



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/05.10.13.59-TDI

EFEITO DA ADIÇÃO DA ZIRCÔNIA EM ALUMINAS EMPREGADAS COMO SUPORTE DE CATALISADORES

Amanda Cassiano de Souza

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e José Augusto Jorge Rodrigues, aprovada em 25 de maio de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LLMKHE>>

INPE
São José dos Campos
2016

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/05.10.13.59-TDI

EFEITO DA ADIÇÃO DA ZIRCÔNIA EM ALUMINAS EMPREGADAS COMO SUPORTE DE CATALISADORES

Amanda Cassiano de Souza

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e José Augusto Jorge Rodrigues, aprovada em 25 de maio de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LLMKHE>>

INPE
São José dos Campos
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Souza, Amanda Cassiano de.

So89e Efeito da adição da zircônia em aluminas empregadas como suporte de catalisadores / Amanda Cassiano de Souza. – São José dos Campos : INPE, 2016.

xxiv + 82 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/05.10.13.59-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

Orientadores : Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e José Augusto Jorge Rodrigues.

1. Alumina. 2. Óxido de zircônio. 3. Catalisador. 4. Propulsão espacial. 5. Refino de petróleo. I. Título.

CDU 544.47:546.831



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).


This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Amanda Cassiano de Souza**

Título: " EFEITO DA ADIÇÃO DA ZIRCÔNIA EM ALUMINAS EMPREGADAS COMO SUPORTE DE CATALISADORES".

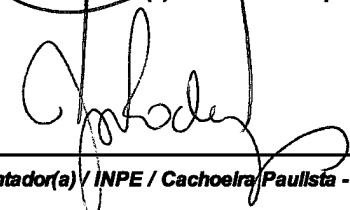
Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Mestre** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues



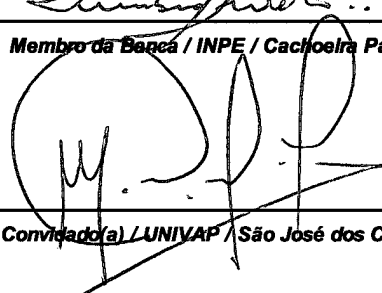
Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Turíbio Gomes Soares Neto



Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Marco Aurélio Ferreira



Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 25 de Maio de 2016

*“Não deixe que a dúvida sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar.
Desconfie do muito fácil e acredite mais em você.
Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que
esperando, porque, embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu”*

Sarah Westphal Batista da Silva

A meus pais José Maria e Zilda.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha querida família, meus pais José Maria e Zilda, meus irmãos Ramon, Diego, Patrícia e Alessandra e ao meu amado noivo Leandro, pela paciência, carinho e apoio.

Aos meus orientadores Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono e Dr. José Augusto Jorge Rodrigues por toda dedicação, conhecimento, estima, exemplos de profissionais e sustentação durante a realização deste trabalho.

À querida Dra. Marisa Aparecida Zacharias pela amizade, incentivo e exemplo de pesquisadora.

Ao colega Jorge Damião de Souza pelo incentivo, colaboração e valiosos conhecimentos técnicos na parte experimental deste trabalho, especialmente a unidade de alta pressão.

Ao Márcio Soares do LCP pela colaboração com as avaliações de decomposição da amônia e análise de TPD.

Ao Pedro dos Santos do LCP e a Dr. Roberta Brayner, pela colaboração com a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

A toda equipe do LCP/INPE e LABCAT/UNIVAP que direta ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

Aos componentes da banca, pela valiosa presença.

Em especial ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues pela amizade e proporcionar momentos enriquecedores de aprendizado, crescimento profissional e pessoal, sou eternamente grata.

RESUMO

Na busca pelo aumento do desempenho de reações catalíticas heterogêneas, compostos contendo elementos dopantes são adicionados a suportes e catalisadores, alterando suas propriedades morfológicas, mecânicas e texturais. Conforme citado em inúmeras referências bibliográficas, a adição de óxido de zircônio em alguns suportes de catalisadores pode alterar as suas propriedades, sobretudo a acidez superficial desses materiais. Neste trabalho, buscou-se avaliar a influência da presença do óxido de zircônio na alumina, adicionando este elemento antes da etapa de formação do seu hidróxido precursor ou por impregnação da alumina, após calcinação do seu composto precursor. As aluminas modificadas em sua origem e os catalisadores obtidos após impregnação de fases ativas foram avaliadas em reações catalíticas heterogêneas aplicadas. Na propulsão espacial, além dos aspectos mecânicos e térmicos, o possível efeito do óxido de zircônio na acidez da matriz alumina foi avaliado na reação de decomposição da amônia. Este gás é formado durante a decomposição catalítica da hidrazina no decorrer do acionamento dos propulsores de controle de órbita e atitude de satélites. Sendo esta reação de decomposição endotérmica, o seu controle pode reduzir a temperatura de operação do propulsor, aumentando a vida útil do catalisador no satélite. No refino de petróleo, procurou-se avaliar o efeito do óxido de zircônio não somente na acidez da alumina, mas também na atividade e seletividade dos catalisadores, obtidos a partir desse suporte, na reação de hidrodessulfurização (HDS). As aluminas foram preparadas a partir de seu hidróxido de alumínio. Este composto precursor foi então moldado e, posteriormente submetido a tratamentos térmicos para sua transformação em alumina ativa ou de transição. A incorporação da zircônia ocorreu de duas diferentes formas. Na primeira, antes da etapa de formação do hidróxido de alumínio e na segunda, por impregnação incipiente, após a obtenção da alumina. A preparação dos catalisadores também foi realizada com auxílio da técnica de impregnação incipiente dos suportes. Os metais selecionados para avaliação em reações do refino foram o molibdênio (Mo) e o níquel (Ni), elementos mais utilizados em catalisadores comerciais. Os materiais preparados neste trabalho foram caracterizados por inúmeras técnicas, entre elas volumetria de N_2 (BET), difratometria de raios X (DRX), dinamometria, quimissorção com moléculas sonda (TPD) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As aluminas foram avaliadas em uma unidade catalítica de bancada na reação de decomposição da NH_3 , etapa realizada no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE. Os catalisadores impregnados com os metais Ni e Mo foram avaliados na reação de hidrodessulfurização (HDS) do dibenzotiofeno (DBT), em uma unidade catalítica de alta pressão de bancada (UHP), etapa conduzida no Laboratório de Catálise (LABCAT) da UNIVAP.

Palavras-chave: alumina, óxido de zircônio, catalisador, propulsão espacial, refino de petróleo.

EFFECT OF ADDITION ZIRCONIA IN THE ALUMINAS EMPLOYED AS CATALYST SUPPORT

ABSTRACT

In order to increase performance of heterogeneous catalytic reactions, compounds containing doping elements are added to supports and catalysts, altering their morphological, mechanical, and textural properties. As mentioned in several literature references, addition of zirconium oxide in some catalyst supports can alter their properties, mainly regarding surface acidity of such materials. This work had the objective of evaluating the influence of zirconium oxide in alumina, adding this element before the formation step of its precursor hydroxide or by alumina impregnation, after calcination of its precursor compound. Modified aluminas in their origin, as well as catalysts obtained after impregnation of active phases, were evaluated in applied heterogeneous catalytic reactions. Besides mechanical and thermal aspects of space propulsion, a possible effect of zirconium oxide in the acidity of alumina matrix was evaluated regarding the ammonium decomposition reaction. This gas is formed from hydrazine catalytic decomposition throughout start up of satellites for orbit control and attitude. Since it is an endothermic decomposition reaction, its control may reduce the thruster operational temperature, increasing the catalyst useful life in the satellite. The effect of zirconium oxide was evaluated in the case of petroleum refining, not only regarding alumina acidity but also in catalyst activity and selectivity, which are obtained from this support in the hydrodesulphurization reaction (HDS). Aluminas were prepared by employing aluminum hydroxide. This precursor compound was then molded and later submitted to thermal treatments for its transformation into active or transition alumina. Zircon incorporation occurred through two manners. In the first case, it occurred in the step of aluminum hydroxide formation, and in the second case it happened by incipient impregnation, after alumina obtainment. Catalyst preparation was also done by using the incipient impregnation technique for supports. Molybdenum (Mo) and nickel (Ni) were metals selected for evaluation of refining reactions, since they are the most common elements used in commercial catalysts. Materials prepared in this study were characterized by several techniques, such as N₂ Volumetry (BET), X-Ray Diffractometry (DRX), dynamometry, Chemisorption with probe molecules (TPD), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Aluminas were evaluated by employing a bench catalytic unit during the NH₃ decomposition reaction, which was accomplished at the Combustion and Propulsion Associated Laboratory (LCP) from INPE. Impregnated catalysts with Ni and Mo metals were evaluated in the hydrodesulphurization reaction (HDS) of dibenzothiophene (DBT), by employing a high pressure catalytic bench unit (UHP). This step was conducted at UNIVAP Catalysis Laboratory (LABCAT).

Keywords: alumina, zirconium oxide, catalyst, space propulsion, petroleum refining.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 - Propulsor monopropelente de hidrazina de 200N de empuxo.....	1
Figura 3.1 - Sistema propulsivo a hidrazina.	6
Figura 3.2 - Mecanismo da reação de HDS do DBT.....	8
Figura 3.3 - Representação esquemática da superfície do catalisador sulfetado.....	10
Figura 3.4 - Fases cristalinas das aluminas em função da temperatura de desidratação dos hidróxidos de alumínio precursores.	12
Figura 3.5 - Estruturas prováveis do hidróxido de zircônio.	14
Figura 4.1 - Etapas envolvidas no preparo dos suportes e catalisadores.	19
Figura 4.2 - Esquema do processo de síntese do precursor da alumina.	20
Figura 4.3 - Fluxograma das etapas de síntese do hidróxido de alumínio sem dopante.	22
Figura 4.4 - Fluxograma contendo as etapas de síntese do hidróxido de alumínio com Si.	24
Figura 4.5 - Fluxograma contendo as etapas de síntese do hidróxido de alumínio com Zr.....	24
Figura 4.6 - Fluxograma contendo as etapas de moldagem do hidróxido de alumínio..	25
Figura 4.7 - Peptização: Misturador sigma e bomba peristáltica.	26
Figura 4.8 - Extrusora automática de bancada.	26
Figura 4.9 - (a) Matriz em aço com furo por eletroerosão em formato trilobo e (b) extrudado de alumina obtido desta matriz.	27
Figura 4.10 - Fluxograma contendo as etapas envolvidas na preparação do suporte ZrO_2/Al_2O_3	28
Figura 4.11 – Equipamentos do processo de impregnação dos metais Ni e Mo.	29
Figura 4.12 - Fluxograma contendo as etapas envolvidas impregnação dos metais Ni e Mo.....	29
Figura 4.13 - Representação da compressão radial individual dos pellets.	32
Figura 4.14 - Reator empregado na decomposição NH_3 (LCP/INPE).	35
Figura 4.15 - Unidade de laboratório na reação de decomposição da NH_3	36
Figura 4.16 - Unidade de alta pressão (UNIVAP).	37
Figura 4.17 - Esquema do reator de leito gotejante.	38
Figura 5.1 - Distribuição porosa das aluminas sem dopante (a) e com o dopante Si (b), após tratamento térmico a $600^\circ C/5 h$	44
Figura 5.2 - Distribuição porosa das aluminas sem dopante, após tratamento térmico a $600^\circ C/5h$	49
Figura 5.3 - Distribuição porosa das aluminas com Zr, após tratamento térmico a $600^\circ C/5h$	50

Figura 5.4 - Distribuição porosa das aluminas com Si, após tratamento térmico a 600°C/5h.	52
Figura 5.5 - Difratoograma de raios X dos suportes em pó não calcinados.	53
Figura 5.6 - Difratoograma de raios X dos suportes em pó após tratamento térmico a 600°C/5h.	54
Figura 5.7 - Difratoograma de raios X dos catalisadores após tratamento térmico a 500°C/3h.	55
Figura 5.8 - Difratoograma de raios X dos catalisadores com Zr impregnado após tratamento térmico a 500°C/3h.	56
Figura 5.10 - Perfil de termodesorção dos suportes Al ₂ O ₃ .SiO ₂ e 10% ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ .SiO ₂	62
Figura 5.11 - Curva de decomposição da NH ₃ do suporte Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (tc 1 s).	64
Figura 5.12 - Curva de decomposição da NH ₃ do suporte 10% ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (tc 1 s).	64
Figura 5.13 - Curva de decomposição da NH ₃ do suporte Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (tc 3 s).	65
Figura 5.14 - Curva de decomposição da NH ₃ do suporte 10% ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (tc 3 s).	65
Figura 5.15 - Cromatograma típico da reação de HDS do DBT.	66
Figura 5.16 - Seletividade do catalisador NiMo/Al ₂ O ₃	67
Figura 5.17 - Seletividade do catalisador NiMo/Al ₂ O ₃ .ZrO ₂	68
Figura 5.18 - Seletividade do catalisador NiMo/Al ₂ O ₃ .SiO ₂	68
Figura 5.19 - Seletividade do catalisador NiMo/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	69
Figura 5.20- Seletividade do catalisador NiMo/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ .SiO ₂	69
Figura 5.21 - Conversão do DBT em função do tempo dos catalisadores NiMo.	72
Figura 5.22 - Efeito do dopante Zr na conversão do DBT em função do tempo dos catalisadores NiMo.	73

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 - Condições utilizadas na avaliação catalítica.	40
Tabela 5.1 - Propriedades texturais das aluminas sem dopante e com o dopante Si, após tratamento térmico a 600°C/5 h.	45
Tabela 5.2 - Propriedades texturais das aluminas sem e com os dopantes Zr ou Si, após tratamento térmico a 600°C/5 h.	45
Tabela 5.3 - Propriedades texturais das aluminas moldadas sem e com os dopantes Zr ou Si, após tratamento térmico a 600°C/5 h.	46
Tabela 5.4 - Propriedades texturais das aluminas moldadas com os dopantes Zr ou Si, após tratamento térmico a 600°C/5 h (aluminas) e a 500°C/3 h (aluminas impregnadas com Zr).	47
Tabela 5.5 - Propriedades texturais das aluminas moldadas sem e com Zr ou Si, impregnadas com Ni e Mo.	48
Tabela 5.6 - Propriedades físicas das aluminas em pó sem e com Zr ou Si no suporte, após tratamento térmico a 600°C/5 h.	57
Tabela 5.7 - Propriedades físicas das amostras em pó e moldadas sem e com Zr e com Si no suporte.	58
Tabela 5.8 - Propriedades físicas das amostras moldadas sem e com Zr e com Si, impregnadas com Ni e Mo.	59
Tabela 5.9 - Propriedades ácidas dos suportes Al ₂ O ₃ .SiO ₂ e 10% ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ .SiO ₂	60
Tabela 5.10 - Conversão de DBT dos catalisadores NiMo suportados na alumina sem dopante.	70
Tabela 5.11 - Conversão de DBT dos catalisadores NiMo suportados na alumina com o dopante Si.	70
Tabela 5.12 - Conversão de DBT dos catalisadores NiMo suportados na alumina com o dopante Zr.	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BCH	Biciclohexilbenzeno
BF	Bifenil
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CHB	Ciclohexilbenzeno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Dessulfurização direta
DRX	Difratometria de raios X
EUA	Estados Unidos da América
FCC	Fluid catalytic cracking
FID	Detector por ionização em chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HDA	Hidrodesaromatização
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDO	Hidrodesoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HID	Hidrogenação prévia
HMA	Heptamolibdato de amônio
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LABCAT	Laboratório de Catalisadores para o Refino de Petróleo
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TPD	Dessorção a temperatura programada
UAP	Unidade catalítica de alta pressão
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
VLS	Veículo lançador de foguete

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
Al_2O_3	Alumina ou óxido de alumínio
NaAlO_2	Aluminato de sódio
NH_3	Amônia
Å	Ângstrom
β	Beta
SiC	Carbeto de silício
cm	Centímetro
cm^3	Centímetro cúbico
ϕ	Diâmetro
CeO_2	Dióxido de cério
SiO_2	Dióxido de silício
TiO_2	Dióxido de titânio
ZrO_2	Dióxido de zircônio
CS_2	Dissulfeto de carbono
S	Enxofre
γ	Gama
N_2	Gás nitrogênio
°C	Graus Celsius
He	Hélio
N_2H_4	Hidrazina
H	Hora
Ir	Írídio
K	Kelvin
m^2	Metro quadrado
μm	Micrômetro
mL	Milílitro
mm	Milímetro
ms	Milissegundo
min	Minuto
Mo	Molibdênio

N	Newton
N ₂	Nitrogênio
Ni	Níquel
Zr(NO ₃) ₄ .5H ₂ O	Nitrato de zircônio pentahidratado
CaO	Óxido de cálcio
MgO	Óxido de magnésio
NiMoO ₄	Óxido de molibdênio e níquel
Nb ₂ O ₅	Óxido de nióbio V
AlO(OH)	Oxi-hidróxido de alumínio - Boemita
p/p	Peso/peso
KPa	Quilopascal
rpm	Rotação por minuto
Na ₂ SiO ₃	Silicato de sódio
Si	Silício
Σ	Somatório
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de alumínio
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
θ	Teta
Al(OH) ₃	Trihidróxido de alumínio
B ₂ O ₃	Trióxido de boro
MoO ₃	Trióxido de molibdênio
W	Tungstênio
ΔH	Variação de entalpia
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO 1
2	OBJETIVOS 3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
3.1	Propulsão espacial 5
3.2	Refino de Petróleo 7
3.3	Aluminas como suportes de catalisadores heterogêneos 11
3.4	Aluminas dopadas como suportes de catalisadores heterogêneos 13
3.5	Óxido de zircônio como dopante de aluminas empregadas como suporte de catalisadores heterogêneos..... 13
4	MATERIAIS E MÉTODOS 17
4.1	Materiais utilizados..... 17
4.1.1	Gases..... 17
4.1.2	Reagentes 17
4.1.3	Equipamentos 17
4.2	Métodos de preparação 18
4.2.1	Síntese do hidróxido de alumínio 19
4.2.2	Metodologia de obtenção hidróxido de alumínio sem dopante 20
4.2.3	Metodologias de obtenção dos hidróxidos de alumínio com Zr ou Si 23
4.2.4	Conformação do hidróxido de alumínio em pellets..... 24
4.2.5	Impregnação incipiente do suporte alumina com Zr 27
4.2.6	Impregnação incipiente com Ni e Mo 28
4.2.7	Caracterizações 30
4.2.7.1	Volumetria de nitrogênio (BET)..... 31
4.2.7.2	Difratometria de raios X (DRX)..... 31
4.2.7.3	Dinamometria à compressão individual 31
4.2.7.4	Picnometria a He..... 32
4.2.7.5	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 32
4.2.7.6	Termodesorção a temperatura programada (TPD)..... 34
4.2.8	Avaliações..... 34
4.2.8.1	Avaliação das aluminas modificadas com zircônia em unidade de laboratório na reação de decomposição da NH ₃ 34
4.2.8.2	Avaliação dos catalisadores Ni-Mo, em unidade de alta pressão (UAP) .. 37

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	Efeito do Zr nas propriedades texturais e morfológicas das aluminas	43
5.2	Propriedades físicas e mecânicas.....	57
5.3	Propriedades superficiais - acidez com a molécula sonda.....	59
5.4	Avaliação na reação de decomposição da amônia.....	63
5.5	Atividade catalítica do DBT (HDS).....	66
6	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO

O grupo de catálise do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) tem como principal objetivo o desenvolvimento de catalisadores para a decomposição da hidrazina, propelente mais empregado em sistemas propulsivos de controle de órbita e atitude de satélites. Em 2005, após anos de pesquisas, o grupo conseguiu desenvolver e qualificar um catalisador nacional com características e desempenho semelhantes ao S405, catalisador desenvolvido pelo EUA e comercialmente empregado em sistemas propulsivos de satélites. Este catalisador que utiliza como componente ativo na decomposição da hidrazina o irídio (Ir) disperso na superfície de uma alumina, poderá ser utilizado em sistemas micropropulsivos de satélites previstos no programa espacial do INPE, figura 1.1.

Após o desenvolvimento e qualificação do catalisador semelhante ao material comercial, ou seja, constituído pelo metal irídio suportado em uma alumina, o grupo de catálise do LCP abraçou outros desafios, dando início às linhas de pesquisas com o objetivo de preparar novos catalisadores, seja pela substituição parcial ou total da fase ativa irídio, seja pela incorporação de novos elementos ao suporte alumina.

Figura 1.1 - Propulsor monopropelente de hidrazina de 200N de empuxo.



Fonte: INPE Notícias (2013).

São exemplos dessas novas linhas de pesquisas do grupo de catálise do LCP os carbetos mono e bimetalicos de elementos de transição, principalmente dos metais tungstênio (W) e molibdênio (Mo) (RODRIGUES, 1996), os nanotubos de carbono (VIEIRA, 2003) e os catalisadores à base de irídio-rutênio (SOARES NETO, 1998). Testes realizados em propulsores mostraram que alguns desses novos catalisadores são potencialmente promissores não somente para aplicações em sistemas propulsivos de satélites, mas também para veículos lançadores de foguetes (VLS), justificando a continuidade dessas pesquisas.

No caso dos carbetos de elementos de transição, citados em inúmeras referências bibliográficas como potencialmente capazes de substituir os metais nobres em reações catalíticas heterogêneas, o grupo do INPE decidiu avalia-los não somente na propulsão espacial, mas também em reações presentes no refino de petróleo (RODRIGUES, 1996; RODRIGUES et al., 1995a,b).

Quanto aos novos suportes, elementos sob a forma de óxidos, foram selecionados para serem adicionados à alumina. Dependendo do óxido, o novo elemento foi incorporado com a expectativa de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas ou acidez do suporte alumina. Especificamente na propulsão espacial, essa alteração na acidez do suporte favoreceria a reação de decomposição da NH₃, gás proveniente da decomposição da hidrazina, que por ser endotérmica reduziria a temperatura de trabalho do catalisador no propulsor, aumentando a sua vida útil. Amplamente citados em trabalhos científicos como aditivos que visam melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e superficiais de materiais, os compostos de nióbio e de zircônia foram selecionados pelo grupo de catálise para as pesquisas de novos catalisadores (DAOUS, ALI.; 2012; DHAR, et. al., 2003; LECRENAY et. al. 1998; BADOGA, et. al. 2014). O aditivo óxido de nióbio é, atualmente, objeto de uma tese de doutorado em andamento e o óxido de zircônio, objeto desta dissertação de mestrado.

Em função da experiência do grupo de catálise do LCP em projetos de cooperação com outras instituições, entre elas, PETROBRAS, UFRJ, CBMM e UNIVAP, em diferentes áreas da catálise, decidiu-se avaliar os materiais desta dissertação em reações catalíticas presentes na propulsão espacial e no refino de petróleo.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar os efeitos da adição do óxido de zircônio ao suporte alumina em reações catalíticas presentes na propulsão espacial e no refino de petróleo. A incorporação deste novo composto ocorreu antes da etapa de formação do hidróxido de alumínio, composto precursor da alumina, e após o seu tratamento térmico, por impregnação incipiente.

São objetivos específicos do estudo:

- a) Síntese dos hidróxidos de alumínio sem aditivo e com os dopantes Zr ou Si.
- b) Conformação e tratamento térmico dos hidróxidos de alumínio a fim de obter as aluminas na forma de “pellets”;
- c) Incorporação da zircônia, como agente modificador da superfície, por impregnação da alumina moldada;
- d) Impregnação da alumina em “pellets” com os metais molibdênio e níquel;
- e) Caracterização textural, morfológica e química da alumina e do catalisador empregando diferentes técnicas;
- f) Avaliação das aluminas modificadas ou não em unidade catalítica de bancada na reação de decomposição do NH_3 , visando à propulsão espacial; e
- g) Avaliação dos catalisadores em unidade catalítica de alta pressão de bancada (UAP) na reação de hidrodessulfurização (HDS) do dibenzotiofeno, visando o refino de petróleo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Considerando que os materiais desenvolvidos neste estudo serão avaliados em reações catalíticas diferentes, a revisão bibliográfica será apresentada em duas partes. Primeiramente, serão abordados aspectos relacionados à propulsão espacial e, posteriormente ao refino de petróleo.

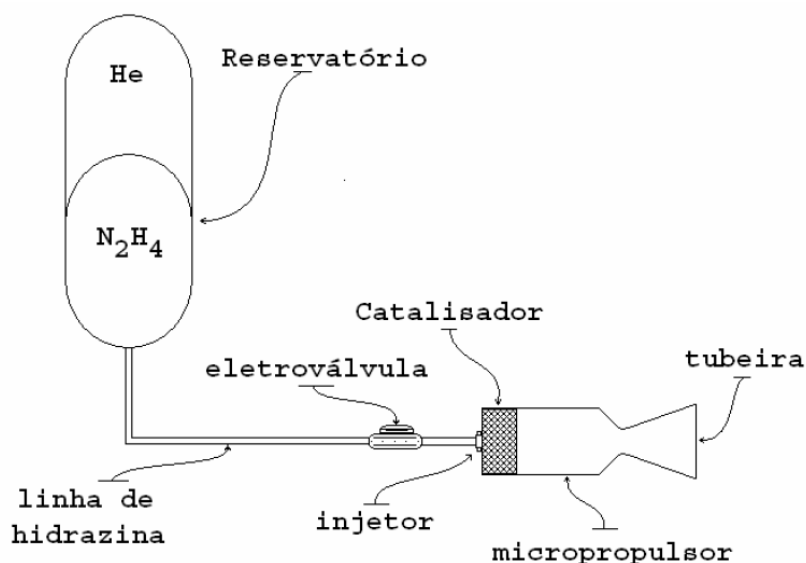
3.1 Propulsão espacial

O sistema propulsivo de satélites é composto por um conjunto de propulsores que realizam o controle de órbita e atitude durante toda a sua vida útil (JOFRE, 2008; RODRIGUES, 1996). Composto por pequenos propulsores dispostos nos três eixos, esses pequenos motores operam, em sua grande maioria, pela decomposição catalítica de um propelente, sendo o mais utilizado a hidrazina (N_2H_4).

O propelente se decompõe em presença de um catalisador, normalmente contendo o irídio como fase ativa, elemento este depositado na superfície de uma alumina especial. São produtos dessa decomposição exotérmica os gases nitrogênio, hidrogênio e amônia, podendo a temperatura do propulsor atingir entre 1.273 e 1.373 K. A elevada temperatura e a massa de gases ejetada propiciam o empuxo requerido para as manobras do satélite (HUGUIER, 1971).

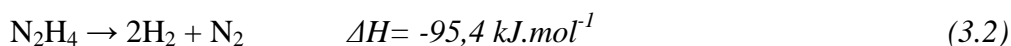
O esquema de um sistema propulsivo de satélite é apresentado na figura 3.1. Ele consiste de um reservatório, contendo o propelente (hidrazina) pressurizado com um gás inerte, He ou N_2 . O tanque é interligado ao propulsor por uma tubulação e uma eletroválvula, esta responsável pela passagem e interrupção da hidrazina. A alimentação da hidrazina no leito catalítico ocorre com auxílio de tubos capilares, facilitando o seu contato com a superfície do catalisador. Os gases aquecidos provenientes da decomposição da hidrazina no leito catalítico são acelerados no convergente da tubeira,, gerando assim o empuxo necessário (JOFRE, 2008; RODRIGUES, 1996; PRICE, EVANS, 1968).

Figura 3.1 - Sistema propulsivo a hidrazina.

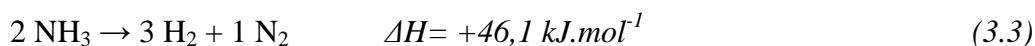


Fonte: Jofre (2008).

As principais reações envolvidas na decomposição da hidrazina são:



Outras reações que podem ocorrer dentro da câmara catalítica, cujas extensões dependem, sobretudo, do comprimento do leito e da seletividade do catalisador, são as decomposições catalítica e térmica da amônia, um dos gases gerados durante a decomposição da hidrazina. Esta reação, por ser endotérmica, promove uma diminuição da temperatura do leito catalítico, sendo de extrema importância para a preservação das características do catalisador e, conseqüentemente, de sua atividade catalítica (PRICE, EVANS, 1968).



Os principais catalisadores comerciais empregados na decomposição de hidrazina são constituídos de irídio (30 a 36%) dispersos em um suporte alumina. O irídio, apesar do alto custo, é utilizado como metal ativo porque ele é o elemento químico que possui

uma elevada atividade catalítica, ou seja, uma capacidade de decompor espontaneamente a hidrazina, mesmo em temperaturas baixas, condição encontrada no espaço (CUNHA, 1995, 2002; CRUZ, 1989).

As principais propriedades de um catalisador empregado em sistemas propulsivos são apresentadas abaixo (SOARES NETO, 1998):

- Capacidade de decompor hidrazina a baixa temperatura (275K);
- Resistir a altas temperaturas, pois o leito catalítico pode alcançar temperaturas de até 1.373K;
- Apresentar elevada atividade catalítica, ou seja, baixo tempo de resposta após contato da hidrazina com o catalisador (10 ms);
- Conter um volume de micro e macroporos interligados, a fim de facilitar a saída dos gases produzidos na reação rápida e exotérmica;
- Possuir alto teor metálico da fase ativa, a fim de aumentar as resistências mecânica e térmica.

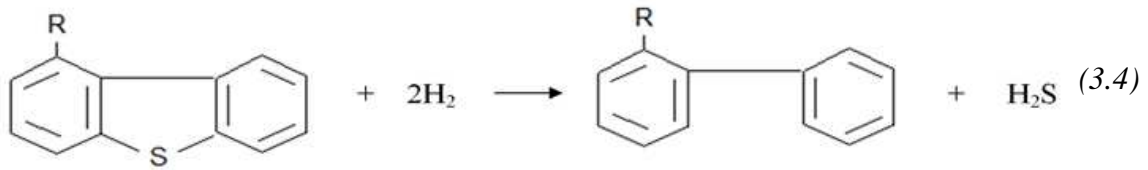
3.2 Refino de Petróleo

Em função da diminuição das reservas mundiais, o processamento de petróleos mais pesados, com maior teor de contaminantes nitrogenados e aromáticos, e das especificações cada vez mais rigorosas dos combustíveis em termos de as restrições ambientais, o mercado demanda por catalisadores do refino de petróleo mais eficientes (LYRA, 2008; MOTA et al., 2013).

Entre os processos de refino, destaca-se o hidrotratamento (HDT), processo que consiste na adição de hidrogênio a uma determinada corrente de processo, com o objetivo de melhorar as propriedades da carga a ser processada, conferindo a mesma maior estabilidade e remoção de contaminantes como enxofre e nitrogênio (TOLEDO, 2005).

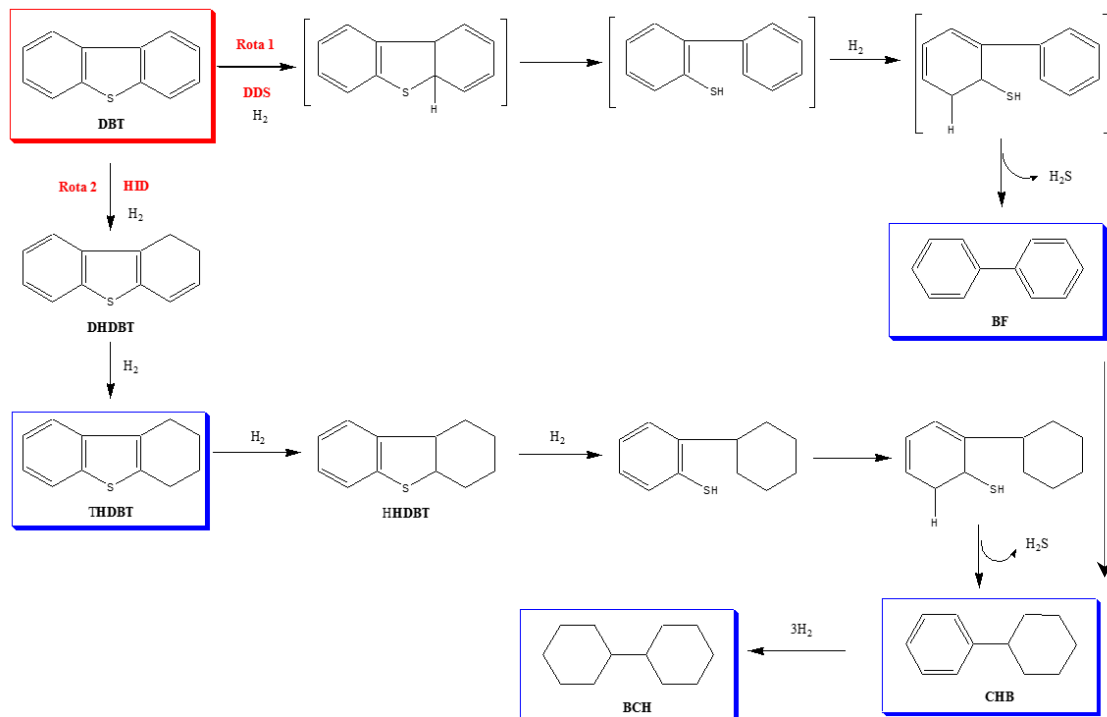
As principais reações envolvidas no processo são descritas a seguir:

- Hidrodessulfurização (HDS) - Remoção de enxofre, removido na forma de H₂S (KOLASA, et al., 2007).



A reação de HDS do DBT pode ocorrer por duas rotas possíveis, a rota de dessulfurização direta (DDS) e a rota de hidrogenação prévia (HID). A figura 3.2, apresenta o mecanismo da reação de HDS pelas duas rotas. A partir da conversão do DBT, é possível determinar a porcentagem dos produtos convertidos e verificar qual a rota foi utilizada na reação.

Figura 3.2 - Mecanismo da reação de HDS do DBT.



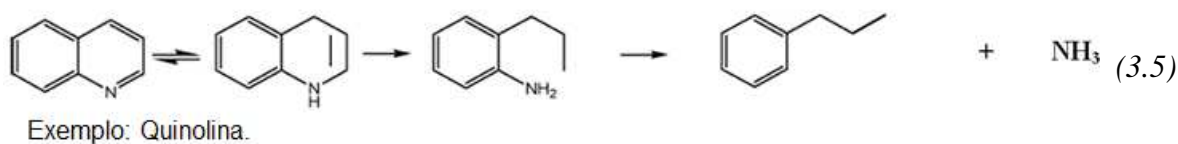
Fonte: Produção da autora.

A rota 1, representa a rota DDS, onde ocorre o rompimento da ligação C-C que ao continuar a ser submetida a hidrogenação são formam H₂S e bifenil.

A rota 2, representa a rota HID, onde ocorre hidrogenação do anel aromático, seguida do rompimento da ligação C-C e a formação de H₂S e CHB e BCH.

Na literatura, é citado que a reação de HDS do DBT ocorre preferencialmente pela rota DDS, formando como produto majoritário o bifenil.

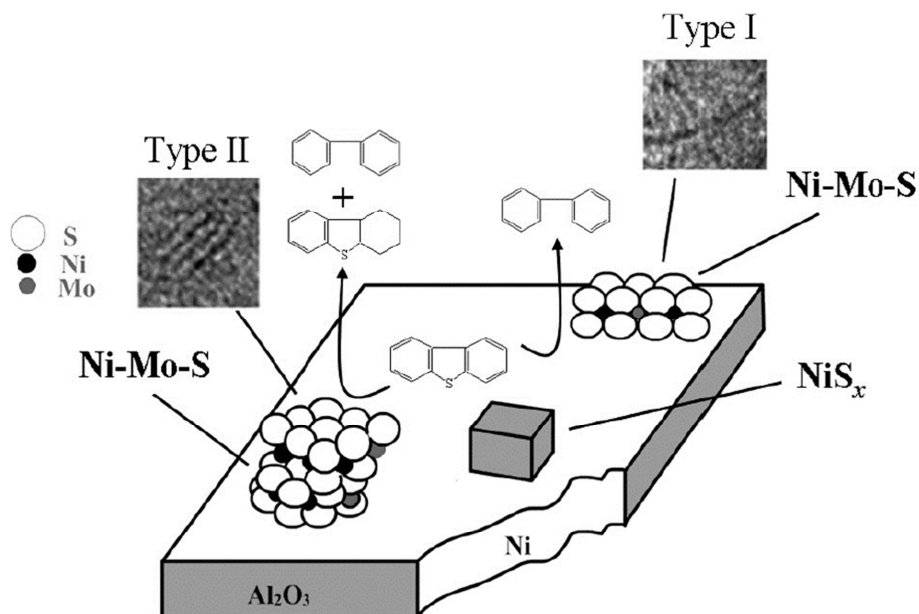
- Hidrodesnitrogenação (HDN) - Remoção de nitrogênio, sob forma de NH₃ (Lee, et al. (2006).



- Hidrodesoxigenação (HDO) - Remoção de oxigênio, em que ocorre formação de água;
- Hidrodesaromatização (HDA) - Saturação de aromáticos, convertidos em compostos naftênicos.

Informações coletadas a partir de referências bibliográficas indicam que os suportes à base de alumina ainda são os mais empregados, principalmente pelo seu baixo custo de obtenção. Os principais elementos empregados como fase ativa são o molibdênio e o tungstênio, ambos sob a forma sulfetada, contendo o cobalto e o níquel como os principais agentes promotores da reação (MENDOZA-NIETO et al., 2013).

Figura 3.3 - Representação esquemática da superfície do catalisador sulfetado.



Fonte: FANG et al. (2013)

As aluminas empregadas em hidrotreatamento apresentam as seguintes características: área específica entre 150 e 300 m^2/g , volume de poros da ordem de 0,5 cm^3/g por grama, fase cristalina gama e/ou eta, provenientes dos hidróxidos boemita e/ou baierita, respectivamente. A fase precursora hidróxido é, na maioria dos casos, preparada por precipitação, a partir da mistura de soluções alcalinas e sais de alumínio (sulfato, nitrato ou cloretos). Os hidróxidos precursores, na maioria dos casos (pseudo) boemitas e baieritas, geram após tratamento térmico, em geral sob temperaturas inferiores a 600°C, gamas e eta aluminas (FIGUEIREDO et al., 1997).

Embora a maioria dos catalisadores comerciais de HDT ainda empreguem aluminas como suporte, em geral nas fases gama e/ou eta, algumas variações apresentadas na literatura contemplam a adição de outros óxidos e/ou elementos. Entre os principais óxidos incorporados à matriz de alumina, destacam-se os de nióbio (Nb_2O_5), titânio (TiO_2), zircônia (ZrO_2), e silício (SiO_2) e boro (B_2O_3), adicionados individualmente ou

em mistura desses próprios óxidos (VISSENBERG et al.,2001; PAULINO et al. 2007; HE, LI, FAN 2013).

A atividade catalítica por unidade de área exposta dos catalisadores preparados com esses óxidos como suportes são muito superiores, quando comparados com aluminas contendo em sua superfície os mesmos metais ativos. No entanto, esses novos óxidos apresentam na maioria dos casos valores de área específica muito inferiores aos das aluminas de transição. Além disso, vários artigos ressaltam a elevada capacidade de reativação das aluminas, característica nem sempre presente nos demais óxidos (DHAR et al. 2003). Esta maior capacidade de reativação das aluminas permite aumentar bastante o “tempo de campanha” do catalisador, aspecto econômico muito importante quando se trata das aplicações em refinarias.

Na literatura também é bastante citado a influência das características dos sítios presentes na superfície da alumina no processo de hidrotreamento. Características importantes do suporte, entre elas a acidez e as propriedades texturais, exercem forte influência no desempenho do catalisador.

3.3 Aluminas como suportes de catalisadores heterogêneos

A principal função de um suporte no catalisador é o de dispersar a fase ativa, ou seja, aquela que é a responsável pela reação catalítica. A fim de alcançar o objetivo, o suporte tem que apresentar as propriedades morfológicas e texturais adequadas a uma dada finalidade.

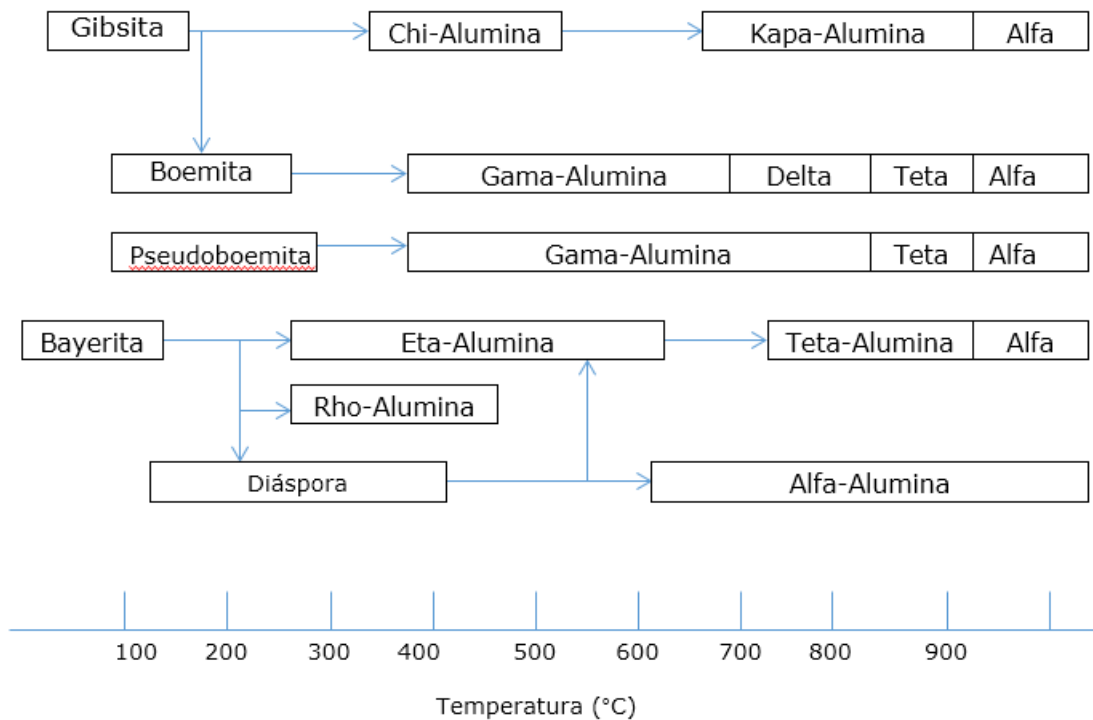
As aluminas, as sílicas-aluminas e as zeólitas são exemplos de óxidos amplamente empregados industrialmente como suportes e catalisadores.

As aluminas denominadas de transição ou ativas (Al_2O_3) são amplamente utilizadas na indústria, especialmente na catálise heterogênea, devido ao baixo custo da matéria-prima e a facilidade de obtê-las com propriedades texturais diversas e controladas (RODRIGUES et al., 2004 b). Após, a síntese, a alumina é obtida por desidratação térmica de seus precursores, geralmente um oxi-hidróxido de alumínio $AlO(OH)$ ou um tri-hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$ (GITZEN, 1970).

Em função dos materiais precursores, das condições de síntese e da temperatura na qual o tratamento térmico do hidróxido precursor é submetido, as aluminas podem ser obtidas com diferentes características texturais e morfológicas (CASTEL, 1990).

Na figura 3.4 são apresentados os principais tipos de aluminas ativas ou de transição, bem como as diversas transformações de fases cristalinas que podem ocorrer em função da temperatura do tratamento térmico do hidróxido precursor.

Figura 3.4 - Fases cristalinas das aluminas em função da temperatura de desidratação dos hidróxidos de alumínio precursores.



Fonte: Adaptação FIGUEIREDO et al. (1997).

As aluminas são extensamente usadas como suporte de catalisadores heterogêneos devido à possibilidade de serem obtidas com elevados valores de área específica, volume e diâmetro de poros. Além disso, elas apresentam baixa condutividade térmica,

facilidade de conformação e estabilidade térmica sob a faixa de temperatura normalmente requerida nas reações catalíticas. (CHAN et. al, 2005).

3.4 Aluminas dopadas como suportes de catalisadores heterogêneos

Como todo material, em função das condições de preparação, a alumina também apresenta limitações, como por exemplo: fragilidade, tenacidade baixa à fratura e susceptibilidade aos choques térmico e mecânico (COBLE, 1956).

A fim de melhorar as propriedades químicas e físicas do suporte alumina, elementos dopantes, como, por exemplo, outros óxidos, são adicionados de diferentes maneiras.

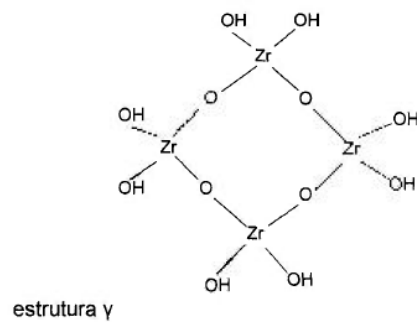
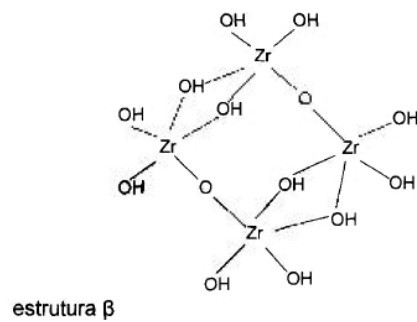
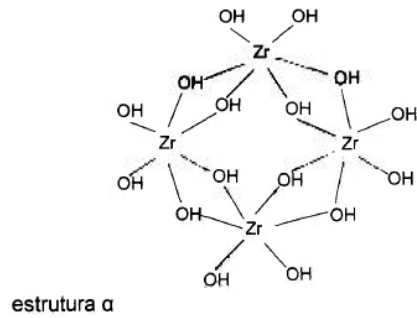
O dopante possui a função de melhorar as propriedades da matriz principal, inibindo a movimentação dos átomos que constituem a estrutura cristalina da alumina, mudança que aumenta a estabilidade térmica do material. Além disso, o dopante também pode melhorar a acidez da superfície do suporte, podendo aumentar a atividade e mesmo alterar a seletividade dos catalisadores. Alguns dos compostos dopantes utilizados em aluminas empregadas como suporte de catalisadores heterogêneos são os seguintes: SiO_2 , MgO , TiO_2 e ZrO_2 (DHAR et al., 2003).

No caso específico da zircônia, a presença desse óxido no suporte (MAITY et al., 2000) poderia, potencialmente, aumentar a estabilidade térmica e a acidez da alumina e, conseqüentemente, do catalisador (RANA et al., 2004).

3.5 Óxido de zircônio como dopante de aluminas empregadas como suporte de catalisadores heterogêneos

A zircônia ou óxido de zircônio (ZrO_2) tem se mostrado eficiente como suporte para catalisadores devido as suas elevadas estabilidades térmica e química (NONO, 2005; 2005 a; RUIZ-ROSAS et al., 2011). Outra vantagem em relação à alumina, é a sua atividade catalítica nas reações de hidrotratamento (HDT) do refino de petróleo (OLIVEIRA et al., 2010). Outras aplicações da ZrO_2 em catálise ocorrem nas reações de síntese de olefinas a partir de álcoois, 1- buteno a partir de 2 butanamina e 1-amino-2-propanol para formar a alilamina, esterificação, hidrogenação de dióxido de carbono, dienos, etc (CHEN et al., 2006)

Figura 3.5 - Estruturas prováveis do hidróxido de zircônio.



Fonte: ZAITSEV (1966).

As prováveis estruturas da zircônia são apresentadas na figura 3.5. A estrutura α corresponde ao composto de fórmula $Zr(OH)_4$, onde os átomos de zircônio são ligados por pontes duplas de hidroxilas. A estrutura γ corresponde ao composto $ZrO(OH)_2$, ligados apenas por pontes de oxigênio. A estrutura β pode ser obtida a partir de soluções de cloreto ou nitrato. (ZAITSEV, 1966).

Uma das suas principais aplicações é como catalisador ácido, como, por exemplo, na isomerização do isobuteno, craqueamento catalítico (FCC) e esterificações de ácidos

graxos. A zircônia apresenta uma maior seletividade que a alumina quando empregada como catalisador ácido na conversão de NO_x e na reforma de petróleo (OLIVEIRA et al., 2010). Quando dopada, principalmente com óxidos metálicos, a zircônia tem suas propriedades térmicas, químicas e catalíticas elevadas (BERGAMASCHI, 2005).

No entanto, o maior desafio para utilização da zircônia na catálise heterogênea, na qual uma grande superfície de contato entre o catalisador e os reagentes é necessária, continua sendo obtê-la com valores elevados de área e de volume de poros.

Diante do fato de ter a zircônia propriedades que sinalizam um material de grande potencial como catalisador heterogêneo, mas que não apresenta propriedades texturais adequadas, porque não avaliá-la como dopante em um material comumente utilizado como suporte de catalisadores, ou seja, em uma alumina. A adição ao suporte poderia ocorrer de duas maneiras. A primeira, diretamente na estrutura da alumina, durante a etapa de precipitação de seu hidróxido precursor. A segunda, pela deposição do zircônio na estrutura porosa da alumina, pela da técnica de impregnação incipiente.

De posse dessas informações, é possível supor que a presença da zircônia na alumina pode resultar em um material com as características individuais de cada óxido. As aluminas com os seus elevados valores de área específica e porosidade, tendo suas propriedades térmica, mecânica e acidez aumentadas pela presença da zircônia.

A síntese de uma alumina modificada pela incorporação de um composto dopante pode ser realizada de duas formas. Com o auxílio da metodologia de impregnação, o composto contendo o elemento dopante é agregado na superfície da alumina, sem que haja incorporação do mesmo à rede cristalina do suporte.

O outro método de incorporação do dopante é adicioná-lo durante a etapa de formação do hidróxido de alumínio precursor da alumina, ou seja, por coprecipitação. Neste caso, pode haver a substituição parcial de átomos de Al da rede cristalina do hidróxido de alumínio por átomos zircônio ou, simplesmente a formação dos hidróxidos dos dois elementos, alumínio e zircônio. Em ambos os casos, espera-se que o dopante possa melhorar as propriedades do suporte alumina.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Apresenta-se, a seguir, os principais reagentes, equipamentos e métodos utilizados nas diversas etapas envolvidas nas preparações, caracterizações e avaliações das aluminas, modificadas ou não, e dos catalisadores.

4.1 Materiais utilizados

4.1.1 Gases

- Amônia comercial (Air liquide);
- Ar (compressor radial);
- Argônio ultrapuro N50 (Air liquide)
- Hélio ultrapuro 5.0 (Linde gás);
- Hidrogênio ultrapuro N50 (Air liquid);
- Nitrogênio ultrapuro N50 (Air liquid).

4.1.2 Reagentes

- Ácido acético glacial P.A. 99,7% (Vetec);
- Aluminato de sódio anidro técnico – 50-56% Al_2O_3 /40-45% Na_2O (Sigma-Aldrich);
- Dibenzotiofeno 98% (Sigma-Aldrich);
- Dimetildissulfeto > 99% (Sigma-Aldrich);
- Heptamolibdato de amônio tetrahidratado 98% (Mallinckrodt);
- Nitrato de zircônio pentahidratado 99% (Vetec);
- Silicato de sódio puro – 20-25% de Na_2O /20- 25% de SiO_2 (Vetec);
- Sulfato de alumínio hidratado P.A. 98-102% (Vetec);
- Hexadecano 99% (Sigma-Aldrich);
- Hexano > 95% (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de sódio P.A. 97% (Synth);
- Nitrato de níquel P.A. hexahidratado 97% (Vetec).

4.1.3 Equipamentos

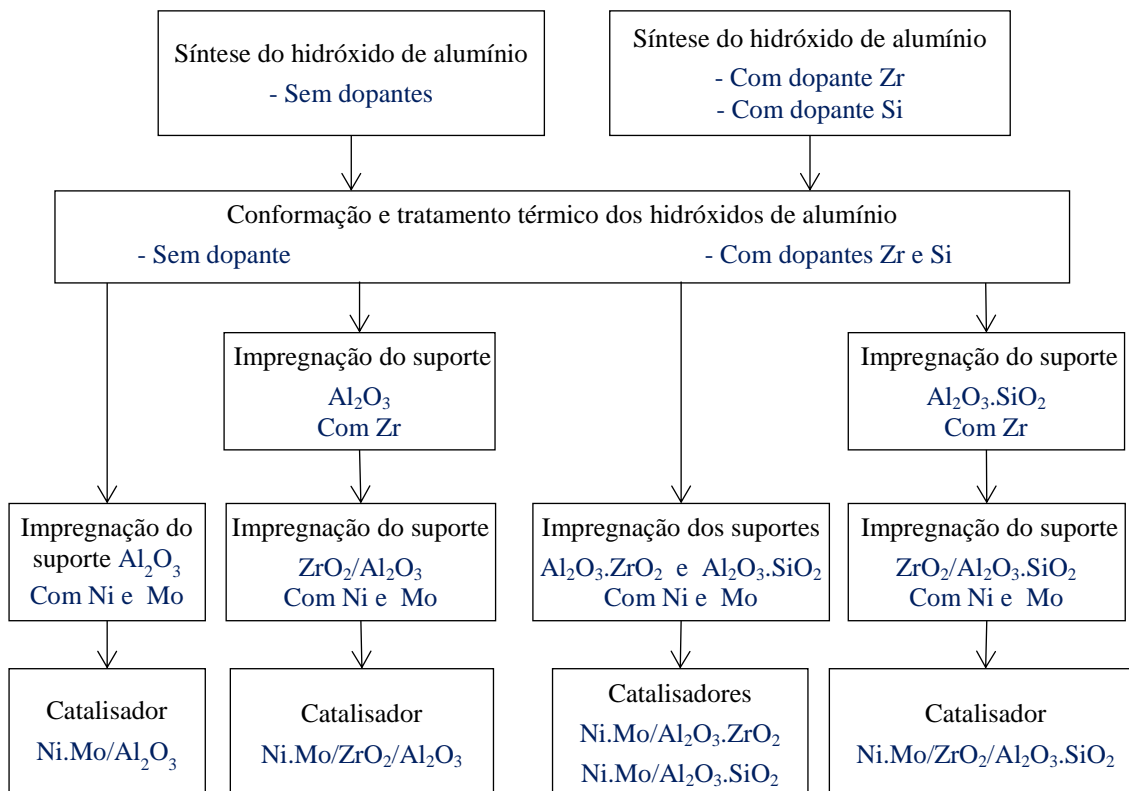
- Analisador de área superficial marca Quantachrome, modelo Nova 2200e;

- Aparelho de quimissorção de gases marca Quantachrome, modelo CHEMBET 3000/TPR/TPD;
- Banho termostatizado marca Marconi, modelo MA-184;
- Bomba peristáltica marca Marconi, modelo 2400/400;
- Cromatógrafo gasoso marca Shimadzu, modelo CG2014;
- Difratorômetro de raios X marca Shimadzu, XRD 6000;
- Dinamômetro marca Chatillon, modelo DFIS-50;
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier marca Bruker, modelo Vector 22;
- Estufa marca Fanem, modelo 515 e 520;
- Extrusora de bancada marca Plastech, modelo EX/Lab 30;
- Forno mufla marca EDG, modelo 1100 economic;
- Misturador sigma marca Plastech, modelo MP 06;
- pHmetro marca Metrohm, modelo 827 pH Lab;
- Termobalança marca SETARAM, modelo TGA 92;
- Ultrapicnômetro marca Quantachrome, modelo 1200e;
- Unidade catalítica de alta pressão marca PID, modelo Microativity.

4.2 Métodos de preparação

A Figura 4.1, apresenta de forma simplificada as principais etapas envolvidas durante as preparações das aluminas modificadas ou não com elementos dopantes, e dos catalisadores obtidos após as impregnações com os compostos contendo os elementos Ni e Mo. Na primeira etapa foram obtidos, em um reator batelada, os hidróxidos de alumínio em pó. Em seguida, foram realizadas as etapas de conformação, por extrusão para obtenção de “pellets” do hidróxido de alumínio, e de tratamento térmico. Finalmente, as aluminas foram impregnadas, no caso, da pura, primeiramente com Zr e, posteriormente com o Ni e Mo. Por outro lado, a alumina já contendo o Zr na sua estrutura, foi impregnada somente com os elementos Ni e Mo.

Figura 4.1 - Etapas envolvidas no preparo dos suportes e catalisadores



Fonte: Produção da autora.

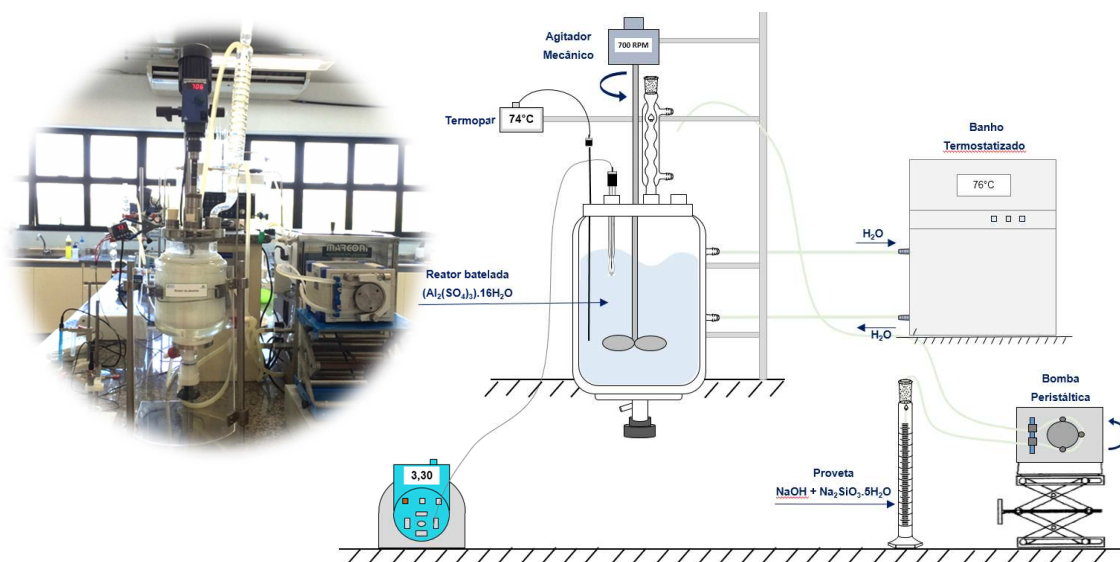
Descreve-se, a seguir, as metodologias empregadas nas diferentes preparações dos suportes e dos catalisadores.

4.2.1 Síntese do hidróxido de alumínio

A primeira etapa de preparação de um catalisador tendo uma alumina como suporte, consiste na síntese do seu precursor, ou seja, do hidróxido de alumínio. Neste trabalho, todas essas sínteses foram realizadas em um reator tipo batelada, precipitando o hidróxido de alumínio a partir de uma solução de sulfato de alumínio, sobre a qual foram adicionadas soluções de hidróxido de sódio e aluminato de sódio. As condições do meio reacional, tais como, pH e temperatura foram definidas a fim de que hidróxido

de alumínio obtido fosse uma boemita pouco cristalina e uma gama alumina após calcinação.

Figura 4.2 - Esquema do processo de síntese do precursor da alumina.



Fonte: Produção da autora.

4.2.2 Metodologia de obtenção hidróxido de alumínio sem dopante

O procedimento experimental é descrito a seguir.

Preparo das soluções precursoras

a) Solução aquosa de sulfato de alumínio - Em um béquer de 2.000 mL são pesados 358 g de sulfato de alumínio. Em seguida são adicionados 700 mL de água destilada e deionizada. A solução, mantida à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, é agitada a 300 rpm até a dissolução total do sal, evento que ocorre em aproximadamente 10 minutos. Após a dissolução, a solução é filtrada em funil de Buchner com papel de filtro qualitativo. Após filtração, o filtrado é transferido para uma proveta e o volume desta solução é elevado para 1.140 mL. O pH desta solução é de aproximadamente 1,5 a 25°C.

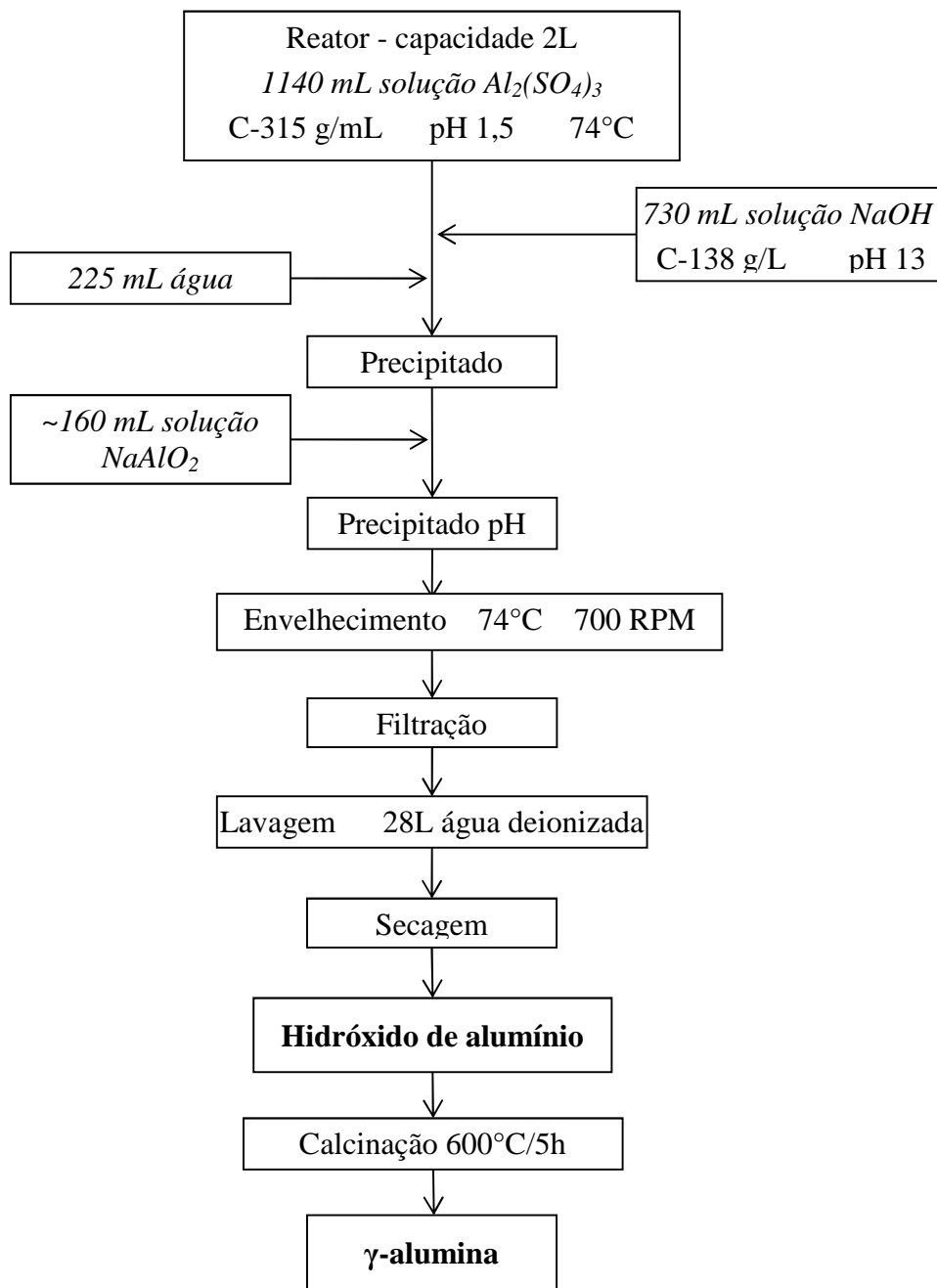
b) Solução aquosa de hidróxido de sódio - Em um béquer são pesados 100 g de hidróxido de sódio. Em seguida são adicionados 600 mL de água destilada e deionizada. Esta solução, mantida à temperatura de 25°C, é agitada vigorosamente até a completa dissolução dos sais e, posteriormente, a solução é transferida para uma proveta. O volume é, então, elevado para 730 mL. O pH desta solução é aproximadamente igual a 14 a 25°C.

c) Solução aquosa de aluminato de sódio - Em um béquer são pesados 92 g de aluminato de sódio. Em seguida são adicionados lentamente 200 mL de água destilada e deionizada, agitando-se a solução (360 rpm) até a completa dissolução do sal. A solução obtida é filtrada em funil de Buchner, com papel de filtro quantitativo. Na etapa seguinte, a solução é transferida para uma proveta e o volume é elevado para 260 mL com a adição de água destilada e deionizada. O pH desta solução é de aproximadamente 14 a 25°C.

O fluxograma do processo de síntese do precursor da alumina é apresentado na Figura 4.3.

A solução de sulfato de alumínio é transferida para um reator de vidro encamisado. A temperatura é mantida em aproximadamente 74°C sob agitação de 700 rpm, em um banho termostaticado com agitação mecânica. Com a estabilização da temperatura, inicia-se, por meio de uma bomba peristáltica, a adição da solução de hidróxido de sódio contendo silicato a uma vazão de 11 mL.min⁻¹. Após cerca de 60 minutos de adição da solução básica, adiciona-se 225 mL de água deionizada na mesma vazão de 11 mL.min⁻¹. Após a adição dos 225 mL de água e com pH igual a 3,5, inicia-se a adição da solução de aluminato de sódio na mesma vazão de 11 mL.min⁻¹. O pH da suspensão sobe razoavelmente rápido até 9,30 e consome aproximadamente 160 mL da solução de aluminato de sódio.

Figura 4.3 - Fluxograma das etapas de síntese do hidróxido de alumínio sem dopante.



Fonte: Produção da autora.

Após alcançar o pH 9,30, inicia-se a etapa de envelhecimento durante 2 horas. O pH da solução é monitorado durante os primeiros 20 minutos desta etapa, requerendo pequenas correções com a adição da solução de aluminato de sódio para manter o pH em 9,30.

Após o envelhecimento o precipitado formado é, então, isolado do meio reacional por filtração a vácuo (bomba, funil de Buchner e papel de filtro qualitativo). Após filtração, etapa com duração de cerca de 4 minutos, inicia-se a lavagem do produto utilizando 28 litros de água destilada e deionizada a aproximadamente 25°C. O tempo total desta etapa de lavagem é de aproximadamente 2 horas.

A secagem do oxi-hidróxido de alumínio é realizada em estufa com circulação forçada de ar, durante 12 horas, mantida a uma temperatura de 120°C. O procedimento de síntese leva à obtenção de aproximadamente 110 gramas do oxi-hidróxido de alumínio. Após a secagem, realiza-se uma seleção granulométrica do produto de síntese na faixa de $20 \mu\text{m} < \phi < 38 \mu\text{m}$. O tratamento térmico para caracterização da alumina é realizado em uma alíquota do produto. Em um forno a amostra é aquecida da temperatura ambiente, 25°C, até 600°C, a uma taxa de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob vazão de 1.200 mL/min de ar comprimido. A temperatura de 600°C é mantida durante 5 horas e a alumina obtida pode então ser caracterizada.

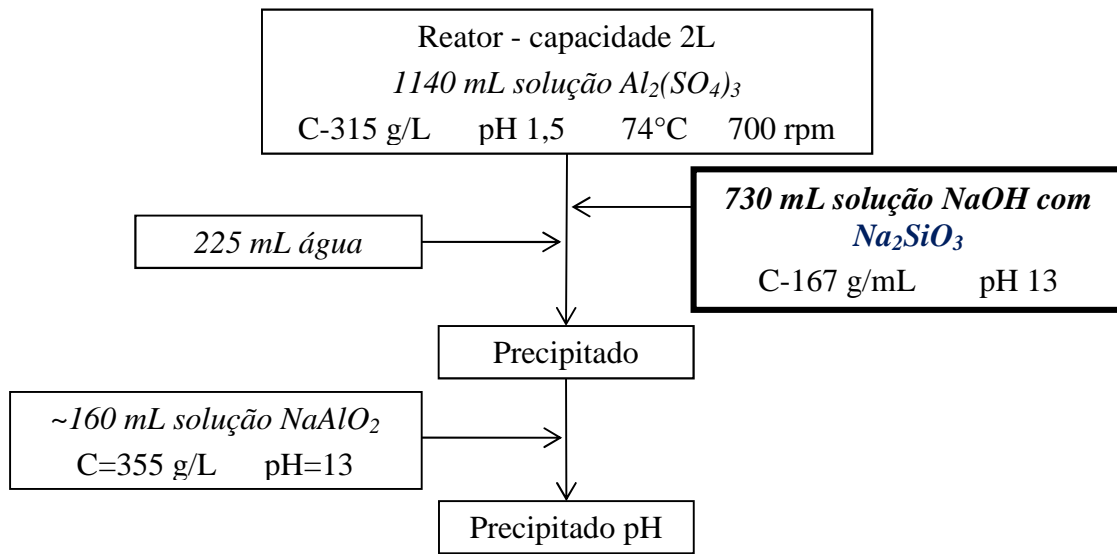
4.2.3 Metodologias de obtenção dos hidróxidos de alumínio com Zr ou Si

As metodologias para obtenção das aluminas modificadas com Zr ou Si são semelhantes ao empregado na obtenção do hidróxido de alumínio sem dopantes descrito acima.

Na síntese do hidróxido de alumínio modificado pela adição do silício, o aditivo é adicionado (6 % SiO_2) na etapa de preparação da solução de hidróxido de sódio, Figura 4.4, na qual o reagente contendo silicato é solubilizado junto com o próprio hidróxido de sódio.

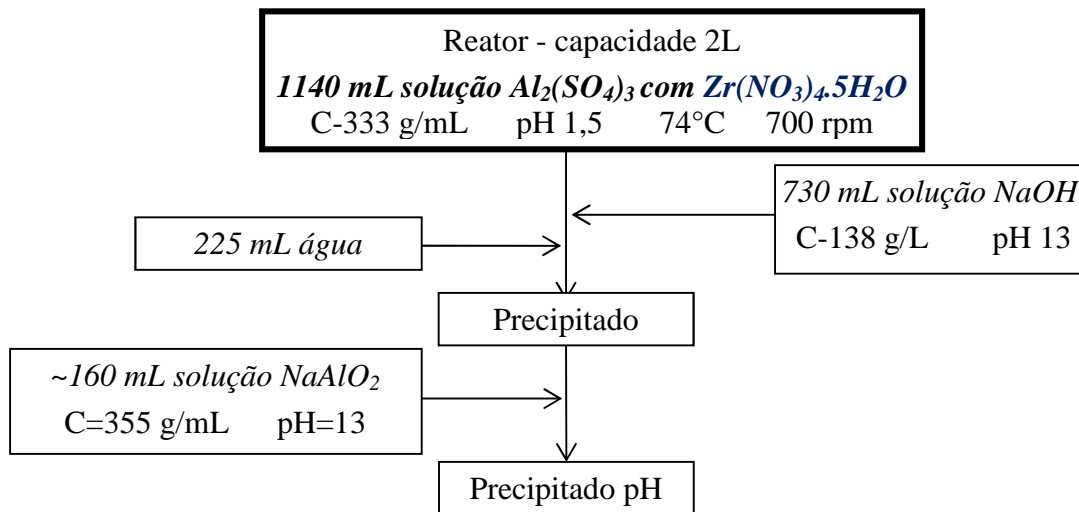
No caso da síntese do hidróxido de alumínio modificado pela adição do zircônio (6 % ZrO_2), o aditivo é adicionado à solução de sulfato de alumínio (Figura 4.5), devido a sua solubilidade elevada no pH dessa solução.

Figura 4.4 - Fluxograma contendo as etapas de síntese do hidróxido de alumínio com Si.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.5 - Fluxograma contendo as etapas de síntese do hidróxido de alumínio com Zr.



Fonte: Produção da autora.

4.2.4 Conformação do hidróxido de alumínio em pellets

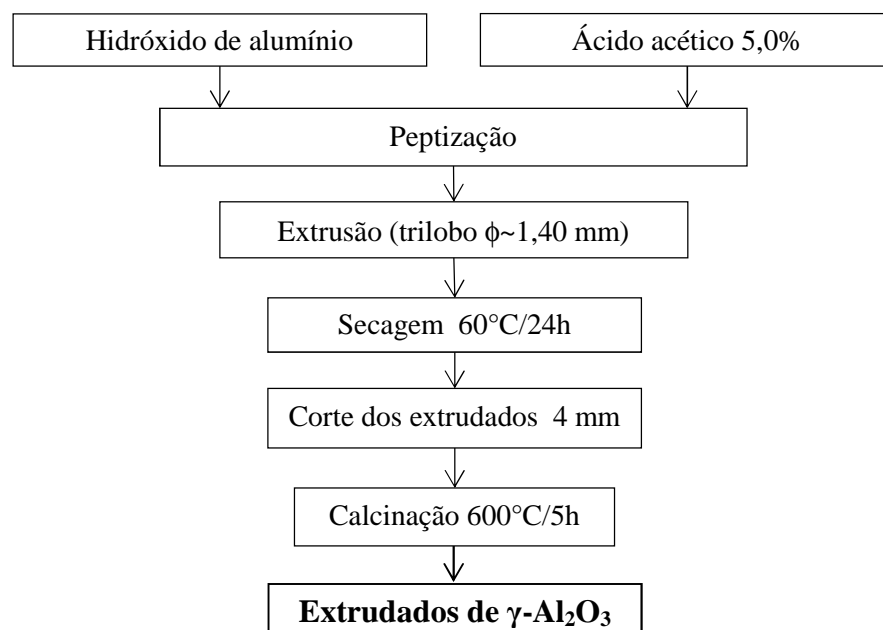
Após a obtenção do hidróxido de alumínio contendo ou não zircônio ou silício, o material seco na forma de pó é moldado para obtenção dos pellets.

O processo de obtenção de aluminas moldadas requer uma etapa denominada de peptização. Nessa etapa, o hidróxido de alumínio é disperso com auxílio de agentes químicos, geralmente soluções diluídas de ácidos ou bases, dependendo das propriedades ácidas ou básicas do precursor. Etapa fundamental para a geração de extrudados com elevada resistência mecânica, a peptização tem a função de fragmentar os aglomerados das partículas terciárias e secundárias formadas durante a precipitação do hidróxido de alumínio.

Na literatura encontrada, o processo de peptização, é conduzido adicionando-se ao hidróxido de alumínio em pó o agente peptizante até que o seu volume de poros seja totalmente preenchido pelo líquido. Dá-se o nome a este processo de peptização incipiente. Após a peptização é realizada a conformação, empregando para este fim a técnica de extrusão, onde o material é forçado através de uma abertura de uma matriz adquirindo uma determinada forma geométrica, no presente trabalho, a forma de trilobo.

A moldagem do hidróxido de alumínio para a obtenção dos pellets em formato trilobo seguiu as etapas descritas no fluxograma da Figura 4.6.

Figura 4.6 - Fluxograma contendo as etapas de moldagem do hidróxido de alumínio.



Fonte: Produção da autora.

Neste trabalho, utilizou-se um misturador de pós do tipo sigma, Figura 4.7, operando com velocidade de rotação constante. A adição do agente peptizante, ácido acético 5,0%, à massa de 100 g do precursor hidróxido de alumínio foi realizada por meio de uma bomba dosadora programada em ciclos de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e o volume total adicionado foi aproximadamente 90 mL do agente peptizante.

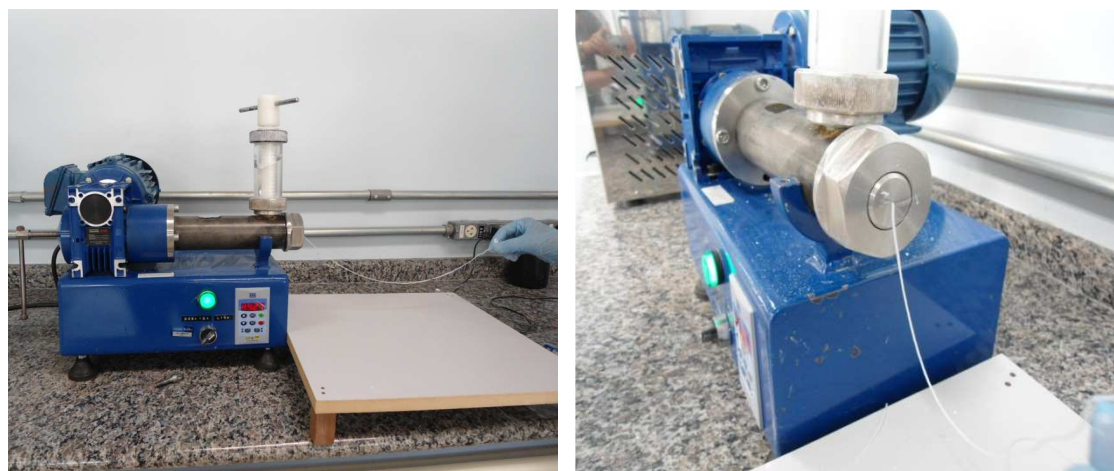
Figura 4.7 - Peptização: Misturador sigma e bomba peristáltica.



Fonte: Produção da autora.

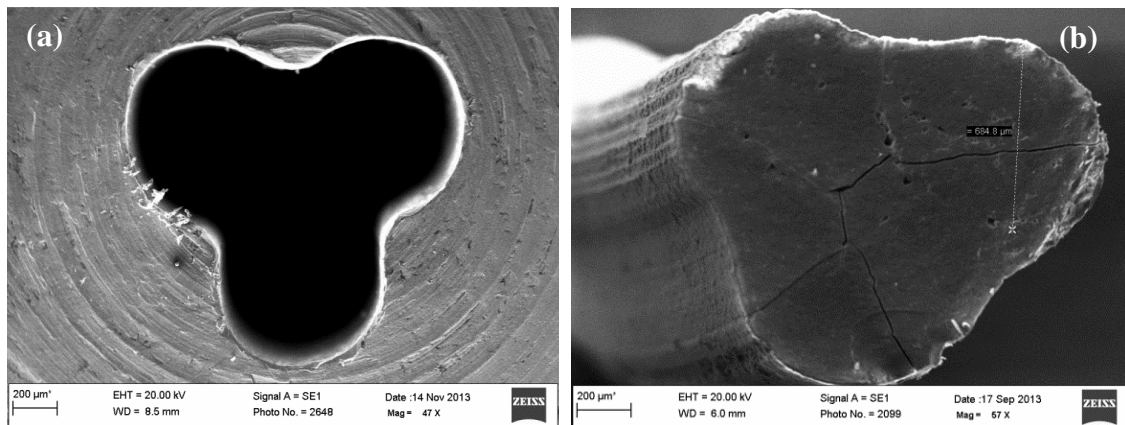
Conforme descrito anteriormente o processo de extrusão foi realizado em uma extrusora automática, Figura 4.8, carregando-a com aproximadamente 100 g da pasta de hidróxido de alumínio e velocidade programada de 20 rpm.

Figura 4.8 - Extrusora automática de bancada.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.9 - (a) Matriz em aço com furo por eletroerosão em formato trilobo e (b) extrudado de alumina obtido desta matriz.



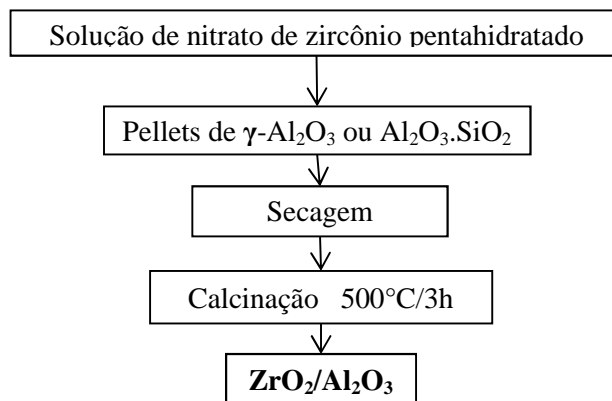
Fonte: Laboratório de caracterização de materiais/UNIVAP.

Como forma geométrica para os suportes alumina e, conseqüentemente para os catalisadores, definiu-se por uma matriz trilobo de diâmetro aproximado de 1,40mm, Figura 4.9, forma encontrada para os catalisadores comerciais de refino de petróleo.

4.2.5 Impregnação incipiente do suporte alumina com Zr

A etapa foi realizada empregando a metodologia denominada impregnação “seca” ou “incipiente”. A solução, contendo como fonte do Zr o seu sal sob a forma de nitrato, foi adicionada ao material previamente moldado e calcinado, de forma a obter uma alumina contendo 10 % em ZrO_2 . Após impregnação, o suporte modificado foi seco e calcinado para a decomposição em óxido do composto precursor de zircônio. (Figura 4.10).

Figura 4.10 - Fluxograma contendo as etapas envolvidas na preparação do suporte ZrO_2/Al_2O_3 .



Fonte: Produção da autora.

Inicialmente γ -alumina a ser impregnada foi previamente tratada a 120°C durante 4 horas em estufa.

A solução impregnante foi obtida a partir de nitrato de zircônio pentahidratado em água deionizada. A solubilização do nitrato de zircônio ocorreu de forma rápida sob agitação de 800 rpm, sendo adicionada sobre os pellets de alumina gota a gota com auxílio de um dosador volumétrico. Após secagem ao ar por 60 minutos, transferiu-se o material para a estufa onde foi mantido por 4 horas a 120°C. Em seguida, o material foi calcinado a 500°C durante 3 horas.

A partir deste procedimento foram preparados os seguintes materiais: ZrO_2/Al_2O_3 e $ZrO_2/Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

4.2.6 Impregnação incipiente com Ni e Mo

A fim de obter os catalisadores avaliados nas reações de hidrotratamento (HDT), mais especificamente, HDS do dibenzotiofeno, todos os suportes, ou seja, aluminas dopadas ou não com zircônio e com silício, foram impregnadas com os metais Ni e Mo.

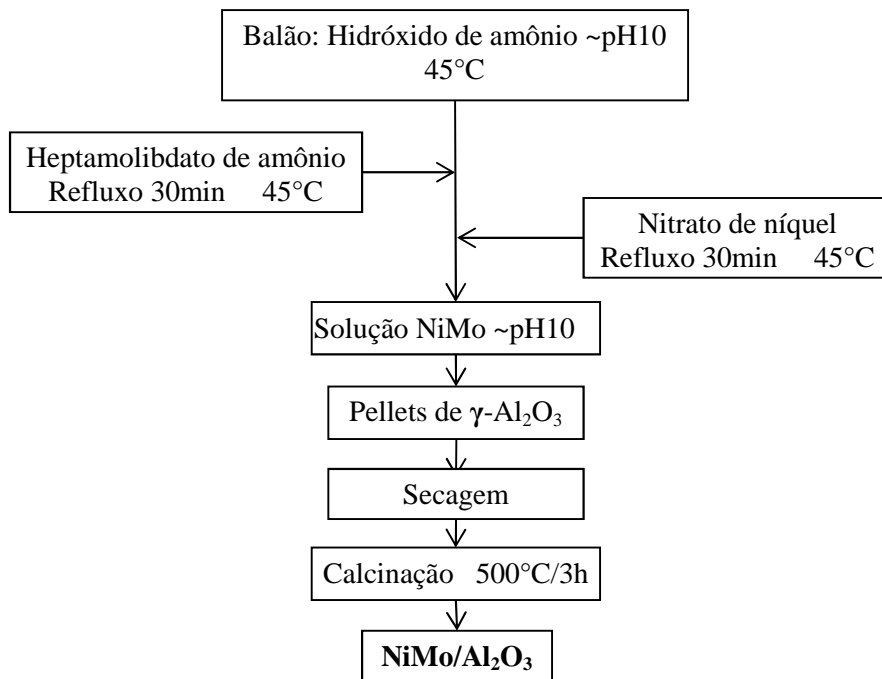
As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os equipamentos e fluxograma empregados na etapa de impregnação dos metais Ni e Mo nos “pellets” de alumina.

Figura 4.11 – Equipamentos do processo de impregnação dos metais Ni e Mo.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.12 - Fluxograma contendo as etapas envolvidas impregnação dos metais Ni e Mo.



Fonte: Produção da autora.

Os cálculos das massas utilizadas foram realizados para a obtenção de 20 gramas do catalisador contendo 21% de MoO_3 e 4,5% de NiO , ou seja, com os teores encontrados para estes metais nos catalisadores comerciais.

Inicialmente preparou-se 20 mL de uma solução amoniacal (pH 10). Esta solução foi transferida para um balão de três bocas, sob agitação magnética de 400 rpm e aquecimento de 45°C , mantendo-se sob refluxo. Após, adicionou-se o heptamolibdato de amônio (HMA) e manteve-se o refluxo por 30 minutos. A adição do HMA promoveu uma redução no valor do pH para 7,8. Adicionou-se mais hidróxido de amônio até solubilização completa do HMA que ocorreu em pH ~ 10 e aquecimento de 45°C . A solução apresentou aspecto límpido e incolor.

Após 30 minutos, adicionou-se o nitrato de níquel e ocorreu novamente a redução no valor do pH (7,28) e a solução ficou turva. Adicionou-se novamente mais hidróxido de amônio até aproximadamente o pH 10, quando a solução ficou límpida e com coloração azul intensa.

As aluminas dopadas ou não foram previamente colocadas em uma estufa mantida a 120°C , durante 4 horas.

Retirou-se os “pellets” da estufa, e após resfriamento em dessecador, pesou-se este material.

A solução impregnante foi adicionada sobre os pellets gota a gota. Este material foi colocado para secagem, primeiro ao ar por 60 minutos e em segundo na estufa a 120°C por 4 horas. Em seguida o material foi calcinado a 500°C durante 3 horas.

Utilizando este procedimento foram preparados os seguintes catalisadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{ZrO}_2$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ e $\text{NiMo}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$.

4.2.7 Caracterizações

As técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais na forma de pó e extrudados são descritas a seguir:

- Volumetria de nitrogênio (BET) - Análise da área específica e distribuição de poros;

- Difractometria de raios X (DRX) - Identificação das fases cristalinas;
- Dinamometria à compressão individual - Resistência mecânica;
- Picnometria a He - Massa específica real;
- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - Acidez;
- Termodesorção a temperatura programada (TPD) - Acidez.

4.2.7.1 Volumetria de nitrogênio (BET)

A técnica de volumetria de nitrogênio, foi utilizada empregando o método BET, que utiliza a adsorção superficial de moléculas do nitrogênio no estado gasoso na temperatura de N₂ líquido. Para a preparação das amostras foi realizado um pré-tratamento térmico de 300°C por 2 horas sob vácuo, para a remoção de moléculas de água e em seguida a análise foi realizada. O equipamento utilizado foi da marca Quantachrome, modelo 1000, localizado no LCP/INPE.

4.2.7.2 Difractometria de raios X (DRX)

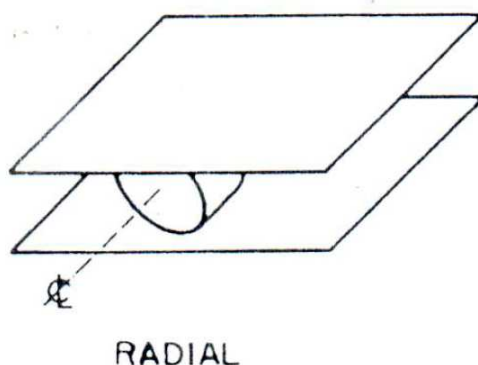
A técnica de difração de raios X, foi utilizada para a identificação das fases cristalinas. Esta identificação foi feita pela comparação dos dados obtidos nos difratogramas com os dados tabelados nas fichas JCPDS. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, localizado no Lab. de Caracterização de Materiais/IP&D/UNIVAP.

4.2.7.3 Dinamometria à compressão individual

Consiste em submeter os pellets à compressão individual entre duas placas paralelas, com velocidade de aplicação de carga constante, até a ruptura dos mesmos. É considerada como uma medida de tendência do sólido produzir finos no decorrer do transporte, manuseio e uso. O método neste estudo foi baseado na ASTM D4179-11, denominada “Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalysts and Catalyst Carrier” e no “Manual de caracterização de catalisadores do Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP). O procedimento do ensaio consistiu em submeter as amostras a um pré-tratamento térmico a 400°C/2h, após, as amostras foram resfriadas sob vácuo e

realizado à compressão de 100 pellets. O equipamento utilizado foi um dinamômetro da marca Chatillon, modelo DFIS-50, localizado no LCP/INPE. A Figura 4.13 apresenta o ensaio de resistência mecânica.

Figura 4.13 - Representação da compressão radial individual dos pellets.



Fonte: Instituto Brasileiro de Petróleo/IBP (1995).

4.2.7.4 Picnometria a He

A determinação da massa específica real foi obtida a partir da técnica de picnometria a hélio. O método consiste na ocupação de todos os poros abertos existentes no material por um gás inerte, no caso, o hélio, pois ele penetra facilmente nos poros devido ao pequeno tamanho de seu átomo. A metodologia empregada na análise consistiu no pré-transferência do material a 200°C por 2 horas, seguido por resfriamento, pesagem e transferido para o equipamento realizar a análise. O equipamento utilizado foi da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, localizado no LCP/INPE.

4.2.7.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise consiste na adsorção de moléculas-sonda, acompanhada por infravermelho com transformada de Fourier, na superfície do material, afim de determinar a acidez. A partir desta interação é possível obter maiores informação sobre os sítios ácidos do

material. A técnica pode exibir tanto sítios de Lewis como de Bronsted. O mecanismo de geração de sítios ácidos requer a existência de um sítio doador de prótons (tipo Bronsted) ou aceptores de elétrons (tipo Lewis), essas duas estruturas podem estar presentes em um mesmo sólido. O grupo doador de prótons é representado como um H⁺ ligado a um átomo de oxigênio (-OH) em superfícies de óxidos, o grupo aceptor de elétrons está associado aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais incompletos, capazes de receber elétrons.

A amostra é preparada na forma de uma pastilha, com aproximadamente 20-25 mg, utilizando uma pressão de 5 toneladas durante 1 min. Inicialmente, a amostra passa por um tratamento térmico a 300°C sob vácuo para remoção de impurezas na superfície do material. Após o tratamento, uma primeira medida é efetuada, que será utilizada para retirar a linha de base dos resultados obtidos com a piridina adsorvida. Após esta primeira medida, a piridina é inserida na célula, e a amostra passa por mais dois tratamentos térmicos, um a 150° C e um segundo a 300°C. Após cada tratamento, uma nova medida é efetuada. Subtrai-se a curva da amostra sem a piridina das outras duas curvas, a fim de facilitar a visualização dos picos que representam a piridina adsorvida na superfície do material. Os picos utilizados no cálculo de determinação do número de sítios ácidos são os picos a 1454 cm⁻¹ (característico de sítios ácidos de Lewis) e a 1545 cm⁻¹ (característico de sítios ácidos de Bronsted) (EMIS, 1993). Para o cálculo, é utilizada a seguinte fórmula:

$$q_H = \frac{A_I \pi R^2}{w \epsilon_I} \quad (4.1)$$

Onde q_H é a concentração de sítios ácidos na amostra, A_I é a área do pico encontrado na análise de IR, R é o raio da pastilha (0,8 cm) w é a massa de amostra utilizada, e ε_I é o coeficiente de absorção (1,67 cm/μmol para os sítios de Bronsted e 2,22 cm/μmol para os sítios de Lewis). O equipamento utilizado para esta análise foi da marca Bruker, modelo Vector 22 do Laboratório de Réactivité de Surface/Universidade Diderot (Paris VII).

4.2.7.6 Termodessorção a temperatura programada (TPD)

A análise de termodessorção é empregada para caracterizar a acidez na superfície do catalisador, através da interação com a molécula sonda, neste caso, NH_3 .

Inicialmente 0,50 gramas da amostra macerada e com granulometria entre 20 e 38 μm foi submetida a um pré-tratamento térmico no reator do equipamento CHEMBET. Este tratamento foi realizada sob gás hélio, com fluxo no rotâmetro de 80, a temperatura de 200°C, com duração de 60 minutos. Após, a amostra foi pesada novamente, resultando em aproximadamente 0,45 gramas. Em seguida deu-se início ao processo de adsorção, este foi realizado na linha de síntese para assim evitar danos ao TCD do equipamento, onde foi empregado o gás amônia com fluxo de 80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura de 30°C, com duração de 10 minutos. Após o tempo de 10 minutos, as válvulas do reator foram fechadas, aprisionando a amônia por 60 minutos, e o mesmo transferido de volta para o equipamento para realização da purga, esta realizada sob gás hélio, com fluxo de 80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a temperatura de 30°C, com duração de 60 minutos. Finalmente a amostra é submetida a termodessorção, com uma rampa de aquecimento de 5°C $\cdot\text{min}^{-1}$ até 440°C com fluxo de He (80 no rotâmetro). O equipamento utilizado foi da marca Quantachrome, modelo CHEMBET/TPD 3000, localizado no LCP/INPE.

4.2.8 Avaliações

4.2.8.1 Avaliação das aluminas modificadas com zircônia em unidade de laboratório na reação de decomposição da NH_3

Os materiais $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ e $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ foram avaliados na unidade de reação de decomposição da NH_3 , com o propósito de avaliar a influência da zircônia na acidez do suporte e, conseqüentemente sua taxa de decomposição. O reator foi carregado com leito fixo conforme mostrado na Figura 4.14.

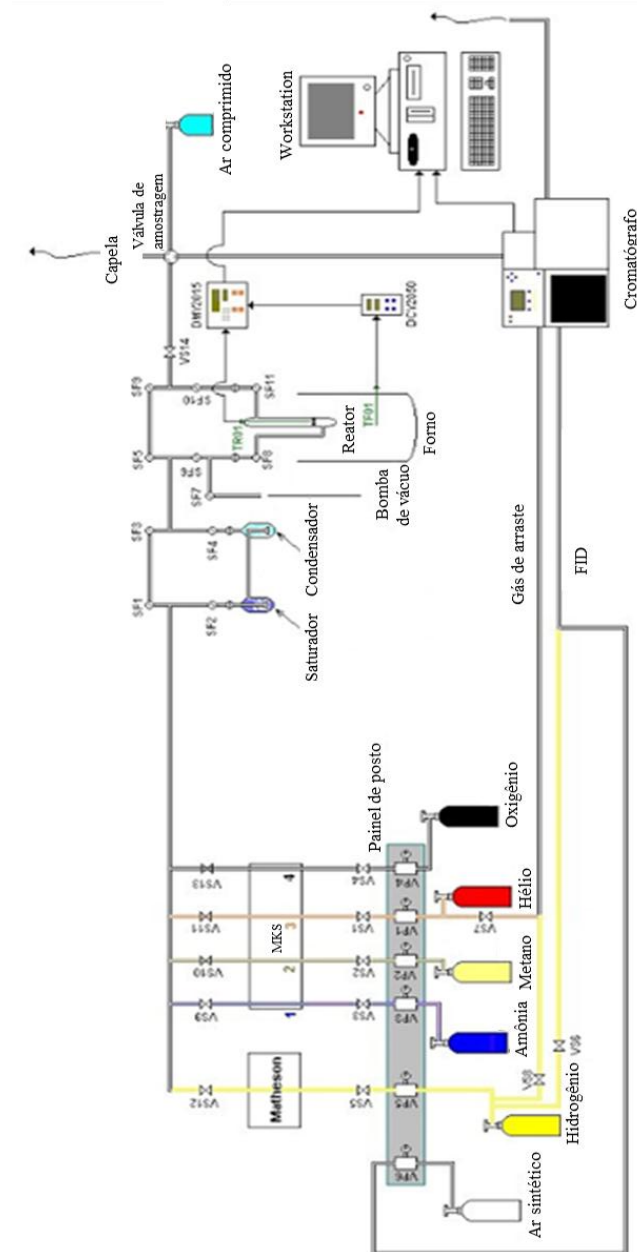
Figura 4.14 - Reator empregado na decomposição NH_3 (LCP/INPE).



Fonte: Produção da autora.

A decomposição foi realizada a pressão atmosférica, com o reator contendo um leito fixo, constituído por 0,66 mL ou 1,98 mL do material previamente moído, estes volumes foram definidos levando-se em consideração as suas densidades aparentes. Após secagem a 380°C , durante 2h, sob fluxo de 10 mL/min de gás argônio, o material foi resfriado até 200°C . Na etapa seguinte, o material foi aquecido até a temperatura de 850°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de uma mistura gasosa contendo 10% de NH_3 em argônio, que corresponde a 4 mL/min de NH_3 e 36 mL/min de argônio, ou seja vazão total de 40 mL/min. A leitura da temperatura dentro do reator foi realizada empregando um termopar do tipo K. A figura abaixo representa a unidade de decomposição da NH_3 .

Figura 4.15 - Unidade de laboratório na reação de decomposição da NH_3 .



Fonte: SOARES (2015).

Os gases gerados na decomposição foram monitorados por um cromatógrafo gasoso acoplado na unidade, com um detector de condutividade térmica (TCD), duas válvulas automáticas, uma para injeção no cromatógrafo e a outra para direcionar a vazão para as colunas em série, Porapak Q, para separar a NH_3 , Shincarbon, para separar H_2 e N_2 .

4.2.8.2 Avaliação dos catalisadores Ni-Mo, em unidade de alta pressão (UAP)

Os catalisadores preparados NiMo/Al₂O₃, NiMo/ZrO₂/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃.ZrO₂, NiMo/Al₂O₃.SiO₂ e NiMo/ZrO₂/Al₂O₃.SiO₂ foram avaliados em unidade de alta pressão, na reação de HDS do DBT. A avaliação catalítica consistiu em seis etapas, descritas a seguir. A Figura 4.16 apresenta a unidade de alta pressão do LABCAT/UNIVAP.

Figura 4.16 - Unidade de alta pressão (UNIVAP).



Fonte: Produção da autora.

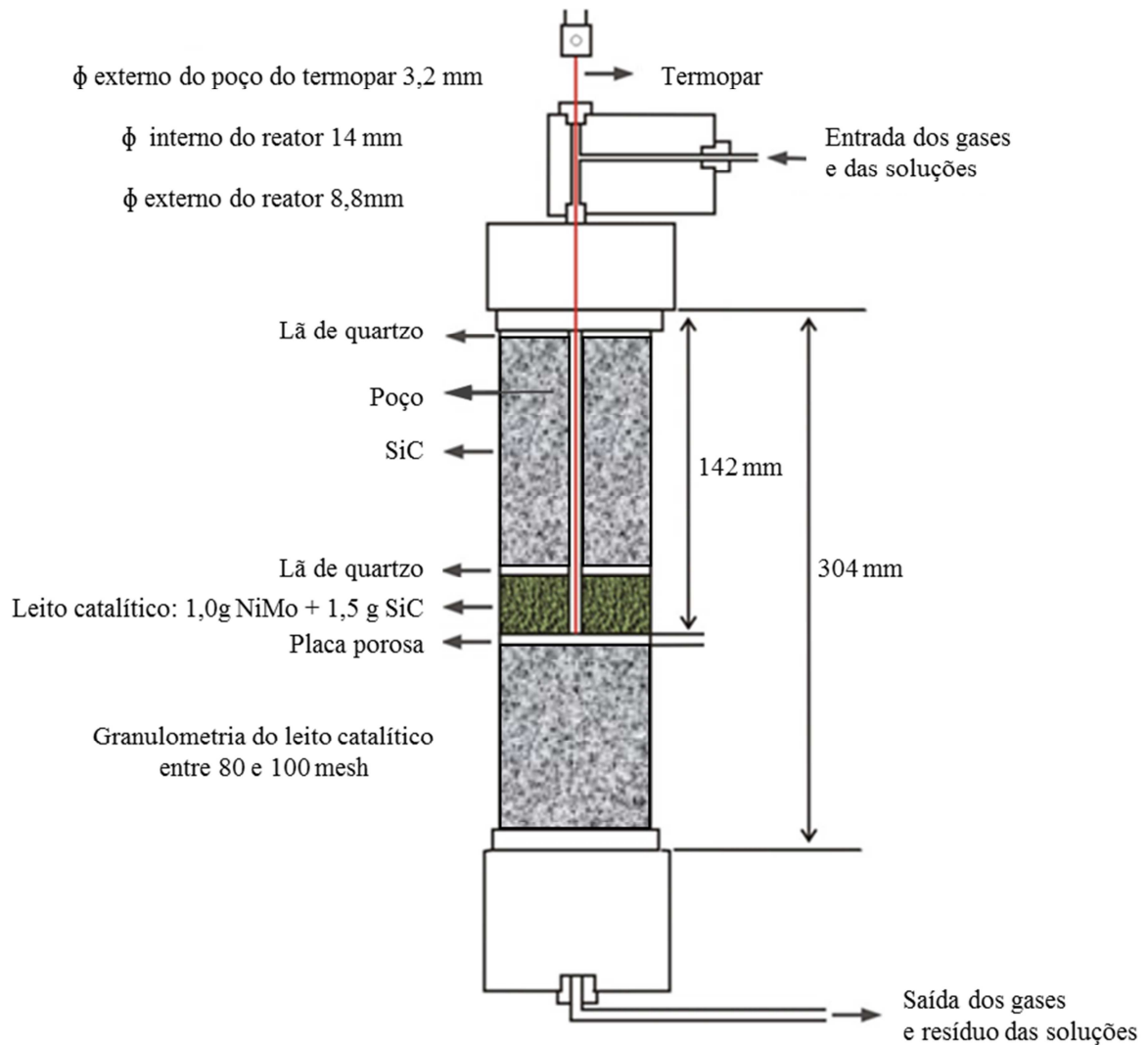
1ª Etapa - Preparação da amostra:

O SiC e o catalisador foram moídos separadamente a uma granulometria entre 80 e 100 mesh em seguida sofreram tratamento térmico para completa secagem e remoção de moléculas de água em uma mufla com programação de aquecimento até 300°C com taxa de 2°C.min⁻¹ e mantido por 60 minutos. Após tratamento térmico estes materiais foram transferidos ainda quentes, para um dessecador sobre vácuo contendo sílica gel, onde permaneceram até atingir a temperatura ambiente (60 minutos).

2ª Etapa – Carregamento do reator:

O carregamento do reator foi realizado conforme pode ser visualizado na Figura 4.17.

Figura 4.17 - Esquema do reator de leito gotejante.



Fonte: Produção da autora

3ª Etapa: Secagem da carga do reator e de todo o sistema

A temperatura do reator e do box foi elevada até 150°C com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de hidrogênio e pressão de 6 bar. O sistema foi mantido nessas condições durante 30 minutos.

4ª Etapa: Saturação do sistema com solução de CS₂ (4 % pp).

A temperatura do reator foi mantida em 30°C sob fluxo de 40 mL.min⁻¹ de hidrogênio e a pressão foi elevada para 30 bar a vazão da solução CS₂ é de 0,1 mL.min⁻¹. Esperou-se um tempo necessário, aproximadamente 2 horas, para que ocorresse a saturação do todo o sistema. Tal procedimento foi acompanhado pelo início do gotejamento da solução de CS₂ na saída do separador líquido/gás.

5ª Etapa: Reação de Sulfetação

A temperatura do reator foi elevada até 350°C com taxa de 2°C.min⁻¹ (temperatura do Box é de 30°C) sob fluxo de 40 mL.min⁻¹ de hidrogênio e pressão de 30 bar a uma vazão da solução CS₂ de 0,1 mL.min⁻¹ e o nível do separador foi setado para 1. Nessas condições a reação de sulfetação foi mantida por 300 minutos. Depois o sistema foi resfriado até 180°C quando a alimentação de CS₂ e o fluxo de Hidrogênio foram interrompidos. Ao final da reação o volume final da solução de CS₂ coletado na saída do sistema foi medido. O volume medido foi compatível com a vazão programada de 0,1 mL.min⁻¹.

6ª Etapa: Reação de Hidrodessulfurização (HDS)

A temperatura do reator foi mantida em 30°C sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de hidrogênio e a pressão foi elevada para 30 bar a uma vazão da solução de DBT de 0,1 mL.min⁻¹. Esperou-se aproximadamente 2 horas, para que ocorresse a saturação de todo o sistema. Tal procedimento foi acompanhado pelo início do gotejamento da solução de DBT na saída do separador líquido/gás. Durante o decorrer da reação de HDS, foram retiradas frações a cada hora de reação. As frações retiradas foram analisadas por cromatografia gasosa.

As análises de Cromatografia Gasosa foram realizadas de acordo com os dados abaixo:

- Gás de arraste: Hidrogênio UP

- Detector: FID (Temperatura do detector: 300°C; taxa de amostragem: 80.0 m.sec⁻¹; tempo de atraso: 0; stop time: 34,5 minutos).
- Coluna capilar: Modelo RTX-1 60m x 0,32mm x 1.00um com fluxo de: 3,0 mL.min⁻¹.
- Aquecimento inicial de 120°C mantido por 3 minutos, depois elevação até 150°C com taxa de 20°C.min⁻¹, mantido por 5 minutos e depois elevação até 250°C com taxa de 5°C.min⁻¹ e mantido por 12 minutos.
- Injetor: Temperatura: 250°C; modo: Split; controle de fluxo: velocidade linear; pressão: 51,7 KPa; velocidade linear: 38,8 cm.sec⁻¹; fluxo de purga: 3 mL.min⁻¹; vazão total: 41,3 mL.min⁻¹; razão do split: 30.

Tabela 4.1 - Condições utilizadas na avaliação catalítica.

1ª Etapa: Secagem	Temperatura (°C) (taxa de aquecimento 5°C.min ⁻¹)		Pressão (bar)	Tempo nestas condições (min)	
	Reator	Caixa			
	25 a 150	25 a 150	6	30	
2ª Etapa: Saturação 4% p/p. de CS₂ em hexano	Temperatura (°C)		Pressão (bar)	Vazão CS₂ (mL.min⁻¹)	Tempo nestas condições (min)
	Reator	Box			
	30	30	30	0,5	120
Tempo total de saturação: 120 minutos					
3ª Etapa: Sulfetação	Temperatura (°C) (taxa de aquecimento 2°C.min ⁻¹)		Pressão (bar)	Vazão CS₂ (mL.min⁻¹)	Tempo nestas condições (min)
	Reator	Box			
	350	30	30	0,5	300
Após 300min, resfria-se até 180°C, fecha-se o CS ₂ e o H ₂ . Ao atingir temperatura de 25°C o reator é desligado.					
4ª Etapa: Saturação 2% de DBT em n-hexadecano	Temperatura (°C)		Pressão (bar)	Vazão DBT (mL.min⁻¹)	Tempo nestas condições (min)
	Reator	Box			
	30	30	30	0,1	120
Tempo total de saturação: 120 minutos .					
5ª Etapa: Reação de HDS	Temperatura (°C) (taxa de aquecimento 5°C.min ⁻¹)		Pressão (bar)	Vazão DBT (mL.min⁻¹)	Tempo nestas condições (min)
	Reator	Box			
	280	30	30	0,1	1560
Ao atingir 280°C, inicia-se a contagem do tempo zero de reação.					

Da 1ª a 5ª Etapa: Fluxo de H₂: 30mL.min⁻¹;

Da 2ª a 5ª Etapa: Nível do separador líquido/gás: 1.0.

Fonte: Produção da autora.

Cálculo da conversão de DBT

A partir das áreas dos picos dos cromatogramas das amostras líquidas coletadas a cada uma hora de reação, foi possível calcular a conversão do DBT ao longo do teste catalítico e a seletividade da reação. Estes são realizados conforme os cálculos abaixo:

Produtos:

CHB: Cichohexilbenzeno

BF: Bifenil

THDBT: Tetrahidrodibenzotiofeno

DBT: Dibenzotiofeno

$$\text{Soma das áreas de todos os picos: } \Sigma \text{ total} = CHB + BF + THDBT + DBT \quad (4.2)$$

$$\text{Conversão de DBT (\%)} = \frac{CHB + BF + THDBT}{\Sigma \text{ total}} \times 100 \quad (4.3)$$

Cálculo para determinar a seletividade

$$\text{Soma das áreas de todos os picos: } \Sigma \text{ total} = CHB + BF + THDBT + DBT \quad (4.4)$$

$$\text{Conversão de DBT (\%)} = \frac{CHB + BF + THDBT}{\Sigma \text{ total}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$\text{Conversão de CHB (\%)} = \frac{CHB}{\Sigma \text{ total}} \times 100 \quad (4.6)$$

$$\text{Conversão de BF (\%)} = \frac{BF}{\Sigma \text{ total}} \times 100 \quad (4.7)$$

$$\text{Conversão de THDBT (\%)} = \frac{THDBT}{\Sigma \text{ total}} \times 100 \quad (4.8)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado anteriormente, o presente estudo envolveu atividades relacionadas às etapas de preparação, caracterização e avaliação de aluminas dopadas com o óxido de zircônio, tendo como objetivo final o emprego dessas aluminas como suporte de catalisadores aplicados à propulsão espacial e ao refino de petróleo.

Os resultados então obtidos nessas três etapas são apresentados a seguir, buscando identificar possíveis efeitos da incorporação do óxido de zircônio ao suporte alumina. Essa incorporação foi realizada de duas formas diferentes: precipitação simultânea dos hidróxidos de alumínio e de zircônio ou impregnação do óxido de zircônio ao suporte alumina. As caracterizações efetuadas buscaram avaliar a influência do dopante zircônio, presente na alumina final sob a forma de óxido, nas propriedades texturais, físicas e morfológicas da matriz alumina, esta sempre presente majoritariamente. Os suportes dopados com Zr também foram avaliados na reação de decomposição de amônia e, depois de impregnados com Ni e Mo, na reação de HDT, mais especificamente na HDS do DBT.

5.1 Efeito do Zr nas propriedades texturais e morfológicas das aluminas

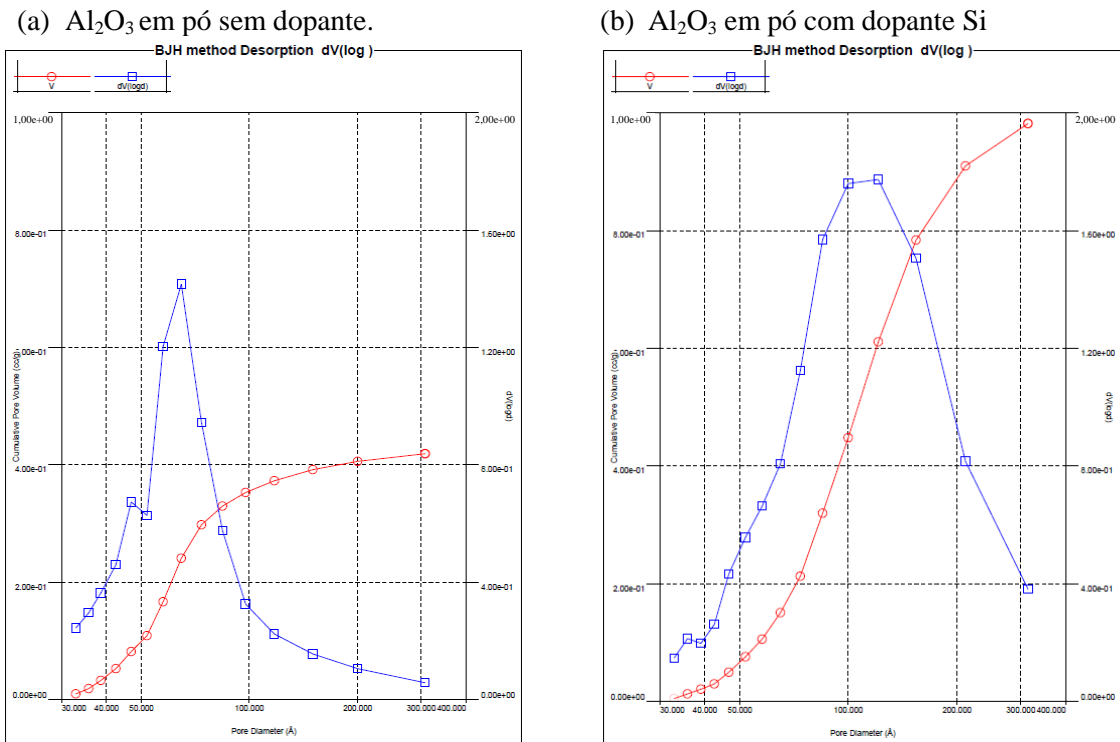
As reações catalíticas heterogêneas dependem de forma intensa da área de contato entre as fases que participam do meio reacional. No caso das reações que envolvem um catalisador sólido, essa área de contato depende de sua porosidade, ou seja, do volume e da distribuição do diâmetro dos poros. As aluminas são muito empregadas em reações catalíticas heterogêneas devido ao fato de poderem ser obtidas com altos valores do volume de poros e com distribuições controladas desses volumes. Por apresentarem poros com pequenos diâmetros, essas aluminas apresentam também elevados valores de área específica, sendo denominadas aluminas ativas ou de transição.

A maior parte das aluminas é preparada a partir de seu hidróxido de alumínio, precursor obtido por precipitação envolvendo reações ácido-básicas e processos clássicos de nucleação, germinação de cristais e crescimento de partículas primárias, secundárias e terciárias.

Está plenamente consolidado nas referências bibliográficas disponíveis que a adição de compostos dopantes durante a etapa de formação do hidróxido precursor da alumina, podem alterar significativamente as suas características texturais, ou seja, seu volume e distribuição porosa e, conseqüentemente, sua área específica.

Este efeito foi constatado em trabalhos anteriores realizados no LABCAT/UNIVAP, durante os quais se adicionou o elemento silício, sob a forma de seu sal, o silicato de sódio que corresponde a 6% SiO₂, durante a etapa de formação do hidróxido de alumínio. A Figura 5.1 e a Tabela 5.1 abaixo deixam evidente o efeito do silício na matriz de uma alumina.

Figura 5.1 - Distribuição porosa das aluminas sem dopante (a) e com o dopante Si (b), após tratamento térmico a 600°C/5 h.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.1 - Propriedades texturais das aluminas sem dopante e com o dopante Si, após tratamento térmico a 600°C/5 h.

<i>Amostras</i>	<i>Área específica</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)	<i>Volume de poros</i> ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	<i>Diâmetro de poros BJH</i> (Å)	<i>Diâmetro médio de poros</i> (Å) {4V/A}
Al_2O_3 pó	245	0,420	72	71
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ pó	359	1,011	85	112

Fonte: Produção da autora.

Em função dos excelentes resultados obtidos com o silício, decidiu-se avaliar o efeito da adição do zircônio, sob a forma de nitrato de zircônio pentahidratado ($ZrO(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$), incorporado, de forma semelhante ao silício, durante a etapa de formação do hidróxido de alumínio.

Tabela 5.2 - Propriedades texturais das aluminas sem e com os dopantes Zr ou Si, após tratamento térmico a 600°C/5 h.

<i>Amostras</i>	<i>Área específica</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)	<i>Volume de poros</i> ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	<i>Diâmetro de poros BJH</i> (Å)	<i>Diâmetro médio de poros</i> (Å) {4V/A}
Al_2O_3 pó	245	0,420	72	71
$Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ pó	203	0,430	57	84
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ pó	359	1,011	85	112

Fonte: Produção da autora.

A tabela 5.2 deixa evidente que a incorporação do zircônio, provavelmente sob a forma de seu óxido ZrO_2 após tratamento térmico, não produziu alterações significativa nas propriedades texturais da alumina de transição. Ao contrário, observa-se pequena diminuição no valor da área específica, a redução está relacionada a uma provável diminuição da microporosidade.

Tabela 5.3 - Propriedades texturais das aluminas moldadas sem e com os dopantes Zr ou Si, após tratamento térmico a 600°C/5 h.

<i>Amostras</i>	<i>Área específica (m².g⁻¹)</i>	<i>Volume de poros (cm³.g⁻¹)</i>	<i>Diâmetro de poros BJH (Å)</i>	<i>Diâmetro médio de poros (Å) {4V/A}</i>
<i>Al₂O₃ pó</i>	245	0,420	72	71
<i>Al₂O₃ pellets</i>	231	0,552	73	89
<i>Al₂O₃.ZrO₂ pó</i>	203	0,430	57	84
<i>Al₂O₃.ZrO₂ pellets</i>	160	0,366	65	88
<i>Al₂O₃.SiO₂ pó</i>	359	1,011	85	112
<i>Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	270	0,678	72	98

Fonte: Produção da autora.

A análise da moldagem (Tabela 5.3), etapa realizada empregando a metodologia denominada incipiente dos hidróxidos de alumínio e com auxílio do ácido acético (5%) como agente peptizante, permite concluir que somente os precursores dopados sofrem reduções nos valores de área específica e de volume de poros. Essas reduções ocorrem quando as estruturas porosas dos hidróxidos precursores formados são frágeis, sendo destruídas pela ação do agente ácido.

No caso dos materiais impregnados com o zircônio (Tabela 5.4), o dopante que se encontra sob a forma de ZrO₂ nas aluminas calcinadas, a redução dos valores de área e de volume são decorrentes da obstrução de parte dos poros, principalmente dos microporos.

Tabela 5.4 - Propriedades texturais das aluminas moldadas com os dopantes Zr ou Si, após tratamento térmico a 600°C/5 h (aluminas) e a 500°C/3 h (aluminas impregnadas

<i>Amostras</i>	<i>Área específica (m².g⁻¹)</i>	<i>Volume de poros (cm³.g⁻¹)</i>	<i>Diâmetro de poros BJH (Å)</i>	<i>Diâmetro médio de poros (Å) {4V/A}</i>
<i>Al₂O₃ pellets</i>	231	0,552	73	89
<i>ZrO₂/Al₂O₃ pellets</i>	203	0,509	74	96
<i>Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	270	0,678	72	98
<i>ZrO₂/Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	200	0,508	85	100

com Zr).

Fonte: Produção da autora.

O efeito das impregnações dos materiais com os metais níquel e molibdênio, respectivamente com 4,5% e 21%, nas propriedades texturais são apresentados na tabela 5.5. Nessa tabela, ficam evidentes, conforme esperado, diminuições nos valores de área específica e de volume de poros causadas pela obstrução dos poros de menor diâmetro.

Cabe aqui ressaltar que apenas o material contendo o zircônio incorporado na etapa de formação do hidróxido de alumínio não apresentou reduções nos valores de área específica e volume de poros, resultado confirmado após várias repetições do experimento.

Tabela 5.5 - Propriedades texturais das aluminas moldadas sem e com Zr ou Si, impregnadas com Ni e Mo.

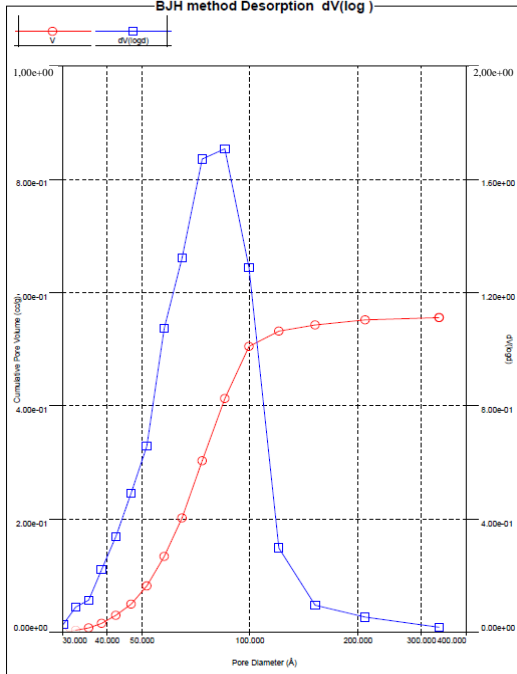
<i>Amostras</i>	<i>Área específica (m².g⁻¹)</i>	<i>Volume de poros (cm³.g⁻¹)</i>	<i>Diâmetro de poros BJH (Å)</i>	<i>Diâmetro médio de poros (Å) {4V/A}</i>
<i>Al₂O₃ pellets</i>	231	0,552	73	89
<i>NiMo/Al₂O₃ pellets</i>	165	0,390	65	89
<i>ZrO₂/Al₂O₃ pellets</i>	203	0,509	74	96
<i>NiMo/ZrO₂/Al₂O₃ pellets</i>	148	0,370	64	95
<i>Al₂O₃.ZrO₂ pellets</i>	160	0,366	65	88
<i>NiMo/Al₂O₃.ZrO₂ pellets</i>	164	0,349	65	83
<i>Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	270	0,678	72	98
<i>NiMo/Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	195	0,458	64	91
<i>ZrO₂/Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	200	0,508	85	100
<i>NiMo/ ZrO₂/Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	152	0,401	57	97
<i>Cat. de referência Br323 NiMo</i>	189	0,431	74	92

Fonte: Produção da autora.

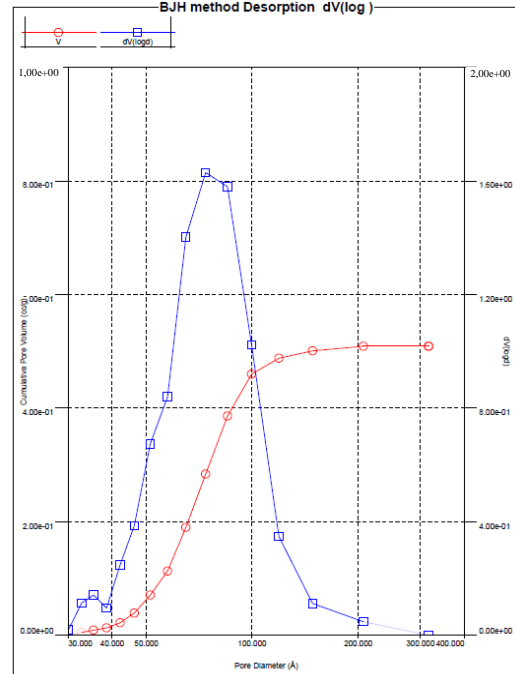
As curvas da distribuição porosa dos suportes e catalisadores na forma de pellets são apresentadas a seguir. A Figura 5.2 apresenta as modas da alumina preparada sem dopante durante a etapa de precipitação do hidróxido de alumínio, seguida da impregnação incipiente do dopante Zr e dos metais Ni e Mo.

Figura 5.2 - Distribuição porosa das aluminas sem dopante, após tratamento térmico a 600°C/5h.

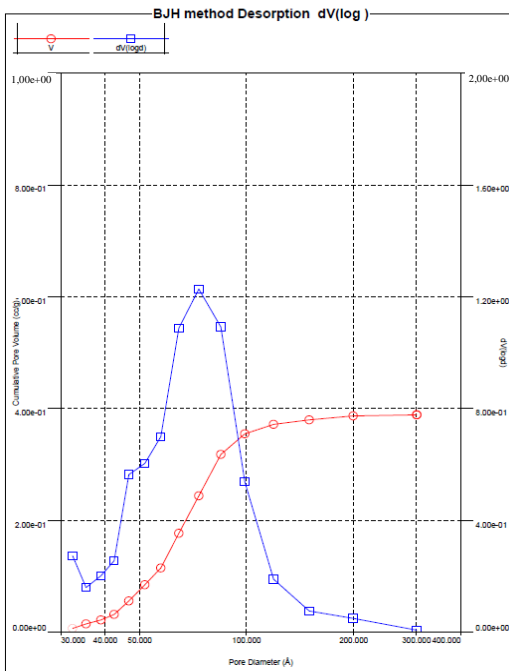
(a) Al_2O_3 pellets.



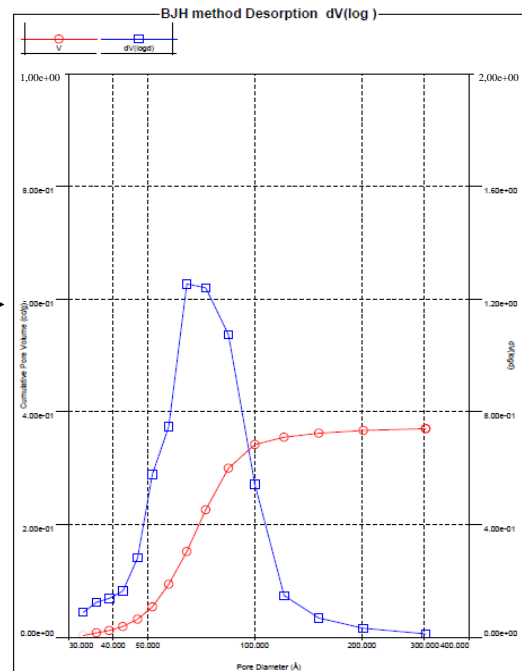
(b) $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pellets.



(c) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pellets.



(d) $\text{NiMo}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pellets.

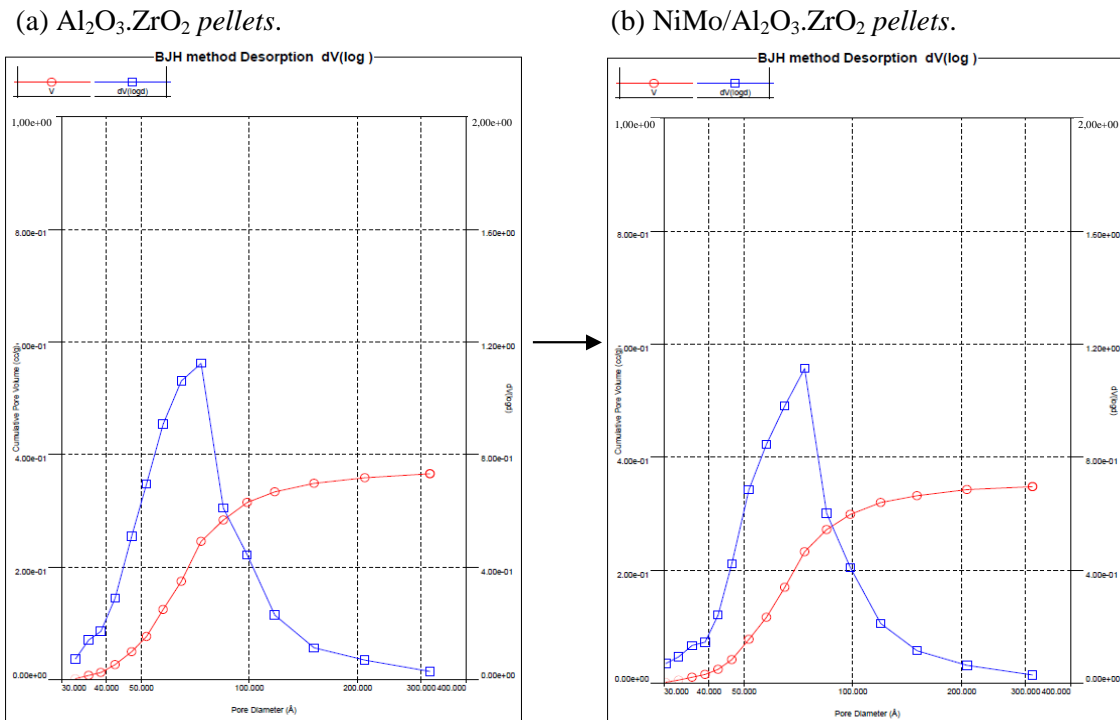


Fonte: Produção da autora.

A curva da distribuição porosa do material impregnado com Zr está de acordo com os valores de área específica e de volume de poros apresentados anteriormente, ou seja, não apresentou alteração significativa em relação a alumina. Porém, conforme esperado, a adição dos metais, níquel e molibdênio, ocasionaram a diminuição da intensidade da curva, este efeito é causado provavelmente pela obstrução dos poros.

A Figura 5.3 apresenta a distribuição porosa da alumina obtida a partir da precipitação do hidróxido de alumínio com o dopante Zr.

Figura 5.3 - Distribuição porosa das aluminas com Zr, após tratamento térmico a 600°C/5h.



Fonte: Produção da autora.

O efeito da adição do dopante Zr pelo método de precipitação, como citado anteriormente, gera uma alumina com valores menores de área específica e de volume de poros, este resultado é confirmado pela curva que apresenta esta redução em relação a alumina sem dopante e com o dopante Si. Ao adicionar os metais Ni e Mo, a moda permanece com o mesmo perfil.

No caso do precursor da alumina preparada com adição do dopante Si (Figura 5.4) ao ser impregnado com o Zr (Figura 5.4 - a) observa-se a redução da intensidade da curva que acompanha os valores de área específica e de volume de poros, este mesmo perfil é observado no catalisador impregnado com os metais Ni e Mo (Figura 5.4-b). No entanto, o catalisador previamente impregnado com Zr, seguido da impregnação dos metais Ni e Mo (Figura 5.4 - c) apresenta uma redução mais acentuada da intensidade da curva, portanto a obstrução dos poros foi maior.

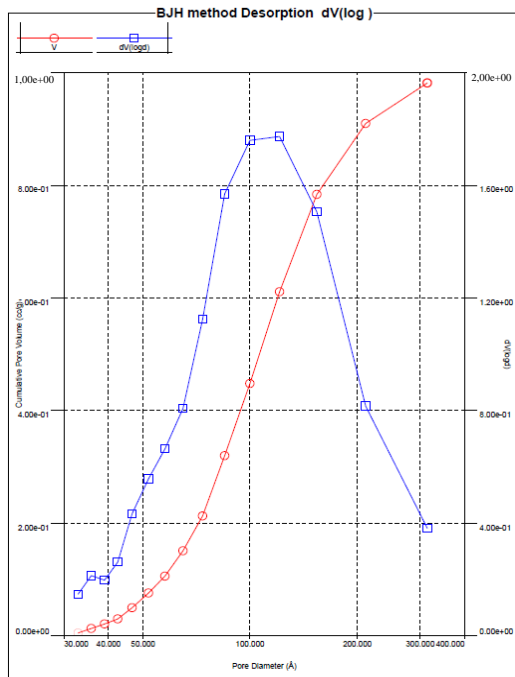
De acordo com as curvas de distribuição porosa apresentadas, nota-se uma relação direta com os valores das propriedades texturais, confirmando os resultados das mesmas.

No que concerne à orientação cristalográfica dos materiais preparados, os efeitos da incorporação do zircônio na estrutura cristalina do suporte alumina e na dispersão das fases ativas são apresentadas a seguir.

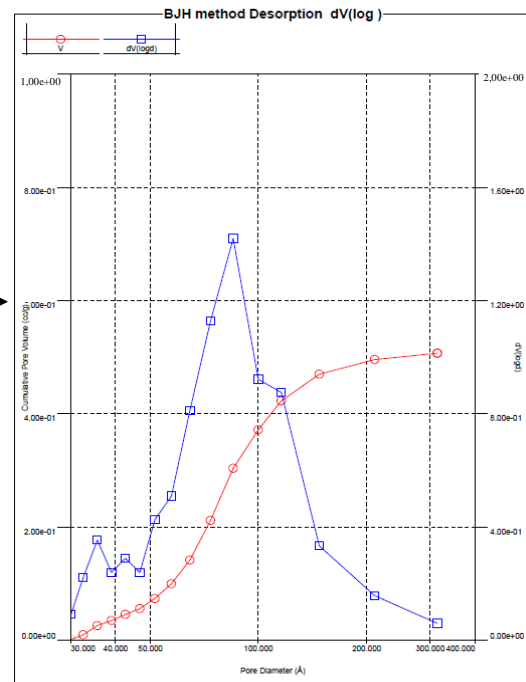
Os difratogramas apresentados na Figura 5.5 confirmam, que os produtos obtidos nas sínteses sem dopante e contendo o Si no meio reacional, os hidróxidos obtidos são perfeitamente indexados como pseudoboemita. No caso da precipitação do hidróxido de alumínio na presença do zircônio, além da fase pseudoboemita, observou-se uma difração, provavelmente atribuída a um composto intermediário do zircônio, ainda não identificado. Todos os hidróxidos apresentaram baixo grau de organização cristalográfica. Nessa mesma Figura 5.5 fica notório que os hidróxidos preparados nas presenças dos compostos dopantes de Zr ou Si apresentaram uma redução no domínio da orientação cristalográfica, sendo esta amorfização mais acentuada quando da adição do zircônio.

Figura 5.4 - Distribuição porosa das aluminas com Si, após tratamento térmico a 600°C/5h.

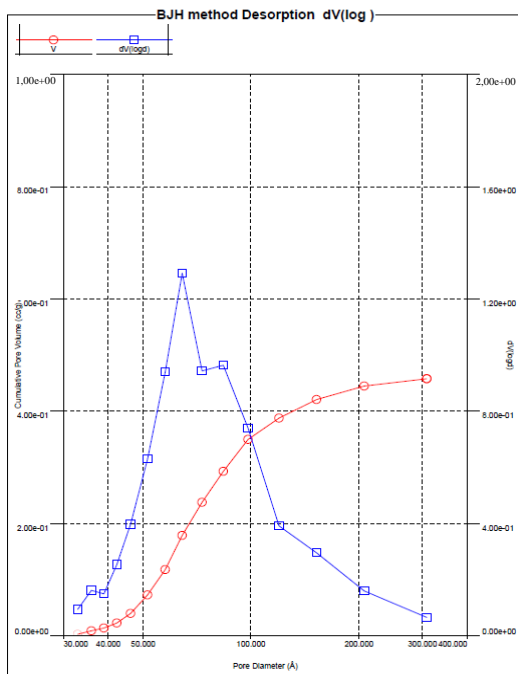
(a) $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ pellets.



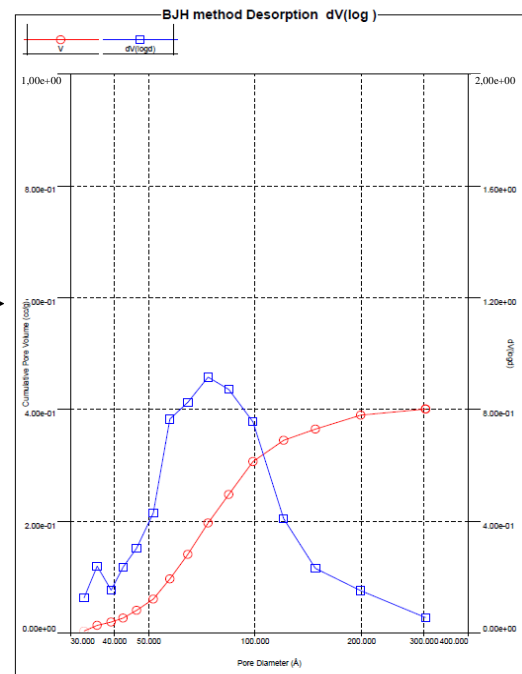
(b) $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ pellets.



(c) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ pellets.

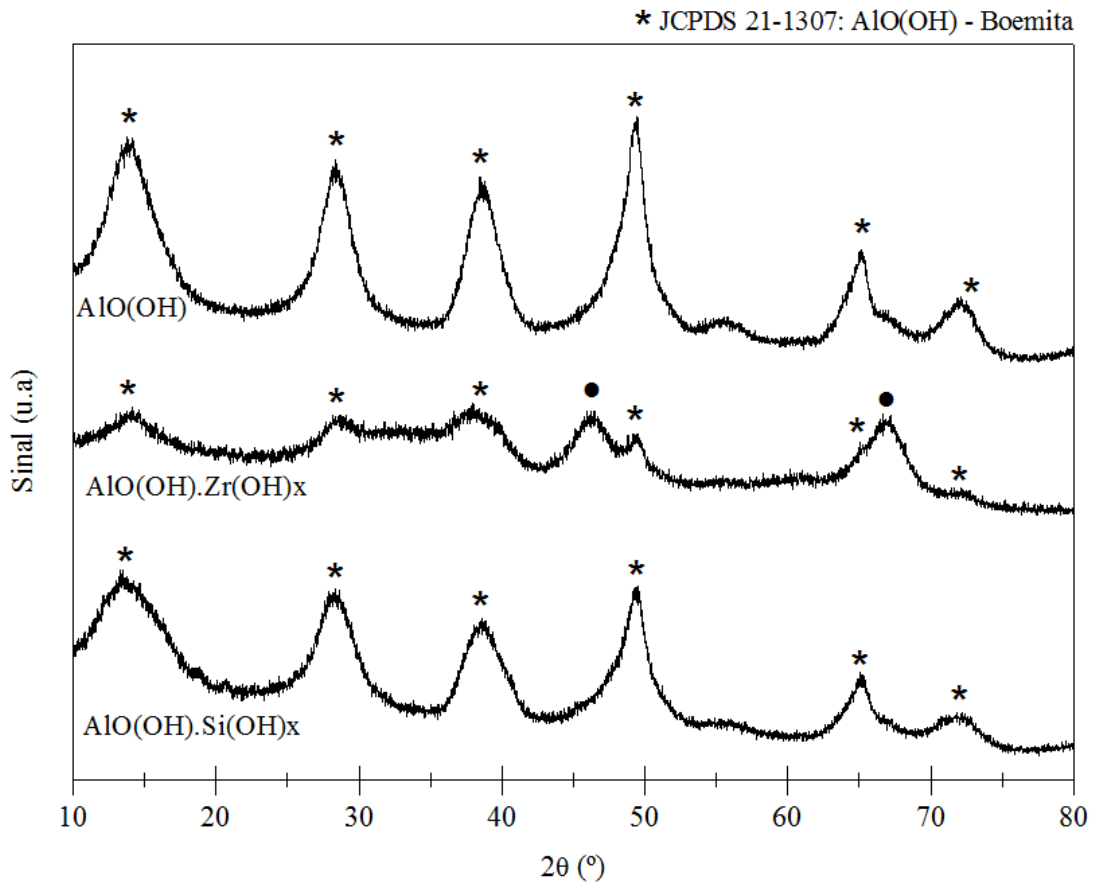


(d) $\text{NiMo}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ pellets.



Fonte: Produção da autora.

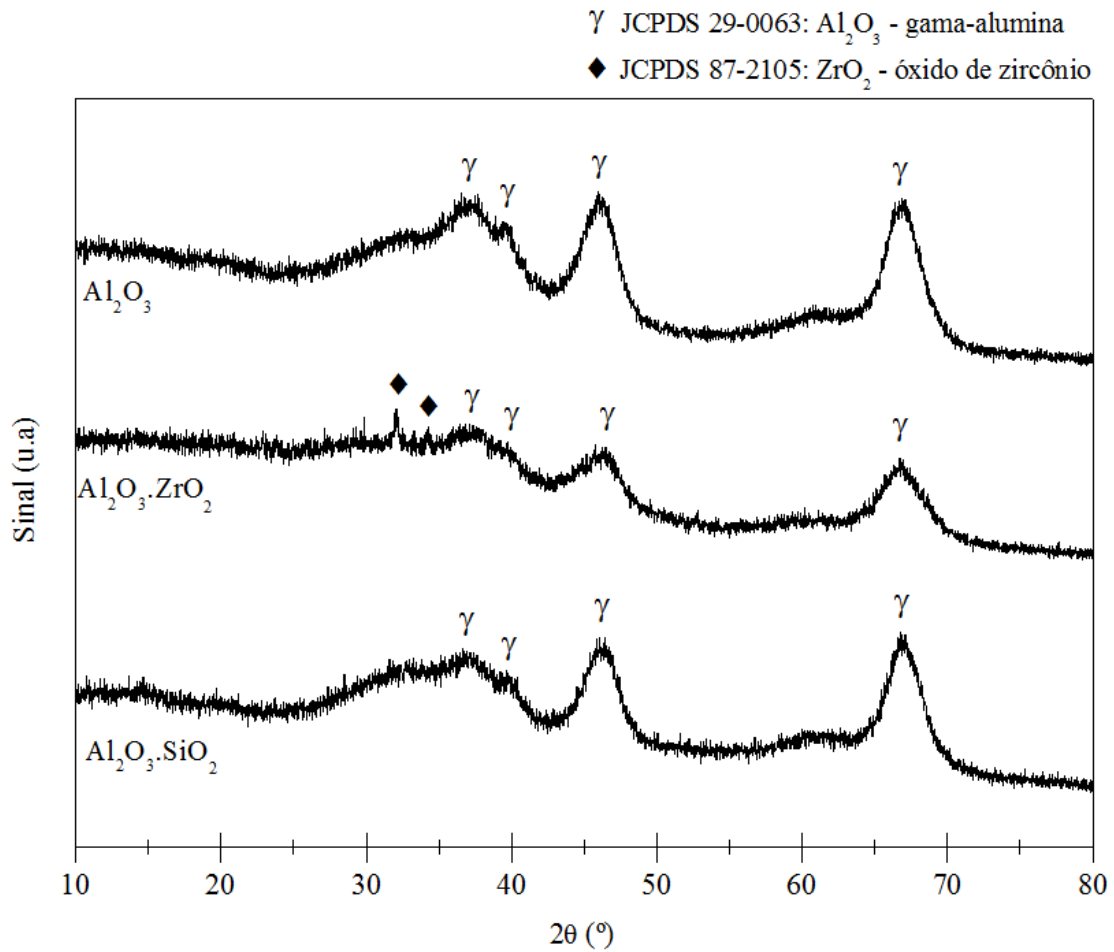
Figura 5.5 - Difratoograma de raios X dos suportes em pó não calcinados.



Fonte: Produção da autora.

Após tratamento térmico dos materiais não calcinados, Figura 5.6, os difratogramas confirmam as baixas cristalinidades dos três materiais, sendo o menos cristalino aquele que contém o zircônio como dopante. Os três materiais podem ser classificados como sendo aluminas de transição com a fase gama.

Figura 5.6 - Difratoograma de raios X dos suportes em pó após tratamento térmico a 600°C/5h.

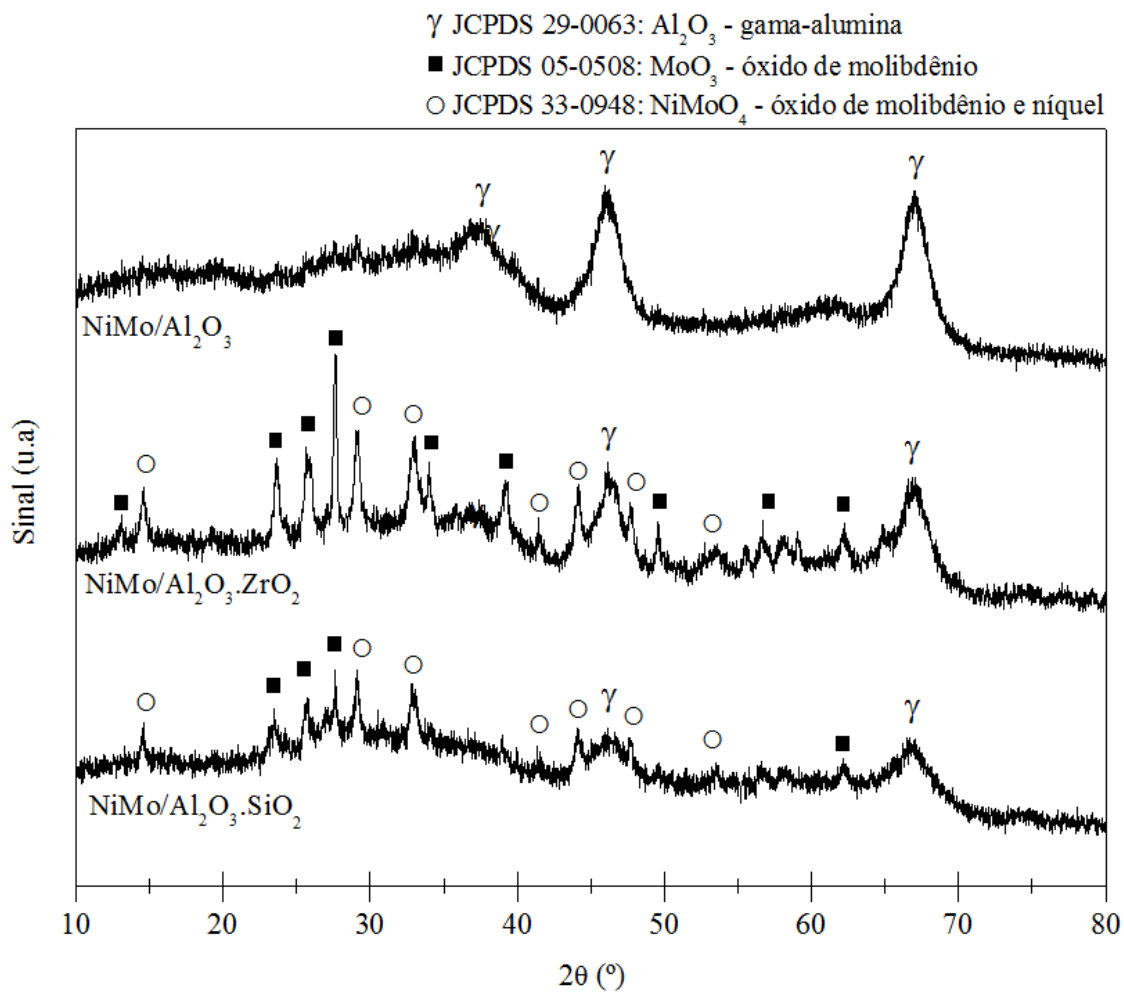


Fonte: Produção da autora.

Um aspecto que não se pode negligenciar é que no material contendo o zircônio foi observado uma segregação, embora não intensa, do óxido de zircônio, fato não constatado quando da adição do silício. Cabe aqui ressaltar que o fato de não identificar as fases óxidos de zircônio ou silício, não significa necessariamente que esses elementos estejam na estrutura cristalina da alumina. O mais provável é que os óxidos de Zr e Si se encontrem dispersos, sendo as extensões de orientações de seus domínios não detectáveis pelo fenômeno de difração de raios X.

A Figura 5.7 apresenta os DRX dos catalisadores obtidos após a impregnação com os metais Ni e Mo, com auxílio da metodologia de impregnação incipiente, das aluminas previamente moldadas por extrusão e calcinadas.

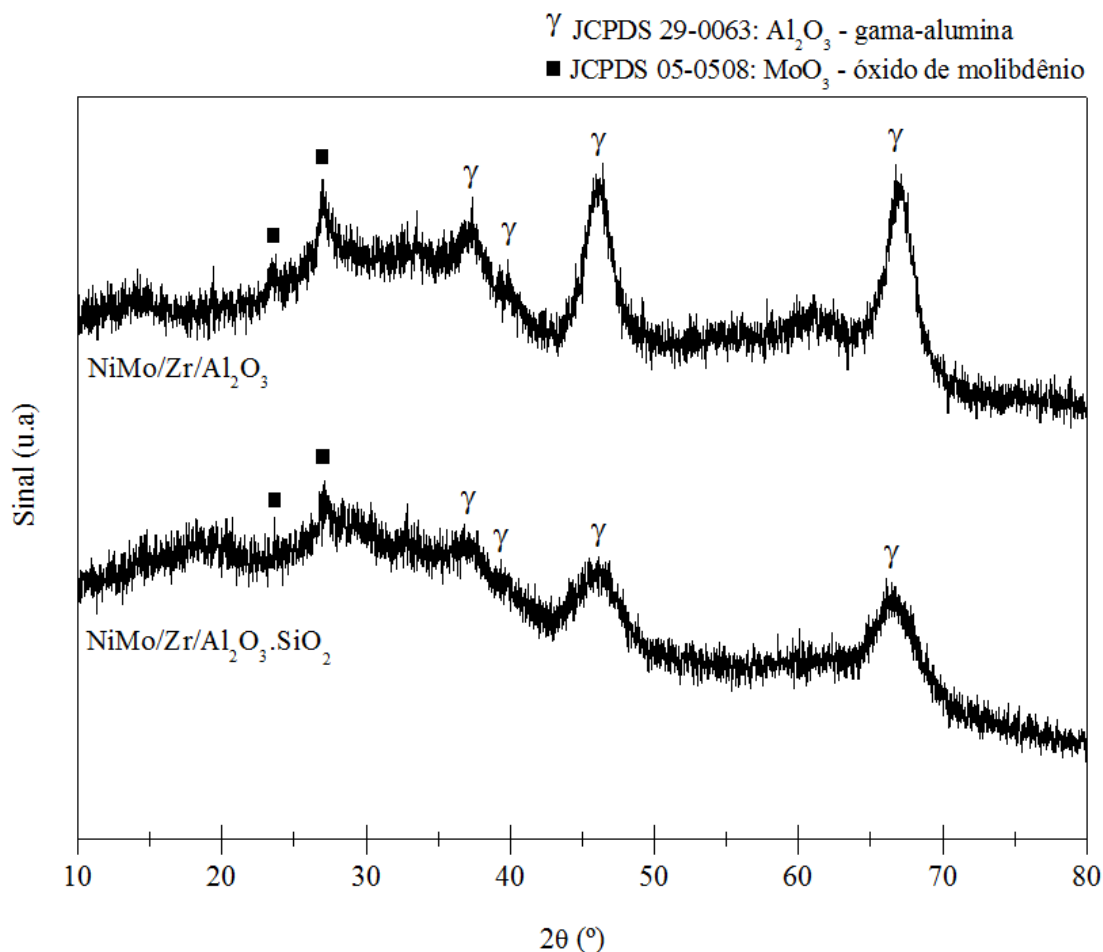
Figura 5.7 - Difratoograma de raios X dos catalisadores após tratamento térmico a 500°C/3h.



Fonte: Produção da autora.

A Figura 5.8 apresenta os resultados das impregnações das aluminas obtidas dos hidróxidos de alumínio com e sem os compostos de Zr e Si permitem concluir que as presenças dos dopantes interferem nas dispersões das fases ativas Ni e Mo. Enquanto não se observam segregações de fases no catalisador obtido após impregnação da alumina com o Ni e Mo, foram identificadas por DRX as presenças das fases MoO_3 e NiMoO_4 nos suportes dopados com Zr e Si.

Figura 5.8 - Difratoograma de raios X dos catalisadores com Zr impregnado após tratamento térmico a $500^\circ\text{C}/3\text{h}$.



Fonte: Produção da autora.

5.2 Propriedades físicas e mecânicas

A tabela 5.6 apresenta os resultados das propriedades físicas dos materiais preparados e caracterizados a partir das técnicas de dinamometria a compressão individual dos pellets e picnometria a hélio.

Cabe aqui salientar que o valor da massa específica real dos catalisadores deve ser minimizado por algumas razões. Sendo os carregamentos dos reatores definidos pelos seus volumes, menores massas específicas implicam em custos menores, uma vez que os catalisadores comerciais são adquiridos por peso. Além disso, catalisadores menos densos tendem a preservar mais a própria integridade física, reduzindo a carga a que são submetidas as frações localizadas na parte inferior do reator e, conseqüentemente, reduzindo a formação de finos.

Tabela 5.6 - Propriedades físicas das aluminas em pó sem e com Zr ou Si no suporte, após tratamento térmico a 600°C/5 h.

<i>Amostras</i>	<i>Massa específica real (g.cm⁻³)</i>
<i>Al₂O₃ pó</i>	2,80 ± 0,026
<i>Al₂O₃.ZrO₂ pó</i>	2,62 ± 0,013
<i>Al₂O₃.SiO₂ pó</i>	2,18 ± 0,015

Fonte: Produção da autora.

A Tabela 5.7 deixa aparente que a adição de compostos dopantes à alumina ocasionam uma diminuição no valor da massa específica do material obtido após calcinação. No entanto esta redução foi mais significativa no material com silício.

Tabela 5.7 - Propriedades físicas das amostras em pó e moldadas sem e com Zr e com Si no suporte.

<i>Amostras</i>	<i>Massa específica real (g.cm⁻³)</i>	<i>Resistência mecânica dos pellets (N.mm⁻¹)</i>
<i>Al₂O₃ pellets</i>	3,09 ± 0,029	11 ± 5
<i>Zr/Al₂O₃ pellets</i>	3,36 ± 0,011	10 ±3 / 9 ±3
<i>Al₂O₃ pellets</i>	3,09 ± 0,029	11 ± 5
<i>Al₂O₃.ZrO₂ pellets</i>	3,18 ± 0,002	14 ±5
<i>Al₂O₃ pellets</i>	3,09 ± 0,029	11 ± 5
<i>Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	2,81 ± 0,002	14 ±5
<i>Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	2,81 ± 0,002	14 ±5
<i>Zr/Al₂O₃.SiO₂ pellets</i>	3,03 ± 0,001	11 ±4 / 11 ±5

Fonte: Produção da autora.

Conforme esperado, as impregnações com Zr das aluminas moldadas, contendo ou não Si, tiveram suas massas específicas aumentadas. Por outro lado, a adição de um dopante durante a etapa de precipitação teve dois efeitos, um pequeno aumento no caso do Zr e uma diminuição no caso do Si. Estes resultados estão de acordo com os efeitos observados nas propriedades texturais discutidos anteriormente.

A Tabela 5.8 confirma o efeito do aumento da massa específica com a impregnação das aluminas. Neste caso, a impregnação foi sempre realizada com 21% de Mo e 4,5% de Ni, empregando a metodologia denominada incipiente.

No que se referem às propriedades mecânicas, os valores obtidos nas aluminas contendo Zr ou Si na sua estrutura tiveram seus valores aumentados. No entanto, aqueles materiais que foram impregnados com Zr, apresentam menores valores dessa propriedade. Cabe salientar que o material com a maior resistência mecânica foi obtido com Zr incorporado à estrutura da alumina, valor este igual a do catalisador comercial, 17±4 N.mm⁻¹.

Tabela 5.8 - Propriedades físicas das amostras moldadas sem e com Zr e com Si, impregnadas com Ni e Mo.

<i>Amostras</i>	<i>Densidade real (g.cm⁻³)</i>	<i>Resistência mecânica (N.mm⁻¹)</i>
<i>Al₂O₃ pellets</i>	3,09 ± 0,029	11 ± 5
<i>NiMo/Al₂O₃ pellets</i>	3,37 ± 0,079	12 ±4/ 10 ±3
<i>Al₂O₃ pellets</i>	3,09 ± 0,029	11 ± 5
<i>Zr/Al₂O₃ pellets</i>	3,36 ± 0,011	10 ±3 / 9 ±3
<i>NiMo/Zr/Al₂O₃ pellets</i>	3,51 ± 0,034	12 ±4 / 11 ±2
<i>Al₂O₃,ZrO₂ pellets</i>	3,18 ± 0,002	14 ±5
<i>NiMo/Al₂O₃,ZrO₂ pellets</i>	3,39 ± 0,001	17 ±5
<i>Al₂O₃,SiO₂ pellets</i>	2,81 ± 0,002	14 ±5
<i>NiMo/Al₂O₃,SiO₂ pellets</i>	2,99 ± 0,003	11 ±5 / 11 ±5
<i>Al₂O₃,SiO₂ pellets</i>	2,81 ± 0,002	14 ±5
<i>Zr/Al₂O₃,SiO₂ pellets</i>	3,03 ± 0,001	11 ±4 / 11 ±5
<i>NiMo/Zr/Al₂O₃,SiO₂ pellets</i>	3,17 ± 0,030	11 ±4 / 13 ±5
<i>Cat. de referência Br323 NiMo</i>		17 ±4

Fonte: Produção da autora.

5.3 Propriedades superficiais - acidez com a molécula sonda

a) Piridina

A Tabela 5.9 apresenta os valores obtidos para a quimissorção com a molécula sonda piridina. Realizada no Laboratório de Réactivité de Surface, Universidade Diderot, Paris VII, esta técnica teve como objetivo avaliar a influência da adição, por impregnação incipiente, do zircônio (10% ZrO₂) em um suporte alumina contendo o silício em sua estrutura. As metodologias de preparação do suporte impregnado com zircônio e de avaliação da acidez com piridina estão descritos nos itens 4.2.5 e 4.2.7.5. É importante

reafirmar que a introdução do óxido de zircônio na alumina teve como objetivo, entre outros, alterar a força ácida dos sítios presentes na superfície do suporte. No caso da aplicação espacial, essa alteração poderia influenciar na taxa de decomposição da amônia, modificando o empuxo dos propulsores empregados no controle de órbita e atitude de satélites. Por outro lado, no refino de petróleo, a incorporação poderia alterar a seletividade e a atividade na reação de hidrotratamento.

Tabela 5.9 - Propriedades ácidas dos suportes $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ e 10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$.

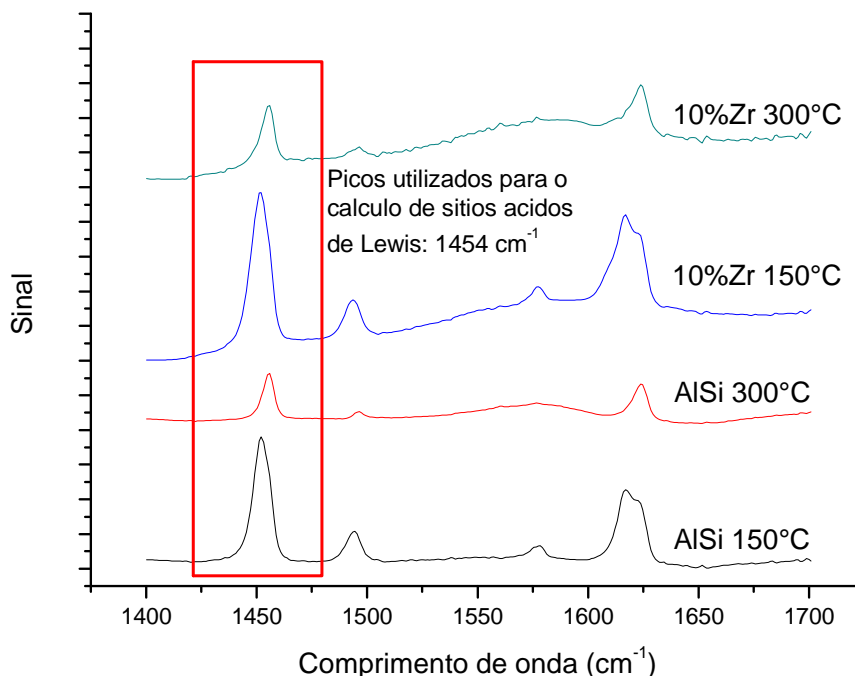
<i>Amostra</i>	<i>q_H (mmol/g)*</i>
<i>$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ a 150°C</i>	83,1
<i>$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ a 300°C</i>	21,7
<i>10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ a 150°C</i>	117,1
<i>10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ a 300°C</i>	31,8

*adsorção de piridina

Fonte: Laboratoire de Réactivité de Surface/Universidade Diderot (2015).

É importante afirmar que os resultados apresentados na tabela 5.9 são referentes a sítios ácidos de Lewis, uma vez que as determinações foram efetuadas nas amostras previamente calcinadas a 600°C ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) e 500°C (10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$). Isto é confirmado ao analisarmos as curvas a seguir, curvas estas que não apresentam picos a 1.545 cm^{-1} , indicando a ausência de sítios de Bronsted nas amostras analisadas.

Figura 5.9 – Propriedades ácidas dos suportes $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ e $10\% \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$.



Fonte: Laboratoire de Réactivité de Surface/Universidade Diderot/Paris VI (2015).

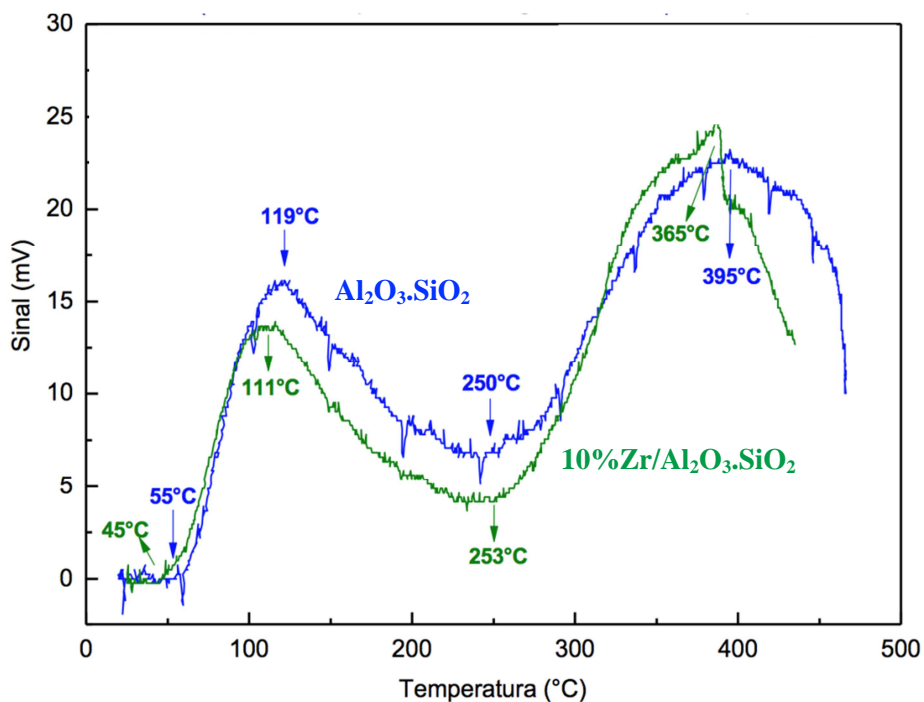
Fica evidente na tabela e na figura que a incorporação da zircônia, por impregnação, ocasionou um aumento da acidez de Lewis ao suporte alumina, embora esse aumento tenha sido pequeno quando da adsorção da piridina tenha ocorrido a 300°C.

b) Amônia - NH_3

As mesmas aluminas dopadas com silício e analisadas no item anterior ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ e $10\% \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) com a molécula piridina foram avaliadas com a amônia como molécula sonda. Aproximadamente 450 mg da amostra de cada material, previamente calcinada a 600°C ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) e 500°C ($10\% \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) foi moída ($\phi < 38 \mu\text{m}$). Durante 60 minutos a amostra mantida a 200°C foi purgada com auxílio do gás He. A adsorção com gás NH_3 foi realizada a 30°C, durante 10 minutos. A termodessorção a temperatura programada (TPD), foi conduzida a partir da temperatura de 30°C, empregando uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de 440°C.

A análise da Figura 5.10 deixa evidente a existência de dois sítios, indicando que a amônia adsorve em diferentes sítios ácidos. Um de menor intensidade e interação, cuja dessorção ocorre a uma temperatura um pouco superior a 100°C, corresponde a sítios fracos da alumina. A segunda dessorção, é verificada entre 350°C e 400°C, que indica sítios fortes da alumina (SOBCZYKA et al. 2004). Apesar dos comportamentos serem semelhantes para as amostras impregnadas ou não com Zr, não se pode esquecer a diferença entre os valores de área específica entre os dois materiais, respectivamente 200 e 270 m²/g.

Figura 5.10 - Perfil de termodesorção dos suportes Al₂O₃.SiO₂ e 10% ZrO₂/Al₂O₃.SiO₂.



Fonte: Produção da autora.

5.4 Avaliação na reação de decomposição da amônia

A adição de zircônio ao suporte alumina, seja pela sua incorporação na matriz ou pela deposição na superfície, tinha como objetivo alterar algumas propriedades da alumina, entre elas, as texturais, mecânicas, térmicas, morfológicas e catalíticas.

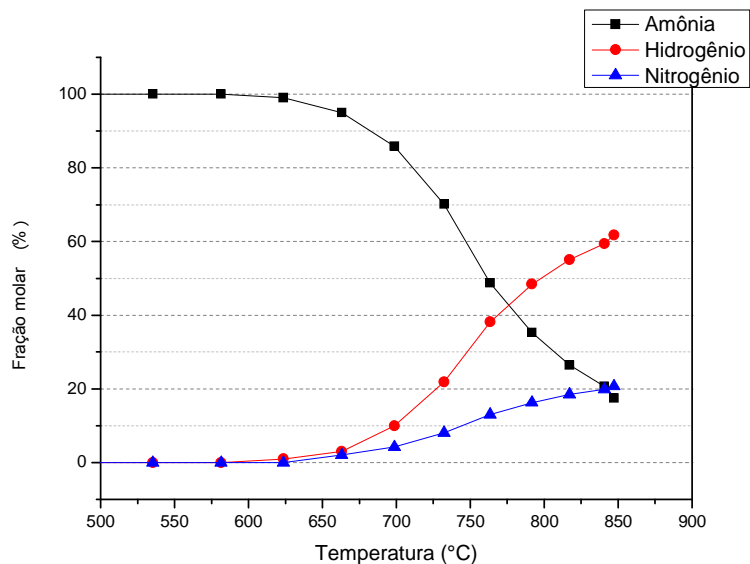
Visando a aplicação espacial, a incorporação do zircônio poderia alterar a acidez do suporte, ocasionando uma mudança na taxa de decomposição da amônia, gás proveniente da decomposição da hidrazina em propulsores de satélites. Por ser endotérmica, esta reação de decomposição da amônia poderia reduzir a temperatura do propulsor e aumentar a vida útil do catalisador.

Neste trabalho, o efeito da adição do zircônio foi avaliado comparando os resultados obtidos com os suportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ e 10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$. As reações de decomposição da amônia foram conduzidas em uma unidade de avaliação catalítica, mantida a pressão atmosférica, conforme descrito no item 4.2.8.1.

Os volumes dos suportes foram definidos levando-se em consideração as suas densidades aparentes. As massas correspondentes a 0,66 mL foram então previamente moídas para evitar efeitos difusionais, em um reator de leito fixo. Os gases provenientes da decomposição da NH_3 foram analisados por cromatografia gasosa, sendo apresentados nas figuras 5.11 e 5.12. Com objetivo de aumentar o tempo de contato do gás NH_3 no leito catalítico, os testes foram repetidos com as massas correspondentes a três vezes o volume de 0,66 mL.

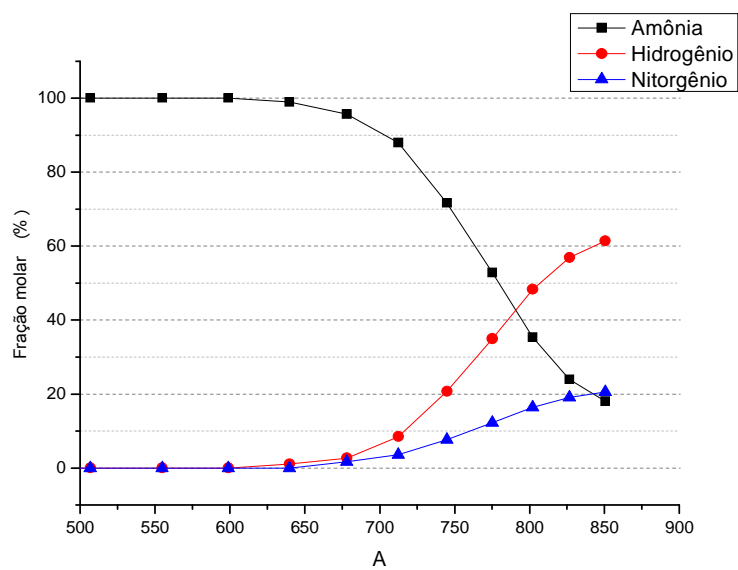
a) Volume do material: 0,66 mL e tempo de contato: 1s.

Figura 5.11 - Curva de decomposição da NH_3 do suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (tc 1 s).



Fonte: Produção da autora.

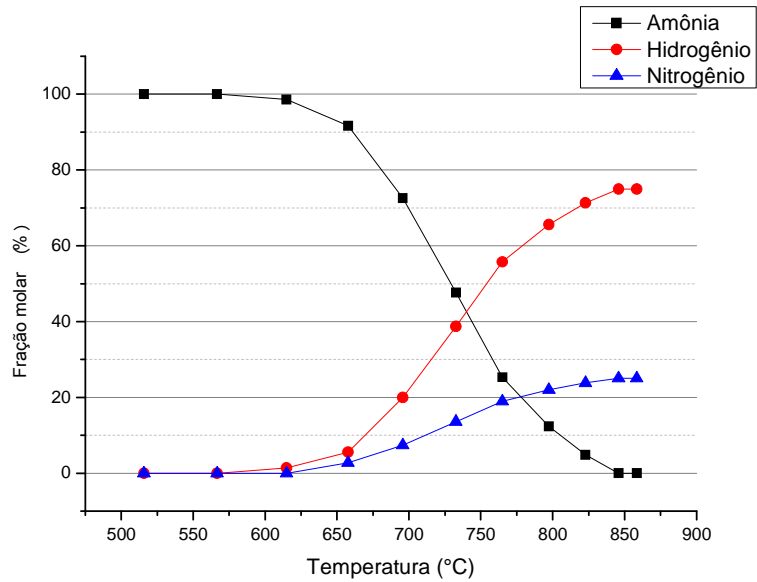
Figura 5.12 - Curva de decomposição da NH_3 do suporte 10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (tc 1 s).



Fonte: Produção da autora.

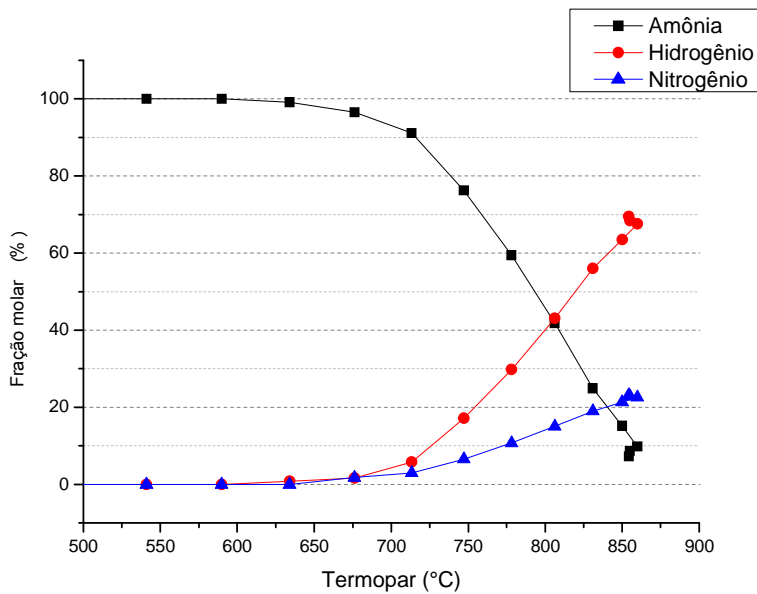
a) Volume do material: 1,98 mL e tempo de contato: 3s.

Figura 5.13 - Curva de decomposição da NH_3 do suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (tc 3 s).



Fonte: Produção da autora.

Figura 5.14 - Curva de decomposição da NH_3 do suporte 10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (tc 3 s).



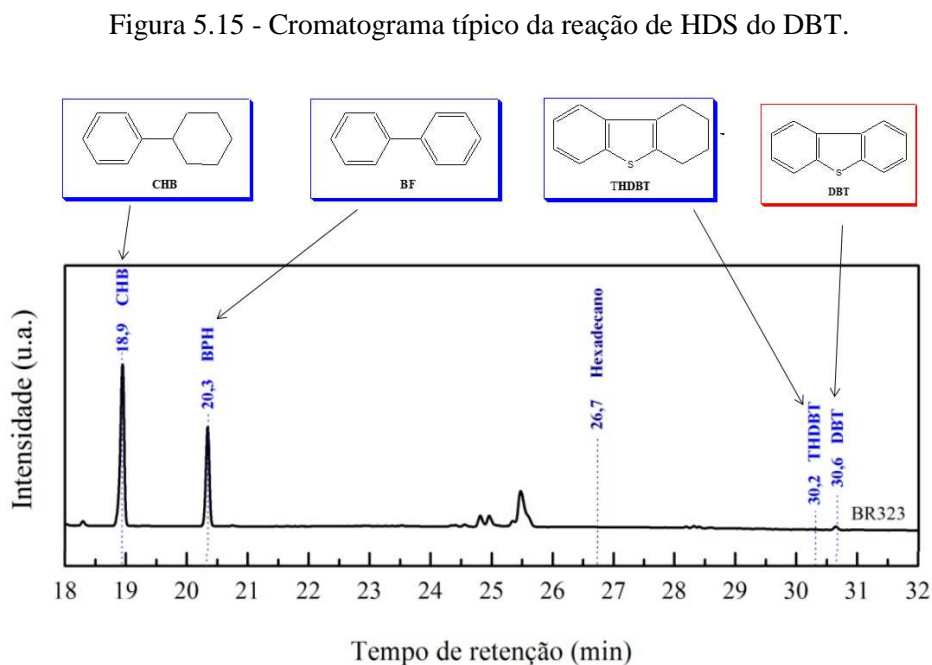
Fonte: Produção da autora.

Os resultados apresentados nas figuras 5.13 e 5.14 deixam evidente que a incorporação do zircônio por impregnação não altera a reação de composição da amônia, seja a temperatura na qual essa decomposição ocorre, seja a taxa de decomposição a 850°C. Esses resultados corroboram aqueles descritos no item 5.10, os quais envolvem a termodessoração da amônia sob temperatura programada. Cabe aqui ressaltar que a amônia é um gás que é utilizado para determinar de forma não muito precisa a acidez total dos materiais, ou seja, a soma dos sítios de Bronsted e de Lewis. De forma indireta, o método descrito neste item indica que os materiais com e sem Zr impregnado apresentam níveis de acidez semelhantes.

5.5 Atividade catalítica do DBT (HDS)

Apresenta-se a seguir os resultados obtidos da atividade catalítica realizado na unidade de alta pressão (UAP) das reações de HDS do DBT.

A figura 5.15 apresenta o cromatograma da reação de HDS do DBT para todos os catalisadores testados.

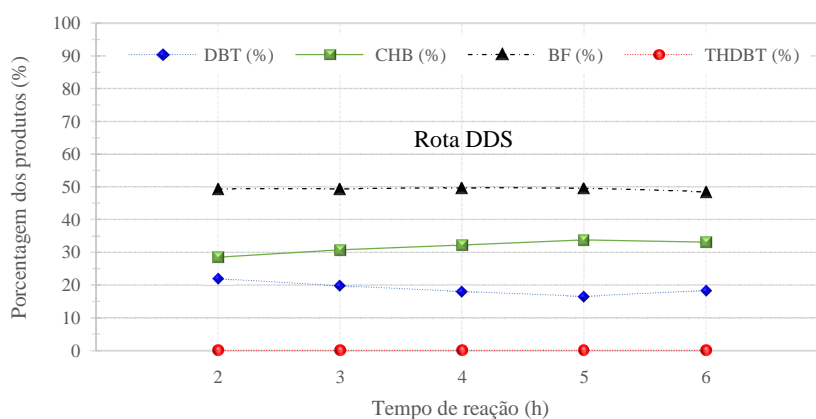


Fonte: Produção da autora.

A partir das análises cromatográficas dos produtos, foi possível determinar quais os tempos de retenção para cada produto oriundo da conversão da molécula do DBT. O primeiro produto identificado foi o CHB, seguido do bifenil, THDBT e o reagente DBT, com os tempos de retenção respectivamente, 19, 20, 30 e 31 minutos.

As figuras a seguir apresentam os gráficos de seletividade dos catalisadores impregnados com Ni e Mo nas diferentes aluminas (sem e com Zr e com Si).

Figura 5.16 - Seletividade do catalisador NiMo/Al₂O₃.

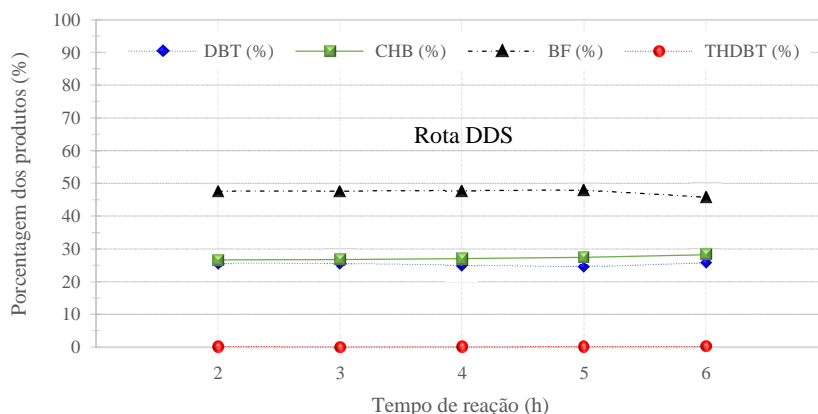


Fonte: Produção da autora.

A partir do gráfico de seletividade apresentado, define-se que a rota preferencial é a DDS, devido a maior formação do produto bifenil e nula formação do produto THDBT.

A Figura 5.17 a seguir apresenta o gráfico de seletividade do catalisador suportado em alumina sem dopante.

Figura 5.17 - Seletividade do catalisador NiMo/Al₂O₃.ZrO₂.

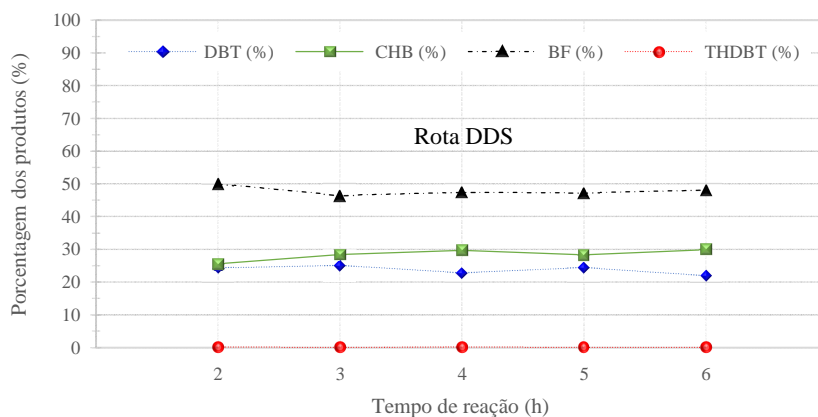


Fonte: Produção da autora.

Observa-se que o produto majoritário da reação é o produto bifenil (curva preta) com porcentagem em torno de 50%, ou seja, a rota preferencial é a DDS.

A figura 5.18 apresenta o gráfico de seletividade do catalisador suportado em alumina sem dopante.

Figura 5.18 - Seletividade do catalisador NiMo/Al₂O₃.SiO₂.

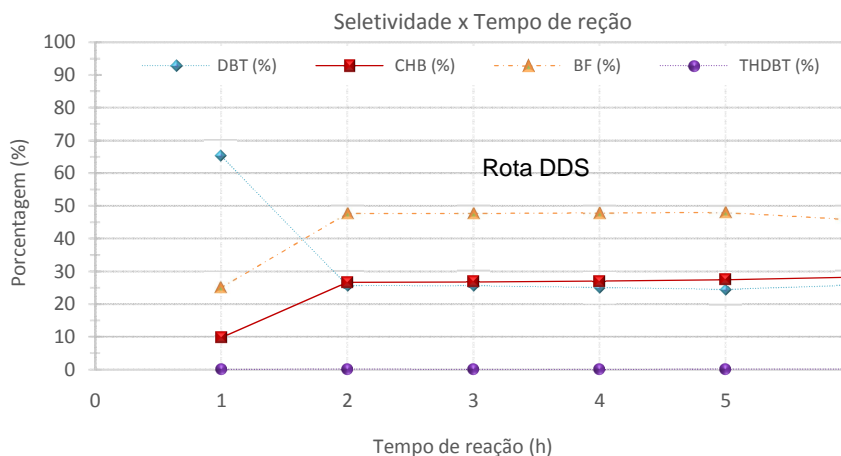


Fonte: Produção da autora.

Observa-se que o produto majoritário da reação é o produto bifenil (curva preta) com porcentagem em torno de 50%, ou seja, a rota preferencial é a DDS.

A Figura 5.19 apresenta o gráfico de seletividade do catalisador suportado em alumina sem dopante.

Figura 5.19 - Seletividade do catalisador NiMo/ZrO₂/Al₂O₃.

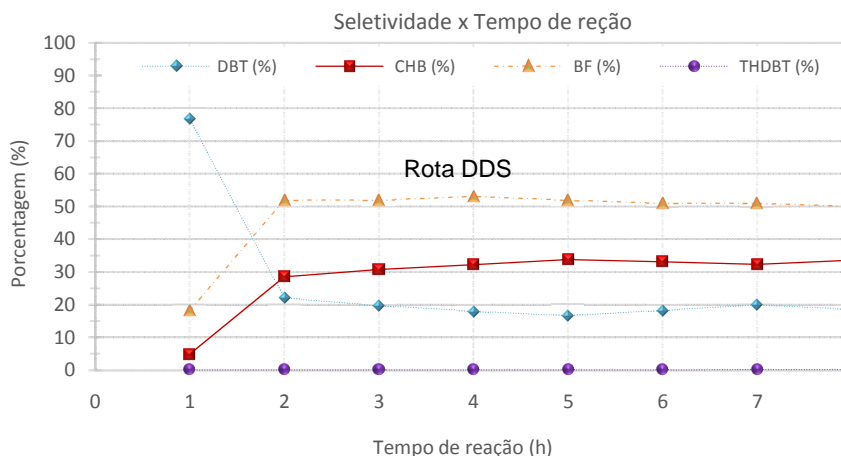


Fonte: Produção da autora.

Nota-se novamente que a formação em maior quantidade do bifenil, portanto, a rota preferencial da reação é a rota 1, ou seja, DDS.

A Figura 5.20 apresenta o gráfico de seletividade do catalisador suportado em alumina com o dopante Si.

Figura 5.20- Seletividade do catalisador NiMo/ZrO₂/Al₂O₃.SiO₂.



Fonte: Produção da autora.

Os catalisadores avaliados não apresentaram variação na seletividade, nota-se a partir dos gráficos que a rota DDS é preferencial para todos os materiais, devido ao produto bifenil ser o majoritário nas reações de HDS do DBT, conforme citado na literatura.

Portanto, não houve influência do dopante Zr na seletividade, no entanto, houve influência deste elemento na conversão do DBT, os resultados são apresentados a seguir.

Na tabela 5.10 são apresentados os resultados da conversão dos catalisadores sem Zr no suporte alumina.

Tabela 5.10 - Conversão de DBT dos catalisadores NiMo suportados na alumina sem dopante.

<i>Tipo de alumina</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Conversão de DBT (%)</i>
<i>Sem dopante</i>	NiMo/Al ₂ O ₃	81
	NiMo/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	94
<i>Cat. de referência</i>	BR323/CENPES	99

Fonte: Produção da autora.

Os resultados apresentados confirmam a literatura, ao adicionar o dopante Zr pelo método de impregnação incipiente, a atividade catalítica aumentou de 81% para 94%.

A seguir, na tabela 5.11, são apresentados os resultados da conversão dos catalisadores NiMo suportados em alumina com o dopante Si.

Tabela 5.11 - Conversão de DBT dos catalisadores NiMo suportados na alumina com o dopante Si.

<i>Tipo de alumina</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Conversão de DBT (%)</i>
<i>Com dopante Si</i>	Branco - Al ₂ O ₃ .SiO ₂ pellets	0
	NiMo/Al ₂ O ₃ SiO ₂	76
	NiMo/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ .SiO ₂	86
<i>Cat. de referência</i>	BR323/CENPES	99

Fonte: Produção da autora.

A fim de verificar se alumina moldada, sem os metais ativos Ni e Mo, poderia influenciar na atividade catalítica, foi realizado o teste em branco, que resultou em conversão de 0, confirmando que somente o suporte alumina com o dopante Si não possui atividade catalítica, ou seja, apenas quando a fase ativa for impregnada o material poderá converter a molécula modelo de DBT. Os catalisadores contendo NiMo apresentaram conversão de aproximadamente 76%, já para o material dopado com Zr, a conversão foi maior, cerca de 86%, portanto houve influência positiva do dopante Zr.

A Tabela 5.12 apresenta os resultados de conversão dos catalisadores NiMo *com Zr* no suporte e do material apenas moldado, ou seja, o teste em branco.

Tabela 5.12 - Conversão de DBT dos catalisadores NiMo suportados na alumina com o dopante Zr.

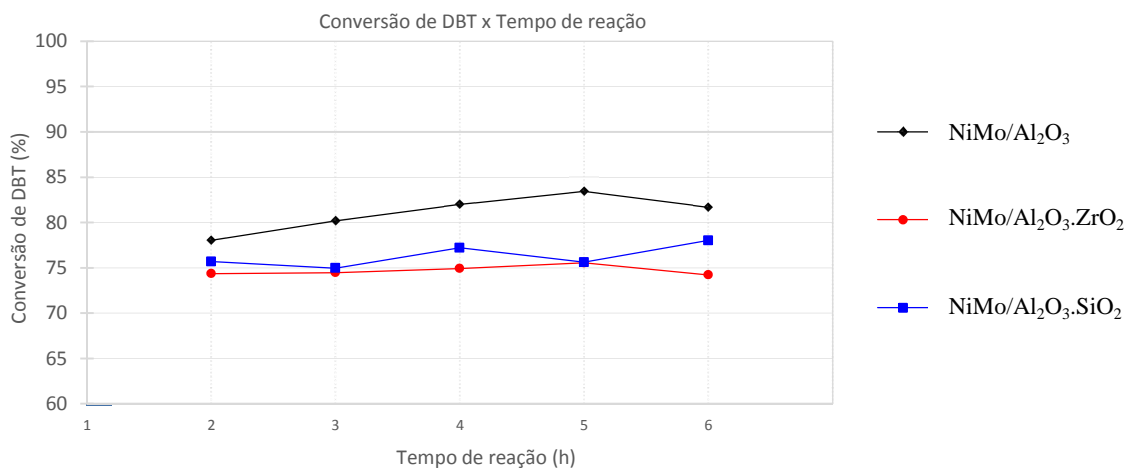
<i>Tipo de alumina</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Conversão de DBT (%)</i>
<i>Com dopante Zr</i>	Branco - Al ₂ O ₃ .ZrO ₂ pellets	0
	NiMo/Al ₂ O ₃ ZrO ₂	74
<i>Cat. de referência</i>	BR323/CENPES	99

Fonte: Produção da autora.

Novamente, o teste em branco confirma que apenas o suporte alumina com o dopante Zr, não possui atividade catalítica, portanto, somente é possível a conversão do DBT para o material impregnado com NiMo, que apresentou resultado de 74%, inferior ao catalisador de referência Br323.

As Figuras 5.21 e 5.22 a seguir apresentam as curvas da conversão de DBT dos cinco catalisadores preparados.

Figura 5.21 - Conversão do DBT em função do tempo dos catalisadores NiMo.



Fonte: Produção da autora.

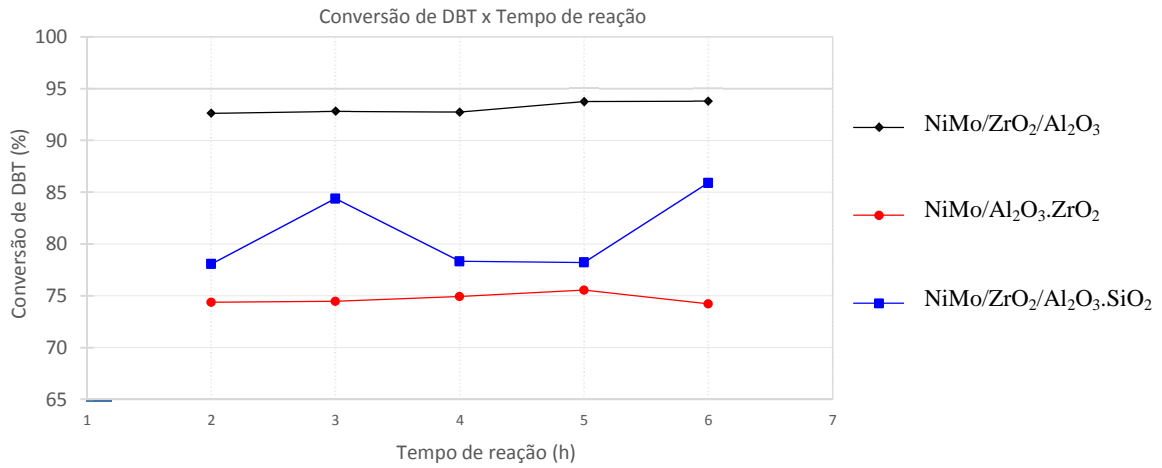
A partir da comparação das curvas de conversão de DBT dos catalisadores contendo NiMo, observa-se que a melhor atividade catalítica obtida foi para o material suportado em alumina sem dopante 81% média. Os catalisadores contendo o dopante Zr e o dopante Si, ambos adicionados pelo método de coprecipitação, apresentaram conversão da ordem de 75%, ambos inferiores ao catalisador sem dopante na alumina.

A Figura 5.22 apresenta as curvas da conversão de DBT dos catalisadores contendo o dopante Zr, a partir da adição pela coprecipitação (NiMo/Al₂O₃.ZrO₂) e da adição pelo método da impregnação incipiente (NiMo/ZrO₂/Al₂O₃ e NiMo/ZrO₂/Al₂O₃.SiO₂).

A curva de conversão do catalisador NiMo/ZrO₂/Al₂O₃ apresentou a maior conversão (~94%) em relação aos outros catalisadores, que continham o dopante Si e o dopante Zr adicionado via coprecipitação.

Os catalisadores preparados a partir do suporte contendo alumina sem dopante, apresentam os melhores resultados de conversão. Quando adicionado 10% de zircônia a este material a conversão aumentou de 81% para 94%, ou seja, a zircônia aumentou a atividade catalítica do material, provavelmente devido à alteração da natureza ácida da superfície do suporte.

Figura 5.22 - Efeito do dopante Zr na conversão do DBT em função do tempo dos catalisadores NiMo.



Fonte: Produção da autora.

Conforme esperado e citado na literatura, houve influência do dopante Zr na atividade catalítica do DBT, pois as melhores atividades catalíticas foram obtidas a partir da dos materiais dopados com Zr via metodologia de impregnação incipiente.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais foi possível concluir que:

Síntese dos precursores dos suportes:

- O método de precipitação do hidróxido de alumínio levou, conforme esperado, a formação da fase pseudoboemita, composto precursor da gama-alumina, suporte mais utilizado industrialmente em catalisadores.
- As adições dos compostos dopantes ocasionam diminuições nos valores das massas específicas das aluminas não moldadas obtidas após calcinação.
- A precipitação do hidróxido de alumínio na presença do composto de zircônio, não altera significativamente as propriedades texturais da alumina de transição, principalmente os valores de área específica e volume de poros.
- A adição dos compostos contendo os elementos dopantes, Si e Zr, durante a etapa de formação do hidróxido de alumínio não ocasiona segregações significativas de fases cristalinas dos óxidos de zircônio e de silício, indicando as elevadas dispersões desses óxidos na alumina.

Moldagem dos precursores dos suportes:

- A conformação por extrusão dos hidróxidos contendo Zr ou Si, empregando o ácido acético como agente de peptização, resulta em aluminas com maiores valores de área específica, quando esses valores são comparados com a alumina sem dopantes.
- Não foi observado aumento na resistência mecânica quando da adição do zircônio à alumina por impregnação. Ao contrário, no caso do suporte alumina modificado com o zircônio, observa-se uma diminuição no valor de resistência mecânica. Em ambos os casos, os efeitos podem ser atribuídos ao pH ácido da solução impregnante.

Impregnação dos suportes:

- A impregnação das aluminas, modificadas ou não, com os metais níquel e molibdênio, respectivamente com 4,5% e 21%, levam, conforme esperado, a diminuições nos valores de área específica e de volume de poros causadas, fenômeno relacionado à obstrução dos poros de menor diâmetro, ou seja, aqueles que são responsáveis pela área.
- O material impregnado com os metais níquel e molibdênio, obtido da impregnação da alumina modificada com silício, resulta no catalisador com as melhores propriedades texturais, uma vez que o suporte de origem apresenta o maior valor de área específica e volume de poros.

Avaliação dos catalisadores:

- A reação de decomposição da amônia de interesse em propulsores de satélite indica que os materiais com e sem Zr impregnado apresentam níveis de acidez não muito diferentes. No caso da determinação dessa propriedade com auxílio da piridina como molécula sonda, a alumina impregnada com zircônia apresenta acidez levemente superior, quando comparado com o mesmo material sem o dopante. Essa diferença não foi constatada quando da adsorção com a molécula sonda a amônia.
- A distribuição dos produtos formados na reação de HDS do DBT demonstra que os catalisadores dopados ou não, seguiram preferencialmente o mecanismo de dessulfurização direta (DDS) do dibenzotiofeno, uma vez que se observa a formação majoritária do composto bifenil (BF), e não do ciclohexilbenzeno (CHB).
- Os resultados de avaliação catalítica mostram que os suportes Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ quando impregnados com Zr antes dos metais Ni e Mo, produzem catalisadores mais ativos na reação de hidrodessulfurização do DBT, quando os mesmos são comparados com os catalisadores preparados apenas com os metais Ni e Mo. Portanto, o dopante Zr influencia no aumento da atividade catalítica na reação de HDS do DBT, conforme citado na literatura e confirmado pela análise

da molécula sonda de piridina, devido a alteração da acidez de Lewis da superfície do suporte alumina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D4179-11**: standard test method for single pellet crush strength of formed catalysts and catalyst carrier. West Conshohocken, PA: ASTM International, nov. 2011. 3p.
- BADOGA, S.; SHARMA R.V.; DALAI A. K.; ADJAYE J. Hydrotrating of heavy gas oil mesoporous zircônia supported NiMo catalyst with EDTA. **Fuel**, v. 128, p. 30-38, 2014.
- BERGAMASCHI, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia** - uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio. 2005. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - IPEN/CNEN-SP, São Paulo, 2005.
- CASTEL, B. **Les alumines et leurs applications**. Paris: Nathan, 1990. 74p.
- CHAN, B. M.; SEUNG I. C.; KYUNG, T. K., KYUNG, H. L.; SOON, H. H. Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process. **Materials Science and Engineering: A**, v. 395, p. 124-128, 2005.
- CHEN, W. H.; KO, H. H.; SAKTHIVEL, A.; HUANG, S. J.; LIU, S. H.; LO, A. T.; TSAI, T. C.; LIU, S. B. A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: influence of promoter and sulfation treatment. **Catalysis Today**, v. 116, p. 111-120, 2006.
- COBLE, R. L.; KINGERY, W. D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 39, p. 377-385, 1956.
- CUNHA, D. S.; CRUZ, G. M. Hydrogenation of benzene and toluene over Ir particles supported on γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 236, p. 55-66, 2002.
- CUNHA, D. S. **Catalisadores Ir/ γ Al₂O₃** - interação metal-suporte. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1995.
- CRUZ, G. M.; CUNHA, D. S.; RODRIGUES, J. A. J.; FREITAS, A. G. Correlation Between Metal Content and Types of Sites in Ir/Al₂O₃ Catalysts. **Catalysis Today**, v. 5, p. 473-482, 1989.
- DAOUS, M. A.; ALI, S. A. Deep desulfurization of gas over NiMo catalysts supported on alumina-zirconia composites. **Fuel**, v. 97, p. 662-669, 2012.
- DHAR, G. M.; SRINIVAS, B. N.; RANA M. S.; KUMAR, M. S. K. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts-a review. **Catalyst Today**, v. 86, p. 45-60, 2003.

EMEIS, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 141, p. 347-354, 1993.

FANG, W.; LAI, W.; SONG, W.; PANG, L.; WU, Z.; SHENG, N.; LI, J.; ZHENG, J.; YI, X. The effect of starch addition on combustion synthesis of NiMo-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulphurization. **Journal of Catalysis**, v. 303, p. 80-91, 2013.

FIGUEIREDO, M. C.; MORGADO, E. JR.; MOURE, G. T. Aluminas cataliticamente ativas e suportes de catalisadores. **Boletim técnico PETROBRAS**, Rio de Janeiro, n°40 (2/4), p. 67-78, 1997.

GITZEN, W.H. **Alumina as a ceramic material**. Columbus, Ohio: Wiley-American Ceramic Society, 1970. 264p.

HE, J.; LI, Q. L.; FAN Y.N. Dispersion states and acid properties of SiO₂-supported Nb₂O₅. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 202, p. 121-127, 2013.

HUGUIER, P. **Introduction générale à la stabilisation et propulsion**. La Technologie Spatiale Française, IFP Éditeur, 1971. p. 281-290.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). INPE testa com sucesso propulsor espacial. **INPE Notícias**. 2013. Disponível em: <http://www.inpe.br/noticias/noticia.php?Cod_Noticia=3317>. Acesso em: 22 mai. 2015.

JOFRE, J. B. F. **Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ aplicados a sistemas propulsivos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

KOLASA, S.; LEWANDOWSKI, M.; SAYAG, C.; DJEGA-MARIADASSOU, G. Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Catalysis Today**, v. 119, p. 7-12, 2007.

LECRENAY, E.; SAKANISHI K.; MOCHIDA I.; SUZUKA T. Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 175, p. 237-243, 1998.

LEE, R. Z.; ZHANG, M.; NG, F. T. T. Hydrodenitrogenation of quinoline over a dispersed molybdenum catalyst using in situ hydrogen. **Topics in Catalysis**, v. 37, p. 121-127, 2006.

LYRA, D. G. P. **Modelo integrado de gestão de qualidade do ar da região metropolitana de Salvador**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

MAITY, S. K. et al. Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 153, p. 121-127, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO (IBP). **Manual de caracterização de catalisadores (IBP)**, Rio de Janeiro: Comissão de catálise, 1995. 111p.

MOTA, D. A. et al. Transporte rodoviário e poluição ambiental. **Revista Eletrônica FACP**, ano II, nº 03, 2013. Disponível em: <<
<<http://198.136.59.195/~facp/revista/index.php/reFACP/article/view/17>>. Acesso em: 15 nov. 2015.

MENDOZA-NIETO, J. A. et al. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deephydrodesulfurization. **Fuel**, v. 110, p. 268-277, 2013.

NONO, M. C. A. Tetragonal-to-Monoclinic Transformation Influence on the Mechanical Properties of CeO₂- ZrO₂ Ceramics. **Materials Science Forum (Online)**, v. 498-499, p. 506-511, 2005.

NONO, M. C. A. **Nanostructured ceria-zirconia ceramics for structural applications**. In: PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE, COATINGS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (NANOSMAT), 2005, Aveiro, Portugal. **Proceedings...** Aveiro: University of Aveiro, 2005 a. v. 1. p. EP237-39.

OLIVEIRA, C. F. et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. **Applied catalysis A: General**, v. 372, p. 153-161, 2010.

PAULINO, P. N.; ZACHARIAS, M. A.; MONTEIRO, W. R.; RODRIGUES, J. A. J.; CORTEZ, G. G. O efeito do Nb₂O₅ no comportamento catalítico de V₂O₅/Nb₂O₅-Al₂O₃. In: CONGRESSO ARGENTINO DE CATÁLISE, 15., 2007, La Plata, Argentina. **Anales...** La Plata: [s.n], 2007.

PRICE, T. W.; EVANS, D. D. **The status of monopropellant hydrazine technology**. Pasadena: Jet Propulsion Laboratory, 1968. p. 21. (JPL-32-1227).

RANA, M. S. et al. MoCo(Ni)/ZrO₂-SiO₂ hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, p. 89-97, 2004.

RODRIGUES, J. A. J. **Décomposition de l'Hidrazine sur des carbures et nitures de molybdène et tungstène – application aux micropropulseurs de satellite**. 1996. Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Paris, França, 1996.

RODRIGUES, J. A. J.; CRUZ, G. M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; BUGLI, G. **Carbetos e nitretos de elementos de transição com porosidade controlada**. nº PI 9501693-INPI, 1995 a.

RODRIGUES, J. A. J.; CRUZ, G. M.; HINCKEL, J. N.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. **Carbetos e nitretos de elementos de transição aplicados na decomposição da hidrazina**. nº PI 9501616-INPI, 1995 b.

RODRIGUES, J. A. J.; M.H., F.; MONTEIRO, W. R.; NETTO, D. B.; ZACHARIAS, M. A. Síntese e moldagem de aluminas empregadas em sistemas micropropulsivos de satélites. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 5., 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABEQ, 2004.

RODRIGUES, J. A. J.; MONTEIRO, W. R.; ZACHARIAS, M. A.; FERNANDES, F. A. Síntese, moldagem e caracterização de aluminas empregadas em micropropulsores de satélites. In: ENCONTRO PARANAENSE DE ENGENHARIA E CIÊNCIA, 1., 2004, Toledo. **Anais...** Toledo: Unioeste, 2004 a.

RODRIGUES, J. A. J.; L.B., T.; H.J.; I. F.; MONTEIRO, W. R.; ZACHARIAS, M. A. Síntese e caracterização de aluminas para aplicação como suporte de catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 5., 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABEQ, 2004 b.

RUIZ-ROSAS, R.; BEDIA, J.; ROSAS, J.; LALLAVE, M.; LOSCERTALES, I.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J. e CORDEROAL, T. Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers. **Catalysis Today**, v. 187, p. 77-87, 2012.

SOARES, M. S. **Avaliação de novos catalisadores de irídio disperso em suportes Al_2O_3 - Nb_2O_5 com vistas à micropropulsão de satélite.** 2015. Exame de qualificação (Doutorado) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

SOARES NETO, T.G. **Catalisadores de Ir/ Al_2O_3 e Ir-Ru/ Al_2O_3 para a decomposição de hidrazina.** 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 1998.

SOBCZYKA, D. P. et al. Adsorption assisted desorption of NH_3 on c-alumina studied with positron emission profiling. **Catalysis Letter**, v. 94, p. 37-43, 2004.

TOLEDO, E.C.V.; MEYER, J.F.C.A.; MACIEL FILHO, R. Modelagem dinâmica de um reator de hidrotreatamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás/UNIFACS, 2005.

VIEIRA, R. **Synthèse et utilisation de nouveaux catalyseurs nanostructurés de décomposition de l'hydrazine pour des applications spatiales.** Tese (Doutorado em Catálise e Físico-química) - Université Louis Pasteur de Strasbourg, França, 2003.

VISSENBERG, M. J.; VAN DER MEER, Y.; HENSEN, E. J.; DE BEER, V. H. J.; VAN DER KRAAN, A.M.; VAN SANTEN, R.A.; VAN VEEN, J.A.R.; Effect of support interaction on the sulfidability of Al_2O_3 - and TiO_2 -supported CoW and NiW hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 151-163, 2001.

ZAITSEV, L. M. Zirconium hydroxides. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 11, p. 900-904, 1966.