

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nº 99

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DA MISTURA  
DIBENZOTIOFENO/ISOCTANO

*Mestrando: Anna Carolina Silva de Aguiar*

*Orientadores: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho*

*Prof. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa*

PPEQ – Programa de Pós  
Graduação em Engenharia  
Química

CEP: 50740 – 521

Cidade Universitária – Recife  
– PE

Telefax: 0-xx-81-21267289

Recife/PE

Julho/2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ANNA CAROLINA SILVA DE AGUIAR

DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DA MISTURA DIBENZOTIOFENO/ISOCTANO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Recife/PE

Julho/2007

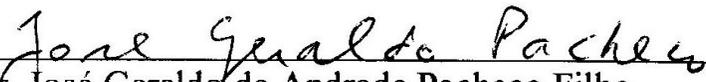
**A282d      Aguiar, Anna Carolina Silva de.**

Dessulfurização oxidativa da mistura dibenzotiofeno / isoctano /  
Anna Carolina Silva de Aguiar. - Recife: O Autor, 2007.

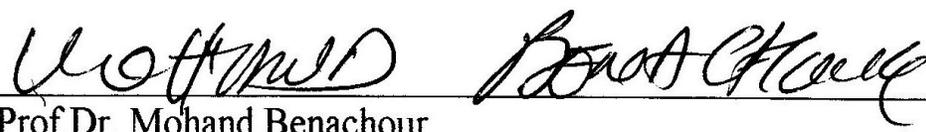
xv, 104 folhas, il : figs., tabs.

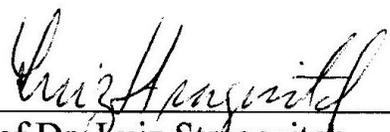
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2007.

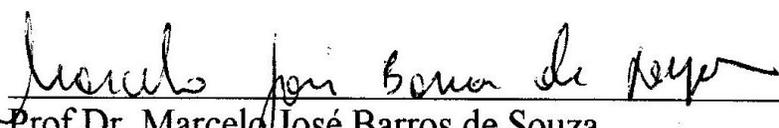
Dissertação de Mestrado defendida em 31 de julho de 2007 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Profa.Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Mohand Benachour  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Luiz Stragevitch  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Marcelo José Barros de Souza  
Departamento de Engenharia Química da UFS

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
- UFPE**

**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS -  
CTG**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
- DEQ**

**PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS EM  
PETRÓLEO E GÁS NATURAL - PRH-28  
ANP/FINEP**

**COORDENADOR :  
PESQUISADOR  
VISITANTE**

**COMITÊ GESTOR:**

**PROFESSORES:**

**ALUNO:  
ESPECIALIDADE  
GRADUAÇÃO:**

**ENDEREÇO**



**PRH 28 - PROGRAMA DE  
RECURSOS HUMANOS EM  
PETRÓLEO E GÁS NATURAL**

- **PROF. SÉRGIO LUCENA**
- **ENG. PAULO ESTEVÃO**
  
- **CELMY B. M. BARBOSA**
- **CESAR AUGUSTO M. ABREU**
- **MOHAND BENACHOUR**
- **SÉRGIO LUCENA**
  
- **AUGUSTO KNOECHELMANN**
- **CARLOS EDISON LOPES**
- **CELMY B. M. BARBOSA**
- **CESAR AUGUSTO M. ABREU**
- **LUIZ STRAGEVITCH**
- **MOHAND BENACHOUR**
- **NELSON MEDEIROS DE LIMA FILHO**
- **SANDRA MARIA SARMENTO**
- **SÉRGIO LUCENA**
- **YEDA MEDEIROS DE OLIVEIRA**

**ANNA CAROLINA SILVA DE AGUIAR  
PÓS- DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS  
DO PETRÓLEO  
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS - PRH-28  
RUA PROF. ARTHUR DE SÁ, S/N, CIDADE  
UNIVERSITÁRIA-RECIFE-PE - CEP. 50740-521  
<http://www.laco.ufpe.br/prh28/>  
TELE/FAX. 081-21267289 / 21267274  
E-MAIL: PRH28UFPE@UOL.COM.BR  
E-MAIL: LUCENA@UFPE.BR**

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus, por estar comigo em todos os momentos;
- A minha família, os meus pais Damião e Luiza Aguiar e minhas irmãs Sandra e Cristiane pelo incentivo, paciência, carinho e confiança em mim;
- Aos orientadores Prof.<sup>a</sup> Celmy Barbosa, Prof. José Geraldo pela convivência e conhecimentos no desenvolvimento deste trabalho;
- O Alexandre Oliveira pelo incentivo para a realização do Mestrado;
- Aos meus amigos de iniciação científica, Rafael, Katiuccia, Leila, Emmanuel, Jadson e Diego, pela ajuda durante a realização deste trabalho, tanto laboratório, quanto na paciência de ficarem ao meu lado nas situações mais difíceis;
- Aos meus colegas do mestrado, Aleksándros, Andressa, Andreza, Daniela, Flávia, Genilson, Geraldo, Helena, Jean, Leonardo, Mariana, Silvio, Solange, Thayse e Valdério, pelos momentos que em vivemos durante este curso;
- A UFPE, em especial a todos do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química;
- A todos os professores do Departamento de Engenharia Química que me auxiliaram todas as vezes que tive dúvidas durante o trabalho e pelo conhecimento repassado durante as aulas teóricas;
- Ao Professores Augusto Knoechelmann e Maurício Motta, pelas críticas construtivas apresentadas na banca de qualificação.
- Aos Professores Marcelo Souza, Mohand Benachour e Luis Stragevitch pela participação da banca de qualificação final.
- Aos Laboratórios de Combustíveis e de Processos Catalíticos pela estrutura para o desenvolvimento deste trabalho e pelas amizades ali conquistadas;
- Aos Laboratórios de Difração de Raios – X, - DF; Laboratórios de Materiais – ITEP, Laboratório de Combustíveis – UFPB.
- Ao amigo Flávio Garret, secretário do Programa de Pós Graduação em Engenharia química, pelo apoio e amizade em todas as horas;
- A Dona Dora e aos colegas do DEQ pela ajuda e compreensão;
- A ANP e a CAPES, pelas bolsas concedidas, e a PETROBRAS pelos recursos financeiros para a realização desta pesquisa;
- E a todos aqueles que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A preocupação com a emissão de poluentes no meio ambiente está provocando o surgimento de leis mais rígidas, que restringem o teor de enxofre na gasolina e no diesel. As indústrias de petróleo têm investido em novas tecnologias de remoção de enxofre com o intuito de diminuir os gastos e, principalmente, de melhorar o rendimento para atender às novas especificações de remoção para a produção de combustíveis mais limpos. O objetivo deste trabalho é investigar o processo de dessulfurização oxidativa, promovendo uma mudança na polaridade do composto sulfurado dibenzotiofeno (DBT), contido na gasolina sintética, através da reação de oxidação catalítica. Os catalisadores utilizados foram o  $\text{MoO}_3$  calcinado e não calcinado, 1% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As caracterizações foram realizadas através de análises de absorção atômica (AA), difração de Raios – X (DRX), análise termogravimétrica (TG), área específica (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). As reações foram planejadas no intuito de encontrar a temperatura, os catalisadores, volume de peróxido de hidrogênio, volume de acetonitrila, tempo de reação e massa de catalisador mais eficientes na remoção do composto sulfurado. Os testes catalíticos foram realizados a 30, 45 e 60 °C, utilizando uma mistura modelo composta por isoctano e 1000 ppm de DBT, peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a acetonitrila, como solvente extrator. Foram realizados, também, testes de extração do enxofre na ausência de catalisador, a fim de verificar os efeitos causados apenas pelo solvente extrator e pelo agente oxidante. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa (CG). Dentre os catalisadores testados, o melhor resultado foi obtido com o  $\text{MoO}_3$  calcinado e não calcinado e 5%  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que apresentaram uma remoção total do DBT contido no isoctano, sendo este oxidado a dibenzotiofeno sulfonado (DBTS). Este resultado foi obtido na reação realizada a 60 °C. Os demais catalisadores apresentaram uma taxa percentual de conversão de enxofre inferior a 30%. No entanto, pode-se observar que, em geral, houve aumento na conversão para DBTS através do aumento da temperatura de reação para todos os catalisadores. Também foram estudados os efeitos da relação mistura modelo/ acetonitrila/ peróxido, observando os melhores resultados na relação 1,0: 1,0: 20,0 para mistura modelo/acetonitrila/peróxido de hidrogênio, respectivamente.

Palavras chaves: dessulfurização, dibenzotiofeno, peróxido de hidrogênio.

## ABSTRACT

The concern with the pollutants emission has demanded more rigid laws, which restricting the gasoline and diesel sulphur content. Petroleum industries have invested on new sulphur removal technologies to decrease this problem. The oil industries have invested in new sulphur removal technologies, so it might decrease the expenses and, mainly, improve the yield to achieve new specifications of removal for producing a cleaner fuel. This work had the objective to study oxidative desulfurization process, to oxidize dibenzothiophene (DBT) in the presence of hydrogen peroxide, contained in the synthetic gasoline. Calcined and non-calcined  $\text{MoO}_3$ , 1% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were used as catalysts. Characterization were done by AA, XRD, TG, BET, SEM and EDS analysis. The aim of reactions had been planned to find best conditions of temperature, catalysts, hydrogen peroxide and acetonitrile volume, time of reaction and mass of catalyst were studied to improve sulphur compounds removal. Catalytic tests had been carried out at temperatures of 30, 45 and 60 °C, using a standard mixture composed by 1000 ppm of DBT diluted in isooctane, with hydrogen peroxide as oxidant agent and acetonitrile as extractor solvent. Sulphur extraction tests without catalysts had been carried out, in order to verify the effect of the extraction solvent and the oxidant agent amount. Reaction products were analyzed by gas chromatography (CG). Among the tested catalysts, the best results were obtained with calcined and non-calcined  $\text{MoO}_3$  and 5%  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , which showed almost total removal of DBT contained in the isooctane, which was oxidized to sulphurated dibenzothiophene (DBTS). These results were obtained for a temperature of 60 °C. The others catalysts presented an extraction rate less than 30%. On the other hand, for all catalysts it was observed that while increasing the temperature, there was an increasing on the conversion to DBTS. Best result was obtained with mixture/acetonitrile/hydrogen peroxide, ratio of 1,0: 1,0: 20,0.

Key-words: Desulfurization, Dibenzothiophene, Hydrogen peroxide.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b><u>INTRODUÇÃO</u></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>O PETRÓLEO</b>	<b>6</b>
2.1.1	O REFINO DO PETRÓLEO	6
2.1.2	DESTILAÇÃO DO PETRÓLEO	8
2.1.3	PROCESSOS INTERMEDIÁRIOS	9
<b>2.2</b>	<b>GASOLINA</b>	<b>10</b>
2.2.1	COMPOSIÇÃO DA GASOLINA	11
2.2.2	ÍNDICE DE OCTANO OU OCTANAGEM DA GASOLINA	12
2.2.3	RESÍDUOS ORIGINADOS NO PROCESSO DE COMBUSTÃO DA GASOLINA	13
<b>2.3</b>	<b>REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS</b>	<b>14</b>
2.3.1	HIDRODESSULFURIZAÇÃO	15
2.3.2	ADSORÇÃO	16
2.3.3	BIODESSULFURIZAÇÃO	17
2.3.4	DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA	18
2.3.4.1	Utilização do peróxido como agente oxidante	18
2.3.4.2	Escolha do catalisador	20
2.3.4.3	Escolha do solvente Extrator	22
2.3.4.4	Modelagem cinética	27
<b>3</b>	<b><u>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u></b>	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>PREPARAÇÃO DE CATALISADORES</b>	<b>32</b>
3.1.1	PRECIPITADO DE MOLIBDÊNIO:	32
3.1.2	ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO:	32
3.1.3	ÓXIDO DE FERRO:	32
3.1.4	CATALISADORES DE MOLIBDÊNIO E FERRO SUPORTADOS EM ALUMINA:	33
3.1.4.1	Pré-tratamento do suporte catalítico	33
3.1.4.2	Impregnação metálica	34
<b>3.2</b>	<b>TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b>	<b>35</b>
3.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)	36

3.2.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TG/DTG)	36
3.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	38
3.2.3.1	Metalização da amostra	38
3.2.4	ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	39
3.2.5	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS):	40
3.2.5.1	Tratamento de preparação da amostra para Absorção Atômica	41
3.2.6	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA – MÉTODO DE BRUNAUER, EMMET E TELLER (BET)	41
<b>3.3</b>	<b>TESTES CATALÍTICOS DE OXIDAÇÃO</b>	<b>42</b>
3.3.1	TESTES A TEMPERATURA AMBIENTE:	42
3.3.2	TESTES A TEMPERATURA DE 45 E 60C	43
<b>3.4</b>	<b>TESTES DE EXTRAÇÃO</b>	<b>44</b>
<b>3.5</b>	<b>ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO DO LÍQUIDO</b>	<b>44</b>
3.5.1	CURVA DE CALIBRAÇÃO DE DBT E DBTS EM CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE	45
<b>3.6</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA</b>	<b>47</b>
3.6.1	SISTEMA DE EXTRAÇÃO	47
3.6.2	SISTEMA EXTRAÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>51</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b>	<b>51</b>
4.1.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	51
4.1.2	ABSORÇÃO ATÔMICA	53
4.1.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	54
4.1.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	59
4.1.5	ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	65
4.1.6	BET	71
<b>4.2</b>	<b>REMOÇÃO DO COMPOSTO SULFURADO DBT EM ISOCTANO</b>	<b>72</b>
4.2.1	RESULTADO DO TESTE DE EXTRAÇÃO	72
4.2.2	RESULTADOS DE TESTES CATALÍTICOS	74
4.2.2.1	Efeito da relação mistura modelo / acetonitrila	76
4.2.2.2	Efeito do volume de peróxido de hidrogênio	77
4.2.2.3	Efeito da massa de catalisador	78
4.2.2.4	Efeito da temperatura de reação	82
<b>4.3</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA</b>	<b>86</b>
4.3.1	SISTEMA DE EXTRAÇÃO PURA	86
4.3.2	MODELAGEM DA REAÇÃO QUÍMICA	89

<b>5</b>	<b><u>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</u></b>	<b>93</b>
<b>5.1</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>93</b>
<b>5.2</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>94</b>
<b>6</b>	<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>	<b>95</b>
<b>7</b>	<b><u>ANEXO</u></b>	<b>104</b>
<b>7.1</b>	<b>MÉTODO USADO PARA REALIZAR O ATAQUE QUÍMICO</b>	<b>104</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 2.1 - Principais constituintes da gasolina .....</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 2.2 - Estrutura química dos compostos organossulfurados típicos nas frações do petróleo.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 2.3 - Resultados percentuais obtidos por García-Gutiérrez na remoção de compostos sulfurados.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 3.1 - Características do suporte catalítico utilizado na preparação do catalisador.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 3.2 - Dados calculados para a preparação dos catalisadores suportados .....</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.1 - Resultados das Análises Físico-químicas dos catalisadores de molibdênio e ferro suportados.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 4.2 - Resultados de análise da área superficial específica por adsorção de N<sub>2</sub>.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 4.3 - Resultados dos testes de extração do DBT com a acetonitrila.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 4.4 - Resultados da avaliação catalítica para as duas séries de catalisadores.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 4.5 - Resultados da influência da relação mistura modelo / acetonitrila.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 4.6 - Resultados da influência do volume de peróxido de hidrogênio a 30°C.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 4.7 – Dados calculados a partir do modelo do capítulo 3.6.2 para o catalisador de MoO<sub>3</sub>.....</i>	<i>89</i>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 - Reação de conversão do DBT a DBTS.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2.1 - Esquema simplificado de uma refinaria de petróleo Fonte: PUC-RIO .....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2.2 – Estruturas do Isoctano e do n-heptano.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3.1 - EDS mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.2 - Sistema experimental para oxidação a temperatura ambiente .....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.3 - Sistema experimental para oxidação .....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.4 - Rampa de aquecimento do cromatógrafo .....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 3.5 - Curva de calibração de enxofre (DBT) em isoctano por CG.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.6 - Curva de calibração de enxofre (DBT) em acetonitrila por CG.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.7 - Curva de calibração de enxofre (DBTS) em acetonitrila por CG.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 3.8 - Teoria do duplo filme para o sistema.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.1 - Análise térmica dos catalisadores à base de Molibdênio .....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.2 - Análise térmica dos catalisadores à base de Ferro .....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.3 - Difratogramas dos catalisadores mássicos de molibdênio .....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.4 - Difratograma do catalisador óxido de ferro.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.5 - Difratograma da Alumina - Padrão de Alumina.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.6 - Difratograma dos catalisadores de Molibdênio suportado em.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.7 - Difratograma dos catalisadores de ferro suportado em <math>\gamma</math>-alumina; .....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.8 - Micrografia do catalisador Mo não calcinado com ampliação de 2500 vezes.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4.9 - Micrografia do catalisador de Mo não calcinado com ampliação de 10000 vezes .....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.10 - Micrografia do catalisador óxido de molibdênio.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.11 - Micrografia do catalisador <math>Fe_2O_3</math> .....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.12 - Micrografia do catalisador 1%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.13 - Micrografia do catalisador 5%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.14 - Micrografia do catalisador 10%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.15 - Micrografia do catalisador 1%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.16 - Micrografia do catalisador 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.17 - Micrografia do catalisador 10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.18 - Espectro por energia dispersiva do precipitado de molibdênio.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.19 - Espectro por energia dispersiva do óxido de molibdênio .....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.20 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 1% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.21 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 5% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.22 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 10% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.23 - Espectro por energia dispersiva do catalisador mássico <math>Fe_2O_3</math>.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.24 - Espectro por energia dispersiva do catalisador 1% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.25 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 5% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.26 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 10% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>71</i>

*Figura 4.27 - Influência do catalisador na extração com acetonitrila ..... 73*

*Figura 4.28 - Influência da temperatura na extração – Fase Isoctano..... 73*

*Figura 4.29 - Influência da temperatura na extração– Fase Acetonitrila ..... 74*

*Figura 4.30 – Efeito da variação da relação gasolina sintética / acetonitrila a 30°C. .... 76*

*Figura 4.31 – Efeito da massa de catalisador MoO<sub>3</sub> sobre a remoção de enxofre a 30°C..... 79*

*Figura 4.32 – Efeito da massa de catalisador MoO<sub>3</sub> sobre a conversão de DBT..... 80*

*Figura 4.33 – Efeito da massa de catalisador 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a remoção de enxofre a 30°C..... 81*

*Figura 4.34 – Efeito da massa de catalisador 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a conversão de DBT..... 82*

*Figura 4.35 – Efeito da temperatura de reação para o MoO<sub>3</sub> sobre a remoção de enxofre..... 83*

*Figura 4.36 – Efeito da temperatura de reação para o MoO<sub>3</sub> sobre conversão de DBT em DBTS..... 84*

*Figura 4.37 – Efeito da temperatura de reação para o 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a remoção de enxofre ..... 85*

*Figura 4.38 – Efeito da temperatura de reação para o 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para conversão de DBT em DBTS. .... 86*

*Figura 4.39 – Modelagem matemática para o efeito da temperatura de extração - Fase Isoctano. .... 88*

*Figura 4.40 - Modelagem matemática para o efeito da temperatura de extração - Fase Acetonitrila..... 88*

*Figura 4.41 – Determinação da Energia de ativação para o MoO<sub>3</sub>..... 89*

*Figura 4.42 – Modelagem matemática para extração com reação química, MoO<sub>3</sub>, 30°C..... 90*

*Figura 4.43 - Modelagem matemática para extração com reação química, MoO<sub>3</sub>, 45°C..... 91*

*Figura 4.44 - Modelagem matemática para extração com reação química, MoO<sub>3</sub>, 60°C..... 91*

*Figura 4.45 – Ajuste do modelo – Fase Isoctano – MoO<sub>3</sub> ..... 92*

*Figura 4.46 - Ajuste do modelo – Fase Acetonitrila – MoO<sub>3</sub>..... 92*

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

### ABREVIATURAS:

AA	Absorção atômica
BET	Área superficial específica – Método de Brunauer, Emmett e Teller
BT	Benzotiofeno
C3	Propano
C4	Butano
C8	Octano
CAFOR	Planta de Gás
DBT	Dibenzotiofeno
DBTS	Dibenzotiofeno sulfonado
DL	Diesel leve
DMDBT	Dimetil-dibenzotiofeno
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMT	Dimetil tiofeno
DP	Diesel pesado
DRX	Difração de raios-X
DS	Diesel
DTG	Termogravimetria derivativa
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FCC	Unidade de craqueamento catalítico
FGLP	Fracionamento de Gás Liquefeito do Petróleo
GC	Gás combustível
GC-AED	Cromatografia líquida
GC-FPD	Cromatografia gasosa com detector fotométrico

GLP	Gás liquefeito de Petróleo
GOL	Gás óleo leve
GOP	Gás óleo pesado
HDS	Hidrodessulfurização
HDTD	Hidrotratamento de diesel
HDTQ	Hidrotratamento de querosene
LCO	Óleo leve de reciclo
MDBT	Metil-dibenzotiofeno
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MT	Metil tiofeno
NFCC	Nafta de craqueamento catalítico
NL	Nafta leve
NP	Nafta pesada
NREF	Nafta reformada
OCC	Óleo clarificado
ODES	Óleo desasfaltado
ODS	Dessulfurização oxidativa
ONG	Organizações não governamentais
PM	Peso molecular, g. mol <sup>-1</sup>
QAV	Querosene de aviação
QUE	Querosene
RASF	Resíduo asfáltico
RAT	Resíduo atmosférico
RV	Resíduo de vácuo
SEM	Scanning Electron Microscopy
TG	Análise termogravimétrica

TPA	12-ácido tugsfosfórico
UDA	Unidade de destilação atmosférica
UDASF	Unidade de desasfaltamento
UDV	Unidade de destilação a vácuo
WDS	Comprimento de onda

**SIMBOLOS:**

$\alpha$	Ordem de reação em relação ao DBT
A	Fator de frequência
$\beta$	Ordem de reação para o catalisador
$C_A$	Concentração do DBT, mg DBT.kg <sup>-1</sup> Isoctano.
$C_{A_{Ac}}$	Concentração de DBT na acetonitrila, mg DBT. kg <sup>-1</sup> Acetonitrila.
$C_{A_{AcInt}}$	Concentração de DBT na interface da acetonitrila, mg DBT.kg <sup>-1</sup> Acetonitrila.
$C_{A_I}$	Concentração de DBT na fase isoctano, mg DBT.kg <sup>-1</sup> Isoctano.
$C_{A_{Int}}$	Concentração de DBT na interface da fase isoctano, mg DBT.kg <sup>-1</sup> Isoctano.
$C_{A_{10}}$	Concentração inicial de DBT na fase isoctano, mg DBT.kg <sup>-1</sup> Isoctano
$C_B$	Concentração do catalisador, mg catalisador.
$C_{CAI}$	Concentração do catalisador, mg catalisador.
$C_C$	Concentração de DBTS na fase acetonitrila, mg DBTS.kg <sup>-1</sup> Acetonitrila
$E_a$	Energia de ativação, kJ/mol.
H	Constante de Henry
$k_1$	Constante de velocidade da reação química para o DBT, min <sup>-1</sup> .
$k_2$	Constante de velocidade da reação química para o DBTS, min <sup>-1</sup> .
$K_{LA1}$	Condutância na fase isoctano, L/min.
$K_{LA2}$	Condutância na fase acetonitrila, L/min.

m	Massa do sal precursor, g.
MA	Massa da gama-alumina, g.
MM	Massa do componente metálico, g.
M <sub>s</sub>	Massa do sólido catalítico, g.
ρ	Densidade do sólido, g/cm <sup>3</sup>
P%	Percentual desejado para cada catalisador
r	Velocidade da reação química
R	Constante universal dos gases, J/mol.K.
-r <sub>A</sub>	Taxa de variação da concentração de A em função do tempo
t	Tempo, min.
T	Temperatura, °C ou K.
T <sub>f</sub>	Temperatura final, °C, K
T <sub>i</sub>	Temperatura inicial, °C, K.
V <sub>Ac</sub>	Volume de acetonitrila, mL
V <sub>I</sub>	Volume de isoctano, mL
V <sub>L</sub>	Volume do líquido, mL.
Z	Direção da difusão

## 1 INTRODUÇÃO

Todos os dias acompanhamos na televisão, nos jornais e revistas as catástrofes climáticas e as mudanças que estão ocorrendo, rapidamente, no clima mundial. Nunca se viu mudanças tão rápidas e com efeitos devastadores como tem ocorrido nos últimos anos.

A Europa tem sido castigada por ondas de calor de até 40 graus centígrados, ciclones atingem o Brasil (principalmente a costa sul e sudeste), o número de desertos aumenta a cada dia, fortes furacões causam mortes e destruição em várias regiões do planeta e as calotas polares estão derretendo (fator que pode ocasionar o avanço dos oceanos sobre cidades litorâneas). O que pode estar provocando tudo isso? Os cientistas são unânimes em afirmar que o aquecimento global está relacionado a todos estes acontecimentos.

Pesquisadores do clima mundial afirmam que este aquecimento global está ocorrendo em função do aumento de poluentes, principalmente de gases derivados da queima de combustíveis fósseis (gasolina, diesel, etc.) na atmosfera. Estes gases (ozônio, gás carbônico e monóxido de carbono, principalmente) formam uma camada de poluentes, de difícil dispersão, causando o efeito estufa. O desmatamento e a queimada de florestas e matas também colaboram para este processo. Os raios do Sol atingem o solo e irradiam calor na atmosfera. Como esta camada de poluentes o calor é retido na atmosfera resultando no aumento da temperatura global. Embora este fenômeno ocorra de forma mais evidente nas grandes cidades, já se verifica suas consequências em nível global.

Além destes gases o dióxido de enxofre  $SO_2$  produzido pela queima dos combustíveis fósseis, também tem recebido atenção especial dos órgãos governamentais mundiais devido à severidade de seus efeitos, quer seja, sobre as pessoas, animais ou mesmo sobre a vegetação (DA SILVA, 2002).

Preocupados com estes problemas, organismos internacionais, ONGS e governos de diversos países já estão tomando medidas para reduzir a poluição e a emissão de gases na atmosfera. O Protocolo de Kioto, assinado em 1997, previa a redução de gases poluentes para os próximos anos. Porém, países como os Estados Unidos tem dificultado o avanço destes acordos. Os EUA, país responsável por cerca de um terço das emissões mundiais, decidiu manter o seu

país fora do acordo alegando que a redução da emissão de gases poluentes poderia dificultar o avanço das indústrias no país.

Apesar da negativa dos EUA para assinar o protocolo de Kioto, a preocupação com o meio ambiente está causando o surgimento de leis mais rígidas. A Europa, os Estados Unidos e o Brasil, restringem fortemente o teor enxofre na gasolina e no diesel. Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis são principalmente os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofenos e seus derivados alquilados, benzotiofeno e dibenzotiofenos. Estes compostos têm uma importante contribuição na poluição atmosférica em grandes centros urbanos, uma vez que quando em combustão são transformados em óxidos de enxofre que levam à formação de chuva ácida e materiais particulados. A legislação dos países desenvolvidos como os Estados Unidos da América e alguns países europeus em 2006 limitaram o teor de enxofre nos combustíveis a 15 e 10 ppm, respectivamente (MCCORMICK, 2005).

O Brasil apresenta um consumo anual de 40 bilhões de litros de diesel com 500 ppm de enxofre para o diesel metropolitano das grandes cidades e 2000 ppm de enxofre para o diesel para uso no interior (BRITO, 2004). O País produz também 22 bilhões de gasolina com até 1000 ppm de enxofre (ULLER *at al*, 2003), provocando, desta forma, uma emissão de 84 mil toneladas de enxofre na forma de gases tóxicos pela queima da gasolina e diesel. Por este motivo, o Brasil segue a mesma tendência dos países desenvolvidos no sentido de reduzir o teor de enxofre nos combustíveis, especialmente no diesel usado nas grandes cidades.

Para minimizar o efeito do enxofre na atmosfera está em vigor desde maio de 2006 no Brasil a resolução nº 373 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) que estipula os teores de compostos sulfurados presentes nos combustíveis em 500 ppm (metropolitano) e 2 mil ppm (interior). Para 2009, o novo teor estipulado pelo órgão ambiental é de 50 ppm para ambos.

As indústrias de petróleo têm investido em novas tecnologias de remoção de enxofre com o intuito de diminuir os gastos e, principalmente, de melhorar o rendimento para atender às novas especificações ambientais. A técnica de remoção dos compostos sulfurados presentes nos derivados de petróleo utilizados convencionalmente é o hidrorefino. O processo onde ocorre a reação do hidrogênio com o enxofre presente, produzindo o H<sub>2</sub>S. Para realização desta reação, é preciso utilizar altas temperaturas e pressões, o que pode tornar o processo bastante dispendioso. Isto torna o produto final com elevado valor, o que não é desejado pelas

indústrias de petróleo. Além do alto custo, o hidrefino não apresenta bom rendimento na remoção do composto dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados (GRANGE, 1997).

No caso da gasolina, um outro agravante é que o processo de dessulfurização promove a hidrogenação de outros compostos insaturados, podendo diminuir a sua octanagem. Faz-se necessário então o desenvolvimento de rotas alternativas, que não utilizem o hidrogênio e operem em condições mais brandas do que a hidrodessulfurização (ULLER *et al.*, 2003).

Visando a diminuir os custos e obter melhores rendimentos na remoção do DBT, as refinarias têm investido na pesquisa de novas tecnologias viáveis financeiramente e que apresentem eficiência para atender a legislação ambiental. (ZANNIKOS *et al.*, 1995)

Dentre os novos processos de remoção de enxofre pesquisadas atualmente, as principais são a dessulfurização oxidativa (ODS), adsorção e biodessulfurização (GROSSMAN *et al.*, 2001).

A biodessulfurização tem sido estudada não só pela Energy Biosystems com suas patentes (MONTICELLO, 1995), mas também pelo Escritório de Tecnologias Industriais do Departamento de Energia Americano (BORON, 2000).

O processo de adsorção é também um processo bastante estudado para a remoção de enxofre de combustíveis fosseis. A dessulfurização por adsorção, porém, enfrenta dois desafios principais; (i) desenvolver adsorventes com uma alta capacidade e (ii) com seletividade às combinações de enxofre (principalmente aromático) em cima de outro aromático e combinações de olefinas presentes nos combustíveis (JEEVANANDAM, 2005).

O processo de dessulfurização oxidativa (ODS) parece muito promissor e atualmente a atenção sobre ele vem crescendo (YU *et al.*, 2005). Este processo utiliza condições mais amenas com temperatura ambiente e pressão atmosférica, quando comparado com condições mais severas usadas no processo catalítico convencional de hidrodessulfurização (HDS). O ODS é baseado na porção conhecida de compostos orgânicos sulfurados que são oxidados. Isto consiste de uma reação de oxidação seguida por extração de produtos oxidados.

A hidrodessulfurização de compostos orgânicos sulfurados como tiol, sulfato, di-sulfato, tiofenol, tiofeno e seus derivados alquiados, benzotiofeno e di-benzotiofenos é possível somente pela quebra das ligações C-S. (DAVIDSON *et al.*, 1994)

Na dessulfurização oxidativa ocorre à formação do sulfóxido com a introdução de um átomo de oxigênio no enxofre, seguido da formação da sulfona com dois átomos de oxigênio, conforme mostrado na Figura 1.1. A sulfona promove uma mudança na polaridade dos compostos sulfurados, facilitando sua separação dos outros compostos presentes no combustível, sendo então extraídos com adsorvedores ou algum solvente polar (SHARIPOV & NIGMATULLIN, 2005).

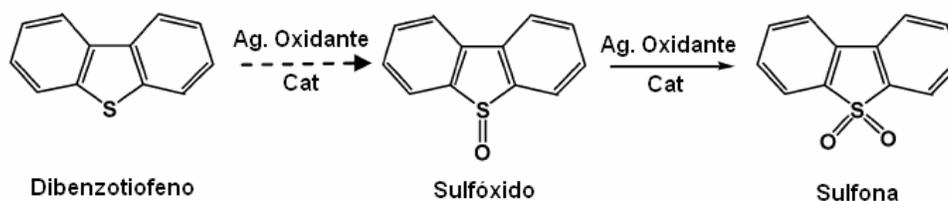


Figura 1.1 - Reação de conversão do DBT a DBTS

O grande desafio do processo ODS tem sido encontrar os melhores catalisadores e agentes oxidantes que conciliem eficiência e baixo custo. Catalisadores à base de manganês, nióbio, molibdênio, vanádio, dentre outros metais, têm sido testados por diversos autores em suas formas mássicas e suportadas, na grande maioria, em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (CAERO *et al.*, 2005). Algumas argilas têm sido desenvolvidas, como a montmorillonita (PERGHER *et al.*, 1999) e a limonita estudada por De Souza (2002 e 2003).

O agente oxidante mais utilizado neste processo de ODS tem sido o peróxido de hidrogênio. Ele tem apresentado bons rendimentos além do baixo custo. No entanto, poucos catalisadores têm apresentado bons resultados na obtenção do radical livre responsável pela oxidação, além de serem necessárias temperaturas mais altas. Outros agentes oxidantes têm sido estudados, dentre eles o ozônio e alguns perácidos (CHICA *et al.*, 2006).

A escolha de um solvente extrator adequado é necessária para se obter seletividade na remoção dos compostos polares, já que, no combustível real, existem aromáticos e olefinas que podem ser extraídas por alguns solventes polares como acetonitrila. Os solventes com maior incidência de utilização encontrados na literatura foram a acetonitrila, a água, o etileno glicol e alguns álcoois (CAERO *et al.*, 2005).

Este trabalho teve como objetivo estudar a dessulfurização oxidativa em uma mistura combustível modelo (dibenzotiofeno em isoctano), utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio, com uso de catalisadores a base de molibdênio e/ou ferro mássicos e suportados em alumina, previamente preparados e caracterizados a fim de se obter correlações

entre suas propriedades catalíticas e suas características químicas e morfológicas, dando subsídios para obtenção de uma formulação mais eficiente. Para o melhor catalisador utilizado neste processo foi desenvolvido um modelo cinético.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo será apresentado um estudo bibliográfico realizado sobre os processos de remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis automotivos, obtidos a partir do refino do petróleo, bem como os catalisadores mais estudados.

### **2.1 O Petróleo**

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos composta de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre, combinados de forma variável, conferindo características diferenciadas aos diversos tipos de crus encontrados na natureza.

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Admite-se que sua origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton - protozoários, celenterados e outros, causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias, que, ao longo de milhões de anos foram se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo.

#### ***2.1.1 O Refino do Petróleo***

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados.

O processo produtivo numa refinaria pode ser descrito através dos passos mostrados na Figura 2.1.

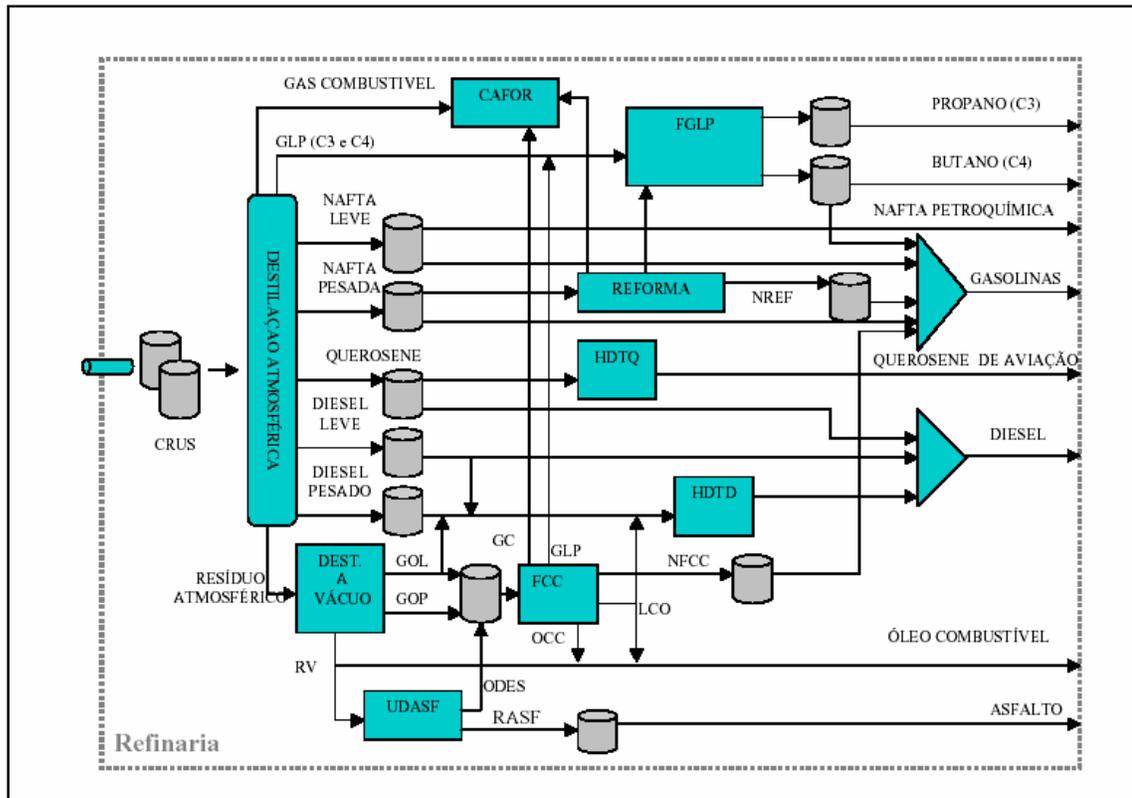


Figura 2.1 - Esquema simplificado de uma refinaria de petróleo Fonte: PUC-RIO

1. O petróleo (cru) é recebido por um oleoduto com data/hora e volumes definidos (item) na área de crus da refinaria e é alocado em um ou mais tanques (recebimento de item). Um ou mais tanques enviam petróleo à unidade de destilação atmosférica (UDA), que separa esta carga em diferentes frações, as quais serão destinadas aos diversos processos da refinaria.
2. A fração, ou corte, de gás combustível (GC) é enviada em sua totalidade à Planta de Gás (CAFOR) da refinaria para gerar energia e participar na produção de hidrogênio;
3. O GLP (gás liquefeito do petróleo) é enviado para a unidade FGLP (Fracionamento do gás liquefeito do Petróleo) para ser separado em propano (C3) e butano (C4), que serão vendidos como produtos finais ou, no caso do C4, utilizado na mistura de gasolina (gasoline blending);
4. A Nafta leve de destilação (NL) é enviada para tanques, para mais tarde ser vendida como nafta petroquímica, ou para ser utilizada na produção de gasolina automotiva;

5. A Nafta pesada (NP) pode ser enviada para a reforma para aumento de octanagem (Reformado - NREF) para produção de gasolina, ou diretamente para ser utilizada na mistura de gasolina;
6. O Querosene (QUE) pode ser enviado para a unidade de hidrotratamento de querosene (HDTQ) para ser tratado e vendido como querosene de aviação (QAV), ou ser utilizado na produção de óleo diesel;
7. O Diesel leve (DL) pode ser enviado diretamente para a produção de diesel, ou para o hidrotratamento de diesel (HDTD), para mais tarde ir para a produção de diesel (DS);
8. O Diesel pesado (DP) é enviado diretamente para o HDTD, para mais tarde ir para a produção de diesel;
9. O Resíduo atmosférico (RAT) é enviado para a unidade de destilação a vácuo (UDV) onde é separado em: Gasóleo leve (GOL), Gasóleo Pesado (GOP) e resíduo de vácuo (RV):
10. O GOL pode ser enviado totalmente para a unidade de craqueamento catalítico (FCC), para a produção de GC, GLP, Nafta de Craqueamento Catalítico (NFCC), Óleo leve de reciclo (LCO) e Óleo Clarificado (OCC), ou pode ser em parte misturado à corrente de DP;
11. O GOP é totalmente enviado à FCC;
12. O RV é enviado para a unidade de desasfaltamento (UDASF) para a produção de óleo desasfaltado (ODES) e resíduo asfáltico (RASf).

### ***2.1.2 Destilação do Petróleo***

O petróleo bruto, ou cru, deve ser submetido à destilação para que tenha seu potencial energético efetivamente aproveitado. Normalmente as refinarias contam com duas unidades de processo para efetuar a destilação do petróleo: Destilação Atmosférica e Destilação a Vácuo.

A destilação atmosférica é um processo físico de separação, baseado na diferença entre os pontos de ebulição dos compostos coexistentes numa mistura líquida. Como os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos presentes na mistura do petróleo aumentam com seus pesos

moleculares, ao se variarem as condições de aquecimento do petróleo, é possível vaporizarem-se compostos leves, intermediários e pesados que, ao se condensarem, podem ser separados. Neste processo, ocorre, também, a formação de um resíduo bastante pesado que, nas condições de temperatura e pressão da destilação atmosférica, não se vaporiza. Por isso existe a necessidade de se submeter este resíduo ao outro processo de separação (Fonte: [www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG\\_0599.EXE/5969\\_3.PDF](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/5969_3.PDF)).

O resíduo de vácuo, produzido na destilação atmosférica, é um corte de alto peso molecular e baixo valor comercial. Contudo, existem frações nele, como os gasóleos, de mais alto valor e que não podem ser vaporizadas na destilação atmosférica, pois o limite máximo de temperatura da destilação é inferior aos seus pontos de ebulição.

Como a temperatura de ebulição varia diretamente com a pressão, ao se reduzir a pressão, reduz-se o ponto de ebulição. Então, trabalhando em pressões sub-atmosféricas é possível retirar do resíduo atmosférico os gasóleos. Este processo se chama destilação a vácuo.

### ***2.1.3 Processos Intermediários***

Os processos intermediários de uma refinaria é o que mais varia de uma planta para outra. Nele estão todos os processos de separação e tratamento das frações de petróleo vindas da destilação. Na planta ilustrada neste trabalho (Figura 2.1), pode-se separá-los em:

#### **1. Planta de Gás (CAFOR):**

A planta de gás basicamente gera energia através da queima do gás combustível. O gás combustível é utilizado para outras finalidades em uma refinaria, como produção de hidrogênio para ser utilizado em processo de dessulfurização. Todavia, nesta abordagem, serão considerados produtos que não os derivados diretos do petróleo (chamados utilidades) como Hidrogênio, Enxofre, Vapor, etc.

#### **2. Craqueamento Catalítico (FCC):**

No craqueamento catalítico, a carga entra em contato com um catalisador em uma temperatura elevada, resultando na ruptura das cadeias moleculares.

Na FCC, podem ser produzidos, a partir do gasóleo da carga: gás combustível, gás liquefeito do petróleo (GLP), nafta de craqueamento catalítico, óleo leve de reciclo, óleo pesado de reciclo (totalmente reciclado) e óleo clarificado.

### 3. Reforma Catalítica (REFORMA):

A Reforma Catalítica consiste no rearranjo da estrutura molecular dos hidrocarbonetos contidos em certas frações de petróleo, com o intuito de valorizá-las.

Na Reforma, pode ser produzido, dependendo da faixa de ebulição da nafta da carga, uma nafta de alto índice de octanagem (reformado), para ser utilizada na produção de gasolina, ou um composto rico em hidrocarbonetos aromáticos nobres (benzeno, tolueno e xilenos), para serem posteriormente isolados. Neste processo também são produzidas pequenas quantidades de gás combustível e GLP.

### 4. Desasfaltação a Propano (UDASF):

Este processo tem por objetivo extrair, através da ação do propano líquido em alta pressão, um gasóleo de alta viscosidade contido no resíduo de vácuo. Como subproduto da extração, obtém-se o resíduo asfáltico que, conforme o tipo de resíduo de vácuo processado e a severidade operacional, pode ser enquadrado como asfalto ou óleo combustível ultra-viscoso.

### 5. Hidrotratamento de Querosene (HDTQ) e Diesel (HDTD):

O Hidrotratamento é um processo de refino com hidrogênio, cuja finalidade é estabilizar um determinado corte de petróleo ou eliminar compostos indesejáveis dos mesmos. O hidrotratamento pode ser empregado em todos os cortes de petróleo.

### 6. Fracionamento de Gás Liquefeito do Petróleo (FGLP):

Este processo tem como objetivo separar o Propano (C3) e o Butano (C4) contidos no GLP.

## 2.2 Gasolina

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. Esses hidrocarbonetos são, em geral, mais "leves" do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia

carbônica (normalmente de 4 a 12 átomos de carbono), mas seu principal constituinte são os octanos (C<sub>8</sub>). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações. A faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220°C (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Gasolina>).

A gasolina é um líquido volátil, inflamável, e pode ser obtida através da destilação do petróleo. Entretanto a crescente demanda mundial do combustível, devido ao surgimento do motor a explosão, promoveu o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas para se obter um maior rendimento na produção. Passaram a ser empregados processos como o craqueamento, alquilação e polimerização. Atualmente, mais de 50% da gasolina comercializada é produzida por esses métodos.

Em função das características do petróleo e do esquema de refino de cada refinaria é possível escolher as alternativas mais convenientes e econômicas para a adequação da produção às exigências da especificação. As propriedades da gasolina dependem basicamente: das características físico-químicas do petróleo processado, dos processos de refino e das respectivas condições operacionais praticadas, das proporções utilizadas de cada fração na formulação da mistura, da necessidade de otimizar a produção global da refinaria para atender as demandas dos diversos produtos e dos aditivos anti-oxidantes, anti-detonantes, detergentes, melhoradores de lubricidade, etc.

### ***2.2.1 Composição da Gasolina***

A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa. A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), etc. Quanto maior a octanagem (número de moléculas com octanos) da gasolina melhor será sua qualidade. (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Gasolina>).

A Tabela 2.1 mostra os principais constituintes da gasolina, como de suas propriedades e processos de obtenção.

Tabela 2.1- Principais constituintes da gasolina

Constituintes	Processo de Obtenção	Faixa de ebulição (°C)	Índice de Octano Motor (Clear)
Butano	destilação e processos de transformação	-	101
Isopentano	destilação, processos de transformação, isomerização	27	75
Alcoilada	alcoilação	40 - 150	90 - 100
Nafta leve de destilação	destilação	30 - 120	50 - 65
Nafta pesada de destilação	destilação	90 - 220	40 - 50
Hidrocraqueada	hidrocraqueamento	40 - 220	80 - 85
Craqueada cataliticamente	craqueamento catalítico	40 - 220	78 - 80
Polímera	polimerização de olefinas	60 - 220	80 - 100
Craqueada termicamente	coqueamento retardo	30 - 150	70 - 76
Reformada	reforma catalítica	40 - 220	80 - 85

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Gasolina>

### 2.2.2 Índice de octano ou octanagem da Gasolina

Nos motores a explosão a gasolina é vaporizada e recebe certa quantidade de ar. Essa mistura é então comprimida e explode sob a ação de uma faísca elétrica produzida pela vela do motor. A explosão desloca o pistão e esse movimento é aproveitado para produzir trabalho.

Muitas vezes a mistura explosiva detona, ao ser comprimida. Essa detonação antecipada, chamada de *knocking*, prejudica o trabalho do motor, diminuindo sua potência e rendimento.

Foram então realizados diversos estudos, procurando verificar quais componentes da gasolina resistiam à compressão sem detonar, até que se descobriu que o melhor era o 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) e o pior o heptano normal:



Figura 2.2 – Estruturas do Isoctano e do n-heptano

Esses dois compostos foram adotados como referência para se medir a resistência à compressão sem detonação:

Ao isoctano, que detona apenas a compressões elevadas e era superior a qualquer gasolina em 1927 (quando o índice foi adotado) atribuiu-se o índice 100.

Ao heptano, que é particularmente susceptível a detonar, foi dado o índice zero.

Uma mistura que contenha 70% do primeiro e 30% do segundo tem, pois 70 octanos. A gasolina de 70 octanos é então a que se comporta como a mistura anterior.

### 2.2.3 Resíduos originados no processo de combustão da gasolina

Considera-se atualmente que a gasolina (basicamente formada de octano) contém em sua formulação álcool etílico e uma série de aditivos.

Quando o etanol e o isoctano reagem com oxigênio na câmara de combustão, temos a formação de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e vapor de água (H<sub>2</sub>O):



Os aditivos também reagem provocando a formação de partículas sólidas que são lançadas na atmosfera junto com o vapor de água e gás carbônico.

O ar atmosférico é uma mistura de gases, a qual 78% é nitrogênio (N<sub>2</sub>). O calor da combustão pode causar a reação do gás nitrogênio com o oxigênio, formando os óxidos respectivos:



A maioria das emissões de SO<sub>2</sub> no Brasil deriva do uso de combustíveis de petróleo com alto conteúdo de enxofre. O SO<sub>2</sub> emitido para a atmosfera, após oxidação, pode ser transformado em trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) que, na presença de umidade do ar, dá origem ao ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e respectivos sais, contribuindo assim para a formação de chuvas ácidas.



Como os ciclos do motor são muito rápidos, pode haver a combustão dos gases pode ser incompleta e parte dos átomos de carbono podem ser transformados em monóxido de carbono (CO) ou simplesmente em fuligem (C):



### 2.3 Remoção de compostos sulfurados

A busca por combustíveis com menor teor de poluentes tem sido alvo de intensa corrida tecnológica, em especial, quanto ao teor de enxofre, principal responsável pela emissão de óxidos de enxofre, componentes essenciais para a formação da chuva ácida. A hidrodessulfurização (HDS) é um dos métodos mais utilizados na purificação do petróleo. Esta técnica utiliza catalisadores para remoção do enxofre. Todavia, há alguns derivados de enxofre que são extremamente difíceis de serem retirados, especificamente o 4,6-dimetil--dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), composto com alto peso molecular que contém o enxofre fechado em cadeias laterais, o qual se encontra em compostos de derivados do petróleo, sendo refratário aos processos de dessulfurização mais severos que existem.

Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis representam uma importante fonte de emissão de óxidos de enxofre e material particulado na atmosfera (ZANNIKOS *et al.*, 1995). A legislação dos países desenvolvidos adotou teores limites de enxofre de 10 ppm nos combustíveis da Europa em 2009, 30 ppm na gasolina americana entre 2004-2007 e 15 ppm no diesel americano entre 2006-2010. Os limites cairão para cinco ppm no futuro próximo (COLLINS *et al.*, 1997; LIOTA & HAN, 2003). O Brasil segue a mesma tendência para os combustíveis usados nas grandes cidades.

### **2.3.1 Hidrodessulfurização**

Os compostos sulfurados, além de serem fator de poluição ambiental, via emissões de óxidos de enxofre quando da queima de combustíveis, são também causadores de corrosão, venenos para catalisadores metálicos, como os de platina empregados na reforma catalítica de naftas, visando à produção de aromáticos e gasolina de alta octanagem, e os de níquel empregados na reforma a vapor, visando à produção de gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>) (FARO JÚNIOR, 1994).

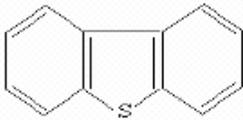
De um modo geral, quanto mais pesada a carga, maior é a concentração, complexidade e refratariedade dos compostos a serem removidos, aumentando assim, proporcionalmente, a severidade das condições de operação.

A hidrossulfurização (HDS) é o processo mais utilizado nas indústrias de petróleo para remover, com eficiência, impurezas indesejáveis em frações hidrocarbônicas (compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, olefinas, metálicos, etc), que possuem baixo ponto de ebulição, através de reações com o hidrogênio (SPEIGHT, 1988).

Para frações do petróleo com alto ponto de ebulição os compostos organossulfurados presentes possuem predominantemente anéis tiofênicos.

Estes compostos incluem tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e seus derivados alquilados (Tabela 2.2), mais difíceis de serem removidos por HDS (SHOREY, 1999).

Tabela 2.2 - Estrutura química dos compostos organossulfurados típicos nas frações do petróleo

Tipo de Composto Organossulfurado	Estrutura Química
Mercaptanas	R-S-H
Sulfetos	R <sup>1</sup> -S-R <sup>2</sup>
Dissulfetos	R <sup>1</sup> S-S-R <sup>2</sup>
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	

**Fonte: SHOREY, 1999.**

### 2.3.2 Adsorção

O processo de adsorção surge como alternativa econômica e eficiente para complementar o processo do hidrotreatamento do FCC, com a vantagem de não comprometer a octanagem da gasolina e poder realmente conferir níveis muito baixos de enxofre, conforme será exigido dentro de poucos anos (SANTOS *et al*, 2005).

Existe um processo para a remoção de enxofre por adsorção patenteado em março de 1998 por Robert L. Irvine nos EUA. O processo é conhecido como o processo Irvad e trata corrente líquida hidrocarbônica, incluindo a gasolina do FCC e a nafta de coqueamento, contendo relativos altos níveis de heteroátomos indesejáveis, especialmente nitrogênio, enxofre e oxigênio. O processo utiliza um adsorvente sólido à base de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que é colocado em contato com o hidrocarboneto, à temperatura ambiente, em um leito fluidizado. O adsorvente pode ser termicamente regenerado e possui promotores inorgânicos para aumentar

a sua capacidade de adsorção em relação aos contaminantes polares e polarizáveis (IRVINE, 1999).

### **2.3.3 Biodessulfurização**

A biotecnologia é uma nova tecnologia que utiliza bactérias que produzem capazes de remover parte das impurezas presentes tanto nos óleos crus como nos produtos refinados. Enxofre, nitrogênio e metais pesados podem ser retirados antes ou depois de removidos do solo. Se injetados diretamente nos poços, os biocatalisadores contribuem para quebrar as moléculas tornando mais fácil a sua extração. As grandes companhias como Chevron, Shell e Texaco estão desenvolvendo aplicações em escala industrial (ULLER *et al*, 2003).

A dessulfurização biocatalítica reduz potencialmente os gastos energéticos por operar a baixas temperaturas e pressões e eliminam a necessidade de processamento posterior de H<sub>2</sub>S, pois produz um resíduo não tóxico. Como a biocatálise é muito seletiva, não há reações indesejáveis como a de saturação de olefinas (ULLER *et al*, 2003).

A primeira patente de biodessulfurização surgiu na década de 50 e foi desenvolvida nos primeiros anos 70 e 80, mas a bactéria que retirava o enxofre atacava também a parte hidrocarboneto das moléculas de poli aromáticos heterocíclicos contendo enxofre e outras moléculas poli aromáticas. No fim da década de 80 foi identificada uma bactéria promissora que retirava o enxofre sem atacar os hidrocarbonetos. Ultimamente o caminho para a metalização do dibenzotiofeno (DBT) foi completamente esclarecido verificando-se que a dessulfurização do processo é obtida após uma série de reações enzimáticas (ULLER *et al*, 2003).

A bactéria tolerante à gasolina já foi identificada, isolada e clonada por alguns laboratórios, mas ainda é necessário um melhor conhecimento dos mecanismos de atuação das enzimas, o melhoramento genético das bactérias, o desenvolvimento do processo e do bioreator e determinar até que teores de enxofre são possíveis chegar economicamente (ULLER *et al*, 2003).

### 2.3.4 Dessulfurização oxidativa

Os processos de dessulfurização oxidativa ou oxidessulfurização (ODS), objeto de interesse deste trabalho, começaram a ter importância a partir de 1998 quando grupos de pesquisa em diversas partes do mundo passaram a desenvolver trabalhos nesta área.

Os primeiros trabalhos publicados foram às patentes de oxidação com peróxido de hidrogênio catalisado por ácido (FREYERMUTH *et al.*, 1961) e a patente da BP Co. sobre métodos de dessulfurização de frações do petróleo de alto peso molecular com oxidação catalítica em presença de metais platina, paládio, níquel ou vanádio e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Relata-se que as condições ótimas para o processo de oxidação dependem do material a ser tratado bem como o agente oxidante empregado. Resíduo atmosférico do petróleo contendo 4 % p/p de enxofre foi oxidado com hidroperóxido de cumeno, peróxido de hidrogênio com ácido acético e peróxido de bário. O melhor resultado obtido com uso de sete moles de hidroperóxido de t-butila por g-átomo de enxofre, 85 °C, 15 minutos de reação, alcançando-se remoção de 28%. Foi testado oxidação com oxigênio molecular e catalisadores suportados de níquel, paládio ou vanádio, obtendo-se um máximo de 22% de remoção. (BP Co. 1964).

#### 2.3.4.1 Utilização do peróxido como agente oxidante

O uso de peróxido de hidrogênio com ácido foi estudado por diversos autores. Otsuki *et al* (2000) trabalhou com oxidação/extração de compostos sulfurados (derivados de tiofeno, derivados de benzotiofeno e derivados de dibenzotiofeno) em gasóleo leve contendo 1,35 % em peso de enxofre e gasóleo de vácuo com 2,17% deste contaminante, os quais foram tratados com uma mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácido fórmico e vários solventes extratores como: acetonitrila, DMF (“N,N'-dimetilformamida”) e metanol. A extração com DMF do gás óleo leve oxidado removeu 99,9% do enxofre obtendo o melhor resultado entre os testes.

Kocal (2001) usou catalisadores de metais do grupo VIB (Cr, Mo) e grupo VIII (Fe, Co, Ni) suportados em alumina. Numa corrente de reciclo líquido contendo enxofre foi introduzido ácido acético e peróxido de hidrogênio em água numa proporção de 5 moles de peróxido de hidrogênio para 5 moles de ácido acético a 65°C e 30psig. O efluente contendo enxofre foi oxidado quando posto em contato com a mistura catalítica de óxido de ferro e molibdênio

(para decompor o  $H_2O_2$  não reagido) e posteriormente direcionado para um processo de extração onde a mistura de compostos de óxido de enxofre, água e ácido acético foram contatadas com acetonitrila como solvente seletivo. O refinado foi direcionado para uma coluna de destilação onde a acetonitrila foi removida. O gás óleo resultante e o líquido de reciclo foram tratados com alumina em uma coluna de adsorção para produzir uma corrente final de óleo de hidrocarbonetos com um percentual de enxofre de menos de 50% em massa.

Te *et al* (2001) estudou a oxidação de dibenzotiofeno (DBT) em tolueno como solvente modelo usando peróxido de hidrogênio com ácido fórmico ou polioximetais na forma de ácidos de fósforo e tungstênio. Foi usado uma concentração de DBT ou 4-MDBT ou 4,6-DMDBT (ou uma mistura de dois ou três desses) dissolvido num recipiente com tolueno, e brometo de tetra-octilamônio adicionado como agente de transferência de fase. O peróxido de hidrogênio (30 % em peso, 100g) foi adicionado num recipiente e misturado a uma rotação de 500rpm durante 10 min, depois o catalisador em polioximetalato foi adicionado no tanque para iniciar a reação durante os tempos de 5; 10; 30; 60; 90 e 120 min e submetido a uma análise de cromatografia líquida GC-AED onde se constatou a remoção de 86,3 % em peso de enxofre com o dibenzotiofeno e 85,2% em peso com o dibenzotiofeno sulfonado. Este procedimento é bem semelhante ao processo de Aida (1993) que utilizou uma mistura de óleo comercial médio contendo 0,56% em peso e uma mistura de ácido fórmico com  $H_2O_2$  e água e posteriormente usou um processo de adsorção (adsorvente: alumina) e extração (solvente: acetonitrila) obtendo respectivamente 99,3% e 89,8% de remoção do enxofre da carga inicial.

Mei *et al.* (2003) estudaram a oxidação do DBT em tolueno com peróxido de hidrogênio e brometo de tetraoctilamônio em presença de catalisador ácido fosfotungstístico e sob efeito de ultra-som, obtendo-se 99% de conversão.

Ali *et al.* (2006) estudaram a dessulfurização oxidativa do óleo diesel utilizando o peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador ácido a base de ácido fórmico e ácido acético e a extração dos compostos oxidados foi realizado com o solvente extrator acetonitrila. A ODS do óleo foi realizada à temperatura de 50°C e pressão atmosférica, obtendo um percentual de remoção superior a 92%. Ali também estudou a extração pura dos compostos sulfurados e obteve um resultado de aproximadamente 45% de remoção de enxofre.

#### 2.3.4.2 Escolha do catalisador

O molibdato é normalmente usado como catalisador para determinação iodométrica de peróxido de hidrogênio. Complexos de peróxidos de metais de transição tem sido usados em reação de oxidação por serem muito mais reativos do que o peróxido de hidrogênio [8]. Lydon et al. [8] estudaram a reação formação do complexo oxodiperóxido de molibdênio ( $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ ) a partir do íon  $\text{HMoO}_3^+$  coordenado com moléculas de água e peróxido de hidrogênio em meio ácido. Com o objetivo de promover a dessulfurização do diesel, Samatov et al. [9] observaram a maior atividade para oxidação de sulfetos a sulfóxidos com uso do complexo molibdênio peroxo bis-sulfóxido. Campestrini et al. [10] estudaram a oxidação de sulfeto de metil fenila com uso de complexos oxo-diperóxido de molibdênio dissolvidos em dicloroetano, observando uma boa atividade de oxidação. Wang [11] usou hidroperóxido de tert-butila em presença de catalisadores de molibdênio, cromo, tungstênio, vanádio e nióbio suportados em alumina, calcinados por 15h a 500°C. A oxidação do benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT), e 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) usou 16% em peso de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados indicaram que a reatividade da oxidação desses compostos de enxofre decresce na ordem de  $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} \gg \text{BT}$  e a atividade catalítica decresce na ordem:  $\text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_3$ .

Kocal (2001) usou catalisadores de metais do grupo VIB (Cr, Mo) e grupo VIII (Fe, Co, Ni) suportados em alumina. Na corrente líquida contendo enxofre foi introduzido ácido acético e peróxido de hidrogênio em água. A oxidação ocorreu quando foi posto em contato esta corrente com a mistura catalítica de óxido de ferro e molibdênio (para decompor o  $\text{H}_2\text{O}_2$  não reagido) e posteriormente direcionado para um processo de extração onde a mistura de compostos de óxido de enxofre, água e ácido acético foram separados com o uso da acetonitrila como solvente seletivo.

Yazu *et al* (2001, 2003) oxidou dibenzotiofenos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por “12-ácido tugsfosfórico” (TPA) em tetra-decano e acetonitrila num sistema bifásico para obter suas correspondentes sulfonas e demais produtos. A oxidação processada com a acetonitrila obteve mais sulfonas e maior remoção de enxofre do tetradecano. O sistema de oxidação bifásico foi muito eficiente na remoção de enxofre em óleos leves. As sulfonas não migram para a fase n-

octano, permanecendo na acetonitrila. O TPA foi dissolvido em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%) e misturado com acetonitrila e n-octano, posteriormente esta mistura bifásica foi aquecida obtendo uma remoção de 99% do enxofre presente na fase n-octano.

Corma *et al* (2003) obteve resultados semelhantes com zeolita Ti-beta e mesoporosos Ti-MCM. Introduziu o catalisador em um reator de vidro com agitação a 80°C por 7 horas com gasolina pesada contendo 1380 ppm de enxofre e hidroperóxido de t-butila (TBHP, solução a 80% em peso). Os resultados mostram que catalisadores do tipo peneiras moleculares micro ou mesoporosas contendo titânio na rede e fora da rede com diâmetros de poros maiores que 0,6 nm apresentaram uma conversão de 98% para remoção de enxofre na amostra analisada. Catalisadores microporosos reivindicados são zeolitas ITQ-7, UTD-1, mordenita, beta, ITQ-16 com Ti na rede e fora da rede. Os mesoporosos são MCM-41, MCM-48 ou SBA-15 com Ti na rede (Ti tetraédrico) e Ti extra-rede (Ti octaédrico), medidos com espectroscopia UV-visível e Raman, com ligações Si-C, formando um material híbrido orgânico-inorgânico proveniente da síntese ou da sililação pós-síntese. A vantagem desta patente foi na eliminação da etapa posterior de separação e obtenção de um subproduto derivado do TBHP o tert-butanol que representa um oxigenado que aumenta a octanagem da gasolina. Podendo usar também como oxidantes peróxidos ou hidroxiperoxidos inorgânicos como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, perboratos ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ureia com um co-disolvente acetonitrila. A oxidação de 15 g de gasolina contendo 240 ppm de enxofre a 80 °C, usando 50 mg de zeolita beta com Ti na rede e extra-rede e 120 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (sol. 35% em peso) por 7 horas levou a uma remoção de 98% de enxofre.

A LYONDEL desenvolveu um processo para produção de diesel com ultra-baixo teor de enxofre com oxidação catalítica usando catalisador e t-butil hidroperóxido como agente oxidante, adequado para refinarias de pequeno e médio porte. O custo baseado em dados de uma unidade piloto, estimado para uma planta com capacidade de processar 30.000 BPD (barris/dia) de diesel americano para obter produto com 8 ppm de enxofre, foi de 750 dólares/capacidade BPD de investimento e 2,5 centavos de dólar por galão de custo operacional. A empresa pretende instalar uma planta de demonstração semi-comercial no início de 2004 (LIOTTA, 2003).

Wang *et al* (2003) usou hidroperóxido de *terc*-butila (*t*-BuOOH) em presença de vários catalisadores de molibdênio suportados em alumina com uma solução aquosa de hepta-

molibdato de amônio ou catalisadores 11% CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35% WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e 15% ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para oxidar enxofre presente no querosene. A oxidação do benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT), e 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) foram utilizados 16% em peso de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com *t*-BuOOH para investigar a remoção desses compostos de enxofre. Todos os catalisadores foram tratados a 120°C por três horas e calcinado por 15h a 500°C. Os resultados indicaram que a reatividade da oxidação desses compostos de enxofre decresce na ordem de DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT >> BT e a atividade catalítica decresce na ordem: MoO<sub>3</sub> > WO<sub>3</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > ZrO<sub>2</sub> > CrO<sub>3</sub>. A análise das reações de oxidação dos compostos de enxofre sugerem tratar-se de uma reação de primeira ordem e a energia de ativação foi de 28±1 kJ/mol. A análise dos produtos da reação foi conduzida por cromatografia gasosa com detector FID combinado com “Chemiluminescence Detector” (SCD: Sievers-355) para analisar o enxofre.

Caero *et al* (2006) estudou a oxidessulfurização do diesel sintético composto basicamente por hexadecano e os compostos sulfurados benzotiofeno e dibenzotiofeno na presença de catalisadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nas condições de pressão atmosférica e temperatura de 60°C. Como agente oxidante foi utilizado o peróxido de hidrogênio ou o hidroperóxido de terc-butila e como solvente extrator a acetonitrila. O catalisador suportado em alumina e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante apresentaram uma remoção de benzotiofeno na faixa de 90 a 100% e 50% na remoção do DBT. Para o catalisador suportado em titânio a remoção maior foi obtida utilizando como agente oxidante o hidroperóxido de terc-butila na faixa de 77% de DBT.

Vassel *et al* (1994) obteve bons resultados na oxidação de compostos sulfurados com peróxidos formados por trióxido de metil rênio e peróxido de hidrogênio em presença de acetonitrila, pH igual a 1,0 e temperatura igual a 25 °C.

#### 2.3.4.3 Escolha do solvente Extrator

A separação das sulfonas do combustível após oxidação de compostos sulfurados tem sido reportada como uma etapa importante do processo de oxidessulfurização. Aida *et al.*(1995) conseguiram a remoção de combinações de enxofre para um nível muito baixo de combustíveis fósseis através de oxidação, destilação, extração e adsorção. Eles reduziram o

conteúdo de enxofre de gás lubrificante de 0,56% para 0,018%. Depois da adsorção com alumina, o conteúdo de enxofre diminuiu a 0,0038% seguida da oxidação e extração com N,N-dimetilformamida.

Otzuki *et al* (2000) estudou a remoção de compostos sulfurado em gasóleo leve com a mistura de peróxido de hidrogênio, ácido fórmico e vários solventes extratores como acetonitrila, DMF (N,N-dimetilformamida) e metanol. O autor afirmou que a remoção de compostos de enxofre por extração pareceu ser mais eficiente que a oxidação na corrente inicial. O solvente mais eficiente para remoção de compostos de enxofre foi o DMF, quando comparado com a acetonitrila e metanol.

Shiraishi *et al* (1999b) estudou um processo de duas fases líquido-líquido com extração do composto sulfurado com acetonitrila e oxidação com peróxido e irradiação de ultravioleta, obtendo 77% de remoção de enxofre com 36 horas de fotoirradiação. Shiraishi (1999a) apresentou um novo processo de oxidessulfurização profunda em duas etapas. A primeira transfere o composto sulfurado da gasolina craqueada para um solvente polar solúvel em água, a acetonitrila. Na segunda etapa ocorre a fotooxidação (UV 400 nm) do composto no solvente com borbulhamento de oxigênio na presença de dicianoantraceno, obtendo uma redução de enxofre de 100 para 30 ppm. Em seguida (SHIRAISHI, 2003) estudou o processo de ODS no óleo leve com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. A oxidação do dibenzotiofeno e benzotiofeno com acetonitrila ocorreu com mais eficiência com catalisador vanado-silicatos do que com titano-silicatos. O enxofre presente foi reduzido de 425ppm para menos que 50ppm (“ultra deep desulfurization level”). Compostos de nitrogênio também foram removidos do óleo leve. O vanado-silicato não pode ser regenerado porque sua atividade catalítica decresce significativamente durante a reação gerando a dissolução de espécies de vanádio na sílica quando se usa solução de acetonitrila.

Liu *et al* (2001) trabalhou com dessulfurização na fase líquida de sulfetos orgânicos, incluindo mercaptanas, tiofenos e tioéter os quais foram misturadas com n-heptano sob agitação obtendo uma remoção de mais de 99% de mercaptanas, 80% de tioéter, 79% tiofeno. A análise do enxofre total foi feita por cromatografia gasosa (CG) com detector fotométrico de chama (FPD).

Gore *et al* (2001, 2003) testou métodos de extração de nitrogenados e sulfurados oxidados com solvente seletivo insolúvel nos hidrocarbonetos e posterior etapas de filtração, decantação, centrifugação e recuperação do solvente por destilação. Gore *et al* (2001) apresentou um processo de extração dos compostos de enxofre oxidados onde o refinado (fase de óleo leve) foi separado do extrato (fase ácido acético) e analisado por GC/AED, observando-se uma remoção de 75% de enxofre. Gore *et al* (2003) dissolveu ácido bórico em água deionizada morna e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), adicionando ácido sulfúrico como catalisador. A solução foi adicionada em pequenas gotas em um recipiente contendo LAGO (“Light Atmospheric Gas Oil”) com um teor de enxofre inicial de 0,4275% de peso. O combustível resultante (aproximadamente de 92% do volume original) apresentou um percentual de redução de enxofre de até 99,7%.

A Petrobras (DE SOUZA, 2002) apresentou uma patente onde um ácido orgânico foi combinado com ácido inorgânico e limonita obtendo uma elevada remoção de compostos de enxofre e nitrogênio e olefinas presentes em gasóleos. Num recipiente foi lentamente adicionada sob vigorosa agitação a limonita na mistura de gasóleo leve (contendo 47,3 % em peso de compostos saturados, 20 % de olefinas e 33,1 % de aromáticos). Uma quantidade de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi adicionado (pH=5-6) e a mistura foi agitada por 15 minutos. Adicionou-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) (pH=5) e o sistema permaneceu agitado por uma hora a uma temperatura de 23 a 32°C. Adicionou-se ácido fórmico mais limonita (150 mesh) e mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) obtendo assim uma mistura com pH=3 e agitado por uma hora a uma temperatura de 32 a 97,5°C gerado pela reação exotérmica. O produto foi filtrado e a fase óleo foi separada, apresentando uma remoção de 50,3% de enxofre. Esta fase oleosa foi tratada por extração com N, N'-dimetilformamida (DMF) sob vigorosa agitação. Depois foi misturada com igual volume de solução tampão de difosfato (pH=3) por mais uma hora sob agitação vigorosa para remover o solvente residual e posteriormente secado com anidrido MgSO<sub>4</sub>, gerando um produto intermediário que foi analisado e constatou-se 85% de remoção de enxofre, 96,9% de remoção de nitrogênio. O óleo intermediário foi submetido à adsorção com sílica-gel, resultando numa remoção de 87,5% de enxofre 99,6% de nitrogênio.

DE SOUZA (2003) relatou também um processo de oxidação catalítica do enxofre, nitrogênio e olefinas presentes em correntes de hidrocarbonetos do petróleo, em presença de perácido (peróxido de hidrogênio e ácido orgânico) e óxido de ferro cru pulverizado, a pressão

atmosférica, com remoção de 76% de compostos sulfurados e 97 % de nitrogenados. Num ensaio utilizou-se gasóleo leve e argila limonita sob agitação por uma hora a 20°C e pressão atmosférica. Então se adicionou ácido fórmico e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% e com agitação por 1 hora numa temperatura entre 24 e 31°C causada pelo próprio calor gerado no sistema. O produto foi então filtrado. A fase oleosa foi separada e extraída com N,N'-dimetilformamida (DMF) por 1 hora sob vigorosa agitação. A fase oleosa (77 mL de volume) foi então misturada com igual volume de solução tampão (pH=3) de fosfato por 1 hora sob vigorosa agitação para remover o solvente residual e posteriormente seco com anidrido MgSO<sub>4</sub>, gerando um produto intermediário com 75,7% de enxofre removido e de até 96,7% de remoção de nitrogênio. O método utilizado para análise de enxofre presente nas amostras foi fluorescência UV (ASTM Method D-5354). O produto obtido apresenta de 100 a 2000 ppm de compostos de enxofre, entre 10 e 1500 ppm de compostos de nitrogênio e remoção de mais de 50% em peso de olefinas presentes na alimentação.

A Petrostar anunciou um processo de oxidessulfurização de diesel, onde inicialmente formase uma emulsão aquosa do diesel e a oxidação do enxofre a sulfonas ocorrendo em presença do catalisador ácido peroxiacético. As sulfonas presas ao hidrocarboneto tornam-se hidrofílicas e se transferem para a fase aquosa. Estas são convertidas em surfactantes e comercializadas para fabricação de detergentes, reduzindo os custos do processo.

Rabion *et al* (2003) estudou a oxidação de compostos de enxofre presente em frações de querosene ou n-decano como solvente modelo foi usado o peróxido de hidrogênio como agente oxidante em presença de zeólitas Ti-HMS e Ti-beta. Para 40 mL de querosene contendo 1310 ppm de enxofre, especialmente o tiofeno, foi adicionado 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), 200 mg de catalisador e 20 mL de solvente imiscível no hidrocarboneto (acetonitrila, etanol, metanol ou água) num reator de 100 mL sob agitação magnética vigorosa a uma temperatura de 60° C e 1 atm de pressão. Após a reação, as três fases (querosene, solvente+água, catalisador) foram separadas por filtração e decantação. Os produtos de oxidação (sulfonas) são pouco solúveis nos hidrocarbonetos e ficam principalmente na fase solvente com água. A solubilidade das sulfonas segue a ordem: acetonitrila > etanol > água. No caso do catalisador Ti-beta (Ti na rede) com acetonitrila num tempo de reação de 5h ocorreu remoção de 94% do enxofre. O mesmo percentual de remoção de enxofre foi obtido com o solvente etanol após 24 horas de reação. O catalisador mesoporoso Ti-HMS com acetonitrila apresentou remoção de

86% após 9 horas de reação. Resultados similares foram obtidos com a oxidação de dibenzotiofeno.

A UniPure em 2003 desenvolveu o processo “Advanced Sulfur Removal” para tratar gasolina e diesel com teor de enxofre de 300 a 1500 ppm com a obtenção de produtos com ultra baixo teor de enxofre. O processo usou peróxido de hidrogênio com ácido orgânico, semelhante aos estudos feitos desde a década de 60. A empresa continua melhorando o processo para aumentar a faixa de aplicação de hidrocarbonetos (condensados de gás natural, óleos lubrificantes, etc.) contendo até 10.000 ppm de enxofre ou mais e também para desnitração de correntes intermediárias de refinarias (LEVY, 2002a e b).

Rappas *et al* (2004) reportou processo de oxidação e extração dos compostos de enxofre da fase do hidrocarboneto combustível obtendo resultados na ordem de 98% de enxofre oxidado. O processo de remoção de compostos de enxofre em combustíveis diesel foi feito a uma temperatura entre 90 e 105°C numa proporção molar média de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio é de 20:1 a 60:1, onde uma solução oxidante foi adicionada com um excesso de peróxido de hidrogênio necessário para oxidar o enxofre presente no combustível diesel.

Konovalov *et al* (2002) relatou uma patente de um sistema catalítico que consiste num componente inerte (elemento pertencente ao grupo IIA, III, IV ou óxido de ferro) e um ativo (óxido ou um metal de transição pertencente ao grupo IB,V-VIIB ou óxido de níquel ou cobalto, ou mistura de óxidos, metais de transição e compostos orgânicos nitrogenados) aplicado na remoção oxidativa de mercaptas (“sweetening”) de correntes de hidrocarbonetos incluindo petróleo, destilados do petróleo, gasolina e querosenes que necessitem de catalisadores. Konovalov usou sílica gel a qual foi calcinada a 450°C durante 2 horas e posteriormente tratada com solução aquosa de nitrato cúprico correspondente a 0,3g de CuO por 100g do suporte. A pasta formada foi mantida por uma hora a temperatura ambiente e pressão atmosférica e calcinada por uma corrente de ar quente (1 hora a 100°C e 2 horas a 550°C) e após resfriado a temperatura ambiente e a vácuo. Foi utilizada uma solução de DMF em acetonitrila e 30% dessa solução foi adicionada à sílica e 1,5% de solução de CuCl<sub>2</sub> foi misturada a vácuo. A mistura foi aquecida a 50°C durante duas horas, esse sólido residual foi separado e tratado com ar quente e temperatura. Várias proporções foram testadas. Numa aplicação do método para tratamento do querosene utilizou-se 1,2% de CuO, 1,5% de CoO,

9% de piridina, 5% de DMF, 6% de  $\text{CuBr}_2$ , e o restante de alumina obtendo uma remoção de 99,81% de enxofre presente e o teor de remoção de enxofre mercaptana foi de 99,9%.

García-Gutiérrez *et al.* (2006) compararam o processo de dessulfurização oxidativa de compostos sulfurados presentes no diesel comercial Mexicano com aproximadamente 320ppm em peso e em uma solução de heptano contendo compostos sulfurados como: tiofeno, 2,5- dimetil tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6 – dimetil dibenzotiofeno na mesma ordem de concentração. Este estudo foi realizado utilizando o catalisador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado no equilíbrio de adsorção, o peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a acetonitrila como solvente extrator. Os testes realizados foram à temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e a pressão atmosférica e as proporções de 1: 1: 0,008 de diesel, acetonitrila e peróxido, respectivamente. O comparativo dos resultados obtidos por Garcia- Gutierrez *et al.*(2006), durante a reação de oxidessulfurização com tempo de retenção de 60 minutos está apresentado na Tabela 2.3. Ao se aumentar o tempo de reação para 75 minutos, os resultados indicaram uma remoção no diesel comercial 97,8% para a remoção de DBT.

Tabela 2.3 - Resultados percentuais obtidos por García-Gutiérrez na remoção de compostos sulfurados

Composto sulfurado	Heptano (%)	Diesel comercial (%)
DBT	98,7	84,6
4,6 DMDBT	99,7	92,7

#### 2.3.4.4 Modelagem cinética

Alguns trabalhos reportam sobre a cinética da reação de oxidessulfurização. Ford (2001) relatou que o maior produto primário da co-oxidação do indeno e tiofenol é “*trans*-2-phenylmercapto-1-indanyl hydroperoxide”, tendo estudado os mecanismos de oxidação com suas reações intermediárias. Heimlich (2001) oxidou óleo leve contendo DBT em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ácido acético a uma temperatura entre  $50^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ . Ele observou que a cinética com ordem de oxidação do DBT de 1º ordem para ácido acético e 2º ordem para o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e inversamente proporcional a concentração de água. A energia de ativação nesta faixa de temperatura 50-100° com 64,5% de ácido acético foi de 14 kcal/mole. Wallace (2001) detalha um estudo da decomposição do dióxido de dibenzotiofeno em presença de hidróxidos de sódio e potássio a  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ , fazendo um estudo dos mecanismos de reação.

Kong *et al* (2004) estudou a cinética da reação de remoção de enxofre na forma de tiofeno. A velocidade reação para o tiofeno e para o catalisador foi considerada de pseudo primeira ordem e de ordem zero para o peróxido de hidrogênio. A conversão de tiofeno foi calculada a partir da concentração inicial de tiofeno e as concentrações em tempos determinados. A conversão do tiofeno foi expressa pela Equação 2.8:

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad 2.8$$

Assumindo que o volume do solvente e a massa de catalisador eram constantes, e que foram retiradas alíquotas pequenas durante a reação. Como a oxidação de tiofeno é de pseudo primeira ordem a constante cinética da reação foi obtida através da linearização:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -kt \quad 2.9$$

sendo  $k$  é dado pelo coeficiente angular da reta plotada através do gráfico  $\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) \times t$ . A

confirmação da ordem da reação para o catalisador foi dada através do gráfico de  $\ln k \times \ln C_{cat.}$ , da mesma forma foi determinada a ordem de reação para o peróxido de hidrogênio e para o tiofeno. Através da lei de Arrhenius foi determinada a energia de ativação para a reação, que foi obtida pela inclinação do gráfico  $\ln k \times 1/T$ .

Caero *et al* (2005) estudou o processo de oxidessulfurização em hexadecano utilizando o catalisador 10%  $V_2O_5/TiO_2$ , como agente oxidante o peróxido de hidrogênio e a acetonitrila como solvente extrator. Os experimentos foram realizados em temperatura entre 30 e 70°C. Ele concluiu que: a atividade catalítica de oxidação decresce na ordem: DBT > BT > 4-MDBT > 2-MT > 2,5-DMT > 4,6-DMDBT; a energia de ativação aparente dos compostos sulfurados varia entre 35,3 – 48,4 kJ/mol e estes valores indicam o decréscimo da reatividade do DBT, quando o grupo metil é incorporado. Enquanto a quantidade de agente oxidante favorece o equilíbrio da reação, a água produzida pela decomposição deste agente inibe a reação de dessulfurização, por este motivo esta adição deve ser bem controlada. A remoção de compostos sulfurados presentes no diesel utilizando ODS apresenta resultados de alta eficiência, obtendo-se até 80% de remoção de DBT. A fração de compostos eliminados na fase do diesel, não é totalmente transformada nos sulfonas correspondente, parte é removida

por extração durante a reação. Com o processo de extração é possível remover 20% de 2-MT, 40% DBT e 2,5-DMT e mais de 50% de 4-MT e BT. Em relação à cinética de reação, a ordem de oxidação é de pseudo primeira ordem, com taxas de reação de  $0,41\text{min}^{-1}$  para o DBT e  $0,14\text{min}^{-1}$  para o 4,6-DMDBT a uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$ .

Com base na revisão da literatura sobre dessulfurização oxidativa, observa-se que:

O agente oxidante mais utilizado foi o peróxido de hidrogênio e derivados como o hidroperóxido de terc-butila (TE (2001), CORMA (2003) RABION (2003), WANG (2003), e YAZU (2001, 2003)). O maior percentual de remoção de enxofre reportado foi 99% (YAZU, 2001, 2003) o qual usou uma solução de dibenzotiofeno (DBT) em n-octano com acetonitrila sob ação catalítica do “12-tungstophosphoric acid” (TPA).

Vários autores usaram o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com adição de ácido fórmico ou ácido acético para melhorar a ação do catalisador (AIDA (1993), OTSUKI (2000), DE SOUZA (2002, 2003), KOCAL (2001), RAPPAS (2004) e ALI (2006)). O maior percentual de remoção de enxofre obtido foi 99,9% (OTSUKI, 2000), num processo de oxidação/extração do DBT numa amostra de óleo leve em presença de dimetil formamida (DMF).

Uma técnica importante para ajudar a remover os compostos sulfurados oxidados foi à adição de solventes que ajudam a dissolver as sulfonas, extraíndo-as da fase orgânica insolúvel em água. Os solventes mais usados foram acetonitrila, DMF, metanol, etanol. Rabion (2003) reportou que a solubilidade das sulfonas segue a ordem: acetonitrila > etanol > água. Otsuki (2000) observou que o DMF é mais eficiente para extrair os compostos de enxofre oxidados do que a acetonitrila e metanol.

Em relação aos grupos periódicos de catalisadores mais utilizados no processo de remoção de enxofre por oxidação podemos citar elementos do grupo IV B (Ti e Zr) que foram estudados por Rabion (2003) e Wang (2003) ambos com Ti e Zr suportados em alumina, Shiraishi (2003) em forma de silicatos de titânio e silício e Smetana (1971) na forma catalisadores de metais do grupo IV-B, V-B e VI-B. O grupo VB (V ou Nb) foi aplicado por Smetana (1971), Konovalov (2002), Shiraishi (2003), Wang (2003) e Caero (2006). O grupo VIB foi estudado por Smetana (1971), Kocal (2001), Te (2001), Konovalov (2002), Wang (2003), e Corma

(2003). Konovalov (2002) foi o único a estudar a ação catalítica do grupo IB e VIIB numa mistura catalítica. Freyemuth (1961), Kocal (2001) e De Souza (2001, 2003) fizeram aplicações com o grupo VIIB.

Os melhores resultados de remoção de enxofre em sistemas monofásicos foram obtidos por Gore (2003) que utilizou o ácido sulfúrico como catalisador e  $H_2O_2$  (30%) / ácido bórico obtendo uma remoção de 99,7% e Otzuki (2000) com ácido fórmico como catalisador e  $H_2O_2$  obtendo uma remoção de 99,9% de enxofre. Em sistemas bifásicos, os melhores resultados foram apresentados por Corma (2003) com 98% de remoção de enxofre sobre zeolita Ti-beta e mesoporosos Ti-MCM com peróxido de hidrogênio, com a vantagem de eliminação da etapa posterior de separação.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O material e a metodologia empregados, incluindo o procedimento experimental adotado na execução da presente trabalho, abrangendo, desde a preparação e caracterização dos catalisadores até a realização de operações em reator em batelada serão descritos nesta seção. Os experimentos e métodos aqui descritos foram desenvolvidos nos Laboratórios de Combustíveis e de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco.

A metodologia adotada para o desenvolvimento do trabalho seguiu as etapas:

1) Desenvolvimento de catalisadores para oxidação de compostos sulfurados em gasolina, para processos com o uso peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Síntese de materiais catalíticos.

Montagem e condicionamento de uma unidade de bancada semi-batelada, específica para oxidação em fase líquida, com sistema de análise cromatográfica, aquecimento, agitação e amostragem.

Avaliação dos diversos catalisadores preparados na unidade de bancada de reação;

2) Caracterização dos catalisadores com o objetivo de obter correlações entre suas propriedades catalíticas e suas características químicas e morfológicas.

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de análise química por absorção atômica (AA), estrutura cristalina por difração de raios-X (DRX), área superficial específica (BET) e estrutura morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e análise termogravimétrica (TG).

3) Desenvolvimento de um modelo cinético para o melhor catalisador de dessulfurização com peróxido de hidrogênio.

Realização de experimentos cinéticos.

Desenvolvimento de um modelo cinético com estimação dos seus parâmetros e validação do modelo.

### 3.1 Preparação de catalisadores

O comportamento de um catalisador depende de suas condições de preparação, e das condições de reação.

#### 3.1.1 Precipitado de molibdênio:

Foi preparado um precipitado de molibdênio ( $H_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) a partir do precursor molibdato de amônio da marca Synth PA.

Foram pesados 5,00g do precursor e dissolvido em 10mL de água deionizada a 90°C. Adicionou-se ácido acético Synth PA até a precipitação total. O material precipitado foi filtrado, lavado com álcool e secado na estufa a 110 °C por 24 horas.

#### 3.1.2 Óxido de molibdênio:

Para a preparação do catalisador mássico de molibdênio foi realizada a mesma metodologia utilizada na preparação do precipitado de molibdênio, acrescentando-se a etapa de calcinação do catalisador após a secagem do material.

Na calcinação em um forno, o material foi submetido a uma rampa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 500°C, mantendo-se por 1 hora a esta temperatura fixa, sob atmosfera de ar sintético. Seguiu-se o peneiramento do material a 45 *mesh Tyler*.

#### 3.1.3 Óxido de Ferro:

A preparação do catalisador mássico de ferro foi iniciada pesando-se a massa de  $FeCl_3$  anteriormente calculada em uma balança semi-analítica e dissolvendo-se em 100mL de água destilada. Em seguida, foi utilizado um agitador magnético e acrescentou-se 200 mL de uma solução de NaOH (2M).

A solução foi aquecida por 20 minutos a uma temperatura de 90°C para obtenção do  $Fe_2O_3$ , e esperou-se esfriar até uma temperatura ambiente e filtrou-se em papel de filtro nº 42, e Lavou-se com água destilada até que todo cloreto fosse eliminado. Em seguida, colocou-se por 24 horas o catalisador em uma estufa a 80°C até a secagem completa.

Obs.: A ausência de cloreto é verificada acrescentando-se ao filtrado algumas gotas de Nitrato de prata.

O material foi submetido à calcinação utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 500°C, mantido por 1 hora, sob atmosfera de ar sintético. Seguiu-se o peneiramento do material a 45 *mesh*.

### 3.1.4 Catalisadores de Molibdênio e Ferro suportados em alumina:

Os catalisadores, com uma composição nominal calculada foram preparados através de impregnação com excesso de solução do sal precursor sobre gama-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), em função do alto grau de dispersão metálica na superfície do catalisador que este método pode gerar.

#### 3.1.4.1 Pré-tratamento do suporte catalítico

A preparação dos catalisadores suportados de molibdênio e ferro teve início com o tratamento prévio da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , uma vez que, quando a gama alumina é submetida a altas temperaturas, tende a sofrer modificações de natureza física, podendo assim, transformar-se em alfa alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). O suporte foi pré-tratado com o objetivo de minimizar possíveis perdas de sítios receptores do metal a ser impregnado. Evitando-se com este procedimento que no decorrer da análise de atividade catalítica alguns sítios receptores contendo materiais voláteis a temperatura de reação poderiam colapsar com o metal já impregnado, causando perda de atividade catalítica por desativação térmica, além de prever modificações de natureza física na alumina. As características do suporte estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características do suporte catalítico utilizado na preparação do catalisador.

Especificação	Degussa – alumina 221
Tipo	$\gamma$ -alumina
Forma	~ esférica
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,3
Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	196,1714
Diâmetro de poros (Å)	3,6546

Fonte: Degussa

A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é um óxido básico do alumínio, de peso molecular elevado (PM=101,96 g/mol), insolúvel em água, e com potencial hidrogeniônico (pH) variando em torno de 9,0 a 10,5 em solução aquosa. Tem elevado ponto de fusão (2.070°C), fato este que justifica sua utilização

em processos químicos submetidos a altas temperaturas, podendo perder até 8% em massa durante calcinações.

O pré-tratamento térmico do suporte foi realizado, submetendo-se o suporte a uma rampa de 10°C/min sob atmosfera inerte (argônio) até atingir 900°C, quando se admitiu oxigênio, na forma de ar sintético, para promover a oxidação de possíveis óxidos não-estequiométricos de alumínio, por 60 minutos.

#### 3.1.4.2 Impregnação metálica

Dentre os vários métodos de impregnação de um metal sobre suportes catalíticos observados na literatura, foi escolhida a metodologia de impregnação úmida, visto seus excelentes resultados no grau de dispersão metálica.

Assim, tendo sido tratada termicamente, a  $\gamma$ -alumina sofreu impregnação por ferro e molibdênio em proporções diferentes através da seguinte metodologia.

Pretendeu-se formular catalisadores de ferro e molibdênio suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas seguintes proporções 1, 5 e 10 % do metal, desta maneira foram preparados catalisadores do tipo 5% Fe/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para isso foi preparado 200mL de uma solução do sal precursor de cada material, para os catalisadores a base de molibdênio o sal precursor foi o molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) e para os catalisadores de ferro o cloreto de ferro III hexa-hidratado (FeCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O), através das Equações abaixo:

$$MM = 10 \times P\% \quad 3.1$$

$$m = MM * \frac{PM \text{ sal (g/mol)}}{PM \text{ metal (g/mol)}} + 10\% \quad 3.2$$

$$MA = 10,00g - m \quad 3.3$$

Sendo:

MM =	Massa do componente metálico;
P% =	Percentual desejado para cada catalisador;
m =	Massa do sal precursor;
PM sal	Peso molecular do sal precursor;
PM metal	Peso molecular do metal;

MA Massa da gama-alumina.

Utilizou-se uma massa do referido sal, devidamente calculada de modo a preparar-se 10,00g de catalisador, levando-se em consideração uma margem de 10% de erro, para compensar eventuais perdas.

Para a determinação da massa dos componentes metálicos e da gama alumina foram efetuados cálculos conforme as Equações 3.1, 3.2 e 3.3 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Dados calculados para a preparação dos catalisadores suportados

Catalisador	Quantidade do sal precursor (g)	Massa do suporte (g)
10% Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8402	8,1598
5% Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9201	9,0799
1% Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1840	9,816
10% Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8383	5,1617
5% Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4192	7,5808
10% Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4838	9,5162

De posse da solução do sal precursor mergulhou-se a  $\gamma$ -alumina tratada termicamente na solução, onde foi submetida a condições adequadas de agitação (40 rpm) e aquecimento até 95°C, durante 48 horas até a completa evaporação da água de solução. Levou-se o material à estufa, a 120°C durante 24 horas.

Na calcinação, o material foi submetido a uma rampa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 500°C para os catalisadores a base de molibdênio e os a base de ferro, mantido por 1 hora, sob atmosfera de ar sintético. Seguiu-se o peneiramento do material a 45 *mesh*.

### 3.2 Técnicas para caracterização dos catalisadores

Catalisadores sintetizados foram analisados através das seguintes técnicas de caracterização: Difração de Raios - X, Absorção atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS, Análise Termogravimétrica, e medida de área superficial específica BET.

### **3.2.1 Difração de raios-X (XRD)**

A difração de raios-X é a ferramenta mais utilizada para identificar e caracterizar materiais como catalisadores e peneiras moleculares, entre outras, ou seja, materiais cristalinos que tem seus átomos arrumados de uma maneira periódica e tridimensional. Cada átomo desse sólido cristalino contribui para o espectro de difração obtido (SOUZA, 2002).

Esta técnica se baseia no princípio que utiliza a diferença de caminho ótico entre dois feixes difratados por planos adjacentes. Obtêm-se através do método informações a respeito da estrutura e composição de materiais cristalinos, no que diz respeito à totalidade da amostra, ou ainda relativo à determinação do tamanho das partículas do material analisado (MARTINS, 1986)

A difração de raios-X parte do princípio de que os cristais são formados por átomos regularmente espaçados, que atuam como centros de difração, para os raios X que são ondas eletromagnéticas com comprimento da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais.

Esta técnica permite a identificação dos materiais com relação às suas características cristalinas, como, por exemplo, a determinação da pureza em uma determinada amostra.

Neste trabalho, as análises de difração de raios-X, foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro da marca SIEMENS modelo D5000, do Departamento de Física da UFPE, equipado com um ânodo de Cu e um monocromador, com programação adequada para obtenção das distâncias interplanares e intensidades relativas. Os geradores de tensão e corrente foram ajustados para 40 KV e 40 mA, respectivamente, utilizando-se uma faixa de varredura ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , a um passo de  $0,02^\circ$  a cada segundo.

### **3.2.2 Análise termogravimétrica(TG/DTG)**

A análise térmica é definida como um grupo de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas como funções de temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica), ou qualquer seqüência destes.

A análise térmica é uma técnica muito utilizada para a caracterização de materiais sólidos, visto que ela possibilita uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando materiais são submetidos a variações de temperatura por um determinado tempo, sendo possível determinar muitas propriedades dos materiais (SOUZA, 2003).

No estudo cinético e catalítico utilizam-se mais comumente as técnicas termo-analíticas denominadas termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG). Neste estudo foi utilizada a técnica termogravimétrica, que se baseia no estudo da variação de massa de uma amostra em uma atmosfera controlada em função das seguintes variáveis: temperatura e/ou tempo (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). O equipamento onde é realizada esta técnica termo-analítica é chamado de termobalança (associação forno-balança), e seus resultados são obtidos na forma de termogramas (gráficos), gerando assim informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição, à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final e velocidades de reação (CANEVORO JR., 2004). A curva TG permite a observação da perda de massa em função da temperatura ou tempo.

A perda de massa é caracterizada por duas principais temperaturas,  $T_i$ , que é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge a magnitude que a termobalança pode detectar (temperatura inicial de decomposição), e  $T_f$ , é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge seu valor máximo de degradação, correspondendo ao término da reação (temperatura final) (MOTHE E AZEVEDO, 2002).

Características da amostra, tais como massa, forma física, natureza, tamanho da partícula e granulometria, e fatores instrumentais, tais como forma, tamanho e composição do cadinho, atmosfera do forno e razão de aquecimento sob a qual a análise é realizada, influenciam na característica da curva TG obtida (CANEVORO JR., 2004; MOTHE E AZEVEDO, 2002; SAMPAIO, 2003).

O equipamento utilizado para realizar as análises termogravimétricas neste trabalho foi uma micro-balança THERMAL SCIENCES modelo TGA 50 da Shimadzu do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

As condições de operação da termobalança foram as seguintes: massa de catalisador = 15mg; vazão de nitrogênio = 50mL/min; rampa de aquecimento = 10°C/min e temperatura máxima de 950°C.

### 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microestruturas determinam muitas das propriedades de interesse para os materiais e a sua formação depende fundamentalmente da composição química e do processamento. Neste contexto, a microscopia eletrônica de varredura, cada vez mais frequentemente associada à micro análise eletrônica, tem um papel fundamental pelas possibilidades de analisar microestruturas e identificar fases e segregações químicas, que frequentemente são associados a interface ou defeitos da estrutura (JORGE e BOTTA, 2005).

A microscopia eletrônica associada à micro análise possibilita a visualização de detalhes da estrutura, mesmo em dimensões nano métricas e a análise química localizada na região de interesse (JORGE e BOTTA, 2005).

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da micro-análise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (MALISKA, 2004).

As análises de microscopia eletrônica de varredura utilizadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Materiais do Instituto de Tecnologia de Pernambuco ITEP. O equipamento utilizado foi o microscópio JEOL JSM 6360, acoplado a um espectrofotômetro de energia dispersiva de Raios-X (EDS).

#### 3.2.3.1 Metalização da amostra

As amostras de materiais não condutores necessitam de uma camada condutora sobre a superfície para aterrar os elétrons que os atingem e, portanto evitar efeitos de carregamento, que impedem a obtenção de imagens satisfatórias formadas por elétrons secundários. Outra razão para o recobrimento de amostras não condutoras é que a camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons uma vez que emitem muito mais elétrons que o material da amostra (JORGE e BOTTA, 2005).

Duas técnicas de recobrimento atualmente utilizadas são: a deposição de íons (“sputtering”) e a evaporação de carbono (JORGE e BOTTA, 2005).

O tratamento das amostras foi realizado através da metalização da amostra do catalisador, através da técnica de deposição de íons de Au na amostra. O recobrimento por deposição de íons, um alvo de Au é bombardeado com o gás argônio, e átomos do metal são ejetados do alvo e depositados na superfície da amostra.

### **3.2.4 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)**

A micro-análise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar a quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra (MALISKA, 2004).

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1%. Apesar da menor resolução da espectroscopia por energia dispersiva, 140 eV para a raia  $K\alpha$  do Mn, quando comparada com os espectrômetros por comprimento de onda, 5-10 eV. Esta técnica permite obter resultados quantitativos bastante precisos (MALISKA, 2004).

Uma outra característica importante da micro análise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia ótica ou eletrônica com informações micro composicional detalhada (MALISKA, 2004).

Na espectroscopia por energia dispersiva (EDS - energy-dispersive spectroscopy), os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia e mais comumente do baixo número atômico (baixa energia) para elevado Z (alta energia), conforme pode ser visto no espectro da Figura 3.1.

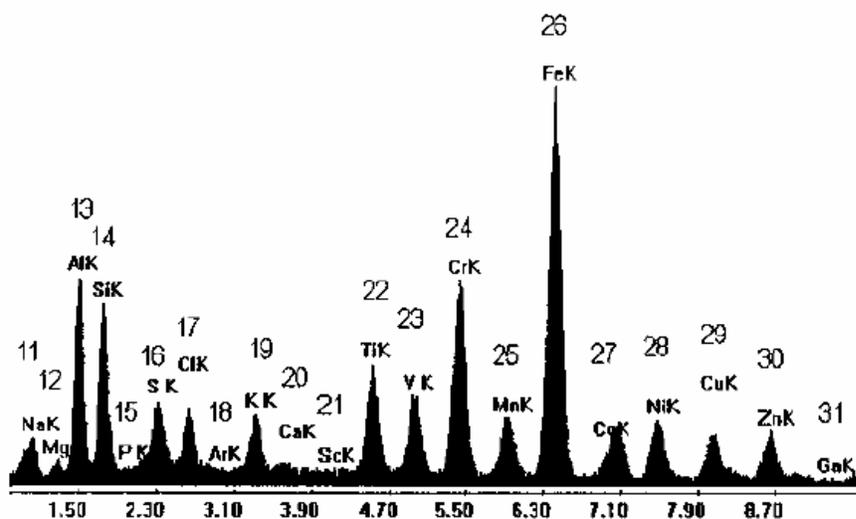


Figura 3.1 - EDS mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.

Normalmente são usados os picos de energia entre 0 e 10 keV o que permite a observação das seguintes raias:

- raias K para o Be ( $Z = 4$ ) até o Ga ( $Z = 31$ ),
- raias L desde o Ca ( $Z = 20$ ) até o Au ( $Z = 79$ ),
- raias M para o Nb ( $Z = 41$ ) até o mais alto número atômico.

A partir das informações contidas no espectro de raios-X é possível obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra em escala microscópica.

### 3.2.5 Espectrofotometria de absorção atômica (AAS):

O teor metálico de ferro e molibdênio nos catalisadores suportados preparados foi quantificado por espectrofotometria de absorção atômica. O método tem como base absorção de energia radiante por átomos neutros não excitados, em estado gasoso. Certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental é capaz de absorver as radiações de comprimento de onda iguais aos que ela emite quando excitada aos níveis de energia mais altos (BEATY & KERBER, 1993).

Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido.

As análises foram realizadas no equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica de duplo feixe Varian modelo 1475 Gemini em chama de ar-acetileno com comprimento de onda 307,6 nm, do Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

Foram utilizadas lâmpadas específicas para cada metal a ser avaliado. Para o catalisador à base de Ferro foi utilizada a lâmpada multicomponente (Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni) da Varian e uma lâmpada multicomponente (Mg, Ca, V e Mo) da PERKIN ELMER para o catalisador de molibdênio.

#### *3.2.5.1 Tratamento de preparação da amostra para Absorção Atômica*

Para a realização da análise de absorção atômica é necessária a abertura da amostra, isto é a des-impregnação do metal para a determinação da quantidade deste existente na amostra. Este método está apresentado no Anexo 7.1.

#### **3.2.6 Área superficial específica – Método de Brunauer, Emmet e Teller (BET)**

A técnica de adsorção com condensação de gases, onde este gás normalmente é o nitrogênio, é utilizada para a determinação do volume de poros de um catalisador. As medidas de diâmetro e volume de microporos, por adsorção de gases, são feitas na faixa de pressão relativa correspondente ao ciclo de histerese, que aparece nas curvas de adsorção-dessorção para sólidos porosos, e que correspondem respectivamente à condensação e evaporação nos poros (NEVES, 2006).

Devido à importância da distribuição de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa dos catalisadores, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases uma das mais utilizadas. Esta é o fenômeno da retenção de moléculas gasosas ou líquidas junto à superfície de um sólido.

A determinação da área específica dos catalisadores é obtida pelo método BET, desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller (BRUNAUER *et al.*, 1938), sendo o método mais largamente utilizado em laboratórios de pesquisa e na indústria. Este é baseado na teoria de

multicamadas, na qual o equilíbrio que se estabelece entre o gás na fase gasosa e na fase adsorvida se verifica por espessuras de número variável de camadas moleculares, indo desde a superfície livre do adsorvente até um número de camadas considerado, no limite, infinito (NEVES, 2006).

As análises para determinação da área superficial foram realizadas através do equipamento NOVA 2000 da Quartachrome, do Laboratório de Materiais do ITEP.

### **3.3 Testes catalíticos de oxidação**

A reação de oxidessulfurização foi realizada em duas etapas, a temperatura ambiente e a temperaturas de 45 e 60°C. A temperatura ambiente foi utilizada um sistema experimental mais simples, e a temperaturas mais altas foi necessário à utilização de um sistema um pouco mais complexo devido ao ponto de ebulição dos solventes.

#### ***3.3.1 Testes a temperatura ambiente:***

Os testes catalíticos foram realizados utilizando um padrão de 1000 ppm de enxofre na forma de dibenzotiofeno (DBT) dissolvido em isoctano. Como agente oxidante foi utilizado o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% e como solvente extrator foi utilizada a acetonitrila.

Nos testes iniciais, 10 mL do padrão de DBT foram adicionados a um erlenmeyer de 50 mL com tampa, e 3mL de acetonitrila. Em seguida foram adicionados 100 mg de catalisador de Molibdênio. Adicionou-se 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) ao longo da reação dividindo a quantidade durante a reação, sob agitação, à temperatura ambiente e marcou-se o início da reação. Deixou-se reagir por 30 minutos e retiraram-se amostras para análise com 1, 3, 5, 10, 20 e 30 minutos de reação. Repetiu-se este procedimento para 50mg e 200mg de catalisador. As amostras das reações foram analisadas por cromatografia gasosa.



Figura 3.2 - Sistema experimental para oxidação a temperatura ambiente

### 3.3.2 Testes a temperatura de 45 e 60C

Os testes catalíticos a temperaturas de 45 e 60°C foram realizados utilizando um padrão de 1000 ppm de enxofre na forma de dibenzotiofeno (DBT) dissolvido em isoctano. Como agente oxidante foi utilizado o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) 30% e como solvente extrator foi utilizada a acetonitrila da mesma maneira que os testes a temperatura ambiente. A diferença é encontrada na montagem do sistema reacional. (Figura 3.3):



Figura 3.3 - Sistema experimental para oxidação

Este é formado por uma chapa aquecedora, onde será possível o controle da temperatura da reação; um reator acoplado com um sistema de resfriamento dos vapores produzidos pela

reação. O sistema de resfriamento é formado por um banho térmico para o resfriamento dos vapores e um condensador.

Nos testes iniciais, o padrão de DBT foi adicionado ao reator com o condensador acoplado, e a acetonitrila. Em seguida foi adicionada a massa de catalisador. Adicionou-se o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) sob agitação, esta adição foi realizada de forma gradativa no decorrer do tempo reacional, isto é, adicionamos o peróxido de hidrogênio dividido a cada cinco minutos. Deixou-se reagir por 30 e 60 minutos e retiraram-se amostras para análise com 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 minutos de reação. As amostras das reações foram analisadas por cromatografia gasosa.

### 3.4 Testes de extração

Os testes de extração foram realizados através do mesmo procedimento descrito no tópico 2.2, desta vez na ausência de peróxido e de catalisador. O padrão de DBT foi misturado ao isoctano e adicionado a acetonitrila como solvente extrator. Deixando reagir sob agitação constante por 60 minutos retiraram-se amostras para análise com 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 minutos de extração. Repetiu-se este teste utilizando catalisador de Molibdênio (50 mg, 100 mg) e a temperaturas de 30, 45 e 60°C. As soluções resultantes também foram analisadas por cromatografia gasosa.

### 3.5 Análise de Concentração do Líquido

As amostras obtidas através dos estudos catalíticos e de extração foram analisadas em um Cromatógrafo a Gás - Varian CP 3800, com um injetor frontal e um detector de ionização de chama (FID) acoplados. Admitiram-se para o cromatógrafo os seguintes gases: nitrogênio como gás de arraste e gás de “make-up”, hidrogênio e ar sintético como gases de alimentação do detector FID. Foi utilizada uma coluna capilar OV-5 de marca Ohio Valley (fase estacionária de 5%-fenil-metilpolisiloxano, de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e com espessura do filme de 0,25 µm), com uma vazão de 1mL/min e razão 1/50, com tempo típico de análise de 12,62 minutos por amostra.

O aquecimento foi efetuado segundo a rampa (Figura 3.4). A temperatura do injetor e do detector foi 280°C. O fluxo de N<sub>2</sub>/ar foi de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Os padrões de calibração e amostras foram injetados diretamente, sem qualquer pré-tratamento.

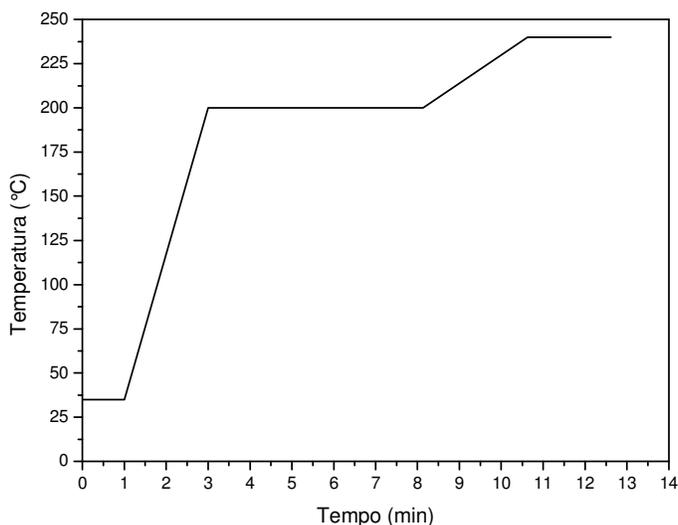


Figura 3.4 - Rampa de aquecimento do cromatógrafo

Para a determinação da concentração dos compostos orgânicos estudados, foram feitas curvas de calibração utilizando reagentes de grau analítico. Os padrões para construção das curvas foram preparados em isoctano, com diferentes concentrações de enxofre, para analisar amostras neste solvente. Outros padrões e outras curvas foram preparados em acetonitrila para análise de amostras em acetonitrila. Foram utilizados padrões de DBT e DBTS de marca Aldrich, como fonte de enxofre.

### ***3.5.1 Curva de calibração de DBT e DBTS em concentração de enxofre***

Os padrões de S em isoctano e acetonitrila foram calculados e preparados de modo que os resultados fossem dados em concentração de enxofre em ppm mássico, tanto para o DBT quanto para o DBTS.

Foram preparados padrões de 1000 ppm, 800 ppm, 600 ppm, 400 ppm, 200 ppm, 100ppm e 50 ppm para calibração do Cromatógrafo a Gás - Varian CP 3800.

O teor de enxofre das amostras foi calculado através das curvas de calibração em isoctano e acetonitrila. As curvas de calibração do DBT em isoctano e na acetonitrila e de DBTS em acetonitrila estão apresentadas nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7.

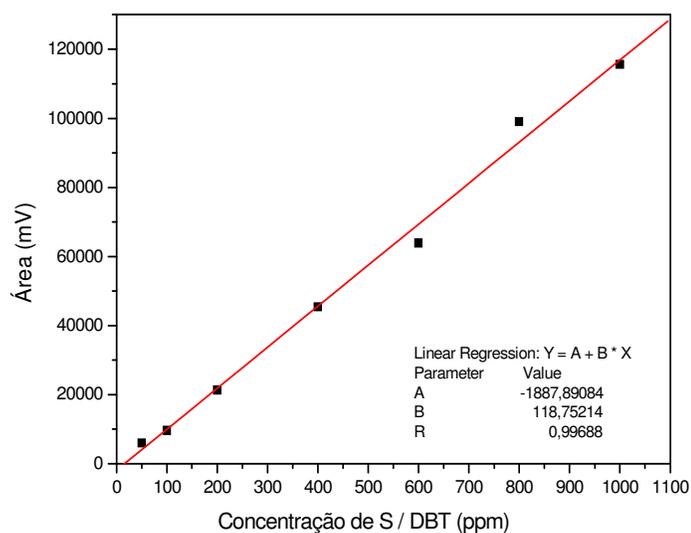


Figura 3.5 - Curva de calibração de enxofre (DBT) em isoctano por CG.

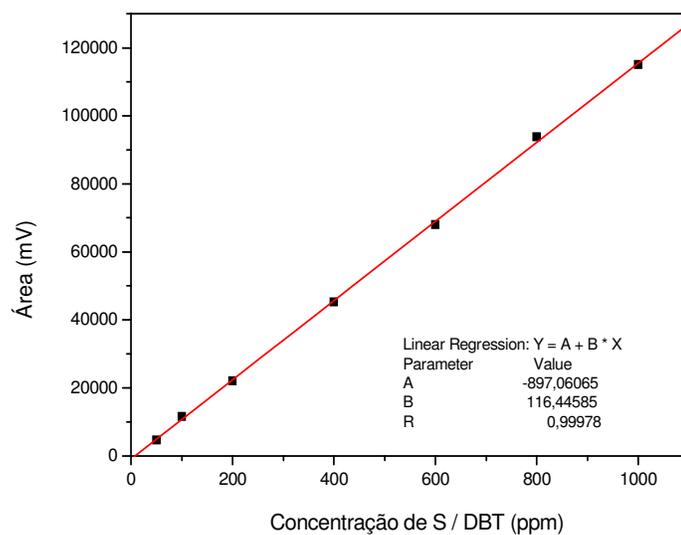


Figura 3.6 - Curva de calibração de enxofre (DBT) em acetonitrila por CG.

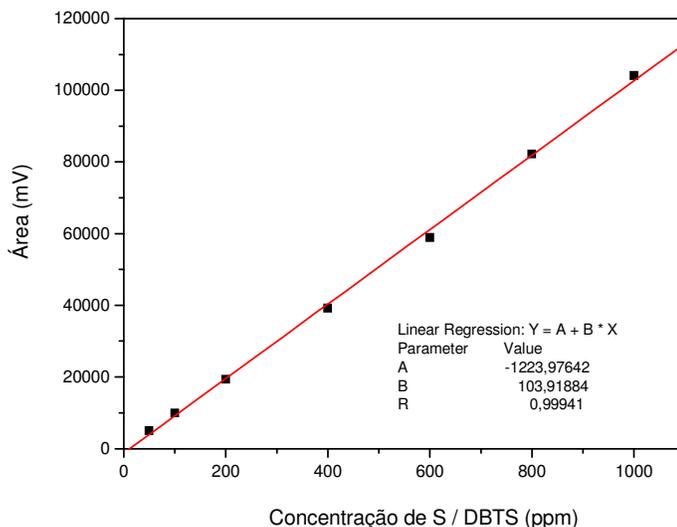


Figura 3.7 - Curva de calibração de enxofre (DBTS) em acetonitrila por CG.

### 3.6 Modelagem matemática

#### 3.6.1 Sistema de Extração

Para o sistema de extração pura, o DBT é transferido da fase isoctano para a fase acetonitrila apenas por sua solubilidade. Esta extração se dá através da interface líquido-líquido, dando origem a dois perfis distintos de concentrações nas fases, limitada, entretanto, pela resistência à transferência de massa. Seguindo a teoria do duplo filme, os balanços de massa em cada fase podem ser obtidos pelas Equações 3.4 e 3.5.

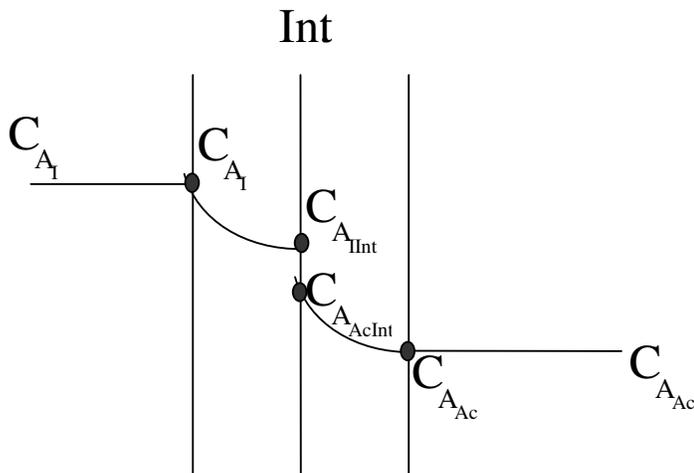


Figura 3.8 - Teoria do duplo filme para o sistema

- Balanço do DBT na fase isoctano:

$$V_I \frac{dC_{A_1}}{dt} = -K_{LA1} (C_{A_1} - C_{A_{Int}}) \quad 3.4$$

- Balanço do DBT na fase acetonitrila:

$$V_{Ac} \frac{dC_{A_{Ac}}}{dt} = K_{LA2} (C_{A_{AcInt}} - C_{A_{Ac}}) \quad 3.5$$

Sendo:

$C_{A_1}$  = Concentração de DBT na fase isoctano (mg DBT. kg<sup>-1</sup> Isoctano);

$C_{A_{Int}}$  = concentração de DBT na interface da fase isoctano (mg DBT. kg<sup>-1</sup> Isoctano);

$C_{A_{Ac}}$  = concentração de DBT na acetonitrila (mg DBT. kg<sup>-1</sup> Acetonitrila);

$C_{A_{AcInt}}$  = concentração de DBT na interface da acetonitrila (mg DBT. kg<sup>-1</sup> Acetonitrila);

$K_{LA1}$  = Condutância na fase isoctano;

$K_{LA2}$  = Condutância na fase acetonitrila;

$V_{Ac}$  = volume de acetonitrila (mL);

$V_I$  = volume de isoctano (mL).

Condições operacionais: T(°C) = 30; t (min) = 60; P(atm) = 1;  $V_{Ac}$  (mL) = 50;  $V_I$  (mL) = 50;

Condição inicial, para a fase isoctano, considera-se que para:

- $t = 0, \rightarrow C_{A_1} = C_{A_{10}}$

### 3.6.2 Sistema extração com reação química

O DBT é transferido da fase isoctano para a fase acetonitrila por extração, devido a diferença de polaridade entre os dois solventes e depois este é oxidado em DBTS. O dibenzotiofeno sulfonado é obtido a partir da oxidação do dibenzotiofeno. O radical hidroxila liberado a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio promovida pela ação do catalisador.



Considerando que a reação se processa com excesso de peróxido de hidrogênio, a cinética pode ser assumida como:

$$(-r_A) = -k_1 C_{A_{Ac}}^\alpha \quad 3.7$$

Sendo  $C_A$  é a concentração do DBT (ppm),  $\alpha$  a ordem de reação em relação ao DBT e  $k_1$  a constante da velocidade da reação para o DBT, segundo a Equação 3.8, Lei de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 3.8$$

Sendo: A o fator de frequência,  $E_a$  a energia de ativação da reação (kJ/mol), R a constante universal dos gases ( $J/mol.K^{-1}$ ) e T a temperatura da reação em K.

As equações do balanço para este processo seguem a teoria do duplo filme, conforme mostrado na Figura 3.8 e estão demonstradas pelas Equações 3.9 e 3.11.

- Balanço do DBT na fase isoctano:

$$V_I \frac{dC_{A_I}}{dt} = -K_{LA1} (C_{A_I} - C_{A_{Int}}) \quad 3.9$$

- Balanço do DBT na fase acetoneitrila:

$$K_{LA2} (C_{A_{AcInt}} - C_{A_{Ac}}) = r_A V_{Ac} + V_{Ac} \frac{dC_{A_{Ac}}}{dt} \quad 3.10$$

- Balanço Global:

$$V_I C_{A_I} + V_{Ac} C_{A_{Ac}} + V_{AC} C_C = C_{A_{I0}} V_I \quad 3.11$$

sendo:

$C_{A_I}$  = Concentração de DBT na fase isoctano (mg DBT.  $kg^{-1}$  Isoctano);

$C_{A_{I0}}$  = concentração inicial de DBT na fase isoctano (mg DBT.  $kg^{-1}$  Isoctano);

$C_{A_{Int}}$  = concentração de DBT na interface da fase isoctano (mg DBT.  $kg^{-1}$  Isoctano);

$C_{A_{Ac}}$  = concentração de DBT na acetoneitrila (mg DBT.  $kg^{-1}$  Acetoneitrila);

$C_{A_{AcInt}}$  = concentração de DBT na interface da acetoneitrila (mg DBT.  $kg^{-1}$  Acetoneitrila);

$C_C$  = concentração de DBTS na interface da acetoneitrila (mg DBTS.  $kg^{-1}$  Acetoneitrila);

$K_{LA1}$  = Condutância na fase isoctano;

$K_{LA2}$  = Condutância na fase acetoneitrila;

$V_{Ac}$  = volume de acetonitrila (mL);

$V_I$  = volume de isoctano (mL).

Aplicando a Lei de Henry para o equilíbrio e considerando a constante de Henry (H), tem-se que:

$$C_{A_{AcInt}} = H * C_{A_{Int}} \quad 3.12$$

E considerando que o filme na fase isoctano é muito fino, temos  $C_{A_{AcInt}} = C_{A_I}$ , logo a equação para fase acetonitrila – Transferência de Massa / Reação química é dado por:

$$\frac{dC_{A_{Ac}}}{dt} = \frac{K_{LA2}}{V_{Ac}} (C_{A_I} - C_{A_{Ac}}) - A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) C_{A_{Ac}}^\alpha \quad 3.13$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

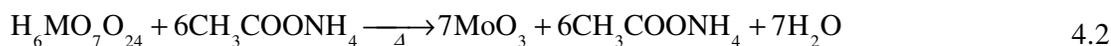
### 4.1 Caracterização dos Catalisadores

Foram realizadas análises termogravimétricas (TG) nos precursores dos catalisadores, e as análises das estruturas cristalinas por difração de Raios-X, da morfologia por análise de microscopia eletrônica de varredura, análise química por absorção atômica e análise de superfície por BET nos próprios catalisadores previamente preparados. Também foi realizada a caracterização de um catalisador comercial de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), para um possível comparativo experimental da sua eficiência com a dos catalisadores preparados

#### 4.1.1 Análise Termogravimétrica

A análise térmica foi realizada para determinar a temperatura de calcinação de cada catalisador.

A Figura 4.1 apresenta a análise térmica do precursor dos catalisadores à base de molibdênio. É observado que a faixa de temperatura entre 400 e 600°C é suficiente para calcinação em caso de necessidade da oxidação. Também foi verificado que a perda de massa do catalisador é muito pequena para os precursores dos catalisadores suportados. Esta perda pode esta relacionada à saída de água quimicamente incorporada, bem como a perda de amônia remanescente do sal precursor de molibdato de amônio (Equação 4.2).



Já analisando a perda de massa do precursor do catalisador mássico de molibdênio (MoO<sub>3</sub>), (Figura 4.1) verifica-se que além das perdas ocorridas devido à água e à amônia, também houve uma perda maior em torno de 750°C, que pode ser atribuída a sublimação do MoO<sub>3</sub>.

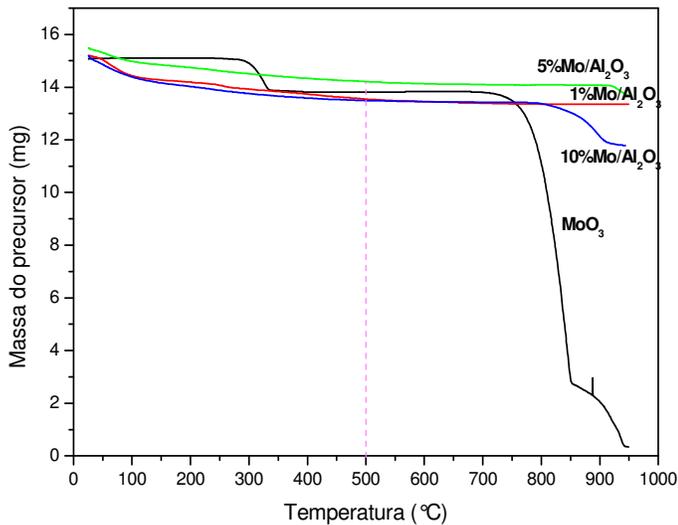


Figura 4.1 - Análise térmica dos catalisadores à base de Molibdênio

Na Figura 4.2 é apresentada a perda de massa dos precursores dos catalisadores a base de ferro. Verifica-se que houve apenas uma pequena perda, em torno de 300°C, a qual pode ser atribuída à perda de íons cloretos.

A Equações 4.3 e 4.4 representa as reações ocorridas durante a preparação do catalisador mássico de ferro.



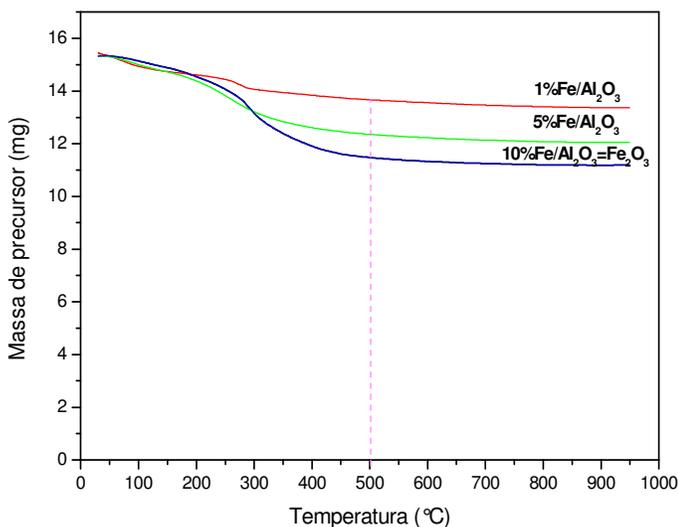


Figura 4.2 - Análise térmica dos catalisadores à base de Ferro

#### 4.1.2 Absorção Atômica

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados obtidos através da análise de absorção atômica, cujo objetivo é determinar o percentual de metal suportado na alumina.

Verifica-se que os resultados obtidos foram satisfatórios, visto que o percentual do metal impregnado aproximou-se do percentual calculado. Este resultado foi garantido na preparação dos catalisadores, quando foi utilizado um excesso de sal do metal.

Tabela 4.1 - Resultados das Análises Físico-químicas dos catalisadores de molibdênio e ferro suportados

Amostras	% Metal
1% Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02
5% Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,30
10% Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,20
1% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92
5% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,02
10% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,64

### 4.1.3 Difração de Raios - X

A difração de raios - X permite a identificação das estruturas dos materiais com relação às suas características cristalinas.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios - X dos catalisadores mássicos de molibdênio. Observando-se as duas figuras, verifica-se o aumento da cristalinidade após a calcinação do óxido. Nesta figura observa-se a conformidade dos picos com os picos padrões do molibdênio obtidos da literatura.

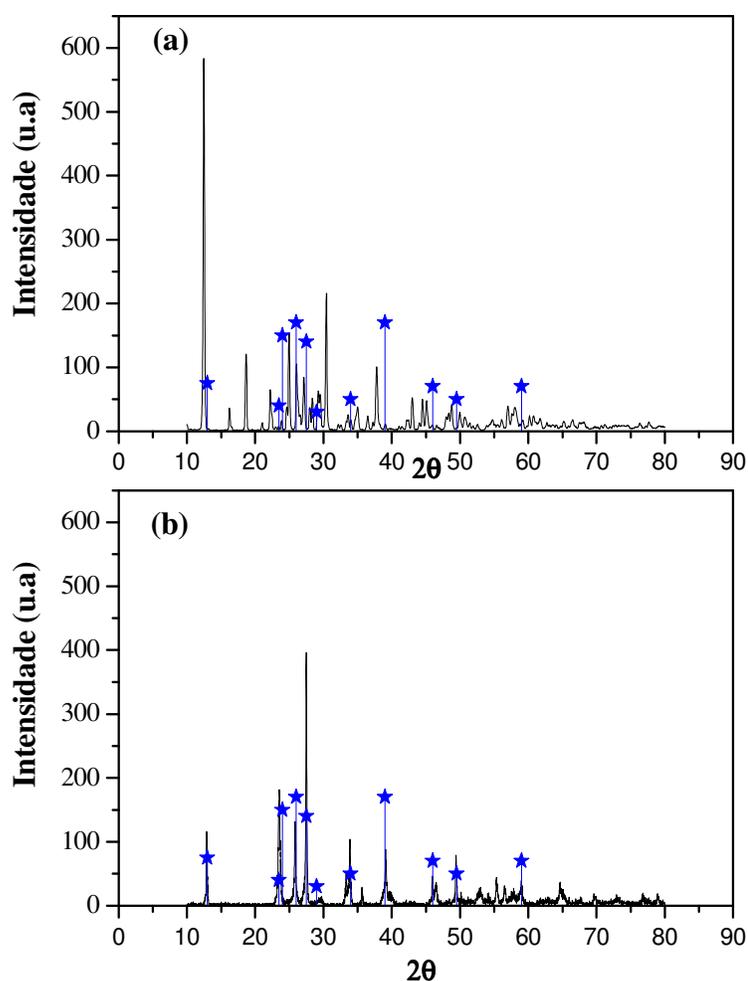


Figura 4.3 - Difratogramas dos catalisadores mássicos de molibdênio

(a)  $\text{MoO}_3$  não calcinado, (b)  $\text{MoO}_3$  calcinado

★ - Padrão de  $\text{MoO}_3$

Na Figura 4.4 é apresentado o difratograma do óxido de ferro, onde é observada a baixa cristalinidade do catalisador.

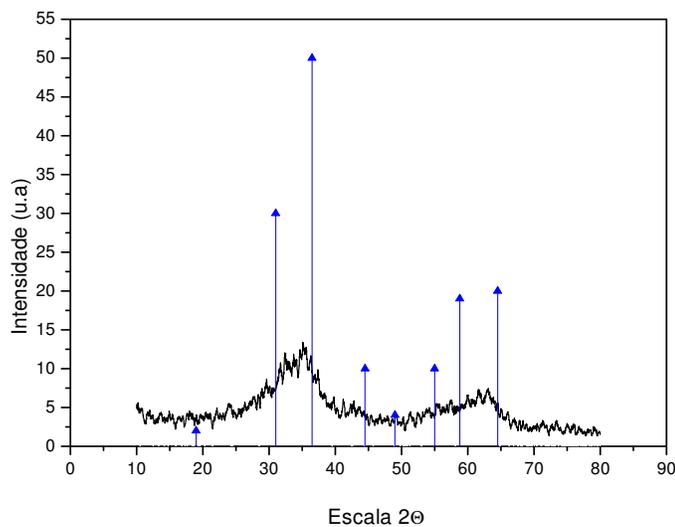


Figura 4.4 - Difratograma do catalisador óxido de ferro

▲ - Padrão de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na Figura 4.5 é observada uma estrutura pouco cristalina da alumina. Neste difratograma foram incorporados os picos padrões da alumina e verifica-se a compatibilidade com os picos encontrados na análise.

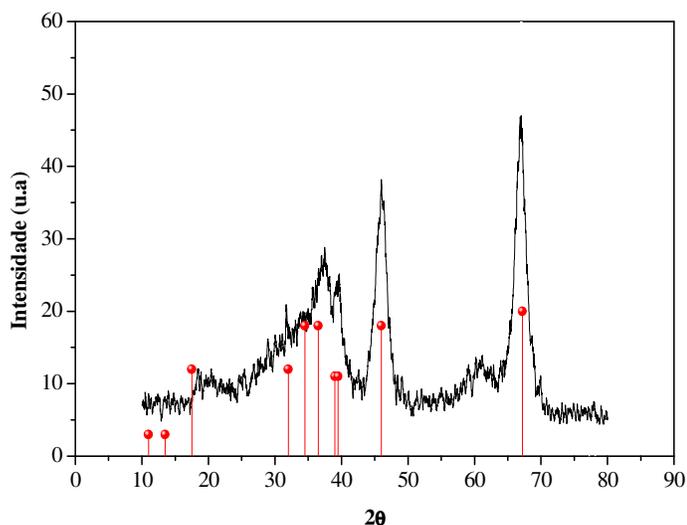


Figura 4.5 - Difratograma da Alumina ● - Padrão de Alumina

Na Figura 4.6 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores de molibdênio suportados em alumina. Observa-se o aparecimento gradativo e discreto de picos característicos de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  e de  $\text{MoO}_3$  na faixa compreendida entre  $20 - 30^\circ$ . O não aparecimento de picos com maior intensidade pode indicar provavelmente a forma não cristalina ou mesmo partículas muito pequenas nos catalisadores preparados.

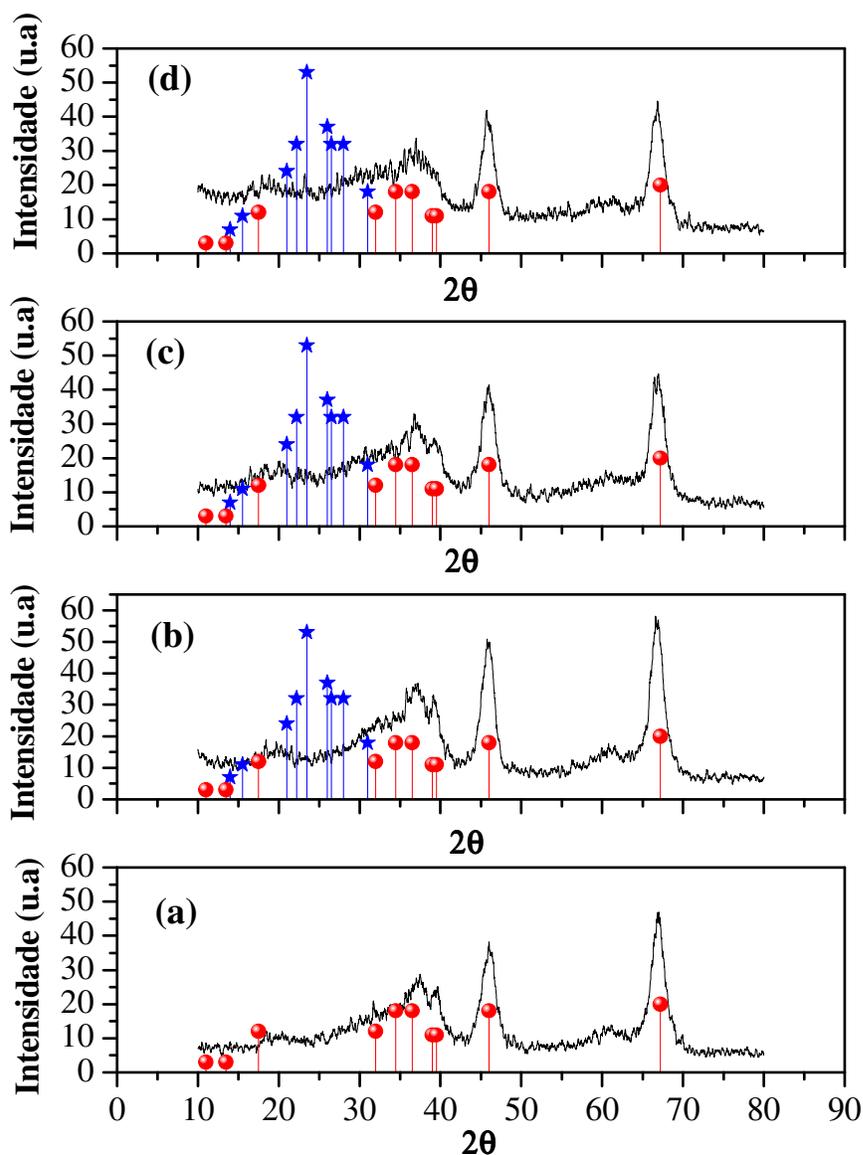


Figura 4.6 - Difratoograma dos catalisadores de Molibdênio suportado em  $\gamma$ -alumina;

(a) Alumina; (b) 1%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 5%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) 10%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

★ - Padrão de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e MoO<sub>3</sub>    ● - Padrão da Alumina

Já na Figura 4.7 apresenta os resultados das análises de raios – X dos catalisadores de ferro suportados em alumina. Verifica-se que com aumento do percentual de ferro impregnado há

uma redução da intensidade de picos da alumina, com o aparecimento de picos de compostos de ferro, possivelmente  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AlFeO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 30 e 40°.

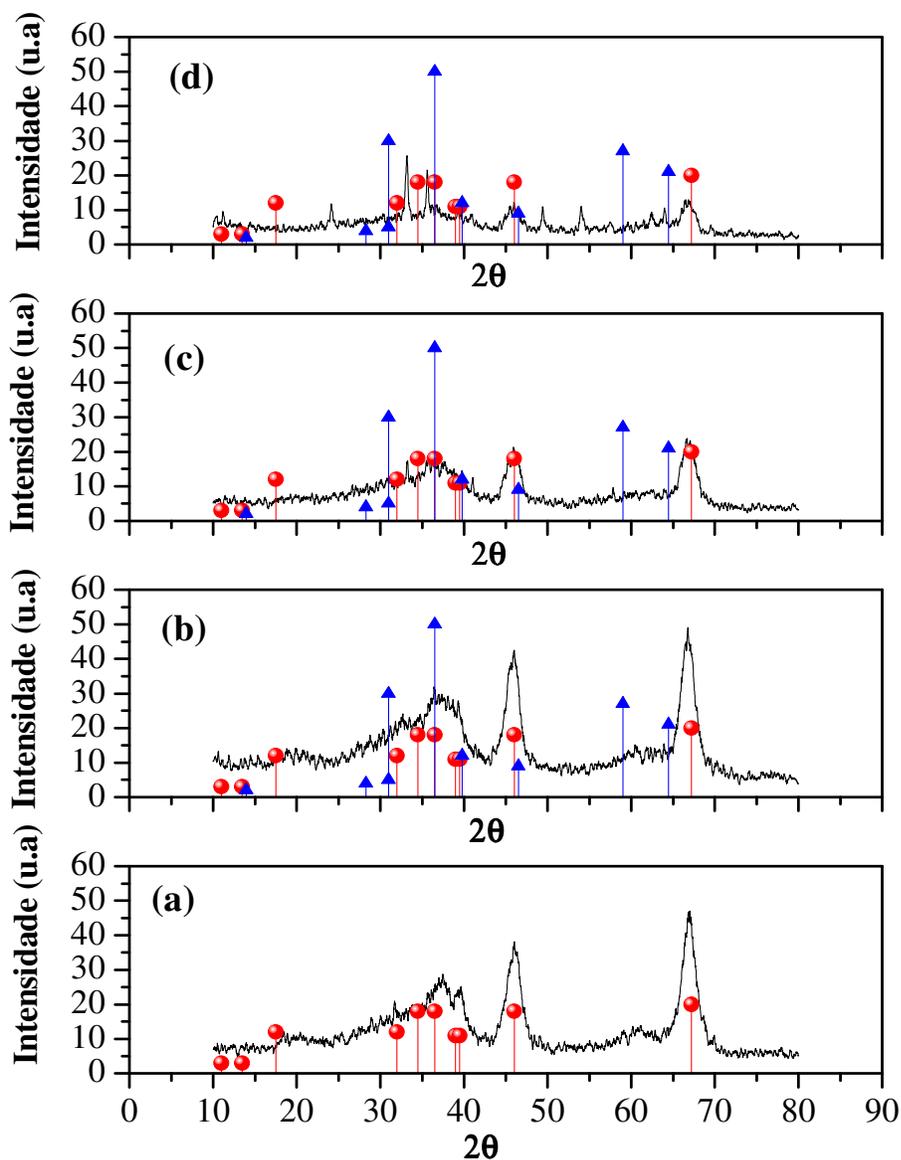


Figura 4.7 - Difratograma dos catalisadores de ferro suportado em  $\gamma$ -alumina;

(a) Alumina; (b) 1%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) 10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

▲ - Padrão de  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{AlFeO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ● - Padrão da Alumina

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores foi realizada para uma análise comparativa da morfologia das partículas. Tomou-se o cuidado de analisar todos os catalisadores com a mesma ampliação, para que a comparação pudesse ser realizada de forma mais objetiva, esta ampliação foi de 2500 vezes, exceto a Figura 4.9.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as análises microscópicas do óxido de molibdênio não calcinado. Observa-se nas figuras a formação de cristais aglomerados com estrutura romboédrica.

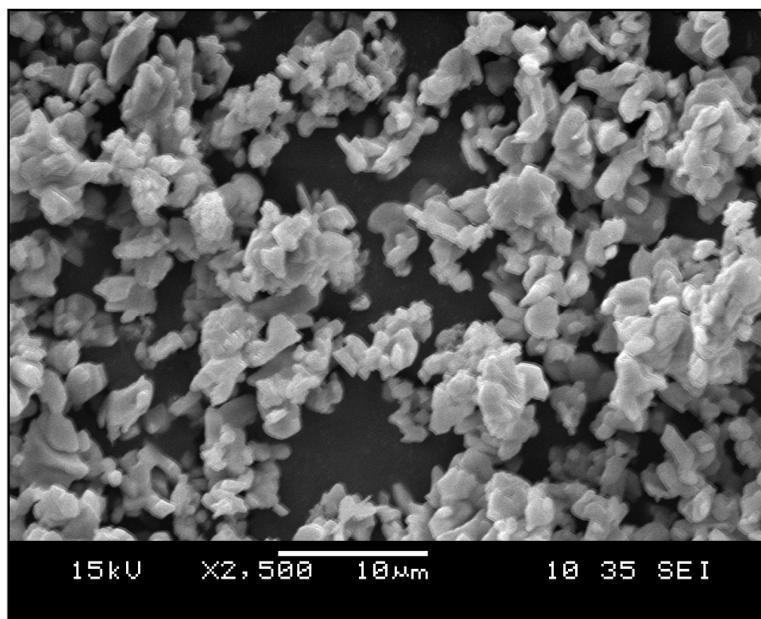


Figura 4.8 - Micrografia do catalisador Mo não calcinado com ampliação de 2500 vezes



Figura 4.9 - Micrografia do catalisador de Mo não calcinado com ampliação de 10000 vezes

Na Figura 4.10 está apresentada a micrografia eletrônica de varredura realizada no catalisador mássico de molibdênio calcinado, onde são observados aglomerados.

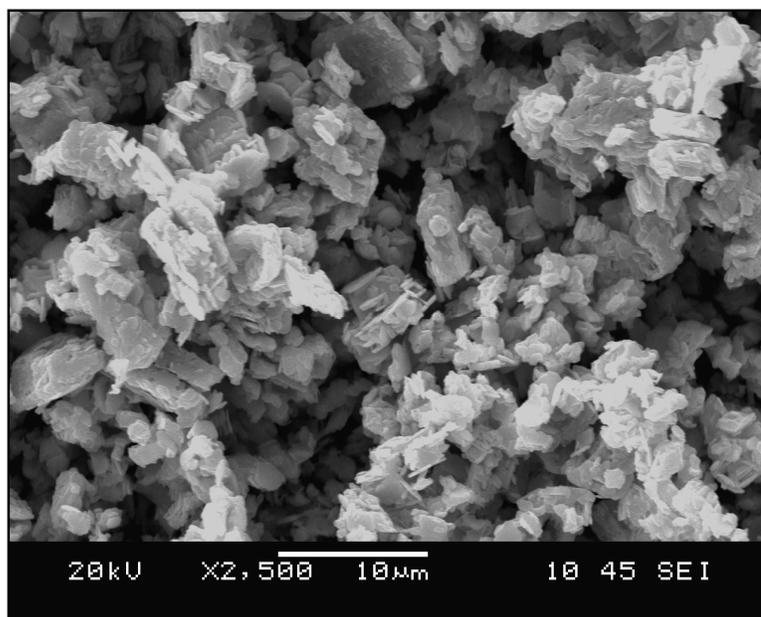


Figura 4.10 - Micrografia do catalisador óxido de molibdênio

A Figura 4.11 apresenta a micrografia do catalisador mássico de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), nesta é verificada a presença a não uniformidade no tamanho dos cristais e a forma compacta apresentada pelas partículas.

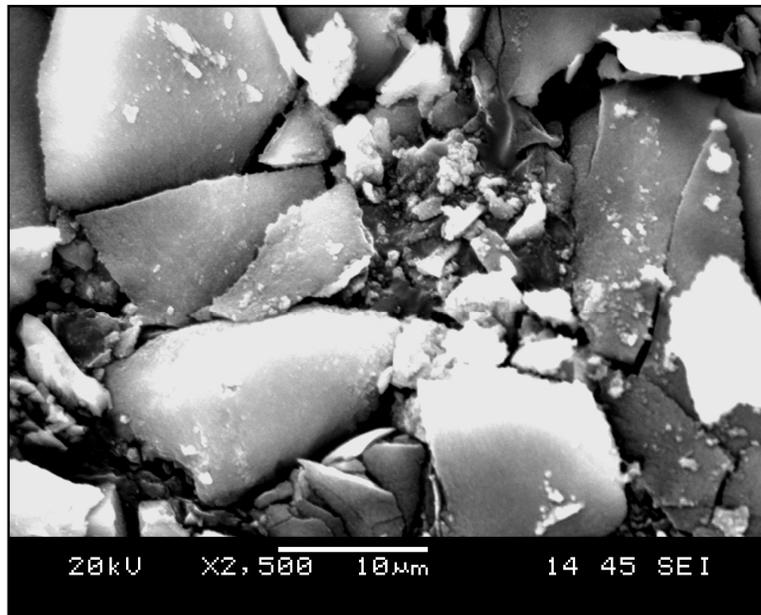


Figura 4.11 - Micrografia do catalisador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

As Figuras 4.12 a 4.14 apresentam os catalisadores à base de molibdênio suportados em alumina em proporções aproximadas de 1, 5 e 10%. Observa-se que as estruturas apresentam morfologias semelhantes, com formato irregular e tamanho de partículas inferiores a  $20\mu\text{m}$ .

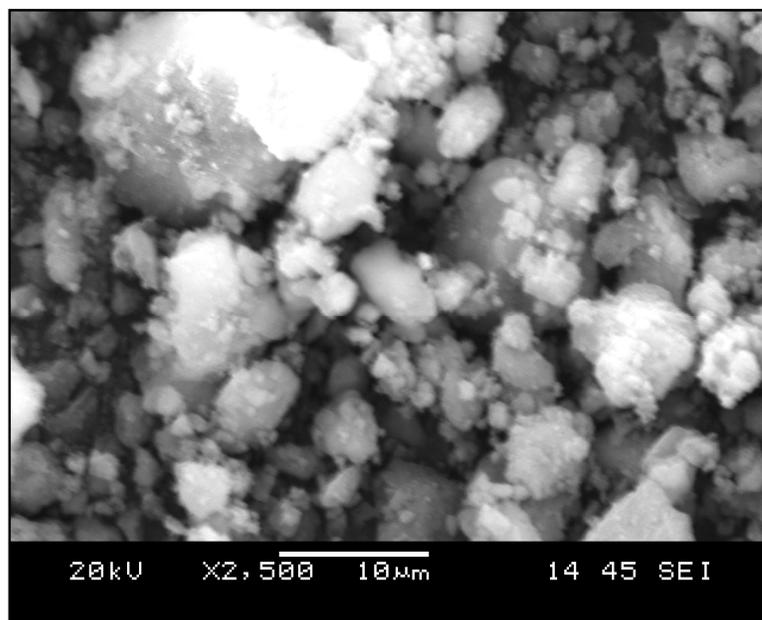


Figura 4.12 - Micrografia do catalisador 1%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

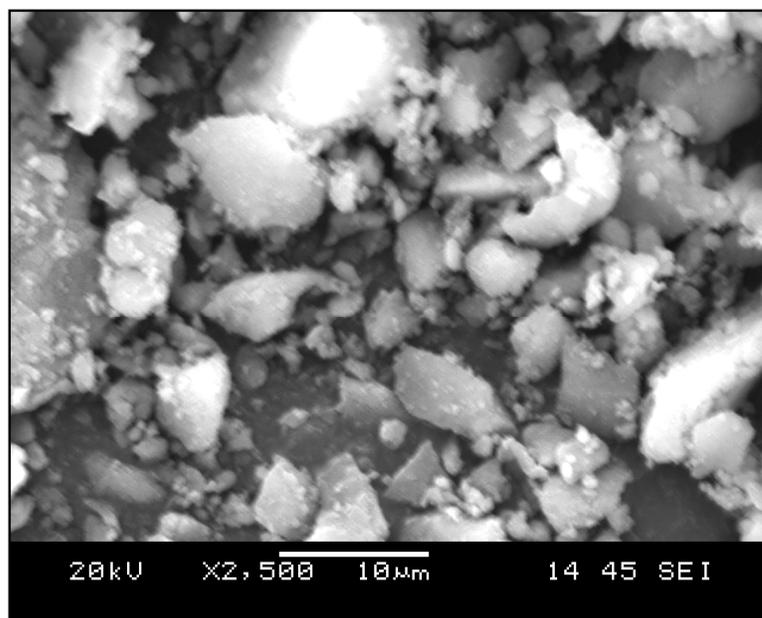


Figura 4.13 - Micrografia do catalisador 5%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

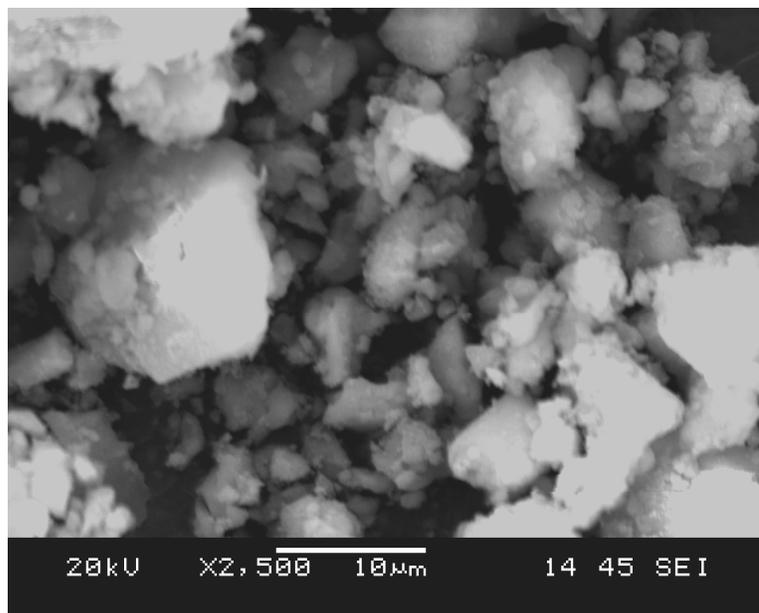


Figura 4.14 - Micrografia do catalisador 10%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Já as Figuras 4.15 a 4.17 apresentam os resultados microscópicos dos catalisadores de ferro suportados em aluminas, estes foram preparados conforme metodologia descrita no item 3.1.4. Nas Figuras 4.15 e 4.16 apresentam características semelhantes. Já a Figura 4.17, MEV do catalisador de 10% ferro suportado, apresenta partículas muito pequenas, com formatos mais homogêneos, diferenciando-se das demais micrografias de catalisadores suportados de ferro.

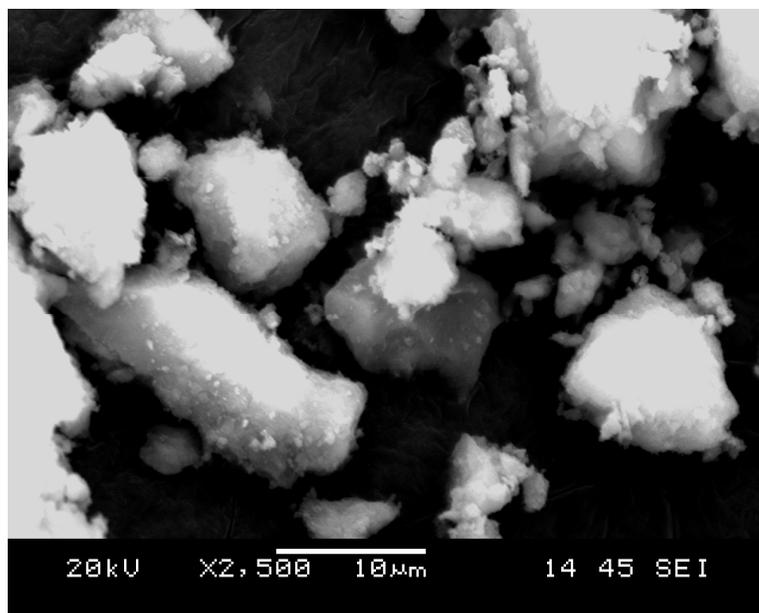


Figura 4.15 - Micrografia do catalisador 1%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

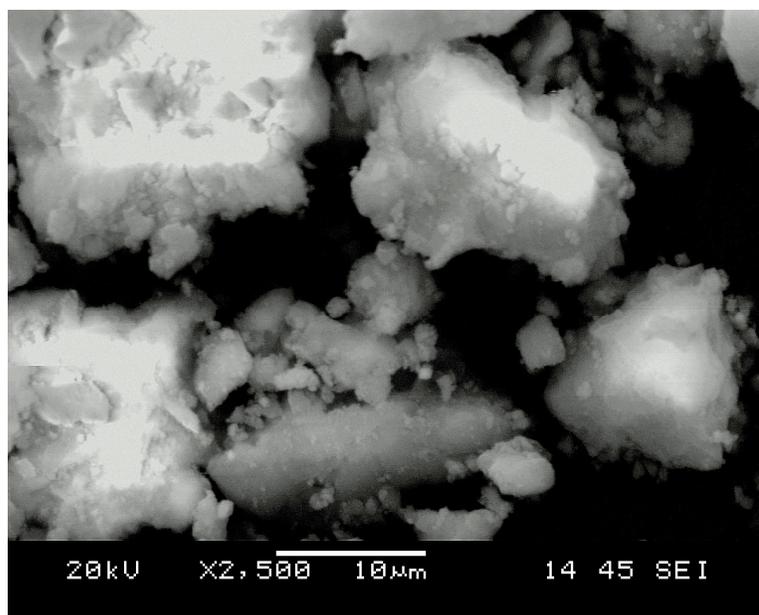


Figura 4.16 - Micrografia do catalisador 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

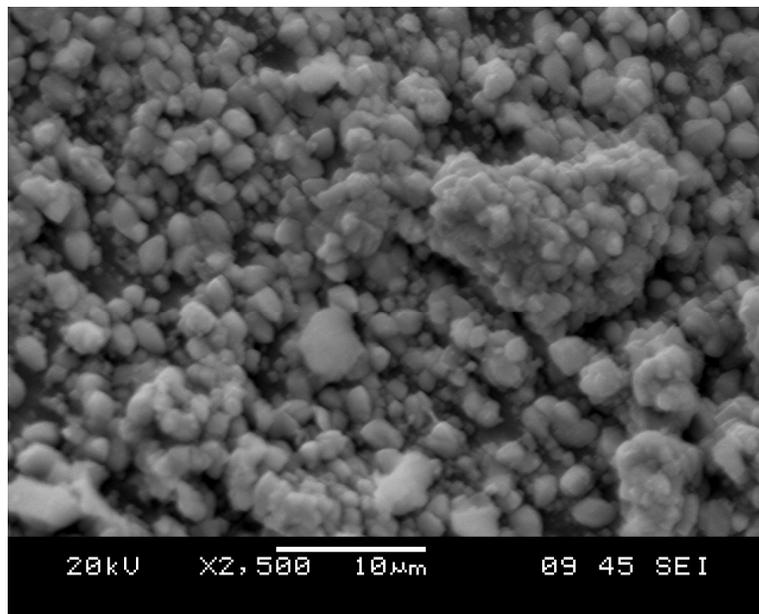


Figura 4.17 - Micrografia do catalisador 10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### ***4.1.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)***

As figuras a seguir mostram os espectros por energia dispersiva dos catalisadores estudados com a finalidade de detectar os elementos presentes em cada catalisador. Foram realizadas análises de EDS em vários pontos do catalisador e as figuras abaixo apenas representam um dos pontos analisados para cada catalisador.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam os espectros de energia dispersiva de raios-X dos catalisadores mássicos de molibdênio antes e após a calcinação, respectivamente. Em ambos os espectros o pico devido ao molibdênio é o de maior intensidade, seguido pelo de oxigênio, evidenciando a presença do óxido de molibdênio como verificados nos difratogramas da Figura 4.3.

O carbono presente na fita sobre a qual as amostras são colocadas (conforme item 3.2.3.1) aparece em menor intensidade e o ouro, devido à metalização na preparação das amostras.

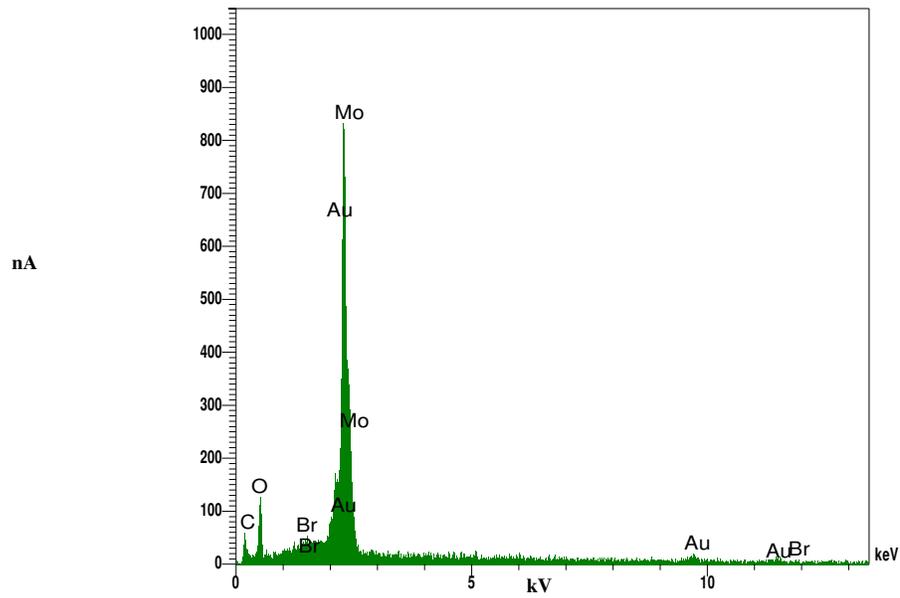


Figura 4.18 - Espectro por energia dispersiva do precipitado de molibdênio

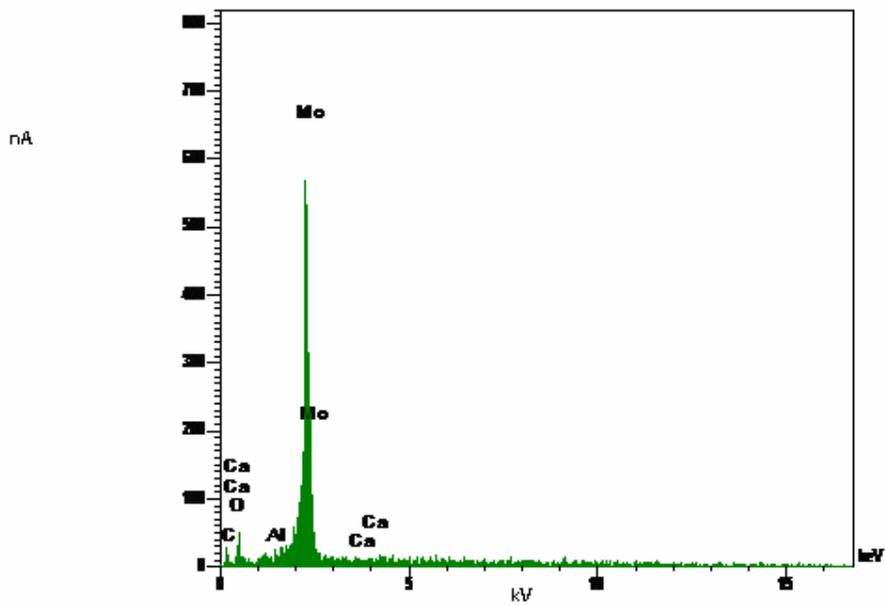


Figura 4.19 - Espectro por energia dispersiva do óxido de molibdênio

Nas Figuras 4.20 a 4.22 observam-se os espectros dos catalisadores de molibdênio suportados em alumina. Verifica-se que com o aumento do teor de metal impregnado há um aumento na

intensidade do pico relativo ao molibdênio. Também é verificada a presença do pico de alumínio que possui maior intensidade, seguida do pico de oxigênio, o que está de acordo com os difratogramas na Figura 4.6.

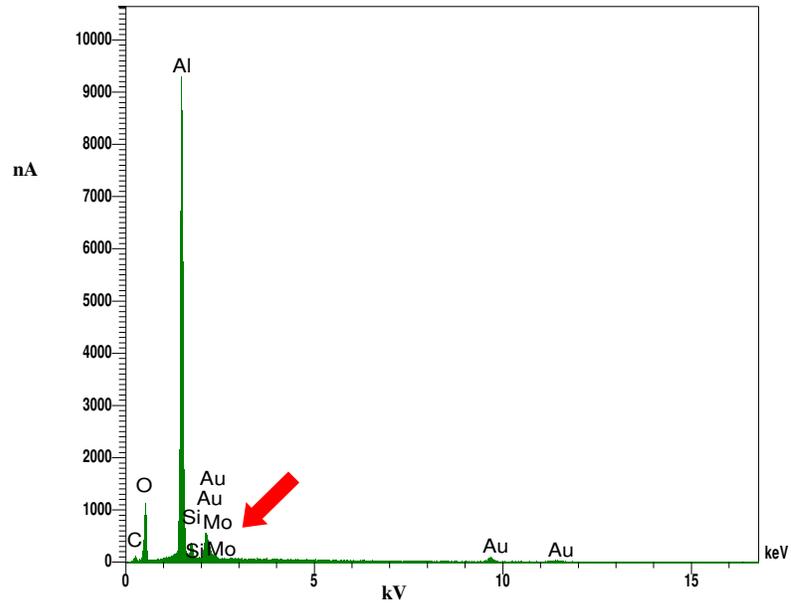


Figura 4.20 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 1% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

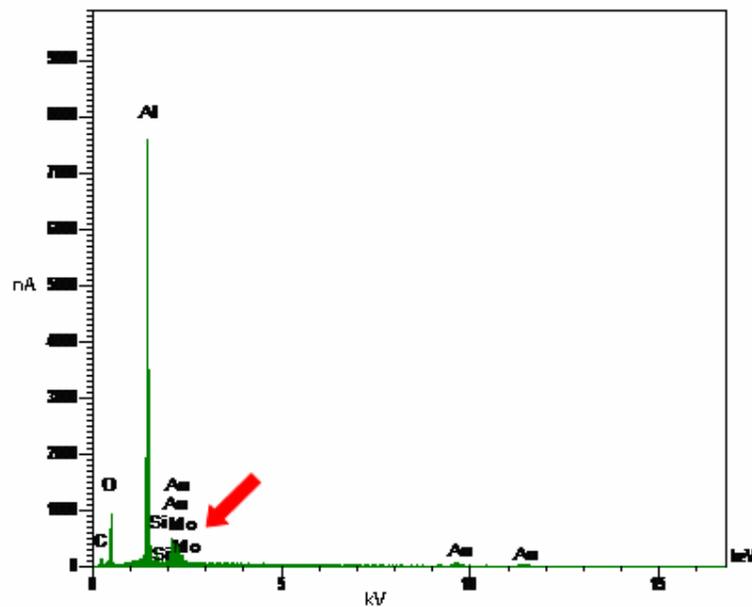


Figura 4.21 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 5% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

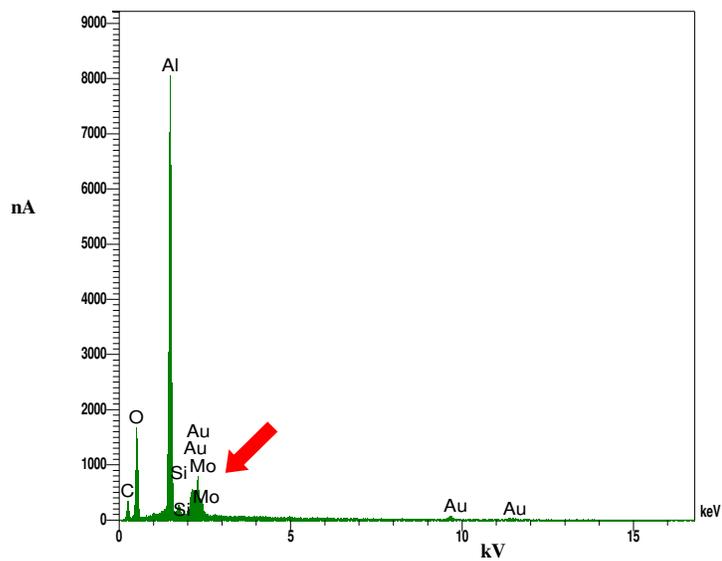


Figura 4.22 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 10% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A Figura 4.23 apresenta o espectro do catalisador mássico de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com o pico de ferro de maior intensidade seguido pelo pico do oxigênio conforme esperado.

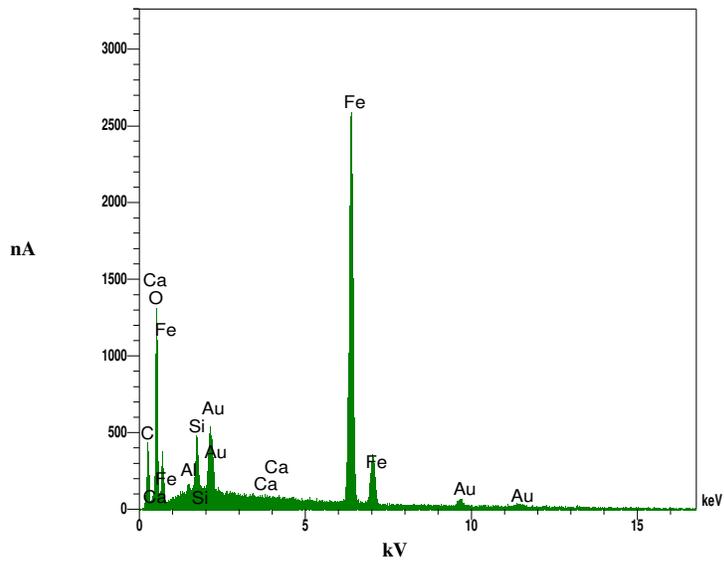


Figura 4.23 - Espectro por energia dispersiva do catalisador mássico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Nas Figuras 4.24 a 4.26 observam-se os espectros dos catalisadores de ferro suportados em alumina. Verifica-se que com o aumento do teor de metal impregnado também há um aumento na intensidade do pico relativo ao ferro. Do mesmo modo, foi verificada a presença do pico de alumínio com a maior intensidade, sendo reduzida com o aumento do teor de ferro. Isto foi evidenciado na análise de difração de raios X na Figura 4.7

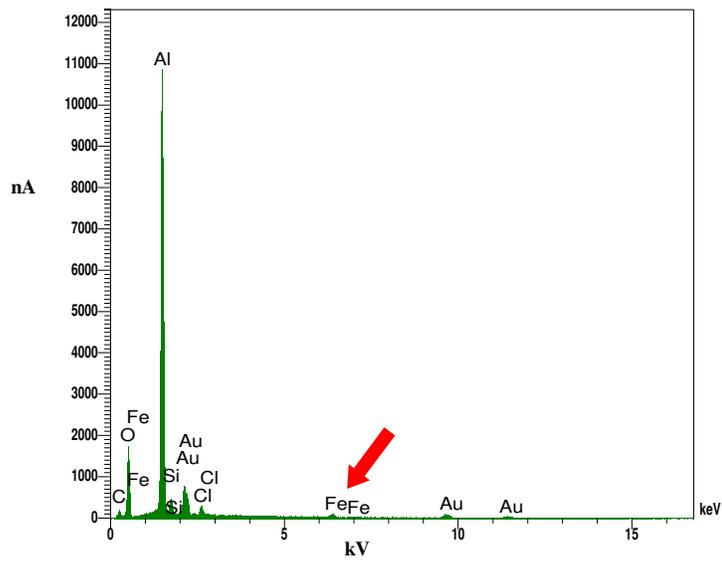


Figura 4.24 - Espectro por energia dispersiva do catalisador 1% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

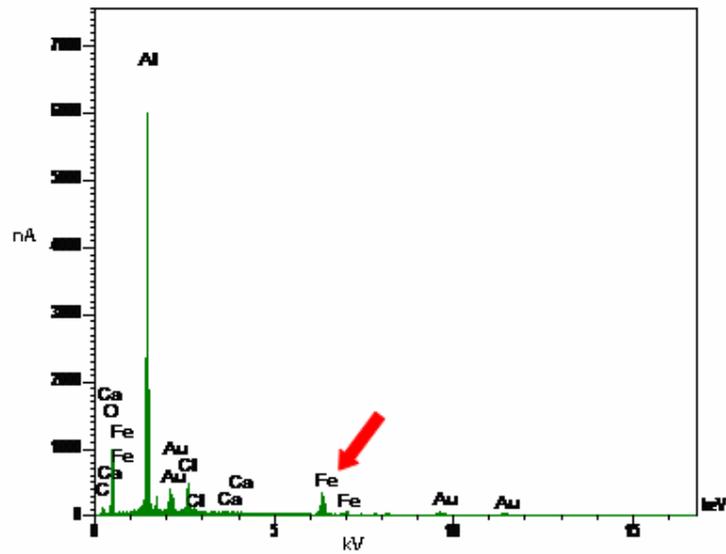


Figura 4.25 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 5% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

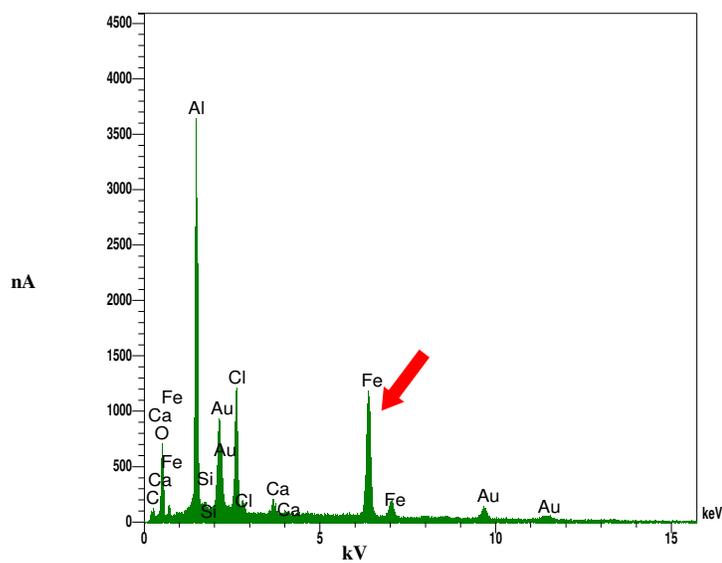


Figura 4.26 - Espectro por energia dispersiva do Catalisador 10% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.1.6 BET

Os resultados das análises da área superficial específica estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados de análise da área superficial específica por adsorção de N<sub>2</sub>

Catalisador	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196
1%Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	209
5%Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	167
10%Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152
MoO <sub>3</sub>	2
1%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210
5%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	175
10%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	161
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150

Verifica-se que o aumento do percentual de metal levou a uma diminuição da área específica nos catalisadores suportados, isto possivelmente é causado pelo recobrimento dos poros da alumina pelos óxidos metálicos.

## 4.2 Remoção do composto sulfurado DBT em isoctano

### 4.2.1 Resultado do teste de extração

Os testes de extração foram feitos com o intuito de se determinar a quantidade de DBT que é apenas extraído da fase isoctano, com e sem o uso de catalisador e também a diferentes temperaturas 30, 45 e 60°C. Testou-se apenas a mistura modelo (isoctano + DBT) com a acetonitrila pura, seguindo-se o procedimento descrito no capítulo 3.4, e a mistura modelo com a acetonitrila e catalisador mássico de molibdênio à temperatura de 30°C. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resultados dos testes de extração do DBT com a acetonitrila.

Carga inicial de DBT/ Isoctano (%)	Massa de catalisador (mg) MoO <sub>3</sub>	Temperatura (°C)	% de S extraído do isoctano
100	0	30	39,93
100	50	30	38,80
100	100	30	30,37

Observa-se na Tabela 4.3 que a presença de catalisador na quantidade de 50 mg praticamente não influenciou na extração de DBT da fase isoctano para a fase acetonitrila. A extração de DBT aconteceu notoriamente sem catalisador (Figura 4.27), onde cerca de 40% de DBT foi extraído, de forma similar aos resultados obtidos por Caero *et al* (2005). Observa-se que o aumento da massa de catalisador de 50 para 100 mg resultou numa diminuição da remoção de DBT, conforme observado na Figura 4.27. Uma explicação para este comportamento pode ser a maior presença de catalisador na forma de pó em suspensão que pode ter ocasionado uma diminuição da área interfacial de transferência de massa entre a fase isoctano e fase acetonitrila.

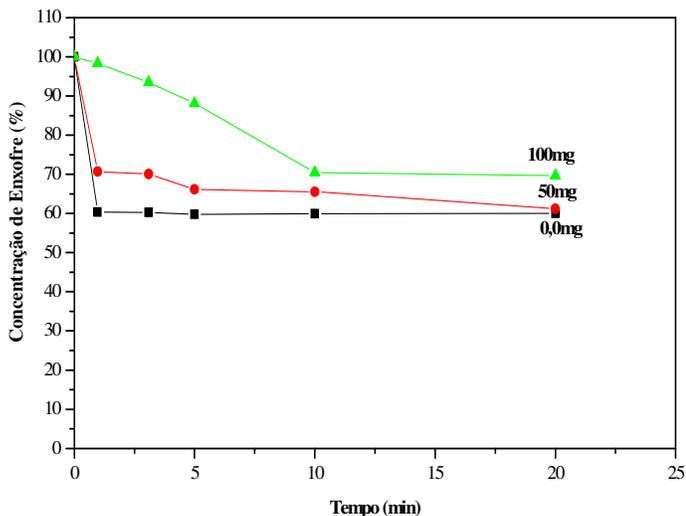


Figura 4.27 - Influência do catalisador na extração com acetoneitrila

Testes de extração foram realizados variando-se a temperatura de extração, sem catalisador e os resultados estão apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29. Os resultados obtidos mostraram que não há influência da temperatura na extração dos sulfurados para a fase acetoneitrila.

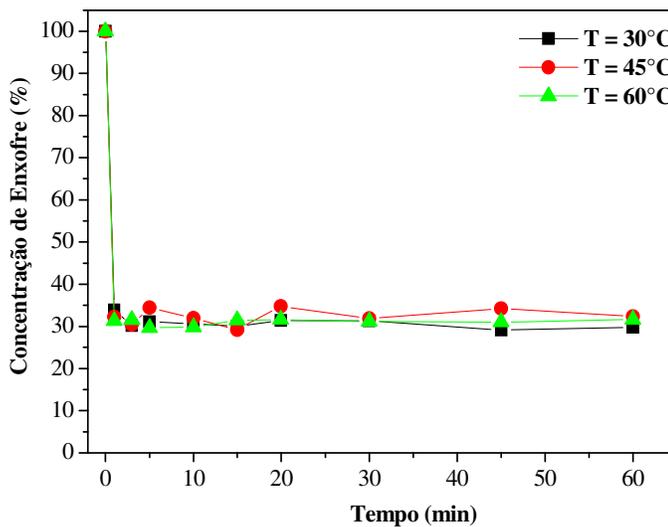


Figura 4.28 - Influência da temperatura na extração – Fase Isoctano

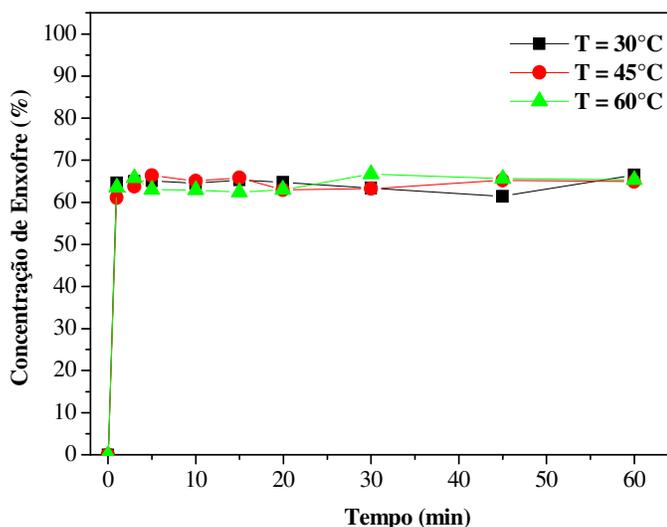


Figura 4.29 - Influência da temperatura na extração– Fase Acetonitrila

#### 4.2.2 Resultados de testes catalíticos

Testes iniciais foram realizados utilizando-se as duas séries de catalisadores, uma à base de molibdênio e outra à base de ferro, variando-se tempo e temperatura de reação, respectivamente. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 4.4. Os resultados mostram que no catalisador de molibdênio não calcinado, a remoção de enxofre aumentam com o aumento da temperatura de 30 para 60 °C e com o aumento do tempo de reação de 30 para 60 min. Neste catalisador, a conversão de DBT em DBTS foi 100% em todas as condições testadas. O catalisador oxido de molibdênio calcinado apresentou comportamento similar ao catalisador de molibdênio não calcinado, com diferença de ter menor remoção de enxofre a 30°C.

A alumina pura ( $Al_2O_3$ ) apresentou uma baixa remoção de enxofre. O aumento do tempo e da temperatura de reação praticamente não mudou este resultado. Neste catalisador, a conversão de DBT em DBTS foi muito alta, acima de 90% e praticamente não mudou com o aumento do tempo e da temperatura de reação.

Tabela 4.4 - Resultados da avaliação catalítica para as duas séries de catalisadores

Catalisador	% S (DBT) Removido do isoctano				% S Convertido de DBT em DBTS			
	t = 30 min		t =60min		t = 30 min		t =60min	
	30°C	60°C	30°C	60°C	30°C	60°C	30°C	60°C
MoO <sub>3</sub> não calcinado	42,5	99,8	83,3	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0
MoO <sub>3</sub> calcinado	35,2	99,5	58,1	99,8	100,0	100,0	99,6	100,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,3	12,5	8,0	11,8	94,9	91,3	95,4	94,9
1% Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,5	18,6			67,5	84,7		
5% Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	24,2			68,9	73,1		
10% Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5	26,7			73,6	74,2		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,2	14,9			32,2			
1% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8	10,2			94,7			
5% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,4	31,1			97,4			
10% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8	17,5			91,1			

sendo:

a) Na coluna “% S (DBT) Removido do isoctano” encontram-se os resultados percentuais de remoção do enxofre na forma de DBT da fase isoctano para a fase acetonitrila. Ex. 99,85% (% DBT removido utilizando o catalisador de MoO<sub>3</sub> calcinado, com o tempo de reação de 60 minutos e temperatura de reação de 60°C).

b) Na coluna “% S Convertido de DBT em DBTS” é o percentual de conversão do DBT removido em DBTS na fase acetonitrila. Ex.: 100% (% DBT removido utilizando o catalisador de MoO<sub>3</sub> calcinado, com o tempo de reação de 60 minutos e temperatura de reação de 60°C).

A adição de 1% de molibdênio sobre a alumina levou a um pequeno aumento na remoção de enxofre e a uma diminuição da conversão de DBT em DBTS. A adição de 5% e de 10% de molibdênio sobre alumina não resultou no aumento da remoção de enxofre a 30°C, quando comparado ao catalisador 1% Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contudo a 60°C, a remoção de enxofre aumentou com o aumento do teor de molibdênio. A conversão de DBT em DBTS praticamente não mudou com o aumento do teor de molibdênio impregnado sobre a alumina.

Com relação ao catalisador óxido de ferro mássico, a remoção de enxofre foi similar à alumina pura, contudo a conversão de DBT em DBTS foi muito menor. A adição de 1% de ferro sobre a alumina diminuiu a remoção de enxofre. O aumento do teor de ferro para 5% e

levou ao aumento na remoção de enxofre, enquanto que a adição de 10% de ferro resultou na diminuição da remoção de enxofre. A adição de ferro sobre a alumina praticamente não mudou a conversão de DBT em DBTS.

A partir do desempenho dos catalisadores observado na Tabela 4.4, foram escolhidos para o estudo cinéticos os catalisadores  $\text{MoO}_3$  calcinado para a série de molibdênio e o catalisador com 5% $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a série de ferro, visto que estes apresentaram os melhores resultados da série. Os testes catalíticos realizados tiveram como objetivo determinar as melhores condições operacionais do sistema para que este possa ser otimizado. Como variáveis foram estudados o volume de acetonitrila utilizado, o volume de peróxido de hidrogênio, a massa de catalisador e a temperatura de reação.

#### 4.2.2.1 Efeito da relação mistura modelo / acetonitrila

Para a avaliação da influência da relação mistura modelo/acetonitrila realizaram-se testes catalíticos com os dois melhores catalisadores definidos e variando-se a proporção em 1:0,3 e 1:1, conforme observados na Figura 4.3 e Tabela 4.5.

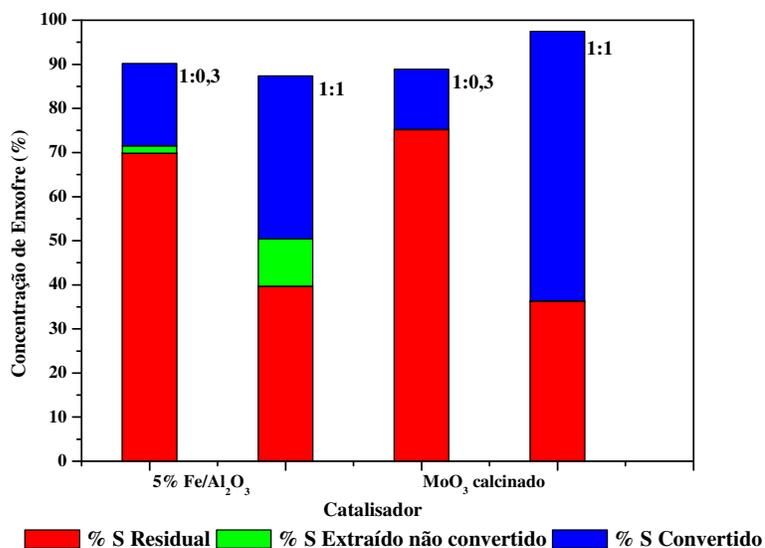


Figura 4.30 – Efeito da variação da relação gasolina sintética / acetonitrila a 30°C.

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isocetano = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio = 2,5mL; tempo de reação = 60 minutos)

Observa-se na Figura 4.30 que o aumento do volume de acetonitrila leva a um aumento na remoção de enxofre da fase isoctano para a fase acetonitrila. Contudo, a conversão de DBT em DBTS reduziu, sendo observada pelo aumento do percentual de enxofre extraído que não foi convertido.

Tabela 4.5 - Resultados da influência da relação mistura modelo / acetonitrila

Catalisador	Proporção mistura modelo/ acetonitrila	% S Residual no isoctano	% S Extraído não convertido	% S extraído convertido em ODS
5% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0: 0,3	69,79	1,71	18,69
5% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0: 1,0	39,65	10,74	37,01
MoO <sub>3</sub>	1,0: 0,3	75,20	0,06	13,61
MoO <sub>3</sub>	1,0: 1,0	36,19	0,17	61,15

O efeito do volume de acetonitrila depende fortemente do tipo de catalisador e da sua natureza (CORMA *et al*, 1996). Os resultados do efeito do solvente apresentados na Tabela 4.5, mostram que no catalisador 5% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o aumento da quantidade de acetonitrila na reação, ocorre um aumento na remoção de enxofre da fase isoctano e o percentual de enxofre convertido é menor em relação ao total extraído. Comportamento similar foi observado com o catalisador de molibdênio mássico. Estes resultados estão de acordo com o trabalho realizado por Caero *et al* (2005) quando estudou a remoção de enxofre por oxidessulfurização com catalisadores a base de vanádio.

#### 4.2.2.2 Efeito do volume de peróxido de hidrogênio

A variação do volume de peróxido de hidrogênio na reação de oxidação do DBT está apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resultados da influência do volume de peróxido de hidrogênio a 30°C

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isocetano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; tempo de reação = 60 minutos)

Catalisador	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	% S Residual	% S Extraído não convertido	% S Extraído Convertido
5% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	45,36	48,14	51,87
5% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	40,13	28,59	71,41
5% Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	41,64	30,61	69,39
MoO <sub>3</sub>	1,5	38,64	6,96	93,04
MoO <sub>3</sub>	2,0	44,20	1,72	98,28
MoO <sub>3</sub>	2,5	41,92	0,41	99,59

Observando os resultados da Tabela 4.6, verifica-se que o aumento do volume de peróxido de 1,5 para 2,0mL, aumenta a conversão de DBT em DBTS para ambos os catalisadores, contudo não altera o percentual de remoção de enxofre. Para garantir que houvesse um excesso de peróxido de hidrogênio foi definido que o melhor volume de peróxido seria 2,5mL para a reação de oxidação. O controle da adição de peróxido de hidrogênio deve ser bastante rigoroso, pois este pode influenciar negativamente no processo de extração de DBT da fase isocetano para a fase acetonitrila, devido à polaridade da água formada após a degradação do peróxido de hidrogênio.

#### 4.2.2.3 Efeito da massa de catalisador

A quantidade do catalisador utilizado na reação é uma variável importante. Por este motivo, resolveu-se estudar a influência da massa do catalisador para a reação. Varia-se a massa do catalisador entre 100, 150 e 200mg de catalisador para o MoO<sub>3</sub> e 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na Figura 4.31 são apresentados os resultados de testes catalíticos com variação da massa de catalisador de molibdênio. Foi verificado que o aumento de 150 para 200mg reduziu a conversão. Este fato pode ter sido ocasionado devido à maior quantidade de catalisador que pode ter reduzido a área interfacial de transferência de massa entre a fase isocetano e fase acetonitrila, de forma similar ao observado nos testes de extração pura sem reação aumento da massa de catalisador praticamente não influenciou a remoção de enxofre da fase isocetano

para a fase acetonitrila. Já conversão de DBT em DBTS aumentou levemente com o aumento da massa do catalisador de 100 para 150mg (Figura 4.32)..

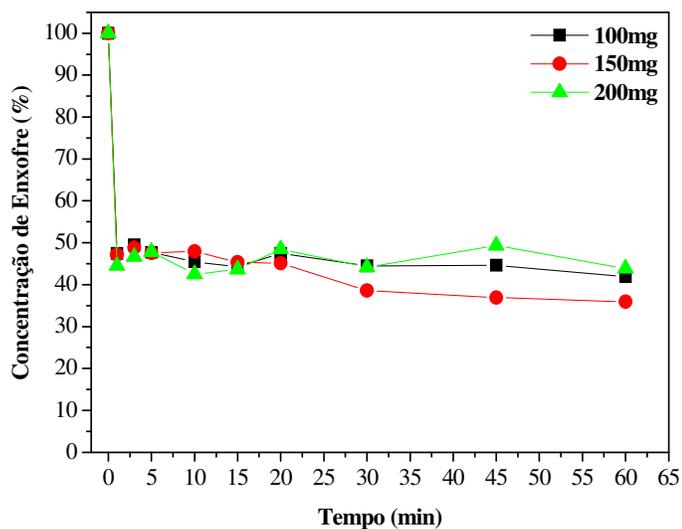


Figura 4.31 – Efeito da massa de catalisador  $\text{MoO}_3$  sobre a remoção de enxofre a  $30^\circ\text{C}$ .

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isoctano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio; tempo de reação = 60 minutos)

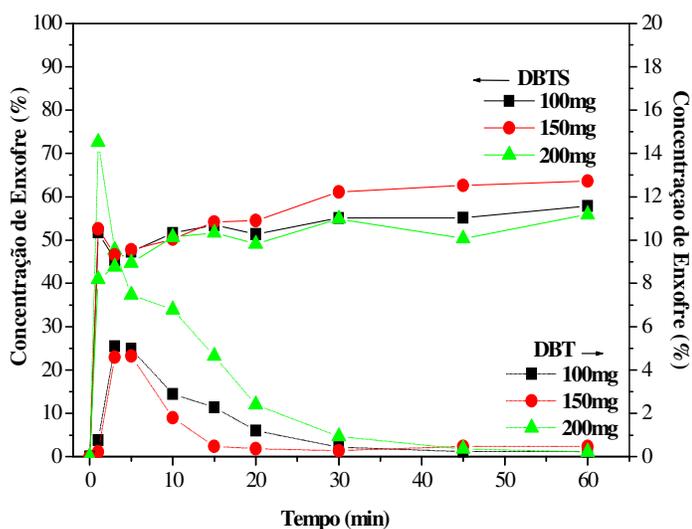


Figura 4.32 – Efeito da massa de catalisador  $\text{MoO}_3$  sobre a conversão de DBT

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isocetano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio; tempo de reação = 60 minutos;  $T = 30^\circ\text{C}$ )

Para o catalisador  $5\%\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( Figura 4.33) foi constatado que o aumento de massa do catalisador não influencia a remoção de enxofre da fase isocetano e que na Figura 4.34, a conversão de DBT para DBTS, não é influenciada com o aumento da massa de catalisador, e que pode ser influenciada negativamente caso o aumento seja superior a 150mg.

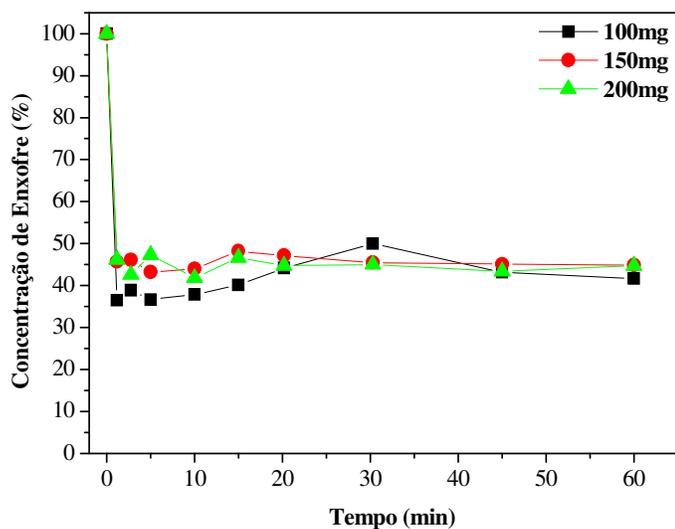


Figura 4.33 – Efeito da massa de catalisador 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a remoção de enxofre a 30°C

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isocetano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio = 2,5mL; tempo de reação = 60 minutos)

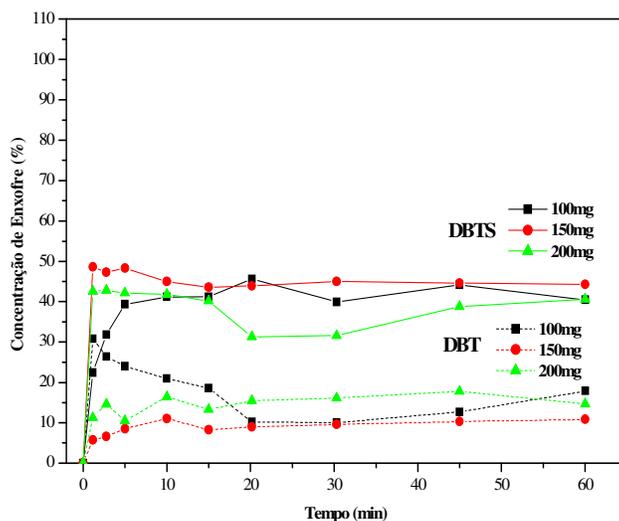


Figura 4.34 – Efeito da massa de catalisador  $5\%Fe/Al_2O_3$  sobre a conversão de DBT.

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isocetano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio = 2,5mL; tempo de reação = 60 minutos; T= 30°C)

#### 4.2.2.4 Efeito da temperatura de reação

Os resultados da influência da temperatura sobre a concentração de enxofre ao longo do tempo estão apresentados nas Figuras 4.35 a 4.38.

Na Figura 4.35 observa-se que com o aumento da temperatura, aumenta a remoção de enxofre da fase isocetano para a fase acetonitrila para o catalisador de  $MoO_3$  calcinado, bem como o aumento da conversão de DBT em DBTS ( Figura 4.36).

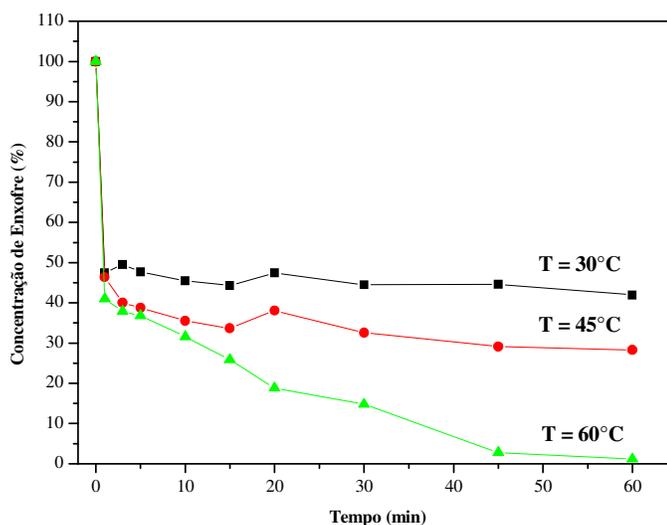


Figura 4.35 – Efeito da temperatura de reação para o  $\text{MoO}_3$  sobre a remoção de enxofre

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isoctano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio = 2,5mL; massa de catalisador = 100mg; tempo de reação = 60 minutos)

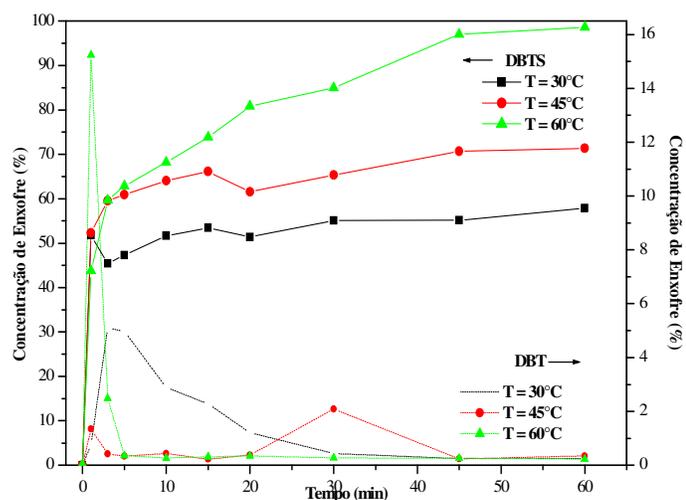


Figura 4.36 – Efeito da temperatura de reação para o  $\text{MoO}_3$  sobre conversão de DBT em DBTS.

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isocetano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio = 2,5mL; massa de catalisador = 100mg; tempo de reação = 60 minutos)

Já na Figura 4.37, o aumento da temperatura não influenciou na remoção de enxofre quando utilizado o catalisador de  $5\%\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Verifica-se também uma pequena redução na conversão de DBT em DBTS, quando se aumenta a temperatura de 45 para  $60^\circ\text{C}$  ( Figura 4.38). Este comportamento não está de acordo com a lei de Arrhenius na qual a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura. Este fato pode estar relacionado à pequena energia de ativação da oxidação sobre o catalisador de ferro em comparação com o erro experimental.

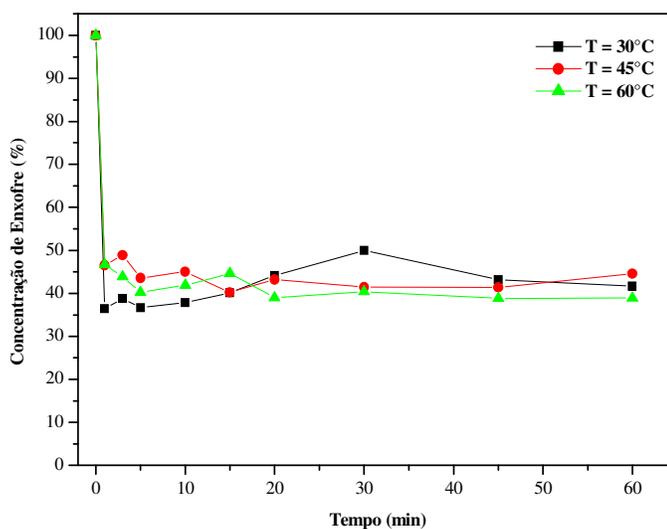


Figura 4.37 – Efeito da temperatura de reação para o 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a remoção de enxofre

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isocetano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio = 2,5mL; massa de catalisador = 100mg; tempo de reação = 60 minutos)

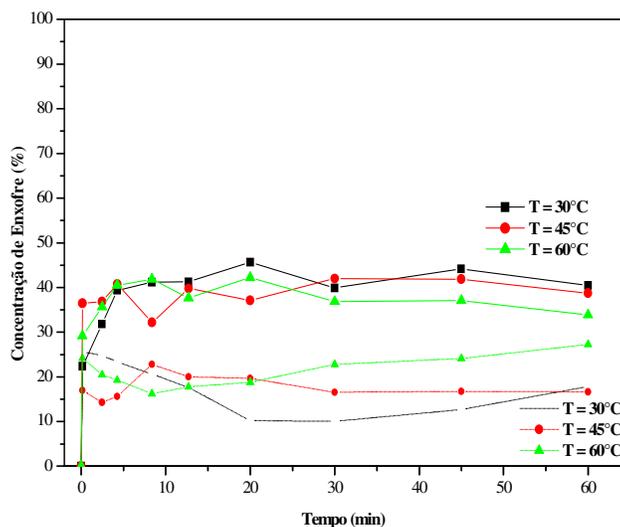


Figura 4.38 – Efeito da temperatura de reação para o 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para conversão de DBT em DBTS.

(Condições operacionais: Volume da mistura DBT/Isocetano = 50mL; volume de acetonitrila = 50mL; volume de peróxido de hidrogênio = 2,5mL; massa de catalisador = 100mg; tempo de reação = 60 minutos)

### 4.3 Modelagem Matemática

#### 4.3.1 Sistema de Extração pura

Para o sistema de extração, partindo das equações as equações 3.4 e 3.5 do balanço utilizaram-se o método da integral, obteve-se:

Para a fase isocetano:

$$\left( \frac{dC_{A_1}}{C_{A_1} - C_{A_{Int}}} \right) = - \frac{K_{LAI}}{V_I} dt \quad 4.5$$

$$\ln \left( \frac{C_{A_1} - C_{A_{Int}}}{C_{A_{10}} - C_{A_{Int}}} \right) = - \frac{K_{LAI}}{V_I} t \quad 4.6$$

$$C_{A_1} = (C_{A_{10}} - C_{A_{Int}}) * e^{-\frac{K_{LAI}t}{V_I}} + C_{A_{Int}} \quad 4.7$$

Plotando os resultados de  $\ln \left( \frac{C_{A_t} - C_{A_{\text{lim}}}}{C_{A_{10}} - C_{A_{\text{lim}}}} \right)$  versus  $t$ , obteve-se através do coeficiente angular da reta o valor de  $K_{LA1} = 99,4 \cdot 10^{-3} \text{L/min}$ . Da mesma forma foi realizada para a fase acetonitrila, obtendo-se o  $K_{LA2} = 99,25 \cdot 10^{-3} \text{L/min}$ , para cada temperatura de extração.

$$\left( \frac{dC_{A_{Ac}}}{C_{A_{Ac}} - C_{A_{Ac}}} \right) = \frac{K_{LA2}}{V_{Ac}} dt \quad 4.8$$

$$\ln \frac{(C_{A_{AcInt}} - C_{A_{Ac}})}{(C_{A_{AcInt}})} = \frac{K_{LA2}}{V_{Ac}} t \quad 4.9$$

$$C_{A_{Ac}} = C_{A_{AcInt}} \left( 1 - e^{-\frac{K_{LA2} t}{V_{Ac}}} \right) \quad 4.10$$

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29, observou-se que a temperatura da extração não afeta a remoção de enxofre e a partir destes resultados foram otimizados os dados utilizando o Matlab 7.4 e apresentados nas Figuras 4.39 e 4.40. Verificase que o ajuste dos dados experimentais com os dados computacionais foi bastante satisfatório para a extração pura de DBT em todas condições experimentais.

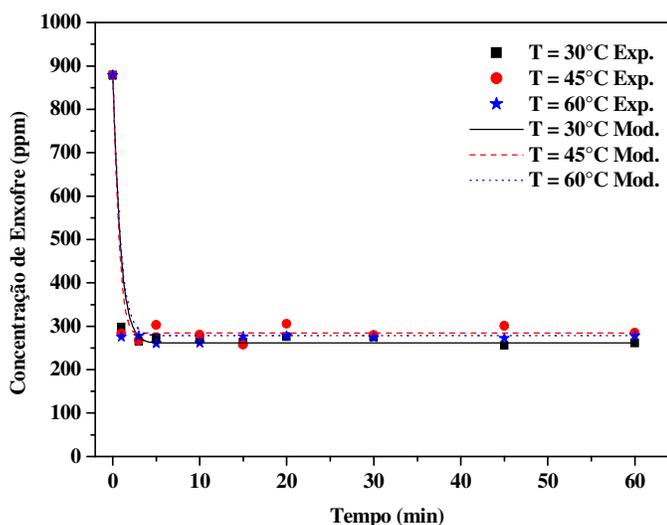


Figura 4.39 – Modelagem matemática para o efeito da temperatura de extração - Fase Isoctano.

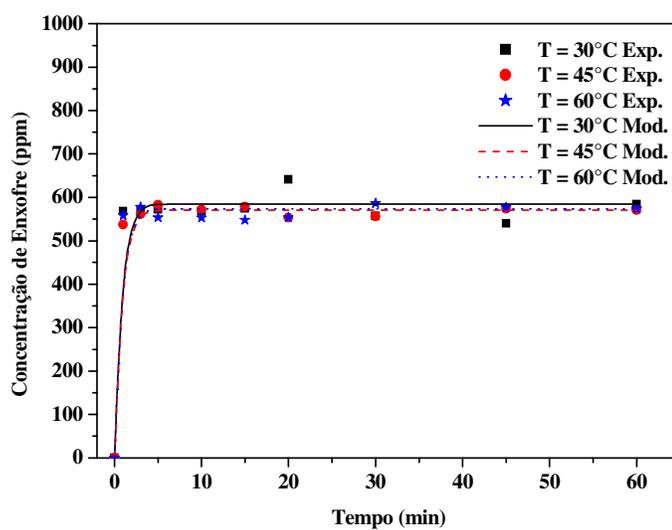


Figura 4.40 - Modelagem matemática para o efeito da temperatura de extração - Fase Acetonitrila.

### 4.3.2 Modelagem da reação química

Para o catalisador de molibdênio, foram determinadas as constantes de velocidade da reação ( $k_1$ ) para cada temperatura, bem como os coeficientes de transferência de massa  $K_{LA1}$ .

Tabela 4.7 – Dados calculados a partir do modelo do capítulo 3.6.2 para o catalisador de  $\text{MoO}_3$

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$K_{LA1}$ (L/min)	$K_{LA2}$ (L/min)
30	0,4900	$99,4 \cdot 10^{-3}$	$91,25 \cdot 10^{-3}$
45	0,5039	$99,4 \cdot 10^{-3}$	$91,25 \cdot 10^{-3}$
60	0,5491	$99,9 \cdot 10^{-3}$	$91,25 \cdot 10^{-3}$

Através dos dados de constante de reação, foi plotado o gráfico de  $\ln k$  X  $1/T$  (Figura 4.41) e determinados o fator de frequência igual a 1,599 e a energia de ativação de 30,51 kJ/mol para esta reação.

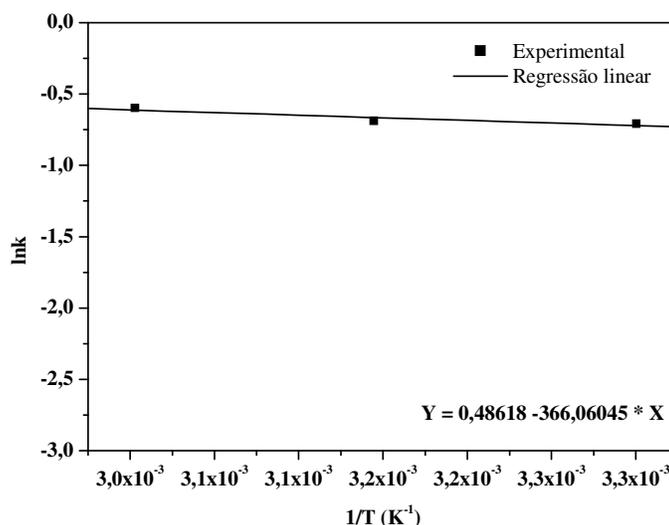


Figura 4.41 – Determinação da Energia de ativação para o  $\text{MoO}_3$

O ajuste do modelo com os dados experimentais está demonstrado nas Figuras 4.42 a 4.44. Verifica-se que o modelo aplicado à temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ , apresenta um ótimo ajuste com os dados experimentais. Contudo, quando a temperatura foi aumentada para 45 e  $60^{\circ}\text{C}$ , o ajuste do modelo com os dados experimentais para a extração (fase isoctano) possui um afastamento

dos dados nos tempos intermediários. Este afastamento do modelo para os dados experimentais pode ser atribuído a algum efeito da polaridade da água formada pela decomposição do peróxido de hidrogênio mais rápida devido ao aumento da temperatura.

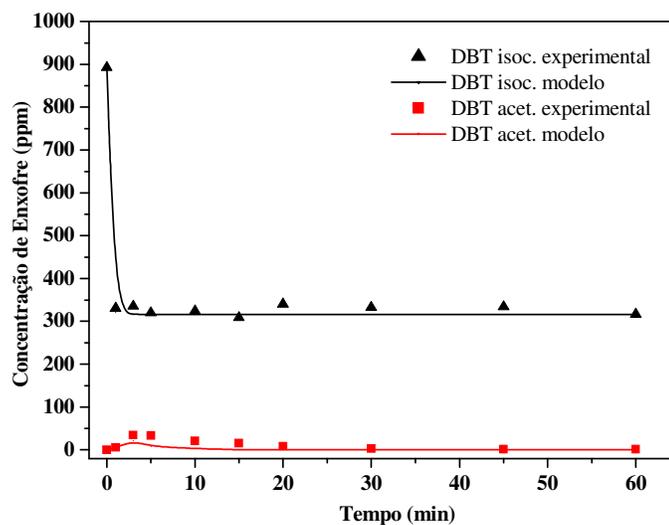


Figura 4.42 – Modelagem matemática para extração com reação química,  $\text{MoO}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ .

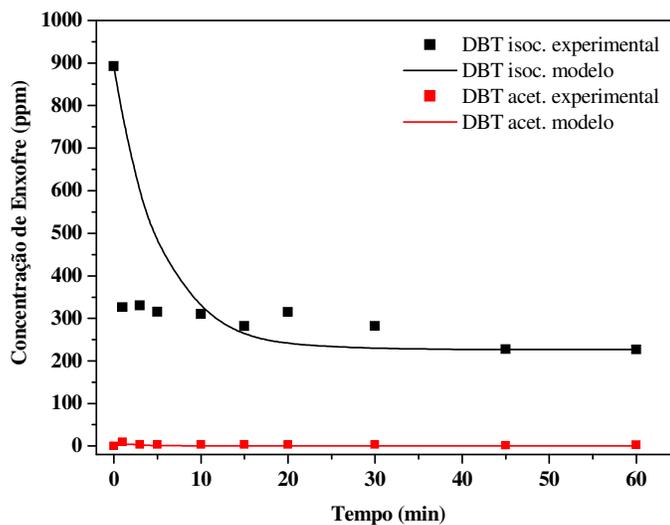


Figura 4.43 - Modelagem matemática para extração com reação química,  $\text{MoO}_3$ ,  $45^\circ\text{C}$ .

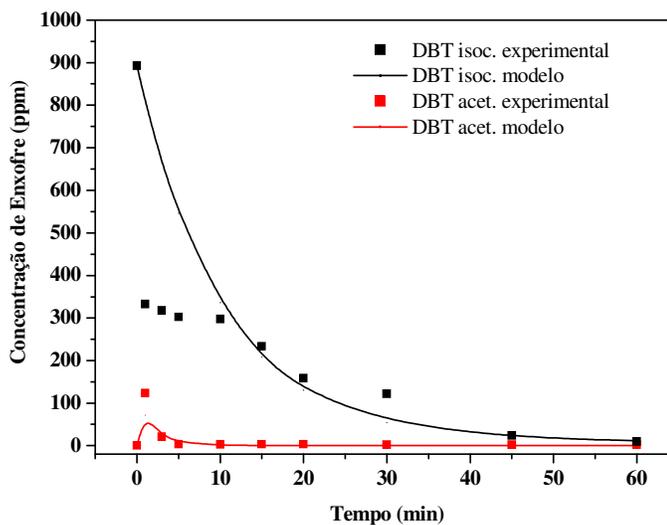


Figura 4.44 - Modelagem matemática para extração com reação química,  $\text{MoO}_3$ ,  $60^\circ\text{C}$ .

Para testar a eficiência do modelo foi plotado  $\text{Erro} = \frac{(\text{Mod.} - \text{Exp.})}{\text{Mod.}} \times \text{Exp.}$ , dos resultados que devem estar o mais próximo do eixo  $y = 0$ . Verifica-se que na Figura 4.45, os pontos estão no intervalo entre -1,0 a 1,0, determinando um bom ajuste para o modelo de transferência de massa aplicado na fase isoctano. Na Figura 4.46, estão plotados os erros para o modelo da concentração de DBT na fase acetonitrila. Observa-se que os pontos estão entre

os intervalos -100,0 a 0,0, apesar da faixa encontrar-se ampla, grande parte dos pontos encontram-se próximos ao zero do eixo y, de forma que o ajuste do modelo é razoável.

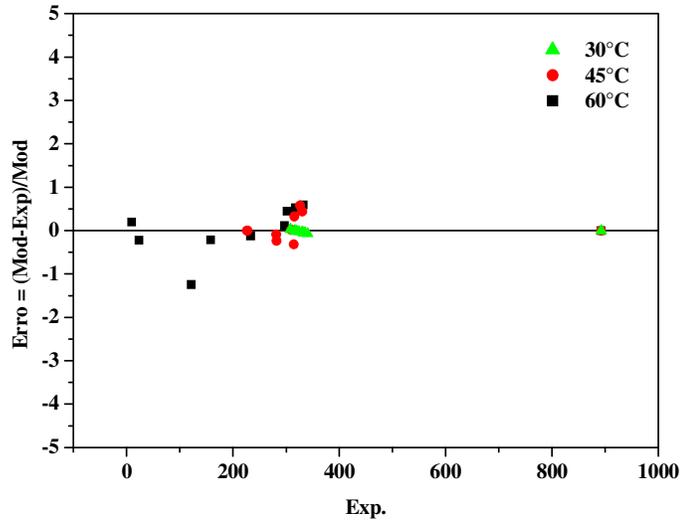


Figura 4.45 – Ajuste do modelo – Fase Isoctano – MoO<sub>3</sub>

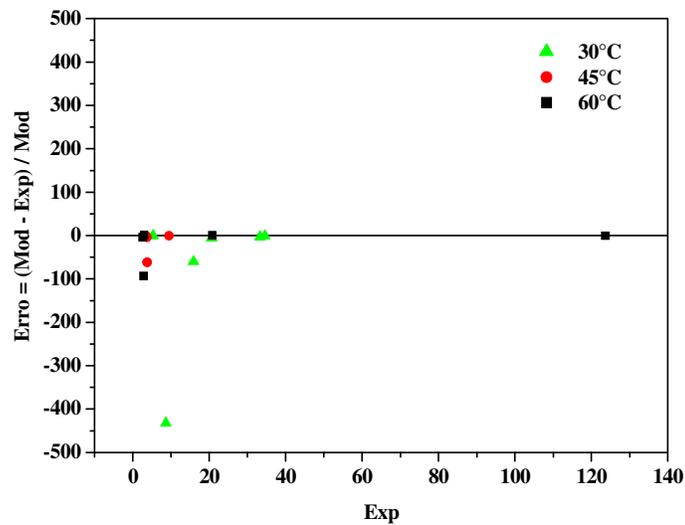


Figura 4.46 - Ajuste do modelo – Fase Acetonitrila – MoO<sub>3</sub>

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 Conclusões

Neste presente trabalho foram sintetizados e caracterizados vários catalisadores à base de molibdênio e à base de ferro. Os materiais foram avaliados com relação à sua capacidade de remoção e conversão de enxofre na forma de dibenzotiofeno (DBT), por oxidação para dibenzotiofeno sulfonado (DBTS), utilizando uma mistura modelo isoctano/ DBT.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O percentual de extração pura do dibenzotiofeno da mistura modelo obtido com a acetonitrila como solvente extrator é de 65%, independente da temperatura da extração.
- Para o sistema de extração pura, o ajuste dos dados experimentais com o modelo foi bastante satisfatório, obtendo-se os coeficientes de transferência de massa  $K_{LA1} = 99,40 \cdot 10^{-3} \text{L}/\text{min}$  para a fase isoctano e  $K_{LA2} = 91,25 \cdot 10^{-3} \text{L}/\text{min}$  para a fase acetonitrila.
- Dos catalisadores que foram sintetizados e caracterizados, os que obtiveram os melhores resultados foram os catalisadores mássicos de molibdênio, obtendo 100,00% de remoção e conversão de DBT a DBTS. Para os catalisadores a base de ferro, o melhor foi o 5%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 28,04% de remoção e 97,75% de conversão.
- A quantidade de acetonitrila utilizada durante a reação de oxidessulfurização, interfere na conversão do DBT em DBTS, da forma que, para a relação 1:0,3 mistura modelo / acetonitrila a conversão para o catalisador de MoO<sub>3</sub> foi 13,61% e para a relação 1:1, a conversão aumentou para 61,30%.
- O aumento da temperatura de reação favorece a reação de oxidação de enxofre para o catalisador de molibdênio, apesar de não ter grande influência para os catalisadores à base de ferro. O catalisador de molibdênio mássico apresentou remoção de dibenzotiofeno de 56% em 30 minutos de reação e aumentou para 84,5% em 60 minutos de reação. O aumento da temperatura para 60°C aumentou a taxa de remoção para 99,9%. Este ótimo resultado em comparação com 5% de remoção com peróxido sem catalisador indica uma possível formação do complexo oxidiperóxido de molibdênio MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> em solução de acetonitrila, conforme observado na literatura.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Pela importância do tema desenvolvido neste trabalho, sugere-se para a sua consolidação:

- Trabalhar com misturas modelos mais completas, com vários compostos sulfurados e nitrogenados aproximando-se mais dos combustíveis automotivos;
- Trabalhar com amostras reais de diesel e gasolinas com composições pré-analisadas;
- Realizar testes com outros solventes extratores, diferentes da acetonitrila, para possíveis testes em escala piloto;
- Desenvolver catalisadores óxidos mistos de ferro e molibdênio, com a finalidade de reduzir o custo de síntese de catalisadores;
- Realizar caracterizações dos catalisadores mais completas, incluindo infravermelho e acidez;
- Realizar estudo da regeneração dos catalisadores empregado com a finalidade de reduzir custos no processo.
- Realizar estudo do complexo formado entre o catalisador de molibdênio e o peróxido de hidrogênio e a influência da acetonitrila na estabilidade deste.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIDA, T. *Catalysts & Catalysis*, **37(3)**, 243, 1995.

AIDA, T. et al, “Method of recovering organic sulfur compound from liquid oil”, EP 0,565,324 A1, 1993

ALI, M. F.; AL-MALKI, A. ; EL-ALI, B.; MARTINIC, G.; SIDDIQUI, M. N.. *Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using on-hydrogen consuming techniques*”. *Fuel* **85**, 1354 – 1363, 2006.

BEATY, R. D. & KERBER, J.D., “*Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*”, 1993.

BORON, D.; MCFARLAND, B. L.; DEEVER, W. J.; MEYER, J. A.; JOHNSON, A. R.; ATLAS, R. M., “*Biocatalytic desulfurization of petroleum, Petroleum Project Fact Sheet*”, Office of Industrial Technologies, Energy Efficiency and Renewable Energy, U.S. Department of Energy, Washington. 2000.

BP CO., THE BRITISH PETROLEUM COMPANY, “*Desulphurisation of Hydrocarbon of Materials*”, US 94932, 1964

BRITO, M.; “*Biodiesel: o caminho certo*”, O Estado de S.Paulo, 09/06/2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., “*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*”. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319, 1938

CAERO, L. C.; HERNÁNDEZ, E.; PEDRAZA, F.; MURRIETA, F.; “*Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst*”; *Catalysis Today* **107- 108**, 564 – 569, 2005.

CAERO, L. C.; NAVARRO, A; JORGE, F.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; “*Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidation and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process*”; *Catalysis Today* **116**, 562 – 568, 2006.

- CAMPESTRINI, S., CONTE, V., Di FURIA, F., MODENA, G., J. “*Metal Catalysis in Oxidation by Peroxides. 30.’ Electrophilic Oxygen Transfer from Anionic, Coordinatively Saturated Molybdenum Peroxo Complexes*”. Journal. Org. Chem. **53**, 5721-5724, 1988.
- CANEVAROLO JR, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: ABPol - Artlibert Editora Ltda, , 448, 2004
- CHICA, A.; CORMA, A.; DÓMINE, M. E.; “*Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor.*” Journal of Catalysis **242**, 299-308, 2006.
- COLLINS, F. M.; LUCY, A R; SHARP, C; “*Oxidative desulphurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis*”; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **117**, .397-403, 1997.
- CORMA CANOS, A.; DOMINE, M. E.; MARTINES SANCHES, C.; “*Method of oxidising sulphur compounds present in gasoline, kerosene and diesel fractions*”, WO03/044129 A1, 2003.
- CORMA CANOS, A.; ESTEVE, P.; MARTINES, A; “*Solvent Effects during the Oxidation of Olefins and Alcohols with Hydrogen Peroxide on Ti-Beta Catalyst: The Influence of the Hydrophilicity–Hydrophobicity of the Zeolite*”; Journal of Catalysis, **161**, 11 – 19, 1996.
- DA SILVA, M. G. C., GIMENES, M. L., AQUINO, A.D., BARBOSA, C. M. B. M, E MEDEIROS, S. H. W. “*Adsorção de SO<sub>2</sub> em Leito Fluidizado de Zeólita*”, Cd-room Anais do Cong. Bras. Eng. Quim. - COBEQ, Natal-Brasil, 2002.
- DAVIDSON, R.M., “*Quantifying organic sulfur in coal*”; Fuel **73**, 988-1005, 1994.
- DE FILIPPIS, P.; SCARCELLA, M.,”*Oxidative Desulfurization: Oxidation Reactivity of Sulfur Compounds in Different Organic Matrixes*”, Energy Fuels **17**, 1452 – 1455, 2003.
- DE SOUZA, W. F.; SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PETROLEO BRASILEIRO S.A. – PETROBRAS; “*Process for the catalytic oxidation of sulfur,*

- nitrogen and unsaturated compounds from hydrocarbon streams*"; USPA 20020189975, 2002
- DE SOUZA; W. F., PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. – PETROBRAS, "*Process for the catalytic oxidation of sulfur, nitrogen and unsaturated compounds from hydrocarbon streams*", USP nº 6,544,409, 2003
- FARO JÚNIOR, A. C., "*Curso de Catálise - Catalisadores de Processos catalíticos, Os Sulfetos e os Hidrotratamentos*", São Paulo-SP, Editado pelo Instituto Brasileiro de Petróleo, 29 de agosto a 02 de setembro, p. 57, 1994.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. "*Catálise Heterogênea*". Fundação Calouste Gulbenkian/Lisboa, 1987.
- FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Editora Livros Técnicos e Científicos (LTC), terceira edição 1999.
- FORD, J. F., PITKETHLY, R. C. and YOUNG, V. O.; "*Stereochemistry of the co-oxidation products of indene and thiophenol*" ; The British Petroleum Co. Ltd, 2001
- FREYERMUTH, H. B., BUC, S. R., SCHULTZ, H. S. "*Production of Sulfoxides and sulfonas*", US Patent 3,006,963, 1961
- GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L.; FUENTES, G. A.; HERNÁNDEZ-TERÁN, M. E.; MURRIETA, F.; NAVARRETE, J.; JIMEÉNNEZ-CRUZ, "*Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*" Applied Catalysis A, **305**, 15 – 20, 2006.
- GORE, W.; "*Method of desulfurization of hydrocarbons*", USP nº 6,160,193, 2000.
- GORE, W.; BONDE; S.; DOLBEAR; G. E., DIAMOND B.; SKOV; EBBE, R.; "*Method of desulfurization and dearomatization of petroleum liquids by oxidation and solvent extraction*" , USP nº 6,596,914 , 2003
- GRANGE, P.; VANHAEREN, X. "*Hidrotreating catalysts, an old story with new challenges*". Catalysis Today, **36**, 375-391, 1997.

- GROSSMAN, M. J.; LEE, M. K.; PRINCE, R. C.; MINAK-BERNERO, V.; GEORGE, G. N. and PIKERING, I. J., “*Deep Desulfurization of Extensively Hydrodesulfurized Middle Distillate Oil by Rhodococcus sp. Strain ECRD-1*”, Applied and Environmental Microbiology, **67(4)**, 1949–1952, 2001.
- HEIMLICH, B. N. and WALLACE, T. J.; “*Kinetics and mechanism of the oxidation of dibenzothiophene in hydrocarbon solution: Oxidation by aqueous hydrogen peroxide-acetic acid mixtures*”; Esso Research and Engineering Co; Process Research Division; 2001.
- IRVINE, R.– “*Consider Latest Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline*”, LA, publication of the Hart Energy Group, p. 18-19 Summer, 1999.
- JEEVANANDAM, P., KLABUNDE, K.J., TETZLER, S.H. “*Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide*” Microporous and Mesoporous Materials **79**, 101–110, 2005.
- JORGE, A. M. Jr; BOTTA, W. J. Filho; “*Introdução à microscopia eletrônica de varredura e micro análise*”. Laboratório de caracterização estrutural da Escola de Microscopia e microanálise da UFSCar, 2005.
- KOCAL, J. A.; UOP LLC; “*Process for the desulfurization of a hydrocarbonaceous oil*”, USP nº 6,277,271, 2001
- KONG, L.; LI, G.; WANG, X.; “*Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under mild conditions*”, Catalysis Letters **92**, 163 – 167, 2004.
- KONOVALOV, A.; SMINOV, V.; KONOVALOV, V.; TARKHANOVA, I.; FRAM SON LIMITED ; “*Alkali-Free Demercaptalização catalyst for hydrocarbon Compositions*”, WO 02/079373 A1, 2002
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*, 3ª edição, Ed. Edgard Blücher, 2000.
- LEVY, R. E., “*Oxidative desulfurization is an attractive option for producing uls products*”, Excerpt from presentation at ERTC 7th Annual Meeting November, Paris, France, 2002.

- LEVY, R. E.; RAPPAS, A. S.; LEE, Fu-Ming and NERO, V. P., “Unipure's oxidative desulfurization process creates new market opportunities for supply of ultra-low sulfur fuels”, AIChE 2002 Spring Meeting, New Orleans, Paper No. 36c, 2002.
- LIOTTA, F. and HAN, Y., “Production of ultra-low sulfur fuels by selective hydroperoxide oxidation”, Proceedings of the NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, 2003.
- LIU, W. LEI, Z.; WANG, J. , ‘Kinetics and Mechanism of Plasma Oxidative Desulfurization in Liquid Phase’ Energy & Fuels, **15**, 38-43, 2001.
- LYDON, J.D.; SCHWANE L.M.; THOMPSON, R.C., “Equilibrium and Kinetic Studies of the Peroxo Complex of Molybdenum(VI) in Acidic Perchlorate Solution”. Inorganic Chemical **26**, 2606-2612, 1987.
- MALISKA, A. M.; Microscopia Eletrônica de Varredura ; Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens – UFSC, 2004.
- MARTINS, R. L. – “Caracterização de Catalisadores”. Curso de Catálise, SBP, Porto Alegre, RS, 1986.
- MCCORMICK, B. “Effects of Biodiesel on Pollutant Emissions.” National Renewable Energy Laboratory Report. Golden, Colorado. March 16, 2005. Available in <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/publications.html>.
- MEI, H; MEI, B W, YEN, T F; “A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization”; Fuel **82**, 405-414, 2003.
- MONTICELLO, D. J, Energy BioSystems Corporation.: “Multistage process for deep desulfurization of fossil fuels”, US 5,387,523, 1995
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. “Análise Térmica de Materiais”. São Paulo: Editora, 2002.
- NEVES, S. B., *Operações Unitárias - Adsorção*. Apostila do Curso de Especialização em Processamento Petroquímico (CENPEQ), UFBA – Escola Politécnica, 2006.

- OTSUKI, S; NONAKA, T; QIAN, WH; ISHIHARA, A; KABE, T. J., Japan Petrol., “*Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction*”; Energy & Fuels **14**, 1232-1239, 2000.
- PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. “*Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada com polihidroxicações de alumínio*”. Química Nova, **22**, 649, 1999.
- PUC – Rio, Certificado digital nº 0210433/CA site: [www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG\\_0599.EXE/5969\\_3.PDF](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/5969_3.PDF), acessado em 08/07/2007.
- RABION, A.; FAJULA, F.; BERNARD, J.; HULEA, R. V., “*Method for desulphurizing thiopene derivates contained in fuels*”, US 2003/0102252, 2003.
- RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F; TORRES-GARCÍA, E.; GOMEZ-QUINTANA, R.; GONZÁLEZ-PENÁ, V.; MURRIETA-GUEVARA, F., “*Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent*”, Catalysis. Today **98**, 289- 294, 2004.
- RAPPAS; A. S.; NERO, V. P.; DE CANTO; S. J.; Unipure Corporation (Houston, TX)); “*Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon*” ; EA 5298, 2004.
- Resolução nº 15 de 17/07/2006 da ANP
- Resolução nº 373 de 09/05/2006 do CONAMA Portal: [http://www.mp.rs.gov.br/areas/ambiente/arquivos/bola02\\_06/ih373.pdf](http://www.mp.rs.gov.br/areas/ambiente/arquivos/bola02_06/ih373.pdf), acessado em 08/07/2007.
- SAMATOV, P. P., DZHEMILEV, U. M. and SHARIPOV, A. Kh., “*Oxidation of Sulfides in Petroleum Diesel Fraction with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Molybdenum Compounds*”. Journal Petroleum Chemistry **46**, 439-441, 2006
- SAMPAIO, C. M. S.. “*Estudo da Degradação Catalítica de Poliolefinas para a Obtenção de Combustíveis*”. Dissertação Mestrado - Centro de Tecnologia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

- SANTOS, J.H.L. “*Remoção de Enxofre da Mistura Propanotiol/Ciclo-Hexeno em Sistema a Leito Fixo Utilizando Adsorvente Ni/NaY*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, p. 127, 2005
- SHARIPOV, A. K.; NIGMATULLIN, V.R. “*Removal of sulfur from hydrotreated diesel fuel*”, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, **41(3)**, 225-229, 2005.
- SHIRAIISHI, Y; HIRAI, T; KOMASAWA, I; J. Chemistry. Engineering. Of Japan, **32 (1)**, 168-151, 1999b
- SHIRAIISHI, Y; NAITO, T; HIRAI, T ; “*Vanadosilicate molecular sieve as a catalyst for oxidative desulfurization of light oil*” ; Industrial & Engineering Chemistry Research **42 (24)** , 6034 - 6039, 2003.
- SHIRAIISHI, Y; TAKI, Y; HIRAI, T; KOMASAWA, I; “*Visible Light-Induced Desulfurization Process for Catalytic-Cracked Gasoline Using an Organic Two-Phase Extraction System*”; Industrial & Engineering Chemistry Research, **38**, 4538 - 4544, 1999a.
- SHOREY, S. W. et al. – “*Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels*”, IL, publication of the Hart Energy Group, p. 41-42, 1999.
- SMETANA, R. D, B., and SPRING, S. H. V., N.Y., and Theodore C. Mead, Port Artur, Tex assignors to Texaco Inc., New York, N.Y., Port Artur, Tex., assignors to Texaco Inc., New York, N.Y. “*Desulfurization process including an oxidation step with ozone and a vanadium catalyst*” , US 3595778, 27/julho/1971
- SONG, C.; MA, X., “*New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*”, Applied Catalysis B: Environmental **41**, 207-238, 2003.
- SOUSA, J. R. – “*Dessulfurização de Gás Natural usando Peneiras Moleculares*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.
- SOUZA, M. J. B.. “*Hidrodesulfurização de Destilados de Petróleo Usando Metais de Transição Ancorados em Peneiras Moleculares Mesoporosas*”. Qualificação Doutorado

- Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.
- SPEIGHT, J. G, "Petroleum Chemistry and Refining". II Series, Cap 8 e 11, p. 8-29 e 11-29, 1988.
- TE, M.; FAIRBRIDGE, C.; RING, Z., "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems", Applied Catalysis A: General **219**, 267 - 280, 2001
- ULLER, A., PEREIRA, R., COHEN, B., MENDES, M., T. RODRIGUES, H. Projeto CTPETRO Tendências tecnológicas. Nota técnica 07: Capacidade Inovativa do Segmento Refino, 2003.
- VASSEL, K. A. and ESPENSON, J.H. "Oxidation of Organic Sulfides by Electrophilically-Activated Hydrogen Peroxide: The Catalytic Ability of Methylrhenum Trioxide" Inorganic Chemical **33**, 5491-5498, 1994.
- WALLACE, T. J.; HEIMLICH, B. N. ; "The decomposition of dibenzothiophene dioxide and related compounds in the presence of molten alkali"; Contribution from the Esso Research and Engineering Company, 2001.
- WANG, D.; QIAN, E. W.; AMANO, H.; OKATA, K.; ISHIHARA, A.; KABE, T., "Oxidative desulfurization of fuel oil : Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide"; Applied Catalysis A: General **253**, 91 - 99, 2003
- WAN-YING, L.; ZHENG-LAN, L.; and WANG, J.; "Kinetics and Mechanism of Plasma Oxidative Desulfurization in Liquid Phase"; Energy & Fuels **15**, 38-43, 2001.
- YAZU, K.; FURUYA, T.; MIKI, K.; UKEGAWA, K.; "Tungstophosphoric acid-catalyzed oxidative desulfurization of light oil with hydrogen peroxide in a light oil/acetic acid biphasic system" ; Chemistry Letters **32 (10)**, 920-921, 2003.
- YAZU, K.; YAMAMOTO, Y.; FURUYA, T.; MIKI K.; and UKEGAWA K., "Oxidation of Dibenzothiophenes in an Organic Biphasic System and Its Application to Oxidative Desulfurization of Light Oil". Energy & Fuels **15**, 1535-1536, 2001

YU, G.; LU, S.; CHEN, H.; ZHU, Z.; “ *Oxidative Desulfurization of Diesel with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid*“. *Energy & Fuels* **19**, 447 – 452, 2005.

ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; STOURNAS, S., “*Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction*”, *Fuel Processing Technology*, **42**, 35-45, 1995.

## 7 ANEXO

### 7.1 Método usado para realizar o ataque químico

O ataque químico consiste em atacar a estrutura do catalisador para que se verifique se a quantidade de metal incorporado durante a impregnação úmida foi aproximada à calculada teoricamente por estequiometria. Desta maneira, podemos verificar a eficiência do método de impregnação.

b) Materiais e Reagentes:

Ácido Nítrico concentrado; Agitador; Balão Volumétrico de 100 mL; Béquer; Chapa elétrica; Pipetas Volumétricas de 10 mL

c) Procedimento Experimental

- Em um béquer de 50 mL pesou-se 1,0000g do catalisador preparado e em seguida adicionou-se o ácido nítrico concentrado em excesso e levou o béquer na chapa elétrica até o aquecimento a 100°C.
- Verificou-se visualmente se houve alguma mudança na coloração da solução, o que só ocorre no processo com os catalisadores a base de ferro.
- Deixou-se a solução secar por alguns minutos.
- Retirou-se o béquer da chapa e deixou esfriar.
- Adicionou-se água destilada até a metade do béquer e levou à fervura.
- Deixou-se esfriar e em seguida transferiu para um balão de 100 mL e completou com água. Em seguida levou-se para realizar análise no Espectrofotômetro de Absorção Atômica para detectar a quantidade de metal impregnada ao suporte de alumina.
- Foi realizado o mesmo procedimento para o suporte puro (branco), a fim de detectar alguma impureza existente e comparar os resultados com os resultados das impregnações.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)