

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
*CAMPUS* POÇOS DE CALDAS

**BRUNA PEREIRA DA SILVA**

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

Poços de Caldas/MG

2016

**BRUNA PEREIRA DA SILVA**

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

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de Alfenas, Campus Poços de Caldas. Área de concentração: Cerâmicas e compósitos cerâmicos.  
Orientador: Alfeu Saraiva Ramos  
Co-orientadora: Sylma Carvalho Maestrelli

Poços de Caldas/MG

2016

S586o Silva, Bruna Pereira da.

Obtenção de catalisadores suportados para hidrodessulfurização do óleo diesel / Bruna Pereira da Silva. – Poços de Caldas, 2016.  
67 f. –

Orientador: Alfeu Saraiva Ramos.

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

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

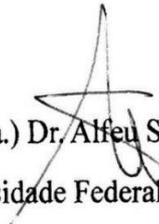
CDD: 665.53

**BRUNA PEREIRA DA SILVA**

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

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

Aprovada em: 29 de fevereiro de 2016.



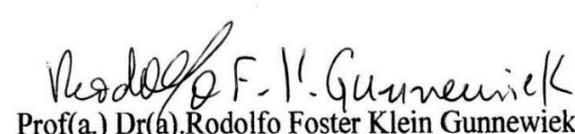
Prof(a.) Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Renato Chaves Souza

Instituição: Instituto Federal de São Paulo - IFSP



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

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida.

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

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Unifal pelo incentivo.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo *Campus* Lorena pela realização dos ensaios.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Especiais – São José dos Campos, pela realização dos ensaios.

À Universidade do Vale do Paraíba, *Campus* São José dos Campos, por disponibilizar o Laboratório de Catálise da Petrobrás, bem como todos os recursos necessários para realização dos ensaios.

Ao Profº Dr. Alfeu Saraiva Ramos, pela orientação.

Ao Profº Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, pelo apoio e por todos os conhecimentos transmitidos .

Ao técnico de laboratório, Jorge Damião, por toda paciência e ajuda necessárias na realização das análises requeridas.

À amiga Hanna, por toda ajuda oferecida e por todos esses anos de amizade.

Aos meus pais, Luzia e Alexandre, à minha irmã e aos meus familiares pelo incentivo e amor incondicional.

À todos que contribuíram na realização deste trabalho.

## RESUMO

Essa dissertação teve como objetivo desenvolver catalisadores suportados em gama alumina para o refino do óleo diesel. Avaliou-se o efeito do tipo de hidróxido de alumínio comercial utilizado, da quantidade do teor de nióbio adicionado ao suporte e do agente peptizante na conformação. Os pós comerciais de alumina e ácido nióbico foram peptizados, conformados por extrusão, secados e calcinados a 600°C para a obtenção de "pellets" cilíndricos com altura entre 4 e 6 mm e diâmetro entre 2 e 3 mm. O metal Mo, responsável pela fase ativa do catalisador, foi adicionado por impregnação incipiente ao suporte. Analisou-se as propriedades texturais, a resistência mecânica e a estrutura cristalina dos suportes. A partir dessas análises, o suporte que apresentou o melhor conjunto de resultados foi produzido a partir do hidróxido de alumínio Versal + 5% ácido nióbico peptizado com ácido acético 1%, e este foi impregnado com molibdênio. Foram também realizadas as mesmas análises nos catalisadores para avaliar a influência das fases ativas nas propriedades finais do material.

Palavras-chave: Catalisadores. Alumina. Caracterização. HDS.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## ABSTRACT

The purpose of this dissertation was develop supported gamma alumina catalysts for diesel oil refining. Were evaluated the effect of the type to commercial aluminum hydroxide used, the content of niobium added to the support and the peptizer agent, in the conformation. The commercial dust alumina and niobic acid were peptized shaped by extrusion, dried and calcined in 600°C to obtain cylindrical pellets with height between 4 and 6mm and diameter between 2 and 3 mm. The Mo metal, responsible by the active phase of the catalysts, was added to the support by incipient impregnation. Were analyzed the textural properties, the mechanical resistance and the crystalline structure of the supports. With this analysis the support with the better results was aluminum hydroxide Versal + 5% niobic acid with acetic acid 1%, and this was selected and impregnated with molibdenium. Were made the same analysis in the catalysts.

Keywords: Catalyst. Alumina. Characterization. HDS.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Matriz energética brasileira 2014 .....	13
Figura 2	- Matriz de transporte brasileira .....	14
Figura 3	- Transição dos tipos de diesel usados de 2009 até 2020 .....	15
Figura 4	- Reações de HDS em compostos sulfurados .....	21
Figura 5	- Rotas para HDS em moléculas de DBT .....	23
Figura 6	- Sequência de desidratação dos hidróxidos de alumínio .....	27
Figura 7	- Clivagem da ligação C-S do intermediário hidrogenado do DBT, em MoS <sub>2</sub> , através da rota direta .....	31
Figura 8	- Aparato utilizado na etapa de peptização .....	36
Figura 9	- Extrusora manual .....	37
Figura 10	- Pellets cilíndricos durante o processo de impregnação .....	38
Figura 11	- Equipamento utilizado para a determinação de área superficial e do volume dos poros .....	39
Figura 12	- Equipamento usado para a avaliação da resistência à compressão diametral dos catalisadores desenvolvidos nesse trabalho .....	40
Figura 13	- Unidade de alta pressão e alta temperatura utilizada para avaliar a eficiência de catalisadores em um processo de hidrodessulfurização, instalado no IP&P/Univap, São José dos Campos .....	41
Figura 14	- Equipamento de cromatografia gasosa acoplado com a unidade de altas pressão e temperatura .....	41
Figura 15	- Efeito da adição de ácido nióbio na área superficial da alumina extrudada e sinterizada .....	44
Figura 16	- Efeito da adição de ácido nióbio no volume do poro da alumina extrudada e sinterizada .....	44
Figura 17	- Valores de força/diâmetro (N/mm) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C .....	45
Figura 18	- Valores de força (N) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C .....	45

Figura 19	- Valores de força/diâmetro (N/mm) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C .....	46
Figura 20	- Valores de força (N) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C .....	46
Figura 21	- Efeito da adição de ácido nióbio na área superficial da alumina extrudada e sinterizada .....	46
Figura 22	- Efeito da adição de ácido nióbio no volume do poro da alumina extrudada e sinterizada .....	48
Figura 23	- Valores de força/diâmetro (N/mm) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C .....	49
Figura 24	- DRX da amostra 9 (versal + ácido nióbio 2,5% - calcinada a 600°C peptizadas com ácido acético 1% .....	50
Figura 25	- DRX da amostra 10 (versal + ácido nióbio 5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1% .....	50
Figura 26	- DRX da amostra 11 (versal + ácido nióbio 7,5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1% .....	51
Figura 27	- DRX da amostra 12 (versal + ácido nióbio 10% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1% .....	51
Figura 28	- DRX da amostra 13 (pural + ácido nióbio 2,5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1% .....	52
Figura 29	- DRX da amostra 14 (pural + ácido nióbio 5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1% .....	52
Figura 30	- DRX da amostra 15 (pural + ácido nióbio 7,5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1% .....	53
Figura 31	- DRX da amostra 16 (pural + ácido nióbio 10% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1% .....	53
Figura 32	- DRX do ácido nióbio puro calcinado a 600°C .....	54
Figura 33	- DRX do hidróxido de alumínio Versal Puro calcinado a 600°C ....	54
Figura 34	- DRX de hidróxido de alumínio Pural Puro calcinado a 600°C .....	55
Figura 35	- MEV da amostra 10 antes da impregnação .....	55
Figura 36	- MEV do catalisador .....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Distribuição de poros de pseudoboemita .....	25
Tabela 2	-	Principais tipos de hidróxido de alumínio, nomenclatura e ocorrência .....	26
Tabela 3	-	Dados dos reagentes comerciais utilizados para preparar as soluções peptizantes .....	35
Tabela 4	-	Relação das amostras preparadas e os valores médios obtidos em análises BET .....	43
Tabela 5	-	Relação das amostras preparadas e os valores médios obtidos em análises BET .....	47
Tabela 6	-	Caracterização do catalisador .....	55
Tabela 7	-	Resultado de EDS .....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	-	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	-	Brunauer-Emmett-Teller
BF	-	Benzotiofeno
BJH	-	Barrett-Joyner-Halenda
CETESB	-	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	-	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CHB	-	Ciclohexilbenzeno
DBT	-	Dibenzotiofeno
DDS	-	Dessulfurização direta
DMBF	-	Dimetilbenzotiofeno
DMDBT	-	Dimetildibenzotiofeno
DMDS	-	Dimetildissulfeto
EUA	-	Estados Unidos da América
FCC	-	Fluid Catalytic Cracking
HDI	-	Dessulfurização com hidrogenação prévia
HDM	-	Hidrodesmetalização
HAD	-	Hidrodearomatização
HDN	-	Hidrodesnitrogenação
HDS	-	Hidrodessulfurização
HDT	-	Hidrotratamento
OPEP	-	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PROCONVE	-	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
T	-	Tiofeno
THDBT	-	Tetrahidrodibenziltiofeno
UNIVAP	-	Universidade do Vale do Paraíba

## LISTA DE SÍMBOLOS

AlOOH	Monohidróxido de alumínio
Al(OH) <sub>3</sub>	Trihidróxido de alumínio
atm	Atmosfera (101,325 Pa)
bar	Bar (100,000 Pa)
cm	Centímetro (10 <sup>-2</sup> m)
cm <sup>3</sup> /g	Centímetro cúbico por grama, volume específico
g	Gramma (10 <sup>-3</sup> Kg)
g/mol	Gramas por mol
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
HC	Hidrocarboneto
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
N	Nitrogênio
NO <sub>x</sub>	Óxido de nitrogênio
Ni	Níquel
Nb	Nióbio
Mo	Molibdênio
m <sup>2</sup> /g	Metro quadrado por grama. Área específica
O	Oxigênio
pH	Potencial hidrogeniônico
S	Enxofre
SO <sub>x</sub>	Óxido de enxofre
S - C	Ligação enxofre carbono
S - 10	Diesel com 10 partes por milhão de enxofre
S - 5	Diesel com 5 partes por milhão de enxofre
°C	Grau Celsius
°C/min	Grau Celsius por minuto, taxa de aquecimento

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVAS .....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
4.1	POLUIÇÃO .....	19
4.2	HIDROTRATAMENTOS .....	19
4.2.1	Hidrodessulfurização .....	21
4.3	CATALISADORES PARA REFINO DE PETRÓLEO .....	24
4.3.1	Catalisadores para HDS .....	25
4.3.2	Alumina empregada como suporte catalítico .....	26
4.3.3	Precursores da fase ativa .....	29
4.3.4	Promotores catalíticos .....	29
4.3.5	Preparação dos catalisadores .....	30
4.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	31
4.4.1	Difratometria de Raios X .....	31
4.4.2	Volumetria de N <sub>2</sub> .....	32
4.4.3	Dinamometria .....	33
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por dispersão de energia .....	33

<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
5.1	MATERIAIS .....	35
5.2	METODOLOGIA .....	35
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>59</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar da forte busca para a utilização de combustíveis de fontes renováveis no cenário atual, o petróleo ainda ocupa o posto de combustível mais utilizado dos últimos tempos. Segundo a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) para o ano de 2016 haverá um aumento de 1,44% no consumo de petróleo mundial passando a um consumo de 93,94 milhões de barris por dia. (Exame, 2015) O Brasil ocupa o 9º lugar no ranking de produção mundial de petróleo produzindo em média 2,55 milhões de barris por dia (junho de 2015). O primeiro lugar deste ranking pertence aos EUA (Estados Unidos da América) que no ano de 2015 ultrapassou pela primeira vez desde 1975 a produção diária da Arábia Saudita, produzindo em média 11,64 milhões de barris por dia. (O Globo, 2015)

A matriz energética brasileira consome em média 37,8% de petróleo e seus derivados, (Figura 1), sendo que a maior parte deste petróleo é utilizada como combustível para o transporte rodoviário, visto que este é o meio de transporte mais utilizado no Brasil, (Figura 2). (Ministério de Minas e Energia, 2015)

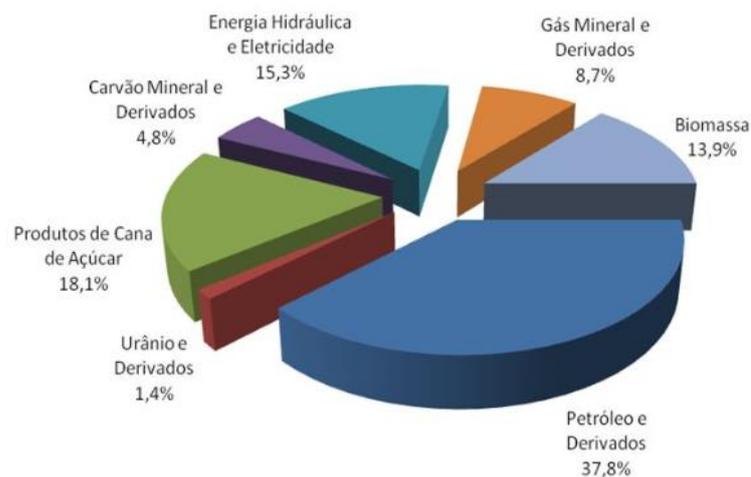
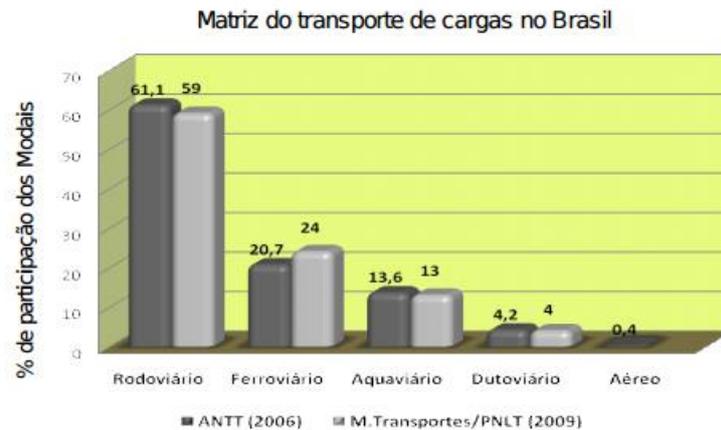


Figura 1 - Matriz energética brasileira 2014.

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2015).



**Porcentual relativo da participação dos diferentes modais no transporte de cargas no Brasil (ANTT, 2006; Ministério dos Transportes, 2009)**

Figura 2 - Matriz de transporte brasileira.

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2015).

A crescente exploração dos combustíveis fósseis, bem como a busca por combustíveis com melhor desempenho, tem causado graves problemas ambientais. (RODRIGUES, 2010) Um dos principais poluentes encontrados nos combustíveis é o enxofre, que durante a queima é liberado como dióxido de enxofre e reage com a umidade presente no ar formando as chamadas chuvas ácidas, que contamina os solos e as águas alterando o pH dos mesmo e danifica edifícios e monumentos. Nos seres humanos esses compostos causam desde irritações mais leves até sérios danos pulmonares. Portanto, há uma incessante busca para minimizar a quantidade de enxofre presente nos combustíveis. Essa busca se intensifica no diesel que é o derivado do petróleo mais utilizado no cenário atual.

No Brasil desde 2013, através do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE 7) criado pela Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes dos veículos automotores e melhoria na qualidade dos combustíveis brasileiros, a Agência Nacional de Petróleo (ANP) regularizou o diesel S10 como o diesel a ser utilizado nos postos de combustíveis. (PETROPURO, 2015). Segundo Resolução ANP n°65 de 2011, antes de 2013, existiam no Brasil motores movidos a diesel S-1800 (1800ppm) e S-50 (50ppm). Em 1° de janeiro de 2013, o diesel S-1800 foi substituído pelo diesel S-500 (500ppm) e o diesel S-50 foi substituído pelo diesel S-10 (10ppm), no caso do

uso rodoviário. A Figura 3 mostra essa transição de cada tipo de diesel entre 2009 e 2020 (ANP, 2013; THOMAS, 2001).



Figura 3 – Transição dos tipos de diesel usados de 2009 até 2020.

Fonte: Thomas (2001).

O diesel S10 que já era utilizado no continente Europeu e na América do Norte, possui 10 partículas por milhão (10 ppm) de enxofre. A fim de reduzir mais a quantidade de enxofre presente no diesel já se fala na produção do diesel S5 que deverá possuir 5 partículas de enxofre a cada um milhão de hidrocarbonetos. Para se obter a redução desses componentes nocivos a saúde presente nos combustíveis, a indústria utiliza-se dos hidrotratamentos.

Os hidrotratamentos (HDT) são tratamentos realizados na presença de hidrogênio com catalisadores em condições de temperatura e pressão de aproximadamente 300°C e 30 bar, respectivamente, esses tratamentos consistem na remoção do heteroátomo da molécula orgânica pois este é o componente que causa danos ao meio ambiente. O principal hidrotratamento utilizado no diesel é o HDS (hidrodessulfurização) que realiza a remoção do enxofre dos organocompostos. (ZANOTELLO, 2013) Para que a reação de HDS ocorra é necessário que os catalisadores utilizados possuam principalmente alta seletividade e estabilidade térmica.

Até meados de 1990, fazia-se somente pequenas modificações no suporte dos catalisadores à base de alumina, como a melhoria na dispersão dos sulfetos metálicos ou/e o aumento do teor de fase ativa. A partir desta época, com a crescente demanda pela produção de combustíveis com baixos teores de enxofre (< 500 ppm) na Europa e Estados Unidos e a necessidade de processamento de petróleos mais densos, houve uma série de progressos na tecnologia de catalisadores o que levou a indústria a empregar catalisadores mais ativos. Entre os principais progressos observados neste período destacaram-se o desenvolvimento de aluminas com maiores áreas específicas, mantendo-se um volume de poros adequado ao processamento de gasolina e diesel (poros de diâmetros na faixa de 700 a 1000 nm). Isto permitiu a obtenção de catalisadores com maior teor de fase ativa e densidades relativamente baixas. (DOMINGUEZ, 2000; GIRALDO, 2008; KLIMOVA, 2010; LOURDES, 2000; QUARTARARO, 2000;). Além disso, o desenvolvimento de substratos de alumina e de novos métodos de impregnação foram intensificados com o uso de aditivos orgânicos, que permanecem no catalisador até o momento da ativação. (DJÉGA-MARIADASSOU, 2004; THOMAZEAU, 2007; TREJO, 2008; ULÍN, 2010;)

Toda esta evolução dos catalisadores teve implicações também nos seus custos e nos procedimentos de manuseio e ativação, que devem ser considerados conforme a aplicação específica nas refinarias. No caso de catalisadores suportados, normalmente o substrato é preparado separadamente, enquanto que o(s) componente(s) ativo(s) pode(m) ser depositado(s) por diferentes métodos, destacando-se a impregnação incipiente por ser um método com custo reduzido, eficaz e que permite que a fase ativa seja depositada de forma mais dispersa ao longo de todo catalisador.

Portanto há a constante necessidade das indústrias petrolíferas em desenvolver catalisadores para hidrotratamentos cada vez mais eficientes, com custo reduzido e boa performance para atender as legislações ambientais que se tornam mais exigentes com o passar dos anos.

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores suportados em gama alumina e ácido nióbio, a partir dos pós comerciais e realizar a conformação e caracterização dos materiais. Foram objetivos específicos:

- a) Avaliar os agentes peptizantes utilizados no processo de conformação;
- b) Avaliar o percentual de ácido nióbio utilizado no suporte juntamente com a alumina;
- c) Avaliar o catalisador obtido no processo de hidrodessulfurização.

### 3 JUSTIFICATIVAS

A necessidade de processamento de com compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos, e as especificações continuamente mais rigorosas dos combustíveis, em particular quanto ao teor de enxofre, levam a uma maior demanda por processos e catalisadores mais eficientes para as unidades de hidrotratamento (HDT's) do refino. A maior parte dos catalisadores utilizados nas indústrias petrolíferas são importados o que eleva o custo desses produtos. Portanto, há a necessidade de desenvolver catalisadores nacionais com as mesmas características dos catalisadores importado.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 POLUIÇÃO

Segundo a lei federal nº 6938/1981 poluição é definida como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (art. 3º, inciso III).

E o poluente atmosférico é qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa ou de energia que, presente na atmosfera, cause ou possa causar poluição atmosférica.

Dessa forma a presença dos compostos sulfurados liberados da queima dos combustíveis é uma poluição atmosférica. Segundo a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) o ar possui cerca de 12% de óxidos de enxofre que resulta da queima dos combustíveis fósseis como o óleo diesel. Esses óxidos de enxofre reagem com a umidade do ar e formam as chamadas chuvas ácidas esse fenômeno é mais agravado durante o inverno devido à inversão térmica que ocorre quando uma camada de ar quente é formada sobre a cidade e esta impede a dispersão dos gases poluentes.

Os gases formados com os óxidos de enxofre podem causar irritações nas mucosas e nos olhos, em concentrações elevadas pode haver danos aos tecidos pulmonares e, em pacientes predispostos, a problemas cardiovasculares pode ocorrer um agravamento dessas doenças.

### 4.2 HIDROTRATAMENTOS

Os processos de hidrotratamentos tiveram início na indústria brasileira na década de 60, quando ocorreu um aumento no consumo de derivados leves do petróleo e houve o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para esta reação. Tais processos são utilizados para diminuir a quantidade de enxofre e de organometálicos dos combustíveis, pois os compostos com enxofre, oxigênio, nitrogênio ou organometálicos dos hidrocarbonetos desativam os catalisadores. Esses compostos quando liberados na atmosfera causam danos ao meio ambiente e aos seres humanos, como a chuva ácida, problemas respiratórios, problemas dermatológicos e . Nos veículos automotores a presença de compostos como o enxofre nos combustíveis, pode causar a desativação dos catalisadores presentes nos escapamentos, bem como a corrosão do motor do veículo. (POLCK, 2010; ZANOTELLO, 2013)

Tais reações utilizam um reator com uma quantidade pré estabelecida de catalisadores (catálise heterogênea) e hidrogênio, operam a altas pressões de nitrogênio (30 bar) e a temperaturas altas (300°C) Na escala laboratorial, as avaliações catalíticas são feitas em um micro-reator.

De acordo com a fração do petróleo a ser utilizada, o hidrotratamento resultará em um objetivo diferente:

- a) Nafta: ocorre a remoção do enxofre, nitrogênio, ou outro metal que possa envenenar o catalisador;
- b) Querosene e diesel: ocorre a remoção do enxofre, nitrogênio, olefinas e compostos aromáticos, para estabilizar o composto e atender as especificações do mercado;
- c) Óleo lubrificante: ocorre uma melhora na viscosidade e na estabilidade do produto;
- d) Alimentação do FCC (Fluid Catalytic Cracking): quando o hidrotratamento é feito nesses compostos há uma melhora nos rendimentos do Nafta, redução no consumo de catalisadores e nos níveis de poluentes emitidos;
- e) Resíduos: diminuição no nível de enxofre. (POLCK, 2010; ZANOTELLO, 2013)

As características do material da alimentação é o que irá determinar qual o tipo de hidrotratamento que será utilizado e, eles podem ser:

- a) Remoção de enxofre - dessulfurização ou hidrodessulfurização (HDS) – conversão dos compostos com enxofre em  $H_2S$ ;
- b) Remoção de nitrogênio - desnitrogenação ou hidrodessnitrogenação (HDN);

- c) Saturação de aromáticos - hidrodearomatização (HDA);
- d) Remoção de compostos organo-metálicos - hidrodessulfurização (HDM);
- e) Remoção de oxigênio;
- f) Saturação de olefinas;
- g) Remoção de halogenetos.

Todavia, deve ser considerado que tais etapas se tornam possíveis somente na presença de catalisadores.

#### 4.2.1 Hidrodessulfurização

O enxofre pode ser encontrado nas frações de petróleo sob a forma de diferentes compostos orgânicos, classificados como mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos (T), benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT). (POLCK, 2010) Durante a hidrodessulfurização ocorre a conversão do enxofre contido nesses compostos em sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e compostos dessulfurizados. As reações de HDS nos compostos anteriormente citados estão representadas na Figura 4.

Mercaptanas



Sulfetos



Dissulfetos



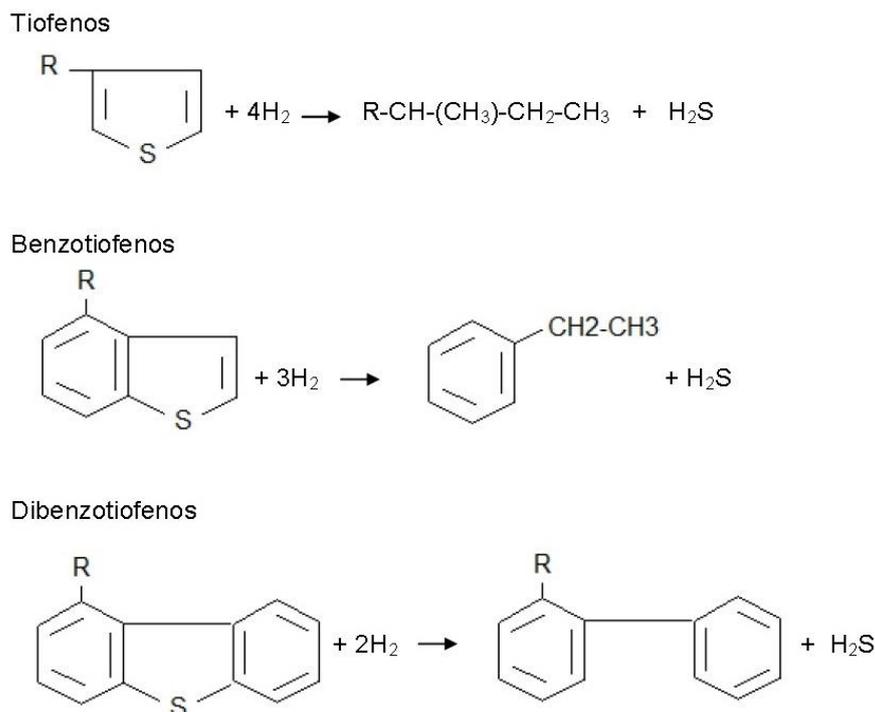


Figura 4 – Reações de HDS em compostos sulfurados.

Fonte: Polck (2010).

A fim de reduzir a quantidade de enxofre presente no óleo diesel as principais moléculas para a remoção do heteroátomo são os dibenzotiofenos que são as moléculas sulfuradas mais complexas encontradas no diesel e, conseqüentemente são as mais difíceis de sofrerem HDS

Antes da reação de HDS ser iniciada é necessário fazer a sulfetação do catalisador, é nessa etapa do processo que ocorre a ativação do catalisador. Durante a sulfetação, o catalisador é exposto a uma atmosfera de hidrogênio e a um composto sulfurado que é o DMDBT. Esta reação ocorre a 300°C e 30 bar. Os óxidos metálicos da fase ativa do catalisador serão reduzidos a metais, pois o oxigênio é removido, e se ligarão ao enxofre. A molécula é hidrogenada e o metal é sulfetado.

A quebra da ligação do enxofre nos compostos DBT pode ocorrer através de duas rotas distintas: a rota direta e a rota indireta. A Figura 5 ilustra as duas rotas da reação que podem ocorrer simultaneamente.

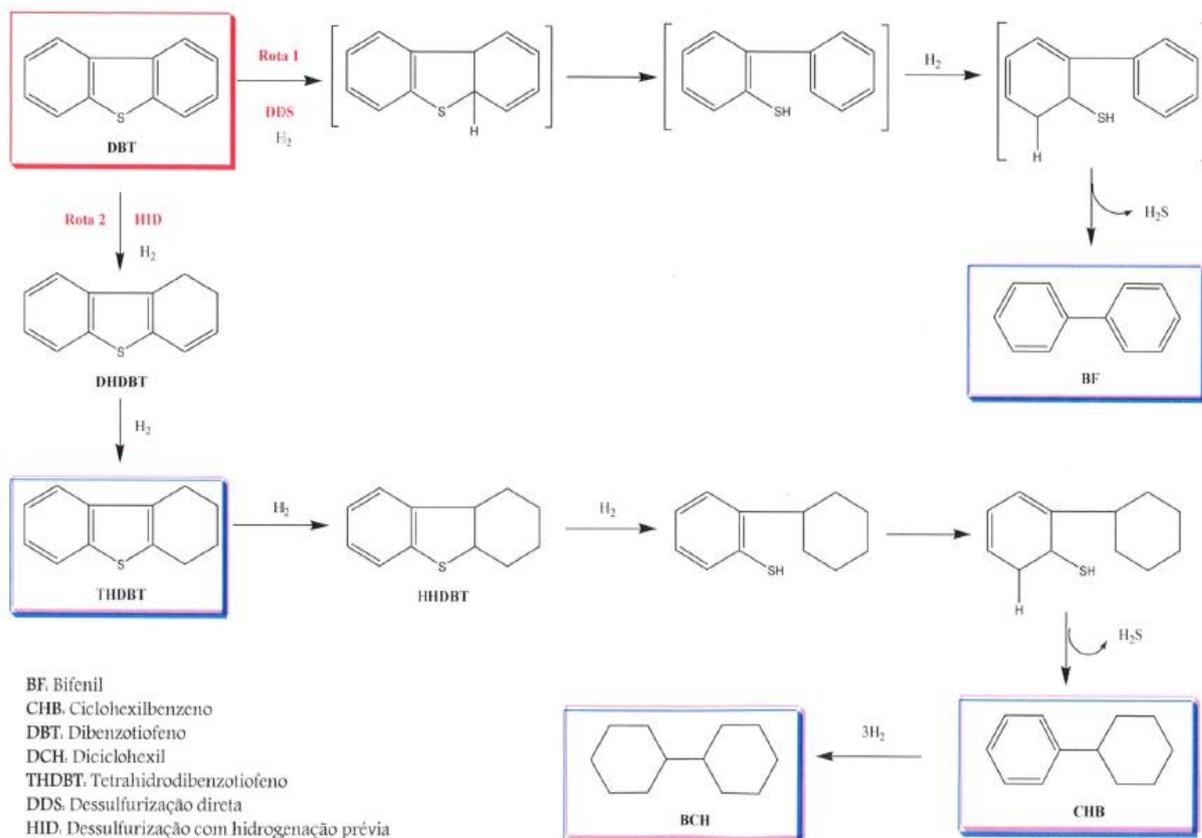


Figura 5 – Rotas para HDS em moléculas de DBT.

Fonte: Adaptado de Polck (2010).

Durante a rota 1 (chamada rota direta - DDS) ou dessulfurização com hidrogenação prévia (HDI) ocorre a hidrogenação do carbono que faz a ligação entre o anel aromático e o tiofeno, removendo a ligação S-C rapidamente e liberando  $\text{H}_2\text{S}$ . Durante a rota 2 (chamada rota indireta - HDI), o anel aromático é hidrogenado, essa hidrogenação ocorre nos carbonos do anel que não estão ligados ao tiofeno e forma-se um composto intermediário que ainda possui enxofre em sua composição, o composto Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), e há liberação de  $\text{H}_2\text{S}$ . As duas rotas podem ocorrer simultaneamente e, o que irá interferir em qual das rotas será a prioritária é a seletividade do catalisador. A seletividade da reação é definida a partir da rota preferencial em que a reação de HDS ocorre e é indicada pelos produtos e teores indicados no produto final. A conversão total do catalisador será dada pela quantidade de DBT que o catalisador conseguiu converter em compostos não sulfurados e indica a eficiência do catalisador.

A rota de dessulfurização direta (rota 1) acontece quando o gás se adsorve à superfície do catalisador, a molécula é parcialmente hidrogenada e forma-se uma

ligação S-H. A hidrogenação continua e a ligação S-H é eliminada, formando  $H_2S$  e formando o BF.

### 4.3 CATALISADORES PARA REFINO DE PETROLEO

Pode-se definir como catalisador a substância química capaz de acelerar uma reação química sem participar dela. O catalisador age diminuindo a energia de ativação necessária para que a reação ocorra. Dessa forma a velocidade da reação aumenta.

As principais características dos catalisadores são: seletividade, ou seja, o catalisador deve ser capaz de definir a principal rota para que a reação ocorra; estabilidade térmica e mecânica, mesmo quando submetido a altas temperaturas e exposto a condições de pressão severas, o catalisador deve ser capaz de manter suas funções; o catalisador deve possuir uma vida útil longa e deve ser inerte durante a reação química. (FAJARDO, 2004)

Os catalisadores podem ser mássicos ou suportados. Os catalisadores mássicos são aqueles constituídos somente de fase ativa, como por exemplo o catalisador de ferro utilizado na síntese de amônia. No hidrorrefino utiliza-se os catalisadores suportados, que são constituídos por um suporte e por uma fase ativa.

Os catalisadores suportados possuem um suporte cerâmico com alta porosidade e estes conferem a resistência mecânica necessária ao catalisador. Este suporte é fabricado a partir de uma pasta cerâmica. É no suporte que ocorre a dispersão da fase ativa. Um bom suporte deve assegurar a homogeneidade da dispersão da fase ativa. (JUNIOR, et al.) Na catalise heterogênea o nióbio é adicionado ao suporte dos catalisadores ou empregado como fase ativa do catalisador. (LEÃO, 2009)

Os catalisadores possuem suas propriedades texturais como porosidade e área específica de acordo com as propriedades da alumina utilizada como suporte. Os catalisadores monodispersos possuem poros concentrados em pequenos diâmetros e estes são pequenos para evitar a entrada de moléculas que possam envenenar o catalisador. Os catalisadores polidispersos, bimodais, possuem poros grandes e pequenos com isso eles conseguem atingir elevada área específica de poros e alto

volume de poros. (FIGUEIREDO et. al., 1997) Os poros são classificados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Distribuição de poros de pseudoboemita.

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

Fonte: FIGUEIREDO et al. (1999).

Além do suporte os catalisadores possuem mais uma fase denominada fase ativa. A fase ativa é responsável pela reação química que irá acontecer, ela é impregnada sobre o catalisador e, geralmente é bimetálica onde um dos metais atua como promotor na reação. Os promotores conferem aos catalisadores maior atividade (diminuindo a energia de reação necessária para que a reação ocorra), seletividade (direcionam qual é a rota preferencial da reação de HDS) e estabilidade.

No refino do petróleo utiliza-se a catálise heterogênea, onde o catalisador da reação é sólido e os reagentes são líquidos e/ou gasosos. Esse tipo de catálise é a mais utilizada pois os catalisadores são facilmente separados dos produtos finais e reutilizados e não há nenhum tipo de corrosão devido ao catalisador.

#### 4.3.1 Catalisadores para HDS

Os catalisadores mássicos requerem alto consumo de hidrogênio para o seu refino e possuem um custo elevado visto que são constituídos somente de óxidos de metais. Portanto os catalisadores suportados devem apresentar características físicas e químicas semelhantes aos catalisadores mássicos porém com custo menor. Uma alternativa aos catalisadores mássicos, são os catalisadores suportados, pois estes apresentam características físicas e químicas consideradas adequadas para serem empregados em HDS, com a vantagem de terem um custo menor que os catalisadores suportados.

Os catalisadores suportados possuem dois constituintes: um suporte e uma fase ativa. A fase ativa do catalisador suportado é composta geralmente por dois metais, sendo que um dos metais atua como promotor. A preparação desses catalisadores é feita através da impregnação dos metais ativos e promotores preenchendo-se os poros do suporte. Essa impregnação pode ser feita tanto por co-impregnação (única etapa), como por impregnação sequencial (duas ou mais etapas). Após a impregnação ocorre a calcinação para formação de óxidos.

#### 4.3.2 Alumina empregada como suporte catalítico

A alumina utilizada na fabricação dos suportes dos catalisadores tem sua origem em um minério denominado bauxite. De acordo com as condições climáticas e com a origem tem-se vários tipos de hidróxido de alumínio, Tabela 2. O hidróxido de alumínio do tipo pseudoboemita, é de grande interesse para o desenvolvimento de catalisadores, por ser um hidróxido sintético e com baixa quantidade de contaminantes.

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

<b>Nomenclatura</b>	<b>Tipos de hidróxidos</b>	<b>Ocorrência</b>
Gibsita	Al(OH) <sub>3</sub> (trihidróxido)	Natural
Bayerita	Al(OH) <sub>3</sub> (trihidróxido)	Natural
Diáspora	AlOOH (monohidróxido)	Natural
Nordstrandita	Al(OH) <sub>3</sub> (trihidróxido)	Sintética
Boemita	AlOOH (monohidróxido)	Sintética
Pseudoboemita	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O) (cristalino)	Sintética

Fonte: FIGUEIREDO et al. (1997) (adptado).

Para que os hidróxidos de alumínio sejam utilizados em catalisadores suportados, é necessário que sejam ativados termicamente. Essa ativação ocorre mediante a desidratação de suas moléculas, removendo-se água de cristalização, o que acarreta mudança na estrutura cristalina do material. Os hidróxidos inicialmente utilizados são hidróxidos comerciais, cujas características encontram-se no Anexo 1,

e são monohidróxidos (AlOOH). A peptização (desaglomeração das partículas) da pseudoboemita só é possível pois ela não é totalmente cristalina, ou seja, ela possui aglomerados de cristais em sua estrutura. Após a calcinação a pseudoboemita passa a ser gama-alumina pois utiliza-se uma temperatura de 600°C. De acordo com a temperatura de calcinação, diferentes estruturas cristalinas podem ser formadas, conforme está mostrado na figura 6. No caso da alumina gama, ela é estável na faixa de temperaturas próximas de 450°C e 750°C.

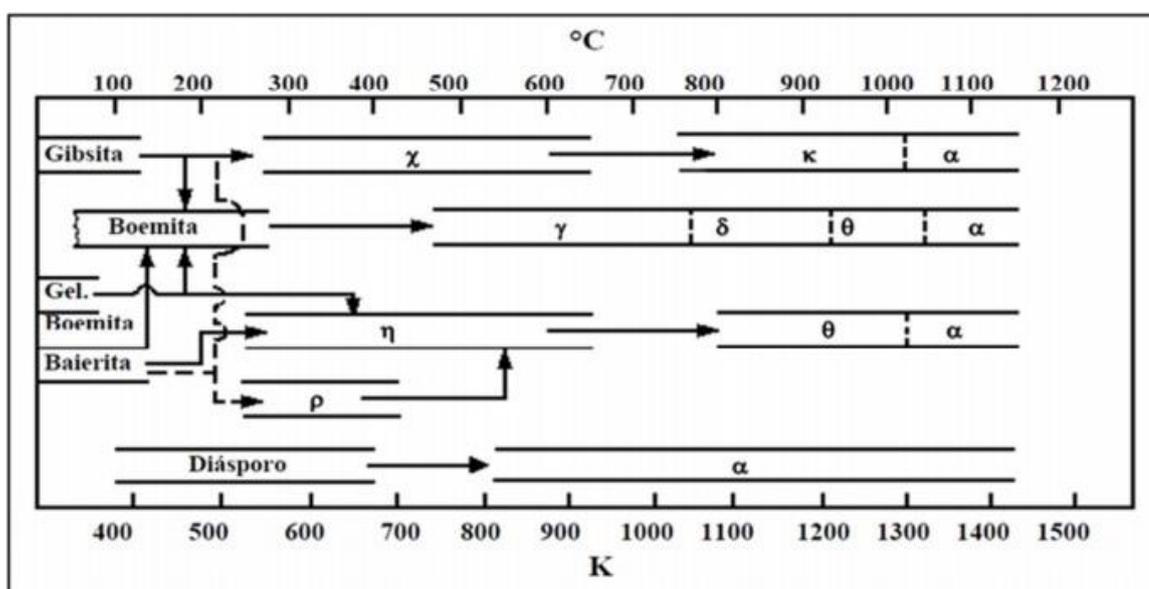


Figura 6 – Sequência de desidratação dos hidróxidos de alumínio

Fonte: SANTOS et al. (2000).

Os hidróxidos de alumínio de origem naturais possuem impurezas em suas estruturas e as características dos catalisadores, finais são comprometidas o que inviabiliza o uso dos hidróxidos naturais como suportes catalíticos. Portanto, o principal hidróxido de alumínio utilizado é a pseudoboemita, que pode ser obtida por diferentes técnicas, gerando materiais com diferentes propriedades.

A pseudoboemita é sintetizada a partir de sulfato de alumínio e aluminato de sódio e, existem diferentes técnicas para a sua fabricação dependendo das características desejadas nos produtos finais. As propriedades texturais, como porosidade e área específica, e a resistência mecânica do suporte de alumina, são totalmente dependentes das características do hidróxido precursor e do grau de peptizabilidade do precipitado resultante, podendo ser controladas durante o processo de precipitação e posterior envelhecimento. É necessário observar também a

filtrabilidade do precipitado, pois este é processo que poderá ser utilizado em uma escala maior. (FIGUEIREDO et al., 1997).

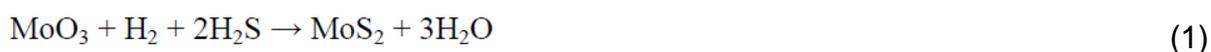
Na precipitação em pH variável, parte-se de um sulfato de alumínio (pH 3,5) sobre o qual adiciona-se solução de aluminato de sódio (pH>12) até que o pH chegue a 9. O hidróxido de alumínio envelhecido apresenta cristalinidade a longo alcance e possui mesoporos e macroporos. Na precipitação em pH controlado, as soluções de sulfato de alumínio e aluminato de sódio são dosados na água, à vazão constante, de modo que o pH permaneça constante. Neste caso os produtos obtidos após envelhecimento apresentam maior grau de cristalinidade e são peptizáveis. Na precipitação com alternância de pH, o precipitado é mantido sob agitação e temperatura constantes e em seguida passa por uma etapa de crescimento homogêneo de cristais. Durante esse crescimento o pH é alternado para que partículas subcristalinas sejam dissolvidas e depois reprecipitadas. (FIGUEIREDO et al., 1997)

O hidróxido de alumínio utilizado na moldagem de suporte para catalisadores não deve possuir impurezas e deve ter baixa cristalinidade. As propriedades texturais do precursor (área específica, diâmetro e volume médio de poros) devem ser de acordo com as propriedades desejadas no produto final: alta área específica, diâmetro adequado e alto volume de poros para que ocorra uma melhor distribuição da fase ativa. Durante a conversão do hidróxido de alumínio no óxido de alumínio (calcinação) a distribuição dos poros permanece a mesma. Porém, durante a peptização pode ocorrer uma leve alteração nos macroporos visto que há uma desaglomeração no material para a sua moldagem. A resistência à compressão do suporte garante que não haja o colapso do material dentro do reator. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é o suporte catalítico mais utilizado, pois sua área específica está entre 200 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$  e volume específico de poros de 0,5 a 1  $\text{cm}^3/\text{g}$  (ZANOTELLO, 2013).

O hidróxido de alumínio apresenta-se na forma de um pó fino e possui poros aglomerados distribuídos em tamanhos de 1.000 a 10.000 Å. Portanto realiza-se a etapa de desaglomeração desses pós com a peptização de um ácido orgânico fraco ou um hidróxido diluído, pois o hidróxido é anfótero, o que permite com que o material possa ser moldado. Esse material é seco e calcinado a fim de eliminar toda a água presente em seu interior.

### 4.3.3 Precursores da fase ativa

A fase ativa dos catalisadores é composta por um metal do grupo VI-B que e um promotor. Esses metais são dispersos nos poros dos suportes através de impregnação incipiente para obter uma maior dispersão da fase ativa, a amostra é seca para retirada de água e calcinada a fim de transformar o sal adicionado em óxido. Para a ativação do catalisador tem-se que transformar os óxidos em sulfetos, esse processo é chamado de sulfetação. A etapa de sulfetação consiste em expor o catalisador a uma mistura de H<sub>2</sub> e de um composto sulfurado (H<sub>2</sub>S, DMDS, DMF etc.). A temperatura é elevada entre 300 - 400°C e a pressão fica em torno de 30 bar. Ocorre portanto a redução do Mo<sup>6+</sup> em Mo<sup>4+</sup>, e a sulfetação possibilitando a formação da fase ativa MoS<sub>2</sub>, Equação 1.



Em um cristal de MoS<sub>2</sub> sempre haverá um excesso de carga negativa devido a presença do enxofre em maior quantidade e devido a sua carga -2, portanto a neutralidade de cargas dessa molécula pode ser obtida com a remoção dos íons S<sup>2-</sup> ou com a adição de hidrogênio criando grupos SH-, proporcionando um equilíbrio químico entre os grupos SH- e as vacâncias devido as ânions.

### 4.3.4 Promotores catalíticos

Os promotores são responsáveis por transferirem elétrons para a fase ativa. Com isso há um aumento da densidade eletrônica nos orbitais d do molibdênio, o que enfraquece a ligação formada com o enxofre no sulfeto de molibdênio e favorece a geração de espaços vazios na estrutura (vacâncias), aumentando a atividade dos catalisadores bimetálicos. O promotor metálico exerce papel importante na reação de HDS, sendo muito provável que ele diminua a interação da ligação metal-S ocorrido

na sulfetação, além disso os promotores enfraquecem a ligação do Mo com o enxofre da etapa de sulfetação, melhorando o desempenho de catalisadores.

#### 4.3.5 Preparação dos catalisadores

A preparação dos catalisadores inicia-se na escolha do suporte adequado, o material mais utilizado um dos mais utilizados como suporte é alumina. Esta alumina é peptizada com um agente peptizante que geralmente é um ácido de baixa concentração diluído para que durante a secagem não ocorra a liberação de gases nocivos. A etapa de peptização é muito importante pois é onde ocorre a desaglomeração das partículas do hidróxido de alumínio e, não pode haver a solubilização do hidróxido no ácido.

Após a peptização, a pasta cerâmica é extrudada, secada e calcinada, a fim de remover toda a água presente no composto água de cristalização e transformar o hidróxido de alumínio em um óxido, gerando poros no suporte.

A próxima etapa na preparação dos catalisadores é a impregnação, ou seja, é a adição da fase ativa. Esta etapa é uma etapa determinante no processo e há diversos estudos nessa área a fim de aumentar a dispersão da fase ativa no suporte e favorecer a formação de fases com menor interação com o suporte e maior atividade durante a reação de HDS. Na impregnação adiciona-se o volume necessário de fase ativa para preencher todos os poros do catalisador, e a solução é dispersada para o catalisador por capilaridade. O catalisador é calcinado a fim de transformar em óxido o sal adicionado e passa pela etapa de sulfetação para posterior avaliação catalítica.

A avaliação catalítica é a etapa que fornece o resultado sobre o comportamento e a seletividade do catalisador em uma unidade HDT industrial. O catalisador encontra-se na fase sólida, o composto sulfetado na fase líquida e o hidrogênio na fase gasosa. Analisando a porcentagem dos compostos formados após a reação é possível determinar a seletividade do catalisador e o rendimento da reação.

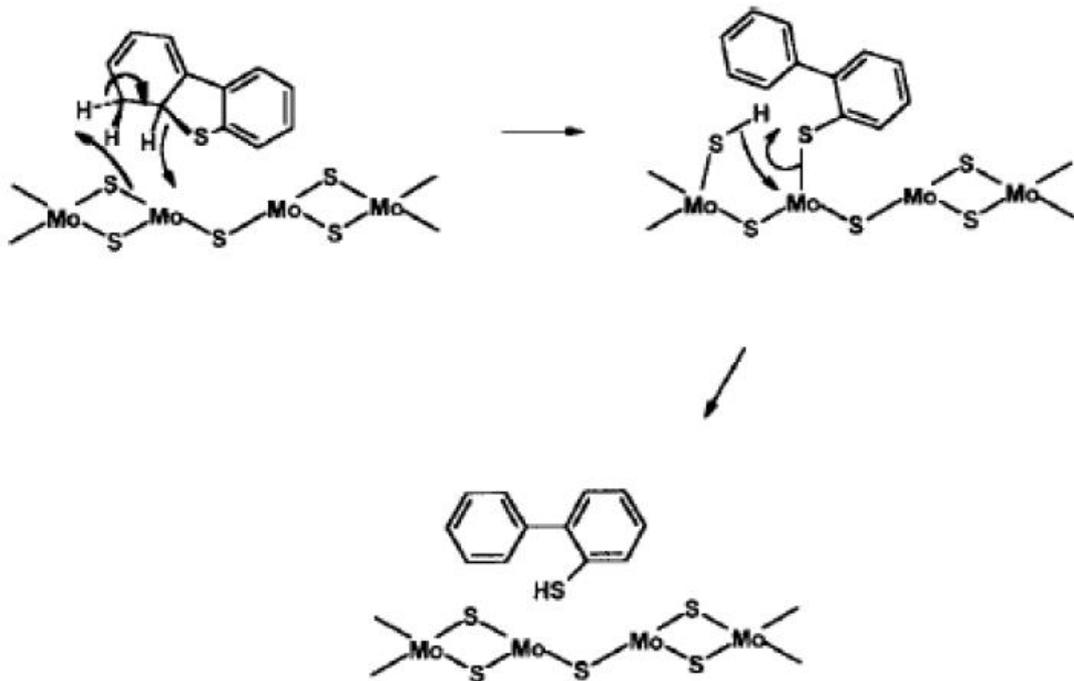


Figura 7: Clivagem da ligação C-S do intermediário hidrogenado do DBT, em  $\text{MoS}_2$ , através da rota direta.

Fonte: Adaptado de Polck (2010).

Na rota de dessulfurização indireta (HDI) há hidrogenação de um dos anéis aromáticos antes da remoção do enxofre formando um composto sulfurado intermediário na reação.

O desempenho de um catalisador utilizado em HDS é medido pela sua capacidade em remover o enxofre do produto final e é influenciado pela concentração do soluto, pH, temperatura em que foi calcinado e capacidade de hidrogenação

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

##### 4.4.1 Difractometria de Raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada na identificação e caracterização dos sólidos cristalinos. O átomo espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções e, a relação entre o comprimento de onda da radiação utilizada e a distância

interplanar entre os planos cristalinos, que produzem interferências da ordem de  $n$  para ângulos  $\theta$ , é o método da difração de raios x. (BLEICHER, 2000)

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

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $d$  a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Na área da Ciência e Engenharia de Materiais, o uso da técnica de difração de Raios X (seja a partir de materiais monolíticos ou pelo método do pó) é de grande importância na análise microestrutural, pois fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. A difração de raios x fornece informações acerca da estrutura cristalina do material, sendo possível identificar o material em questão

#### 4.4.2 Volumetria de $N_2$ – B.E.T.

As análises de volumetria de  $N_2$  nos fornecem dados sobre a as propriedades texturais, que são: área superficial específica, bem como do volume dos poros e o diâmetro médio dos poros, a partir da adsorção física molecular de gás de nitrogênio sobre a superfície estudada, medindo a quantidade de gás adsorvido é possível determinar as propriedades texturais do material em questão. Para um catalisador, quanto maior a área superficial maior será a possibilidade de sítios ativos em sua superfície, nos quais a reação ocorrerá e, portanto, maior será sua atividade catalítica.

Para a realização dessa análise é necessário ativar, degaseificar a amostra sobre vácuo e temperatura elevada, para eliminar água, gases e impurezas que possa estar presente na amostra, após isso a amostra é submetida a adsorção física do  $N_2$ . São adicionados volumes de nitrogênio à amostra e são medidas diferentes pressões de vapor, quando a pressão de vapor atingida é igual a pressão de saturação, não há mais o processo de adsorção então a amostra é aquecida para que ocorra a dessorção. As moléculas de nitrogênio dessorvidas são medidas e, este processo inicia-se novamente a fim de se obter uma isoterma (COSTENARO,2010). A área superficial específica é determinada pelo método do BET (BRUNAUER, EMMETT,

TELLER, 1938) e a distribuição de tamanho de poros determinada pelo método BJH (BARRETT, JOYNER, HALENDA, 1951).

#### 4.4.3 Dinamometria

Para determinar a capacidade que o material tem de suportar uma carga sem sofrer ruptura, utiliza-se os ensaios de compressão. Os valores médios de resistência à ruptura dos catalisadores usados em unidades de refino do petróleo, são em torno de 17 N/mm. Este teste é de extrema importante pois com ele é possível avaliar possíveis danos que os materiais possam sofrer no manuseio e durante o uso no reator. Catalisadores com baixa resistência mecânica se rompem durante o uso resultando em perdas de carga e paradas do processo.

Este tipo de ensaio é normalizado pela ASTM D 3967-14: as amostras recebem tratamento térmico prévio e, são medidas.

Normalmente, o aumento da resistência à compressão de catalisadores ocorre mediante a redução de área superficial e de sítios ativos, o que reduz a possibilidade de sua atividade catalítica.

#### 4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por dispersão de energia

A microscopia eletrônica de varredura ocorre por meio da interação de um feixe de elétrons sobre um determinado volume da amostra, gerando uma série de sinais que são utilizados para caracterizar propriedades da amostra. Dentre os diferentes tipos de detectores que podem ser acoplados e utilizados, se destacam aqueles para medição dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados para a obtenção de imagens com detalhes topográficos e baseados na diferença composicional, respectivamente (MALISKA; 2007)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) tem resolução superior aos equipamentos utilizados em microscopia óptica. Possui elevada profundidade de foco, produzindo imagens tridimensionais, e possibilita combinar análise estrutural com

microanálise química por EDS (“Energy Dispersive Spectromery”) e/ou WDS (“Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy”). (MALISKA,2007)

Normalmente, os elementos em maior quantidade na amostra são identificados com maior facilidade e precisão, desde que a bandas de energia desse elemento não coincidam com a de outros elementos contidos na amostra. No caso de elementos com número atômico abaixo de 16, a energia liberada é baixa e pode dificultar a medição e reduzir a precisão da medida (MALISKA,2007).

No caso de materiais metálicos particulados e superfícies de fratura, sua análise em MEV independe de uma previa preparação, enquanto que para materiais maciços, a preparação da amostra envolve o uso de técnicas convencionais de metalografia, isto é, corte, lixamento e polimento da superfície.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

Para a obtenção de catalisadores de alumina suportados por Mo-Nb, os seguintes materiais foram utilizados nesse trabalho:

- a) Hidróxido de alumínio marca Versal;
- b) Hidróxido de alumínio marca Pural;
- c) Ácido nióbio marca CBMM;
- d) Ácido oxálico;
- e) Ácido acético;
- f) Hidróxido de amônio; e
- g) Heptamolibdato de sódio.

### 5.2 METODOLOGIA

Quantidade definidas de hidróxido de alumínio (comercial) e de ácido nióbio foram pesadas mantendo-se misturas contendo 2,5%; 5%; 7,5% e 10% de ácido nióbio. Soluções aquosas de ácido oxálico, ácido acético e hidróxido de amônio foram preparadas à temperatura ambiente, mantendo-se uma concentração de 2,5%; 2,5% e 1%, respectivamente. A Tabela 3 mostra os dados dos reagentes comerciais utilizados para preparar as soluções peptizantes:

Tabela 3 - Dados dos reagentes comerciais utilizados para preparar as soluções peptizantes.

Nome	Fórmula química	Massa molar	Pureza
ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60 g/mol	99,9%
ácido oxálico	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	126 g/mol	99,9%
hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	35 g/mol	70,0%

Fonte: Labsynth; Macroquímica; Quimidrol.

O hidróxido de alumínio em pó e o ácido nióbbico foram previamente secos em uma estufa, a 60°C, durante 3 horas, e com auxílio de um pistilo e de uma bureta, essa mistura foi peptizada, com a solução diluída previamente preparada (Figura 8). Após atingir a plasticidade adequada, a pasta obtida foi extrudada, utilizando-se uma extrusora manual, de matriz circular com diâmetro de aproximadamente 2 mm de diâmetro. A Figura 9 mostra o equipamento utilizado na extrusão.



Figura 8 – Aparato utilizado na etapa de peptização.

Fonte: Autora.



Figura 9 – Extrusora manual.

Fonte: Autora.

As massas extrudadas foram secas a 60°C por 12 h e cortadas em pellets de aproximadamente 4 – 6 mm. Essas etapas foram feitas no laboratório de catálises da PETROBRAS localizado na UNIVAP – Universidade do Vale do Paraíba

Na sequência, a amostra com maior valor de área superficial e resistência mecânica (hidróxido de alumínio Versal + 5% ácido nióbio peptizado com ácido acético 1%) foi selecionada para a impregnação a partir de uma solução de óxido de Molibdênio (peso molecular = 143,95 g/mol) com hidróxido de Amônia 25%.

A impregnação foi realizada em apenas uma etapa (co-impregnação). Pesou-se o óxido de molibdênio e este foi solubilizado em hidróxido de amônio 25% (se a solubilização fosse feita em água seria necessário pelo menos o dobro do volume utilizado de hidróxido para a solubilização). Foi utilizado o mínimo possível de solvente para que a etapa seguinte de secagem fosse realizada em um tempo menor. O nitrato de níquel também foi pesado e acrescentado à solução. Essa solubilização resultou em uma reação endotérmica.

Pesou-se os suportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que foram previamente secos a 120°C por 2 horas. A solução foi então gotejada sobre os suportes, de forma uniforme. Os catalisadores foram expostos a um fluxo de ar constante para uma secagem parcial e posteriormente os mesmos foram levados para a estufa a 60°C por 4 horas. Após a secagem, os catalisadores foram calcinados em um forno de calcinação da marca EDG Equipamentos, modelo 3P-S, com fluxo de ar, com velocidade de aquecimento de 3°C/min até atingir 500°C, mantendo essa temperatura durante 180 minutos. A figura 10 mostra os catalisadores durante a secagem parcial dos mesmos.



Figura 10 – Pellets cilíndricos durante o processo de impregnação.

Fonte: Autora.

Com o objetivo de avaliar o efeito da matéria-prima (hidróxido de alumínio), do teor de ácido níobico e do agente peptizante nas propriedades físicas dos catalisadores desenvolvidos nesse trabalho, foi utilizada a técnica de análise de volumetria de  $N_2$  para a determinação da porosidade e área superficial. A figura 11 mostra o equipamento utilizado para as análises BET marca Quantachrome modelo NOVA 2200e, que possui incerteza em suas análises de 5%, instalado no IP&D/UNIVAP. Inicialmente, as superfícies das amostras foram desgaseificadas mediante aquecimento durante 2 horas a  $200^\circ\text{C}$ .



Figura 11 - Equipamento utilizado para a determinação de área superficial e do volume dos poros. (IP&D/Univap, São José dos Campos).

Fonte: Autora.

Informações sobre a estrutura cristalina dos suportes e catalisadores foram obtidas por difração de raios X, em equipamento marca Shimadzu modelo XRD-6000 instalado no INPE/ São José dos Campos. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente usando radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  e um filtro de Ni. As seguintes condições foram adotadas: tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; ângulo de difração ( $2\theta$ ) variando de 10 a 80°, passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo de 3s. Estes experimentos foram realizados com os materiais na forma de pó. As fases presentes foram identificadas com o auxílio dos dados cristalográficos das fases contidas nos registros JCPDS: 10-0425:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 07-0061:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Medidas da resistência à compressão dos catalisadores foram obtidas de acordo com a norma ASTM D 3967-14. Os catalisadores são avaliados de acordo com sua resistência (força compressiva) por unidade de comprimento. A figura 12 mostra o

equipamento marca *Chatillon*, instalado no IP&D/UNIVAP. Para cada amostra, pelo menos 31 medidas foram obtidas.



Figura 12 – Equipamento usado para a avaliação da resistência à compressão diametral dos catalisadores desenvolvidos nesse trabalho. (IP&D/Univap, São José dos Campos).

Fonte: Autora.

A partir dos dados de área superficial, volume de poros e de resistência a compressão o catalisador produzido com a alumina versal com 5% de ácido nióbio e peptizado com o agente ácido acético foi escolhido para ser impregnado e submetido a avaliação catalítica. A avaliação catalítica dos materiais impregnados foi realizada em um reator que opera sob altas pressão e temperatura, 30 bar e 280°C. Conforme a reação acontece um cromatógrafo gasoso é utilizado para analisar o produto que sai do reator. As figuras 13 e 14 ilustram o reator e o cromatógrafo, respectivamente. Dessa forma, análises químicas foram realizadas de hora em hora. A unidade

microatividade utilizada para ensaio de HDS é da marca PID Eng & Tech, modelo MA09109.



Figura 13 – Unidade de alta pressão e alta temperatura utilizada para avaliar a eficiência de catalisadores em um processo de hidrodessulfurização, instalado no IP&P/Univap, São José dos Campos.

Fonte: Autora.



Figura 14 - Equipamento de cromatografia gasosa acoplado com a unidade de altas pressão e temperatura. (IP&D/Univap, São José dos Campos).

Fonte: Autora.

Para este ensaio utiliza – se 1 g de catalisadores em pó com granulometria entre 100 e 80 mesh misturados com 1g de carbeto de silício, com a mesma granulometria do catalisador. Essa mistura é colocada no interior do reator para ensaio, sendo isolada com lã de rocha nas suas superfícies superior e inferior. Em seguida, um termopar é posicionado no meio leito catalítico. O sistema então é isolado para que se possa manter pressão a 30 bar, sob atmosfera de hidrogênio, à 280°C.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 4 mostra a relação de amostras que foram extrudadas e sinterizadas a 600°C, assim como os resultados encontrados nas análises BET. Os resultados indicaram que, no caso do hidróxido de alumínio marca Versal peptizado com solução de hidróxido de amônio (2,5%), os maiores valores de área superficial e menores valores de diâmetro e volume de poros foram encontrados mediante adição de 7,5% de ácido nióbbico. Valores próximos foram encontrados para a amostra da mistura de hidróxido de alumínio Versal com ácido nióbbico (5%-peso) e peptizada com ácido oxálico (2,5%). No caso do hidróxido de alumínio marca Pural peptizado com solução de ácido oxálico (2,5%), os maiores valores de área superficial e menores diâmetros de poro ocorreram para a mistura contendo 10%-peso de ácido nióbbico, enquanto que os menores volumes de poros foram medidos para a mistura contendo 5%-peso de ácido nióbbico.

Tabela 4 – Relação das amostras preparadas e os valores médios obtidos em análises BET.

Amostra	Hidróxido de alumínio	% ácido nióbbico (% peso)	Agente peptizante	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cc/g)	Diâmetro do poro (Å)
1	Versal	5,0	ácido Oxálico 2,5%	262,74±13,14	0,44±0,022	38,37±1,92
2	Pural	5,0	ácido Oxálico 2,5%	264,54±13,23	0,45±0,023	64,27±3,21
3	Pural	7,5	ácido Oxálico 2,5%	263,36±13,17	0,46±0,022	64,37±3,22
4	Pural	10,0	ácido Oxálico 2,5%	295,45±14,77	0,52±0,026	63,74±3,19
5	Versal	2,5	hidróxido de Amônio 2,5%	258,92±12,95	0,47±0,024	80,27±4,01
6	Versal	5,0	hidróxido de Amônio 2,5%	249,53±12,48	0,45±0,023	64,25±3,21
7	Versal	7,5	hidróxido de Amônio 2,5%	262,81±13,14	0,37±0,018	52,81±2,64
8	Versal	10,0	hidróxido de Amônio 2,5%	253,71±12,69	0,45±0,023	64,33±3,22

Fonte: Autora.

Contudo, as variações de carga ocorridas durante as etapas de extrusão, assim como a relação de temperatura/tempo de secagem adotada e a forma adotada para a operação de corte podem ter contribuído para modificar a distribuição de massa e a microestrutura das amostras, propiciando a ocorrência de tensões internas que podem

reduzir os níveis de resistência das amostras, e aumentar a dispersão dos resultados. As figuras 15 e 16 mostram o efeito da adição de ácido nióbio na área superficial e no volume do poro das aluminas produzidas nesse trabalho. Pode ser notado que a dispersão dos resultados é significativa e que apenas a amostra 4 pode indicar possível aumento médio da área superficial. Com relação ao volume do poro, nenhuma variação significativa foi notada.

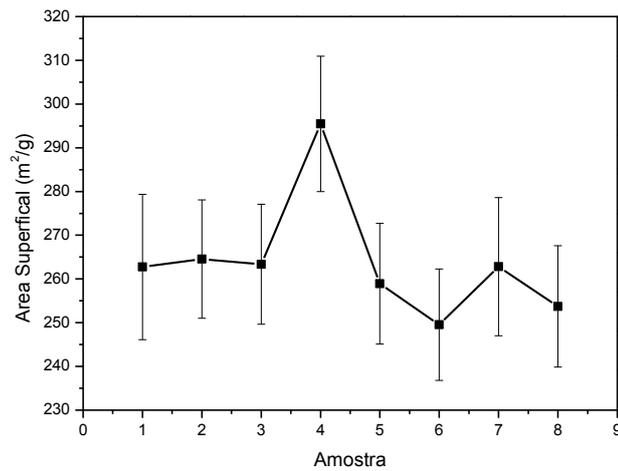


Figura 15 – Efeito da adição de ácido nióbio na área superficial da alumina extrudada e sinterizada.

Fonte: Autora.

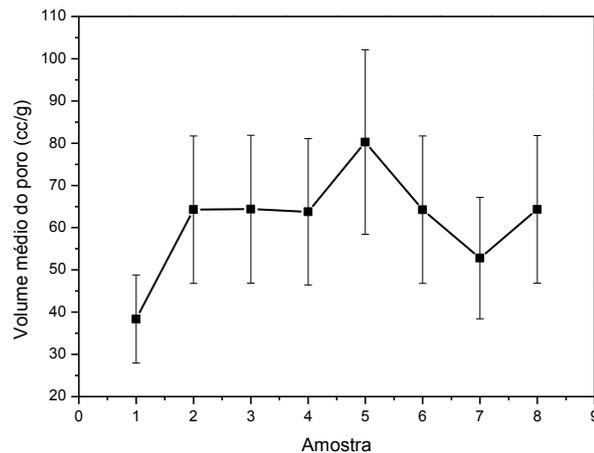


Figura 16 – Efeito da adição de ácido nióbio no volume do poro da alumina extrudada e sinterizada.

Fonte: Autora.

No caso das amostras 1, 3, 5, 6, 7 e 8, não calcinadas, os ensaios mecânicos de compressão diametral não foram realizados, pois estas estavam muito frágeis e apresentaram ruptura quando da medição do diâmetro e/ou do seu comprimento. As amostras 6, 7 e 8 não puderam ser sinterizadas pois foram parcialmente fragmentadas durante a operação de corte do material previamente extrudado e seco, o que inviabilizou a realização dos ensaios de compressão dessas amostras.

As figuras de 17 e 20 mostram os valores da relação força máxima/diâmetro e da força máxima suportada nos ensaios de compressão diametral de cada amostra sinterizada (600°C). Os resultados indicaram que a alumina da marca Versal preparada com adição 5%-peso de ácido nióbio e peptizada com solução de ácido oxálico 2,5%, amostra 1, apresentou maior resistência à compressão diametral do que a alumina preparada com 2,5%-peso de ácido nióbio e que foi peptizada com solução de hidróxido de amônio 2,5%. Além disso, a amostra 1 apresentou resistência superior do que as outras amostras preparadas com precursor de marca Pural. No caso da alumina de marca Pural, a resistência à compressão da alumina sinterizada foi aumentada com a adição de ácido nióbio, de 5 até 10%-peso. Assim, a amostra 4 que foi peptizada com solução de ácido oxálico 2,5%, apresentou os maiores valores de resistência à compressão diametral. Todavia, as amostras apresentaram uma dispersão significativa dos resultados, conforme está indicado nas figuras 17 e 18.

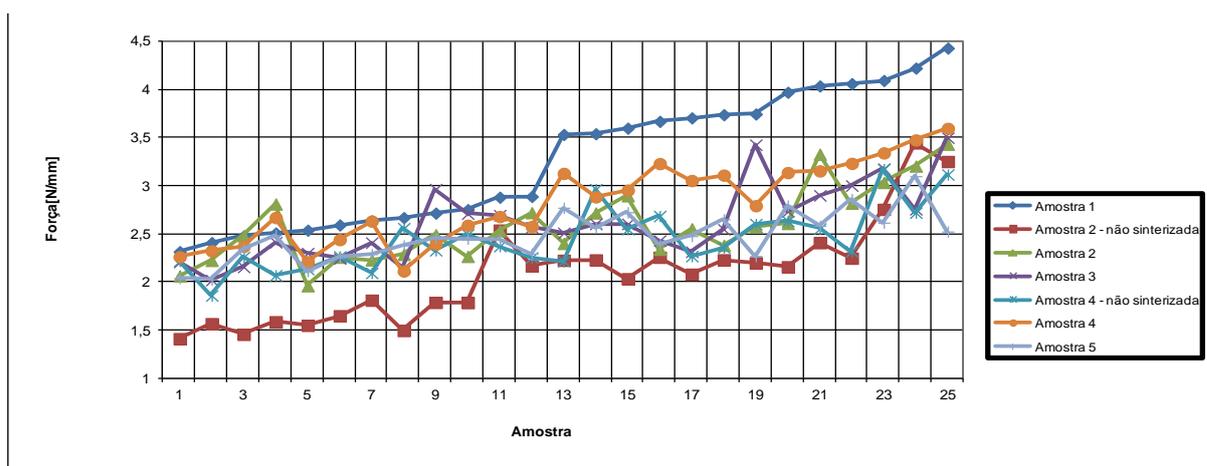


Figura 17 – Valores de força/diâmetro (N/mm) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C.

Fonte: Autora.

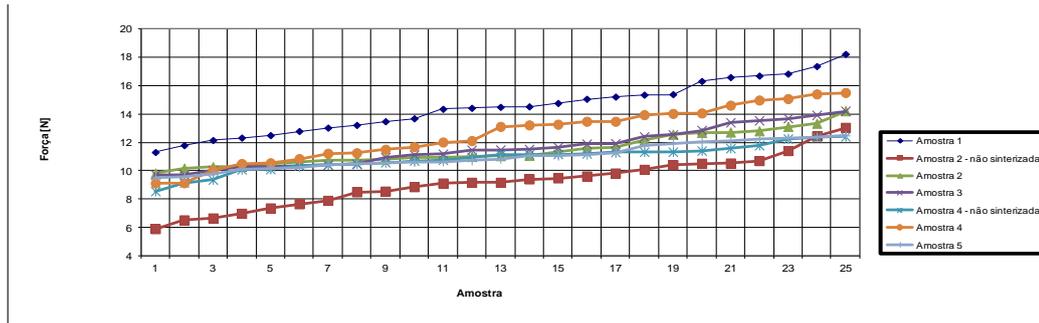


Figura 18 - Valores de força (N) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C.

Fonte: Autora.

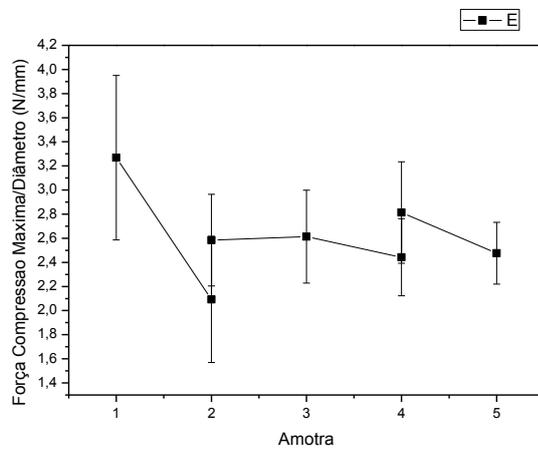


Figura 19 – Valores de força/diâmetro (N/mm) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C.

Fonte: Autora.

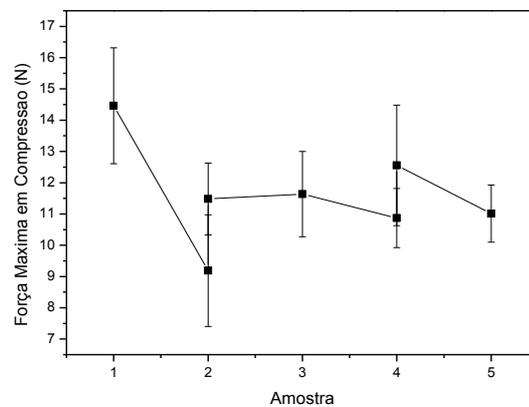


Figura 20 - Valores de força (N) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C.

Fonte: Autora.

Tendo em vista as variações de carga ocorridas durante as etapas de extrusão, assim como a relação de temperatura/tempo de secagem adotada e a forma adotada para a operação de corte podem ter contribuído para modificar a microestrutura das amostras, e considerando o aspecto frágil das amostras peptizadas com hidróxido de amônio e ácido oxálico estas foram inviabilizadas para a avaliação catalítica e novas amostras peptizadas com ácido acético a 1% foram moldadas.

A tabela 5 mostra a relação de amostras que foram extrudadas e calcinadas a 600°C e peptizadas com ácido acético 1%, assim como os resultados encontrados nas análises BET e os valores de resistência a compressão.

Tabela 5 – Relação das amostras preparadas e os valores médios obtidos em análises BET.

Amostra	Hidróxido de alumínio	% nióbio (peso)	ácido (%)	Força (N/mm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cc/g)	Diâmetro do poro (Å)	
9	Versal	2,5		15±4	192,95±9,65	0,553±0,028	80,308 ±4,015	
10	Versal	5,0		16±3	199,08±9,95	0,578±0,029	80,301±4,015	
11	Versal	7,5		14±3	184,05±9,20	0,503±0,025	64,368±3,218	
12	Versal	10,0		14±2	184,05±9,20	0,503±0,025	64,368±3,218	
13	Pural	2,5		6±1	210,94±10,55	0,531±0,026	80,365±4,018	
14	Pural	5,0		6±1	192,42±9,62	0,502±0,025	80,247±4,012	
15	Pural	7,5		6±1	165,27±8,26	0,461±0,023	80,417±4,021	
16	Pural	10,0		6±1	173,75±8,69	0,464±0,023	64,308±3,215	
					ácido nióbio calcinada a 600°C	15,57±0,78	0,019±0,0009	32,327±1,616
					Alumina Versal calcinada a 600°C	227,41±11,37	0,680±0,034	98,272±4,914
					Alumina Pural calcinada a 600°C	177,96±8,90	0,472±0,024	80,478±4,024

Fonte: Autora.

As amostras 9 – 16 foram moldadas com uma extrusora manual o que contribuiu para minimizar as variações de carga ocorridas durante as etapas de extrusão. Os valores de Resistência mecânica para as amostras produzidas com alumina Pural apresentaram um valor abaixo do esperado (variando entre 15 e 17N/mm). Com a adição de maior quantidade de ácido nióbio na alumina do tipo Pural há uma redução da área superficial.

A distribuição de poros das aluminas (versal e pural) calcinadas a 600°C, é monomodal, apresentando macroporos, após a adição do agente peptizante e após a impregnação, a distribuição de poros não foi sensivelmente modificada. As distribuições de poros utilizadas encontram – se no Anexo B.

As figuras 21 e 22 mostram o efeito da adição de ácido nióbbico na área superficial e no volume do poro das aluminas produzidas nesse trabalho.

Pode ser notado que a dispersão dos resultados é significativa e que apenas a amostra 10 e a amostra 13 podem indicar possível aumento médio da área superficial. Com relação ao volume do poro, as amostras produzidas com alumina do tipo Versal, apresentaram um volume de poro maior.

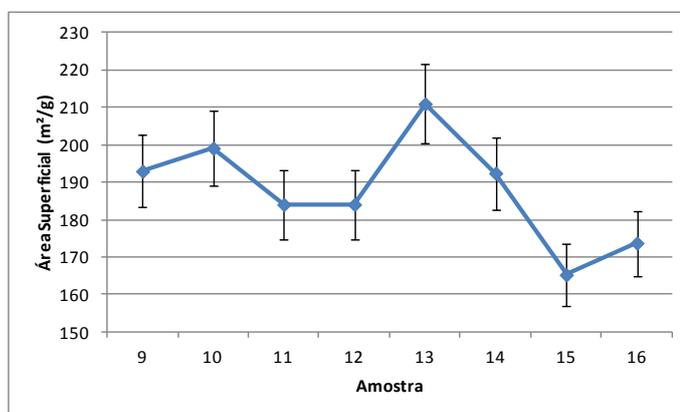


Figura 21 – Efeito da adição de ácido nióbbico na área superficial da alumina extrudada e sinterizada.

Fonte: Autora.

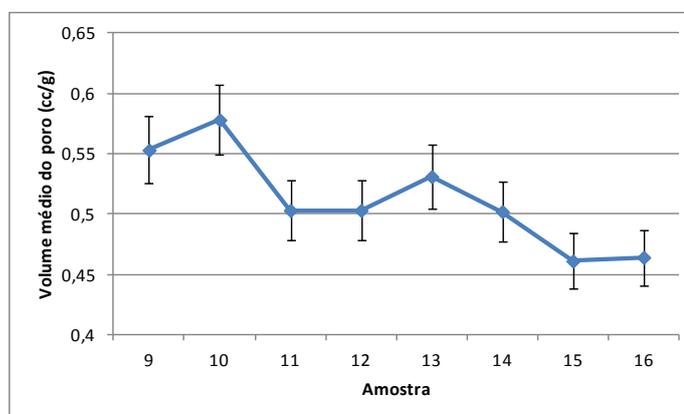


Figura 22 – Efeito da adição de ácido nióbbico no volume do poro da alumina extrudada e sinterizada.

Fonte: Autora.

A figura 23 mostra os valores da relação força máxima/comprimento e da força máxima suportada nos ensaios de compressão diametral de cada amostra sinterizada (600°C).

Os resultados indicaram que a alumina da marca Versal preparada com adição 5%-peso de ácido nióbio e peptizada com solução de ácido acético 1%, amostra 10, apresentou maior resistência à compressão diametral do que as outras amostras. Além disso as amostras de alumina Pural, não tiveram a resistência à compressão alterada embora houvesse a adição do ácido nióbio. Este fato pode ser explicado devido a alta densidade da alumina pural.

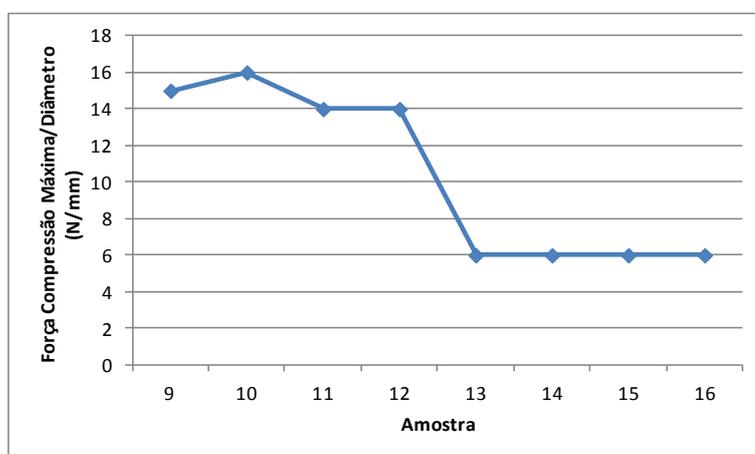


Figura 23 – Valores de força/diâmetro (N/mm) individuais obtidos para as amostras extrudadas e sinterizadas a 600°C.

Fonte: Autora.

Analises de raios – X foram realizadas nas amostras conforme as figuras 24 – 34. É possível notar que a alumina após ser calcinada a 600°C transformou-se em  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como já esperado. A intensidade máxima dos picos foi em torno de 700.

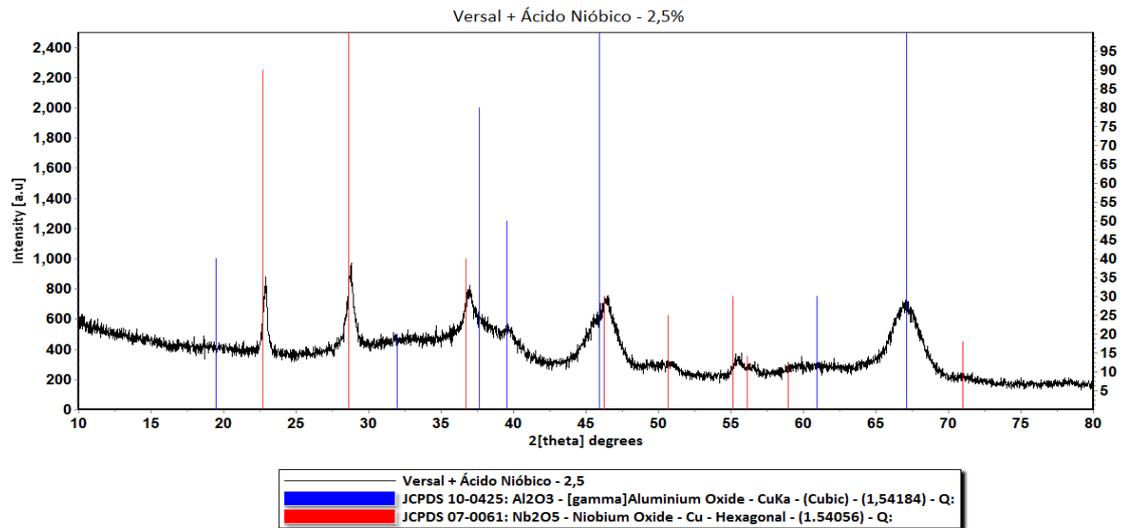


Figura 24 – DRX da amostra 9 (versal + ácido Nb 2,5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1%.

Fonte: Autora.

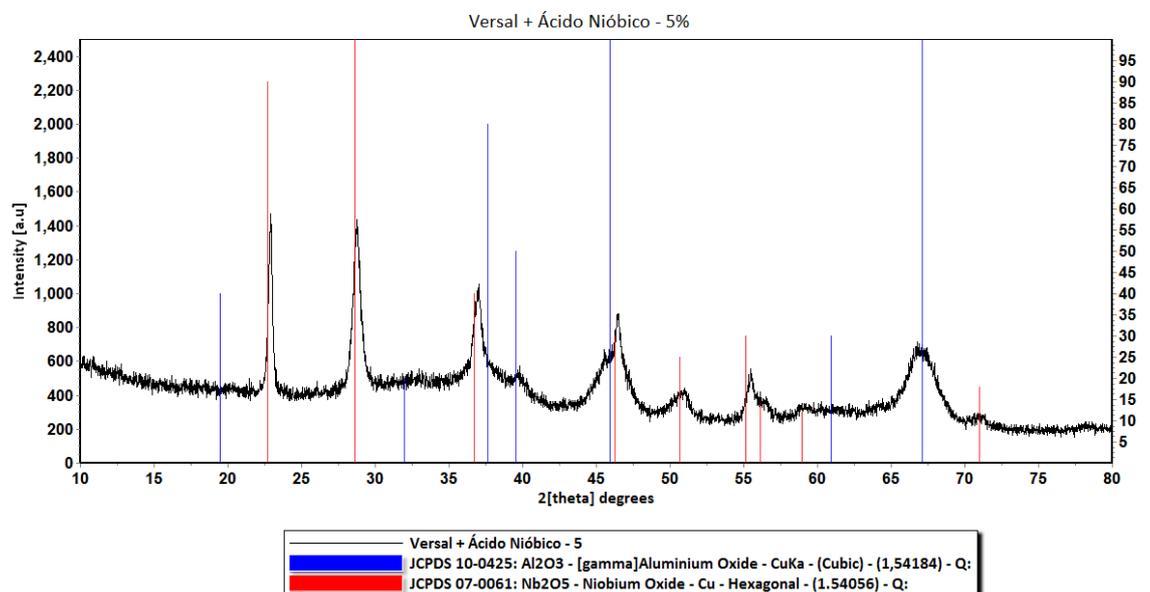


Figura 25 – DRX da amostra 10 (versal + ácido Nb 5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1%.

Fonte: Autora.

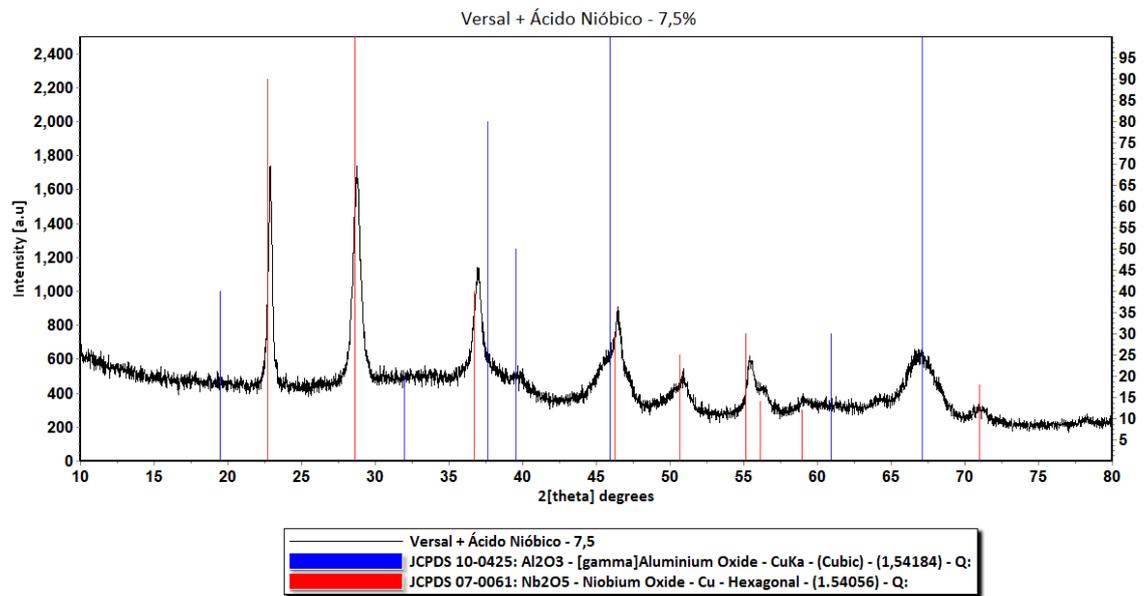


Figura 26 – DRX da amostra 11 (versal + ácido Nb 7,5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1%).

Fonte: Autora.

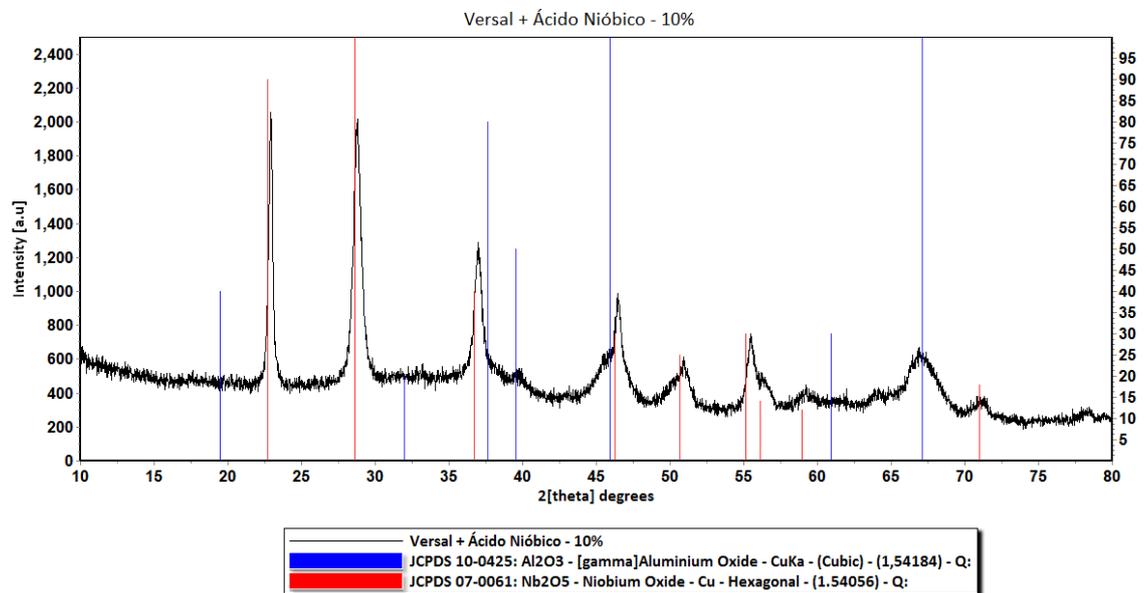


Figura 27 – DRX da amostra 12 (versal + ácido Nb 10% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1%).

Fonte: Autora.

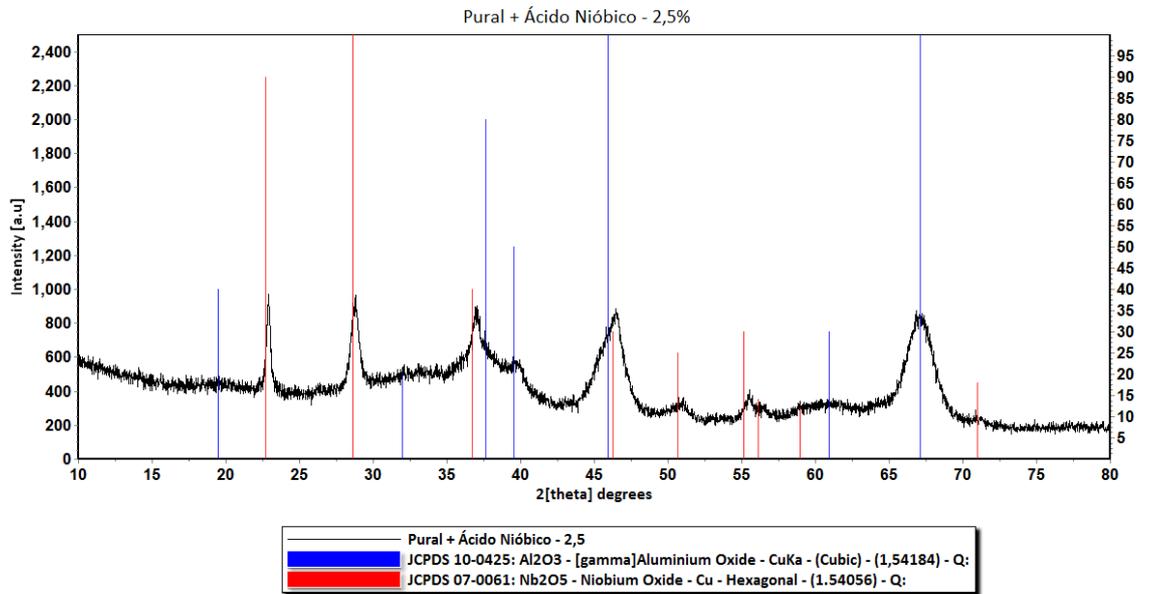


Figura 28 – DRX da amostra 13 (pural + ácido Nb 2,5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1%).

Fonte: Autora.

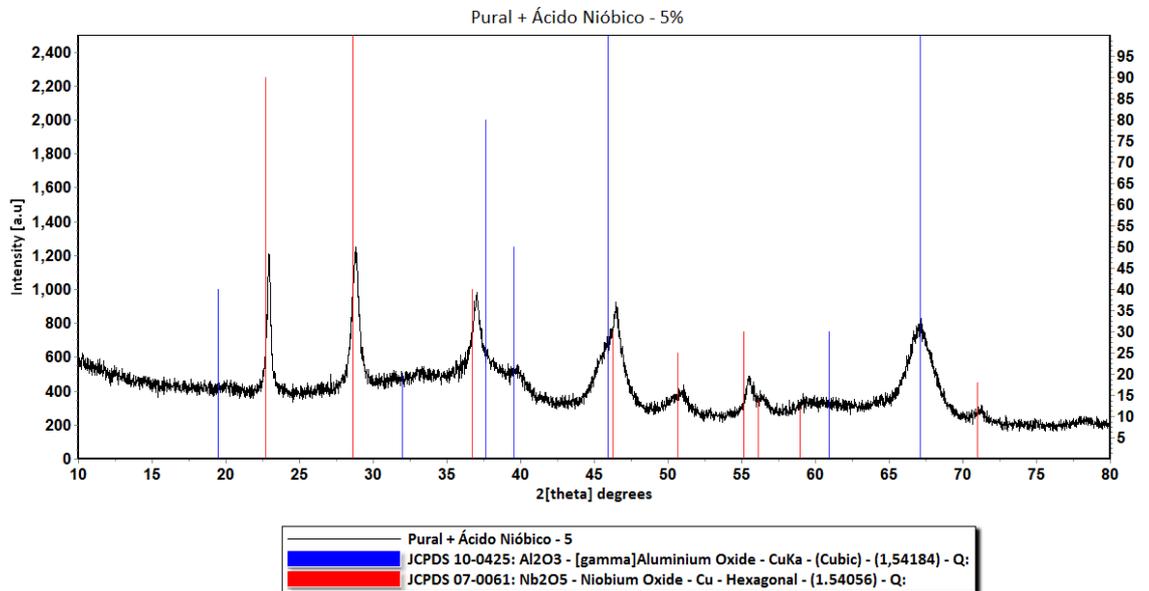


Figura 29 – DRX da amostra 14 (pural + ácido Nb 5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1%).

Fonte: Autora.

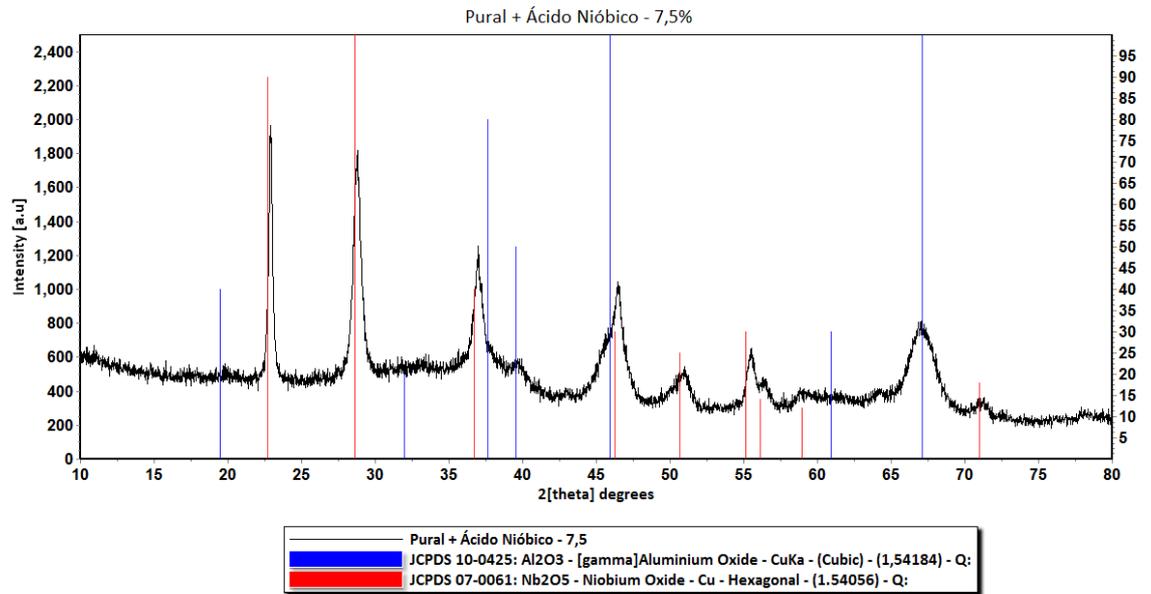


Figura 30 – DRX da amostra 15 (pural + ácido Nb 7,5% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1%).

Fonte: Autora.

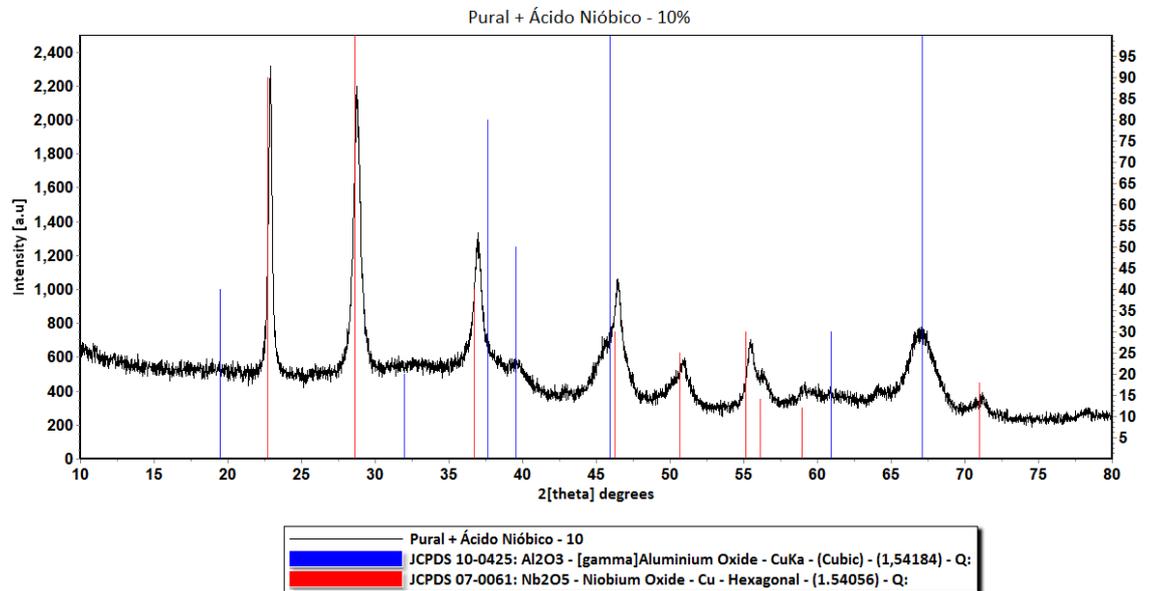


Figura 31 – DRX da amostra 16 (pural + ácido Nb 10% - calcinada a 600°C peptizada com ácido acético 1%).

Fonte: Autora.

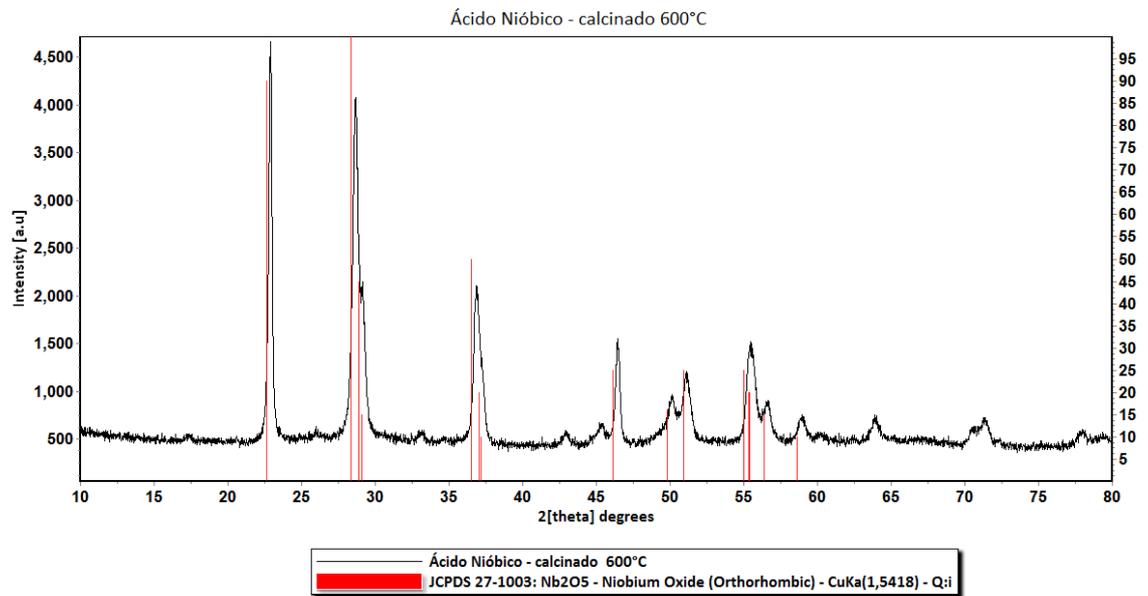


Figura 32 – DRX de ácido Nb. Puro calcinado a 600°C.

Fonte: Autora.

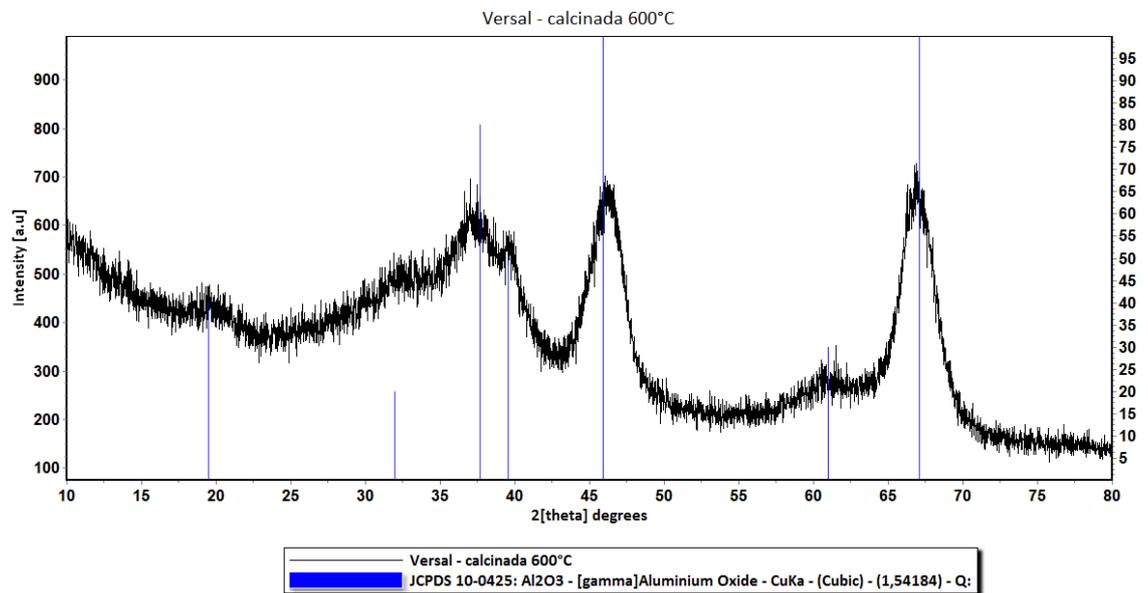


Figura 33 – DRX de hidróxido de alumínio Versal Puro calcinado a 600°C.

Fonte: Autora.

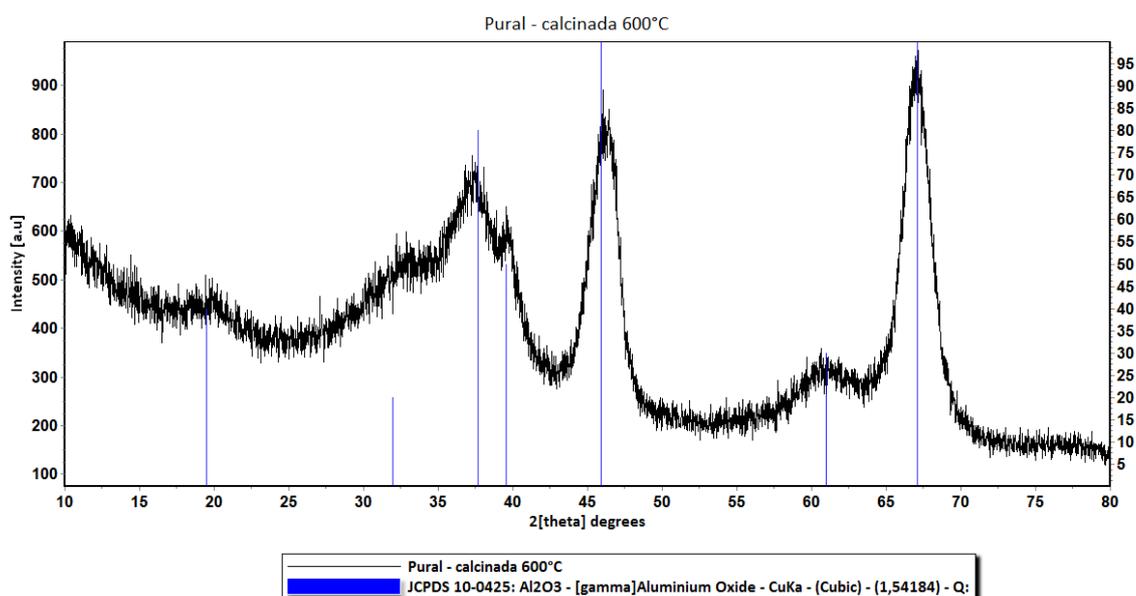


Figura 34 – DRX de hidróxido de alumínio Pural Puro calcinado a 600°C.

Fonte: Autora.

Considerando os resultados obtidos a amostra de numero 10 (Versal + ácido Nb. 5% + ácido acético 1%) foi escolhida para a etapa de impregnação e avaliação catalítica. Esta amostra apresentou após a impregnação propriedades texturais e de resistência a compressão conforme a tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização do catalisador.

Amostra	Hidróxido de alumínio	% ácido nióbio (peso)	Força (N/mm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cc/g)	Diâmetro do poro (Å)
10	Versal	5,0	17±3	130,00±6,50	0,35±0,02	80,00±4,00

Fonte: Autora.

Realizou-se análises de MEV-EDS na amostra que foi impregnada, esta análise foi realizada antes da impregnação e após a impregnação. As figuras 35 e 36 são imagens de MEV realizadas na amostra, antes da impregnação e após a impregnação, respectivamente.

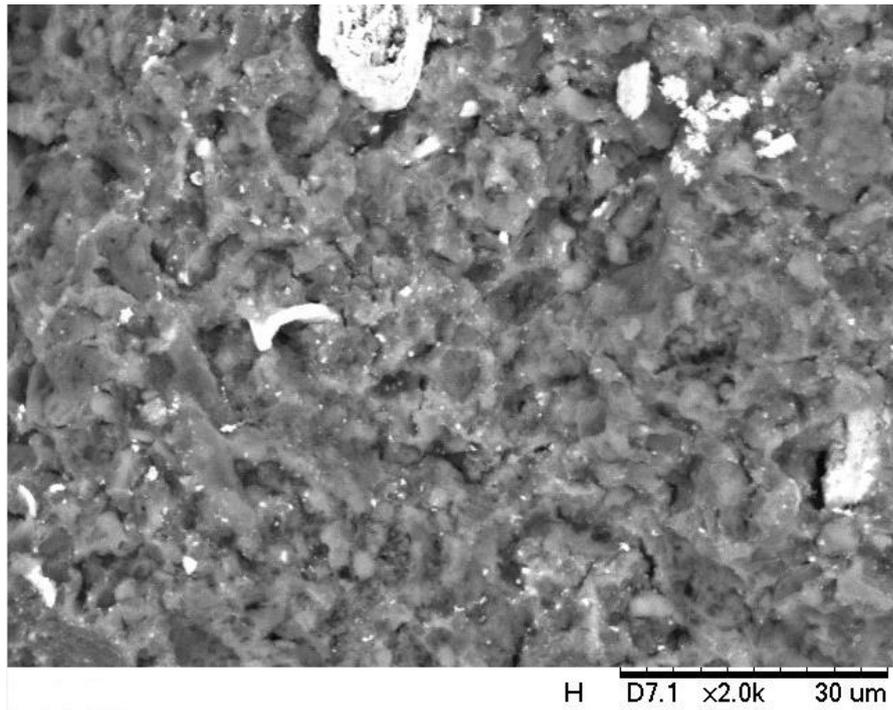


Figura 35 – MEV da amostra 10 antes da impregnação.

Fonte: Autora.

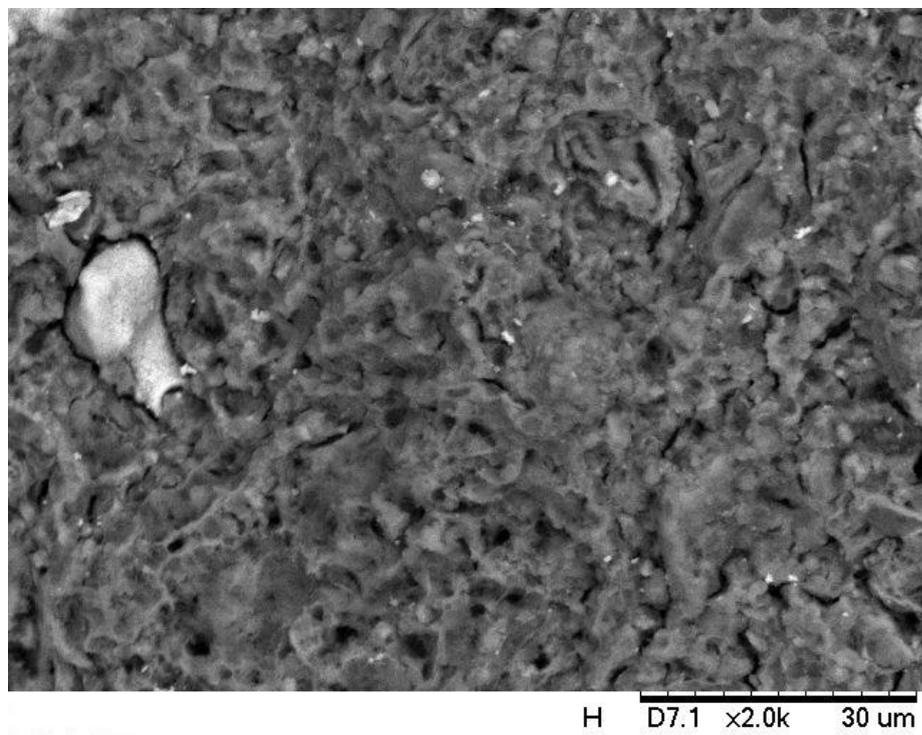


Figura 36 – MEV do catalisador fabricado.

Fonte: Autora.

A tabela 7 nos fornece os valores de EDS para a amostra fabricada a partir da alumina versal com 5% de ácido nióbio e pipetizada com ácido acético 1%, antes da impregnação e após a impregnação.

Tabela 7 – Resultado de EDS.

	<b>Amostra antes da impregnação</b>	<b>Amostra após a impregnação</b>
<b>Oxigênio</b>	38 % peso	55 % peso
<b>Alumínio</b>	54 % peso	32 % peso
<b>Níquel</b>		1 % peso
<b>Nióbio</b>	7 % peso	1 % peso
<b>Molibdênio</b>		10 % peso

Fonte: Autora.

Com o resultado de EDS é possível confirmar que as regiões mais claras das imagens são compostas por aproximadamente 57% (em peso) de nióbio e 41%(em peso) de oxigênio, durante o processo de moldagem dos corpos cilíndricos não houve a desaglomeração desse composto.

## 7 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste estudo são:

- a) Os diferentes teores de ácido nióbio adicionados não alteraram significativamente as propriedades texturais e mecânicas dos suportes e dos catalisadores.
- b) De acordo com as análises de Difração de Raios x, a fase cristalina obtida em todas as amostras foi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O.
- c) A área específica e o volume específico de poros, tendem a ter uma pequena diminuição com o aumento da quantidade de nióbio adicionado ao suporte.
- d) Analisando os resultados de resistência mecânica é possível afirmar que os agentes peptizantes ácido oxálico e hidróxido de amônio comprometeram muito a resistência mecânica do material, em alguns casos inviabilizando essa análise, enquanto que os suportes peptizados com ácido acético apresentaram bons resultados. Porém todos os resultados moldados com alumina Pural apresentaram um resultado baixo para um suporte cerâmico. O melhor resultado de resistência mecânica obtido foi 16 N/mm para as amostra peptizadas com ácido acético, este é um resultado bom pois os catalisadores utilizados no mercado brasileiro para refino de petróleo apresentam um resultado de resistência mecânica de 17 N/mm.
- e) Considerando os resultados de volumetria de N<sub>2</sub> e de resistência mecânica, foi escolhido um suporte peptizado com ácido acético para a etapa de impregnação.

## 8 TRABALHOS FUTUROS

Há a necessidade de desenvolver-se alguns trabalhos futuros para dar-se a continuidade no desenvolvimento de catalisadores suportados em alumina e ácido nióbio, os seguintes trabalhos futuros são propostos:

- a) Realização da análise de HDS para checagem da eficiência do catalisador.
- b) Aperfeiçoamento da alumina utilizada no processo a fim de aumentar a resistência mecânica e a porosidade dos catalisadores.
- c) Aperfeiçoamento da técnica de moldagem utilizada neste estudo.
- d) Avaliação e estudo da adição de aditivos a pasta cerâmica.

## REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis. **Resolução ANP nº50**, 2013.

BLEICHER L., SASAKI J. M. **Introdução à difração de raios x em cristais**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Proconve, Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores. **Resolução conama nº 18**, 1986.

**CONSUMO mundial de petróleo crescerá 1,44% em 2016 diz OPEP**. Revista Exame Online, Brasil, 2015.

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

DOMINGUEZ, J.M., HERNANDEZ J.L., SANDOVAL G. Surface and catalytic properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  solid solutions prepared by sol-gel methods. **Applied catalysis A: general**, v. 197, p. 119-130, 2000.

FAJARDO H. V. **Síntese seletiva da metil vinil cetona usando catalisadores nanoparticulados de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{MgO}$** . Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2004

FIGUEIREDO C. M. C., MORGADO E. J., MOURE G. T. Aluminas Cataliticamente Ativas e Suportes de Catalisadores. **Boletim técnico da petrobrás**, v. 40, p. 67-78. Rio de Janeiro, 1997

GIRALDO, S.A., CENTENO A. Isomerization and cracking under HDS conditions using  $\gamma$ -alumina modified with boron as catalysts support. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 255-260, 2008.

IBP. Instituto brasileiro de petróleo – comissão de catálise. **Manual de caracterização de catalisadores**, 1995.

JUNIOR J. E. L. S., CARVALHO M. S. **Análise reológica de pastas cerâmicas utilizadas na fabricação por extrusão de suporte para catalisadores**. Departamento de Engenharia Mecânica, DEM, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

KLIMOVA, T., VARA P.M., LEE I.P. Development of new NiMo/ $\gamma$ -alumina catalysts doped with noble metals for deep HDS. **Catalysis Today**, v. 150, p. 171-178. 2010.

LEÃO L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbbico**. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LOURDES I. M., ARISTÓBULO C., SONIA A. G. Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions. **Applied catalysis A: general**, v. 197, 1, p. 61-68, 2000.

MALISKA. A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens - LCMA. Laboratório de Materiais - LABMAT. Departamento de Engenharia Mecânica - EMC. Universidade de Santa Catarina – UFSC, Santa Catarina, 2007.

MARIADASSOU G. D. From three-way to de NO<sub>x</sub> catalysis: a general model. **Catalysis today**, v.90, p. 27-34, 2004.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Resenha Energética Brasileira**. 2015.

PETROBRAS PETROPURO. **Reconheça o óleo diesel pela cor**. Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2015.

POLCK D. G. **Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno 4,6-dimetildibenzotiofeno**. 2010. 122f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

**Produção de petróleo no Brasil sobre 95% em agosto e bate recorde.** Jornal O globo, Brasil, 2015.

QUARTARO, J., AMOUREUX, J. P., GRIMBLLOT, J. Sol-gel synthesis, characterization by solid state NMR and HDS activity of Mo–alumina and Mo–P–alumina based catalysts. **Journal of molecular catalysis A: chemical**, v. 162, p. 353-365, 2000.

RODRIGUES, J. A. **Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis**, 2010.

THOMAS, J. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro, Interciência, PETROBRÁS, 2001.

THOMAZEAU C., et al. Predictive approach for the design of improved HDT catalysts:  $\gamma$ -Alumina supported (Ni, Co) promoted  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  active phases. **Applied catalysis A: general**, v. 322, p. 92-97. 2007.

TREJO F., RANA, M. S., ANCHEYTA, J. CoMo/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts. **Catalysis Today**, v. 130, 2–4, p. 327-336, 2008.

ULÍN, et al. Mesoporous (ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary carriers as hydrodesulfurization catalysts support. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, 7, p.1004-1012. 2010.

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

## ANEXOS

## ANEXO A – Ficha catalográfica das aluminas comerciais utilizadas.

**PURAL® , CATAPAL®** Boehmite  
High purity aluminas

Typical chemical and physical properties	CATAPAL B	PURAL SB	PURAL SB1	CATAPAL C1	CATAPAL D
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	72	74	74	72	76
Na <sub>2</sub> O [%]	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Loose bulk density [g/l]	670–750	650–850	600–750	670–750	700–800
Packed bulk density [g/l]	800–1100	800–1100	800–1100	800–1100	800–1100
Particle size (d <sub>50</sub> ) [µm]	60	45	45	60	40
Surface area [m <sup>2</sup> /g] (BET)**	250	250	250	230	220
Pore volume**[ml/g]	0.50	0.50	0.50	0.50	0.55
Crystallite size [nm] [120]	4.5	5.0	5.0	5.5	7.0

Chemical purity: C: 0.25 %, SiO<sub>2</sub>: 0.01–0.015%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.005–0.015 %, TiO<sub>2</sub>: 0.01–0.20 %

\*Bayerite

\*\*After activation at 550°C for 3 hours

\*\*\*After activation at 350°C for 3 hours

\*\*\*\*Reflex 331/Bayerite

<sup>1)</sup> Figures show the particle size distribution (d<sub>50</sub>) available upon request

Pural SB - Fabricante Sasol - Pseudoboemita obtida por hidrólise de alcóxidos.

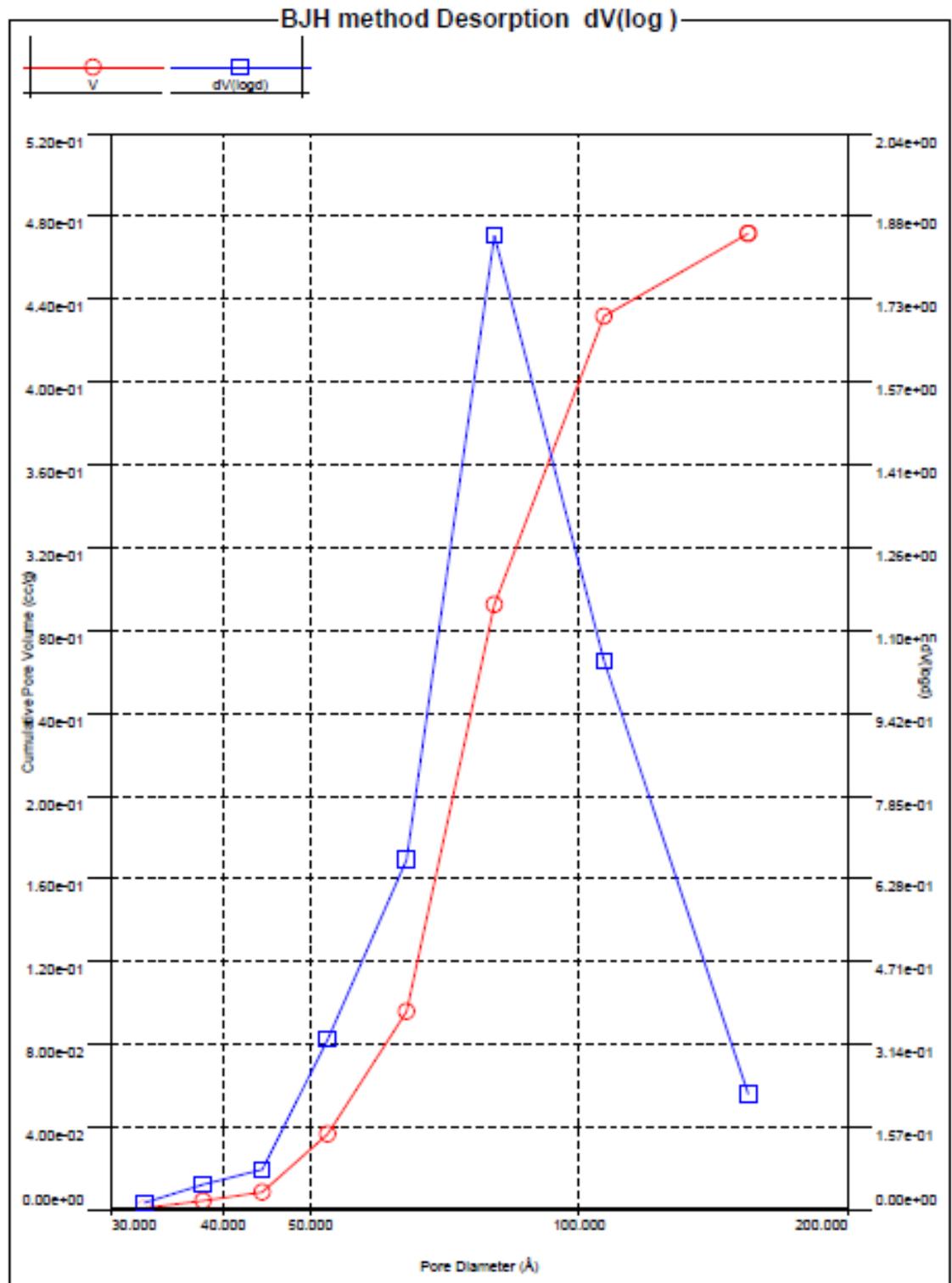
Forma: pó.

GRADES	Low Density			Mid Density		High Density		High Purity
	V-200	V-250	V-300	V-400	V-450	V-700	V-900	Versal™ B
Alumina Phase	p-Boehmite (擬へーライト)*							Bayerite
Typical Dispersibility Index(%) 【分散指数 DI】	20	25	30	40	45	70	90	—
Loose Bulk Density (kg/m <sup>3</sup> ) 【嵩比重】	192–224			256–288		481	690	689
Surface Area (m <sup>2</sup> /g) 【比表面積】	320 Calcined at 600°C			310 Calcined at 600°C				370 Calcined at 400°C
Na <sub>2</sub> O (wt%)	0.01			0.02		0.02		0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	0.01			0.02		0.01		0.02
SiO <sub>2</sub> (wt%)	0.04			0.04		0.07		0.04
Cl (wt%)	0.04			0.03		0.10		0.03
L . O . I . (wt%)	26.0			27.0		28.0		35.0

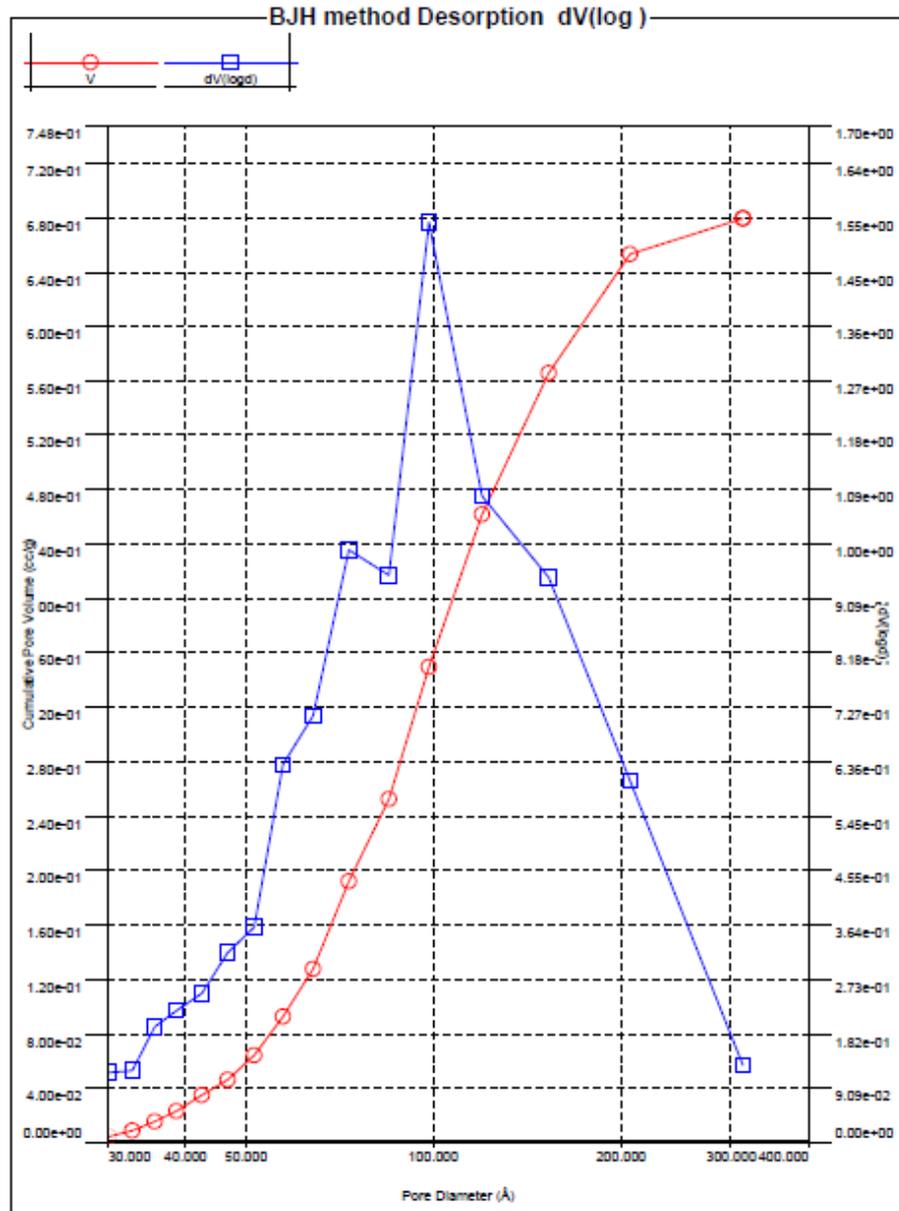
Versal – 450 - Fabricante UOP – Honeywell Company. Pseudoboemita – média densidade

Forma: pó.

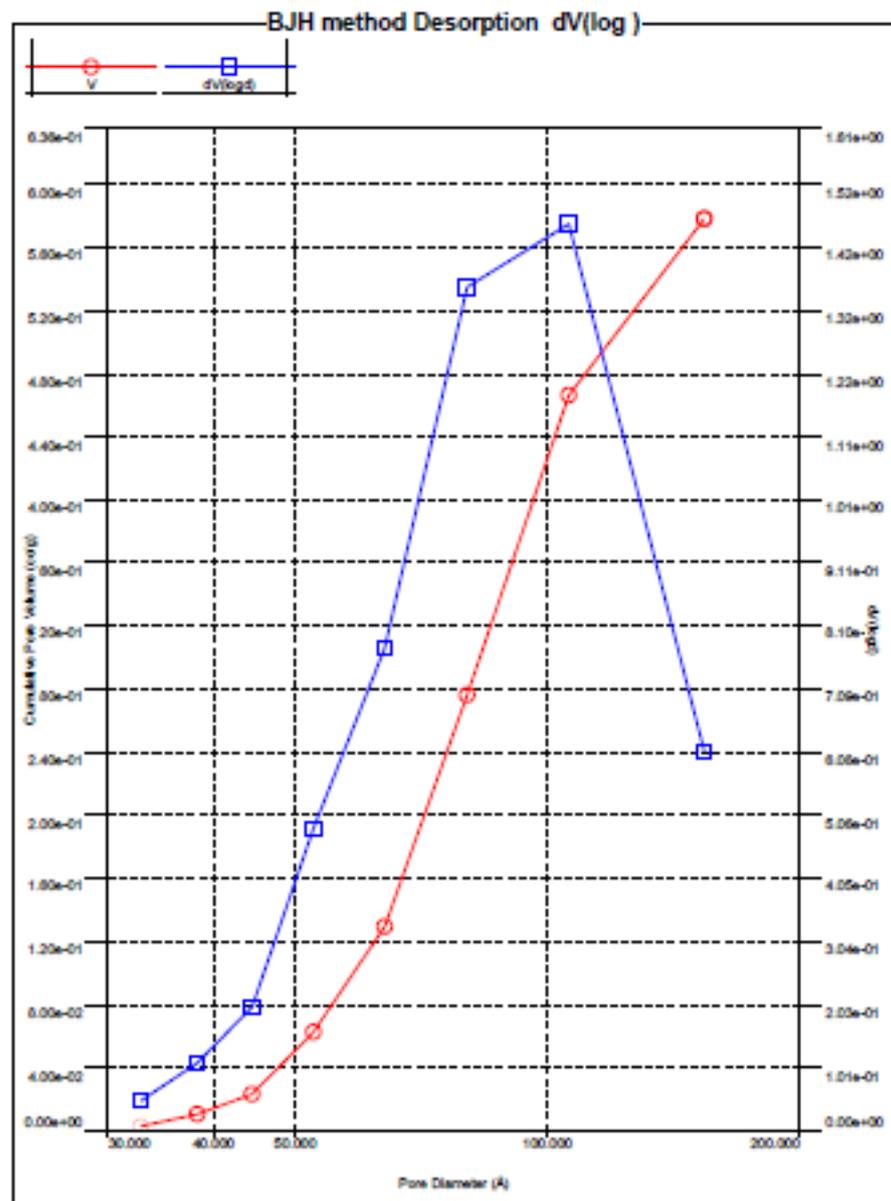
## ANEXO B – Distribuição de tamanho de poros.



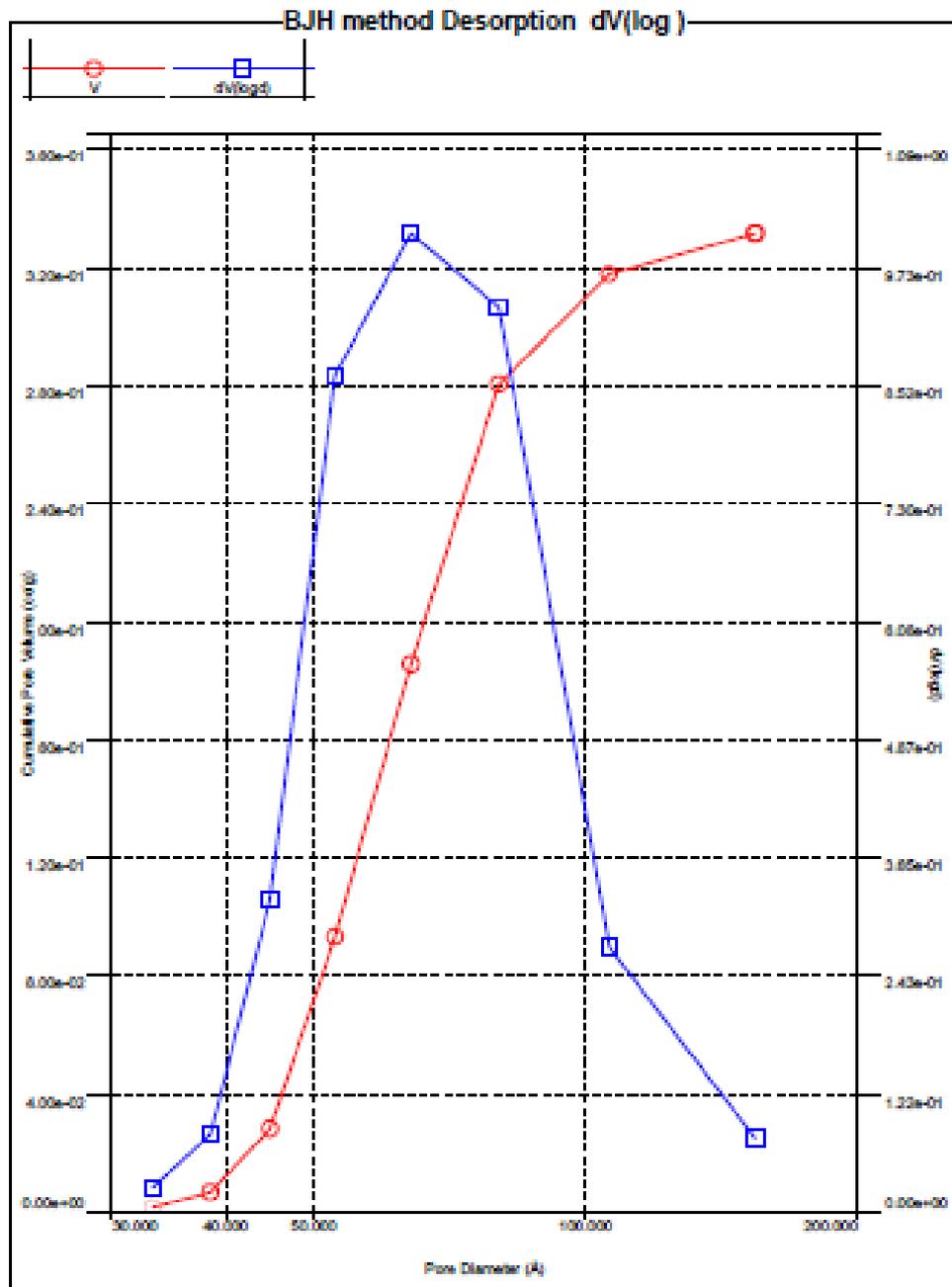
Distribuição de tamanho de poros da alumina pural calcinada a 600°C



Distribuição de tamanho de poros da alumina versal calcinada a 600°C



Distribuição de tamanho de poros hidróxido de alumínio Versal + 5% ácido níobico peptizado com ácido acético 1%



Distribuição de tamanho de poros do catalisador moldado.