Aperfeiçoar a metodologia de síntese do suporte MCM-41 com o objetivo de diminuir o custo com direcionador.

- Testar na reação de Hidrocraqueamento catalítico do cumeno outro suporte mesoposo como, por exemplo, o SBA-15.
- Preparar materiais do tipo Al-MCM-41 com diferentes razões Si/Al.
- Impregnar teores menores de Ni no suporte e testá-los na reação de HCC do cumeno.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, H.; BELL, A. T.; Catalytic hydrotreating of indole, benzothiophene, and benzofuran over Mo₂N; **Catalysis Letters**, v. 18, n. 1 - 2, 1993.

ALI, M. A.; TATSUMI, T.; MASUDA, T.; Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports, **Applied Catalysis. A: General**; 233, p. 77 - 90, 2002.

ANGELICI, R. J.; An Overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis. **Polyhedron**, v. 16, n. 18, p. 3073 - 3088, 1997.

APELIAN, M. R.; DEGNAN, T. F.; LEONOWICZ, C. T.; KRESGE, D.O.; MARLER, D. N.; MAZZONE, W. J. E VARTULI, J. C., **World Patent WO 93/01884**, 1993.

ARAÚJO, A. S.; **Catalisadores para o hidrocessamento de óleos pesados visando à obtenção de derivados leves.** 2004. Disponível na internet. unifacs.br/recat/laboratorios/lab8/Dados_LCP_UFRN_2006.doc+mcm-41+HCC. Acesso em 17 de abril de 2009.

ARAÚJO, J. A. **Preparo do catalisador NiMo/Y para hidrocraqueamento do composto modelo cumeno.** 2008. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande - PB.

ATINKS, P.; **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente;** Porto Alegre: Bookman, p. 336, 2001.

AZEVEDO JÚNIOR, A. F. **Desenvolvimento de catalisadores do tipo NiMoSAPO-5 para o uso no processo de HCC do cumeno na presença e na ausência de piridina.** 2009. 103f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

BARBOSA, F, A.; DOS SANTOS. A, C, B. Desenvolvimento de catalisadores de hidrocraqueamento com resistência ao envenenamento por compostos nitrogenados. In: 11º Congresso brasileiro de catálise e 1º Congresso de catálise no Mercosul, 2001, Bento Gonçalves, **Anais...** p. 821-826. 2001.

BARRER, R. M.; Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Nova York: **Academic Press**, 1ª ed. p. 348, 1982.

BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; In: **Remoção de Cr⁺³ de Efluentes Industriais e Sintéticos por Ação de Clinoptilolita de Ocorrência Natural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), PEQ/DEQ/UEM, 1996.

BRECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 10834, 1992.

BEIN, T.; ENZEL, P. Encapsulation of polypyrrole chains in zeolite channels, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 28, p. 1962, 1989.

BENAZZI, E.; LEITE, L.; MARCHAL-GEORGE, N.; TOULHOAT H.; RAYBAUD, P.; New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions, **Journal. Catal.**, 217, 376, 2002.

BREYSSE, M.; PORTEFAIX, J. L.; VRINAT, M.; Support effects on hydrotreating catalysts, **Catalysis Today**, v. 10, p. 489, 1981.

BRIEND M., BARTHOMEUF, D., **In Correlations between acid strength and Si environment in Faujasite type Molecular Sieves**. Ballmoos, von. Higgins, J. B., Treacy,

M. M. J., (Editors), Proceed 9 th. Intern. Zeol. Conf., Butterworth—Heinemann, Boston, p. 635-642, 1993.

CABRAL, R. P. B.; **Síntese e Caracterização de NiMo/BETA e NiMo/SAPO-5 no Hidrocraqueamento do cumeno com piridina.** 2008. 247f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

CAI, Q.; LIN, W. Y.; XIAO, F. S.; PANG, W. Q.; CHEN, H.; ZOU, B. S.; The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration, **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 32, p.1 - 15, 1999.

CAMBLOR. Mild hydrocracking of vacuum gasoil over NiMo-beta zeolite catalysts: the role of the location of the NiMo phases and the crystallite size of the zeolite. **Journal of Catalysis**. v. 179, p. 537-547, 1998.

ČEJKA, J; BEKKUM, H. V.; CORMA, A; SCHÜTH, F.; Studies in surface science and catalysis - Introduction to zeolite science and practice. Oxford: **Elsevier**, p. 1091, 2007.

CORMA, A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, **Chem. Rev.**, 97, p. 2373, 1997.

CORMA, A; MARTINEZ - SORIA, V.; MONTON, J. B.; Hydrocracking of vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalysts, **Journal of Catalysis**, 153, p. 25 - 31, 1995.

DU, H.; CRAIG, F.; YANG, H.; ZBIGNIEW, R.; The chemistry of selective ring-opening catalysts. **Applied Catalysis**. v. 294, p.1 -21, 2005.

EWING, G. W.; Métodos Instrumentais de Análise Química – Editora Edgard Blucher L. T. D. A. 5ª Ed., 1989.

FARIAS, F. E. M.; **Produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe/K.** 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza.

FERRAZ, S. G. de A.; **A influência da acidez do suporte de catalisadores Ni-Mo sobre a atividade da reação de hidrogenação de aromáticos e abertura de ciclo naftênico.** 2007. Dissertação (mestrado). Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro.

FIGUEREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise heterogênea.** 2 ed. Lisboa. Fundação: Fundação Caloust Gulbenkian. 2007.

FIROUZI, A.; KUMAR, D.; BULL, L. M.; BESIER, T. P.; SIEGEV, HUO, Q. S.; WALKER S. A.; ZASADZINSKI, J. A.; GLINKA, C.; NICOL, J.; MARGOLESE, D.; STUCKY, G.D. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science**. n. 267, p. 1138, 1995.

GARRALON, G.; FORNÉS, V.; CORMA, A.; Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation. **Zeolites**, v. 8, p. 268, 1988.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E.; **Petroleum refining: technology and economics.** New York: Marcel Dekker, cap. 7, p. 137 - 158. 2001.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones Industriales.** Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GRUIA, A.; Distillate hydrocracking. In: JONES, David S. J. Stan; PUJADÓ, Peter R. **Handbook of petroleum processing.** The Netherlands: Springer, cap. 7, p. 287 - 320. 2006.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.; **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 221, 2004.

GUSEV, V.; FENG, X.; BU, Z.; HALLER G.; O'BRIEN, J.; J. Molecule of the month – MCM41. **Phys. Chem.**, n. 1985, p. 100, 1996.

HAGEN, J.; Industrial Catalysis: A Practical Approach. **Organic Process Research & Development**. 2.ed. Weinheim: Wiley-VCH, v. 10, n. 3, p. 526, 2006.

HERRON, N.; In: **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Edição especial, 2001.

HABER, J.; Molybdenum compounds in heterogeneous catalysis. in: E. R. Braithwaite, J. Haber (Eds.), Molybdenum, An Outline of its Chemistry and Uses, Studies in Inorganic Chemistry, V. 19, **Elsevier**, Amsterdam, 1994.

JIRATOVA, K.; KRAUS, M.; Effect of support properties on the catalytic activity of HDS catalysts. **Applied Catalysis**, v. 27, n. 1, p. 21 - 29, 1986.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BRECK, J. S.; Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature** 359: 710, 1992.

LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S.; Investigation of the dispersion of MoO₃ onto the support of mesoporous silica MCM-41, **Applied Catalysis A: General**, 236, p. 163 - 171, 2002.

LIU, J.; KIM, A. Y.; VIRDEN, J. W.; BUNKER, B. C.; **Effect of colloidal particles on the formation of ordered mesoporous materials**. *Langmuir*, n. 11, p. 689, 1995.

LIMA, J. R. D.; BELATO, D. A. S.; Tecnologia de hidrocraqueamento para cargas pesadas. **Revista Petro & Química**; p. 78 – 82, 2002.

LINARES, C. F.; AME'ZQUETA, P.; SCOTT, C.; Mo/MCM-41-Type mesoporous materials doubly promoted with Fe and Ni for hydrotreating reactions. **Elsevier**, n. 87, p. 2817-2823, 2008.

LUENCHINGER, M.; FRUNZ, L; PIRNGRUBER, G. D.; PRINS, R., A mechanistic explanation of the formation of high quality MCM-41 with high hydrothermal stability, **Microporous and Mesoporous Materials**, 64, p. 203 - 211, 2003.

MACHADO, S. J. V.; SCHMAL, M.; FARO Jr., A. C.; Efeito de aditivos sobre as Atividades de Catalisadores de NiMo/Al₂O₃. In: 5º Seminário brasileiro de catálise, 1989, Guarujá. **Anais ... Guarujá**, p. 667, 1989.

MANN, S.; OZIN, G. A.; Synthesis of inorganic materials with complex form. **Nature**, n. 382, p. 313, 1996.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA E. C.; PASTORE, H. O.; **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Edição especial, 2001.

MATAR, S. **Chemistry of petrochemical processes**. Houston: Gulf Publishing Company, cap.3, p. 49 - 110. 2000.

MAXWELL, I. E.; MINDERHOUD, W. H. J.; STORK; VEEN, V.; in **Handbook of Heterogeneous Catalysis** (Eds.: G. Ertl, Knözinger, H. e Weitkamp, J.), John Wiley & Sons, Weinheim, 4, 2017, 1997.

McGARVEY, G. B.; KASZTELAN, S.; An investigation of the reduction behavior of MoS₂/Al₂O₃ and the subsequent detection of hydrogen on the surface. **Journal of Catalysis**, v. 148, n.1, p. 149-156, 1994.

MELO, E. D. de; **Desempenho dos Materiais Micro e Mesoporosos na Atividade e Seletividade das Reações de Hidrorrefino**. 2002. 98f. Monografia. Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande - PB.

MINDERHOUD, J. K.; VEEN, J. A. R. V.; First-stage Hydrocracking: Process and Catalytic Aspects. **Fuel Processing Technology**, 35:87-110, 1993.

NETO, A. A. D.; GURGEL, A.; **Refino de petróleo e Petroquímica**. 2009. Disponível na internet. www.scribd.com/.../Curso-de-refino-de-petroleo-e-petroquimica-UFRN-244-slides. Acesso em 12 de maio de 2009.

NEVES, J. E. **Redução do teor de enxofre de gasolinas sintéticas através do processo de adsorção utilizando peneiras mesoporosas MCM-41**. 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande-PB.

PECORARO, T. A.; CHIANELLI, R. R.; Hydrodesulfurization Catalyst by Transition Metal Sulfide. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 1, p. 430 - 445, 1981.

REN, J; WANG, A; LI, X.; CHEN Y.; LIU, H.; HUB, Y; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 344, p. 175 -182, 2008.

ROBINSON, P. R.; DOLBEAR, G. E. Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals. In: HSU, Chang S.; ROBINSON, Paul R. **Practical advances in petroleum processing**. New York: Springer, v. 1 cap. 1, p. 177 - 217. 2006.

SANTOS, A. C. B.; **Catalisadores de Ni e Mo suportados em Al₂O₃, Nb₂O₅ e P₂O₅ e suas atividades em reações de hidroprocessamento**. 1999. 188f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro - RJ.

SARBAK, Zenon; FABIŚ, Grażyna; BINKOWSKI, Stawomir. Structural and textural characterisation of NiMo catalysts supported on various zeolites. **Polish Journal of Chemical Technology**. v. 9, p.27-32, 2007.

SENA JUNIOR, D.M. – **Fotofísica em peneiras moleculares: Transferência de Energia entre Espécies Incluídas em Espaços Zeolíticos**. 1999. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas - SP.

SILVA, C. L. T. da; ZOTIN, J. L.; CAMORIN, V. L.; FARO, A. C. e ROCCO, M. L. M. Preparo de Óxido de Níobio Suportado em Alumina por Deposição Química em Fase Vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 157 - 163, 1998.

SILVA, M. A., **Síntese e caracterização da peneira molecular AIPO-VPI-5 e Mg-VPI-5**. 2000. 197f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

SPEIGHT, J. G.; ÖZÜM, B.; **Petroleum refining processes**. New York: Marcel Dekker. cap. 17, p. 485 - 537, 2002.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. PETROBRAS. Editora: Interciência: Rio de Janeiro, p. 9, 2001.

URBINA, M. M.; **Síntese do Sílico-Alumino-Fosfato SAPO-5 em meio aquoso e Bifásico, sua caracterização e Avaliação Catalítica**. 1997. 225f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos - SP.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q. E MILLAR, G. J.; Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM - 41. A review **Ind. Eng. Chem. Rev.** 35, 2075 - 2090, 1996.

WEN-HUA C.; QI Z.; HONG-PING L.; YU-SHAO Y.; CHUNG-YUAN M.; SHANG-BIN L.; Hydrocracking in Al-MCM-41: diffusion effect; **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 66, p. 209 - 218, 2003.

YING, J. Y.; MEHNERT, C. P.; WONG, M. S.; **Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials**, *Angew. Chem. Int. Ed.* v. 38, p. 56, 1999.