



**Universidade Federal de São Carlos**  
**Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**Catalisadores NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados com Nb - Atividade  
para a hidrodessulfurização de tiofeno**

**Carlos Eduardo Valdés de Freitas**

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González**

**São Carlos - SP**  
**Abril de 2021**



**Universidade Federal de São Carlos**  
**Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**Catalisadores NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aditivados com Nb - Atividade  
para a hidrodessulfurização de tiofeno**

**Carlos Eduardo Valdés de Freitas**

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González**

**Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos  
como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química.**

**São Carlos - SP**  
**Abril de 2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Carlos Eduardo Valdés de Freitas, realizada em 30/04/2021.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Fatima Maria Zanon Zotti (UERJ)

Prof. Dr. Alano Vieira da Silva Neto (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

*Para meu amado pai Edmundo Valdés (in memoriam)*

*Para meu amado avô Edmundo Valdés (in memoriam)*

*Para meus irmãos Marcos e Martín*

## **Agradecimentos**

Ao meu pai, por ter se dedicado até o seu último dia para proporcionar as ferramentas necessárias para enfrentar a vida de frente.

Ao meu avô, por ter sido incondicional.

Aos meus irmãos pela confiança e respeito.

Ao Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta González pelo grande apoio, incentivo, orientação, ensinamentos, paciência e principalmente compreensão.

Aos amigos do grupo que contribuíram diretamente para este trabalho, Monize, Ricardo, Igor, Jonas, Deise, Vinícius, Domingos.

Ao Dr. William Casablanca, pela grande ajuda.

Aos membros da banca examinadora tanto do exame de qualificação, quanto de defesa pela disposição em contribuir para a melhora desse trabalho.

Ao DEQ e LabCat/UFSCar pela infraestrutura.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

*“Uma pessoa que nunca cometeu um  
erro, nunca tentou nada novo.”*

*Albert Einstein*

## Resumo

A queima de combustíveis na indústria ou em motores de veículos é um agente direto na geração da poluição atmosférica através da emissão de gases contaminantes como os NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. Para combater esse impacto, regulamentações ambientais têm se tornado cada vez mais rígidas. Nessa direção, é de fundamental importância a produção de combustíveis limpos, a que tem sido muito abordada pela catálise ambiental. Dentre os processos mais utilizados, destaca-se a hidrodessulfurização (HDS) de hidrocarbonetos, método em que o enxofre de compostos sulfurados como tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, é reduzido a H<sub>2</sub>S. Os catalisadores que se destacam nesse processo, possuem fase ativa composta de sulfetos puros dos metais molibdênio (Mo) ou tungstênio (W), promovidos com cobalto (Co) ou níquel (Ni). O suporte comercial tradicional é a alumina, sintetizada pelo método sol-gel, que apresenta granulometria uniforme e área específica elevada. Contudo, na busca de se aumentar a atividade e estabilidade desses catalisadores, adicionam-se elementos aditivos, sendo o nióbio um dos que têm apresentado resultados promissores. Neste trabalho foram preparados catalisadores à base de sulfetos de Ni e Mo aditivados com Nb, cujos precursores foram suportados via impregnação em  $\gamma$ -alumina preparada pelo método sol-gel ou via síntese *one-pot* durante a síntese desse suporte, com e sem a presença do surfactante CTAB. Os metais foram incorporados com teores nominais de 4% de NiO, 18% de MoO<sub>3</sub> e 0,7% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os catalisadores na forma de óxidos foram caracterizados por espectrometria de raios X de energia dispersiva (EDX), difração de raios X (incluindo difratometria em baixos ângulos), fisissorção de nitrogênio, espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível (DRS-UVvis) e avaliados a 300°C na reação de HDS do tiofeno, usada como molécula modelo. A  $\gamma$ -alumina apresentou alta área superficial e volume de poros, sendo que a sintetizada na presença de CTAB, resultou numa distribuição mais homogênea de mesoporos. Dados de DRX evidenciaram uma dispersão eficiente das espécies ativas nos suportes, a que foi confirmada por DRS-UVvis. A reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores estudados, ratificou o efeito promotor do Ni sobre a atividade do Mo e um impacto promissor do Nb como aditivo, o qual aumentou a atividade catalisador.

**Palavras-chave:** HDS, tiofeno;  $\gamma$ -alumina; CTAB; catalisadores NiMo; nióbio.

## Abstract

The burning of fuels in the industry or in vehicle engines is a direct agent in the generation of the atmospheric pollution through the emission of contaminating gases such as NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>. To minimize this impact, environmental regulations have become increasingly stricter. Thus, the production of clean fuels became of fundamental importance, which has been deeply addressed by the environmental catalysis. Among the most used processes, the hydrodesulfurization (HDS) of hydrocarbons stands out a method in which the sulfur of compounds such as thiophenes, benzothiophenes, dibenzothiophenes, is reduced to H<sub>2</sub>S. The most used catalysts to this process have as active phase molybdenum (Mo) or tungsten (W) sulfides, promoted by cobalt (Co) or nickel (Ni). The commercial used support is  $\gamma$ -alumina, synthesized by sol-gel, which has a uniform particle size and high specific area. However, with the aim to increase the activity and stability of these catalysts, additives can be added, being niobium one of them, which has shown promising results. In this work, catalysts based on Ni and Mo sulfides were prepared, adding Nb as additive. The precursors were supported via impregnation on  $\gamma$ -alumina prepared by the sol-gel method or via one-pot during the synthesis of that support, with or without the presence of the surfactant CTAB. The metals were incorporated with nominal contents of 4 wt.% of NiO, 18 wt.% of MoO<sub>3</sub> and 0.7 wt.% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The catalysts in their oxide form were characterized by energy dispersive X-ray spectrometry (EDX), X-ray diffraction (including low angle diffraction), nitrogen physisorption, visible ultraviolet diffuse reflectance spectroscopy (DRS-UVvis) and evaluated at 300°C in the HDS of thiophene, used as a model molecule.  $\gamma$ -Alumina showed high surface area and pore volume, and that synthesized in the presence of CTAB resulted in a more homogeneous mesopores distribution. XRD data showed an efficient dispersion of the active species on the support, which was confirmed by DRS-UVvis. The HDS of thiophene on the studied catalysts confirmed the promoting effect of Ni on the Mo activity and a promising impact of Nb as an additive, which increased the activity of the NiMo catalyst.

**Keywords:** HDS, thiophene;  $\gamma$ -alumina; CTAB; NiMo; catalysts; niobium.



## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Ciclo global do SO <sub>2</sub> .....	19
<b>Figura 2.2.</b> Limite mundial de enxofre no diesel para transporte, fornecido pela Stratas Advisor: (a) Outubro de 2015 e (b) Fevereiro de 2018.....	20
<b>Figura 2.3.</b> Esquema simplificado de uma refinaria com possíveis localizações de unidades de HDT.....	23
<b>Figura 2.4.</b> Reatividade para HDS em função do tamanho da molécula e as posições das substituições alquil nos anéis.....	25
<b>Figura 2.5.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelando as estruturas atômicas dos catalisadores de HDS: (a) MoS <sub>2</sub> , (b) Ni-Mo-S, (c) Co-Mo-S com suas respectivas representações do modelo proposto para uma estrutura de monocamada..	31
<b>Figura 2.6.</b> Representação do modelo de Delmon: “Controle Remoto” .....	32
<b>Figura 2.7.</b> Mecanismo de reação global para HDS do tiofeno.....	33
<b>Figura 2.8.</b> Ciclo catalítico geral no mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno.....	33
<b>Figura 2.9.</b> Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo.....	34
<b>Figura 2.10.</b> Configuração do modelo de nanocluster Ni-Mo-S (a) esquemático do nanocluster (b) vista lateral da borda Ni-Mi (c) vista lateral da borda Ni-S (Ding et al., 2019).....	36
<b>Figura 2.11.</b> DRX de alto ângulo e baixo ângulo (inserido na parte superior) da amostra otimizada.....	38
<b>Figura 2.12.</b> DRX realizados em ângulos baixos (superior) e em ângulos altos (inferior) das amostras.....	39
<b>Figura 2.13.</b> Isotermas de adsorção de nitrogênio para os materiais preparados com 1 e 3 mol de CTAB (superior) e sua distribuição de largura de poros BJH (inferior).....	40
<b>Figura 2.14.</b> Patentes e artigos científicos gerados nos últimos doze anos sobre aplicações catalíticas de óxidos de nióbio.....	47
<b>Figura 4.1.</b> Sequência de etapas na síntese da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sem CTAB.....	51
<b>Figura 4.2.</b> Sequência de etapas na síntese da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com CTAB.....	52
<b>Figura 4.3.</b> Impregnação dos metais precursores da fase ativa, promotor e aditivo.....	53
<b>Figura 4.4.</b> Sínteses dos catalisadores one-pot sem CTAB.....	55
<b>Figura 4.5.</b> Sínteses dos catalisadores one-pot com CTAB.....	57
<b>Figura 4.6.</b> PID-ENG&Tech Microactivity Reactor, modelo 11198.....	61
<b>Figura 4.7.</b> Esquema geral da Unidade de Testes Catalíticos.....	62
<b>Figura 4.8.</b> Programação utilizada para o processo de HDS.....	63

<b>Figura 5.1.</b> DRX em ângulos pequenos: (a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , DRX em ângulos altos (c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
<b>Figura 5.2.</b> DRX em ângulos altos: (a) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (b) NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (c) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (d) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (e) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (f) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
<b>Figura 5.3.</b> DRX em ângulos menores: (a) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (b) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (c) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP, DRX em ângulos altos (d) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (e) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (f) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP.....	71
<b>Figura 5.4.</b> DRX em ângulos altos (a) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP; (b) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP; (c) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP.....	72
<b>Figura 5.5.</b> (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (b) distribuição do tamanho de poros Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (c) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> do suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (d) distribuição do tamanho de poros Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
<b>Figura 5.6.</b> Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo incorporados via impregnação úmida (esquerda); distribuição do tamanho de poros (direita).....	76
<b>Figura 5.7.</b> Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo preparados via síntese one-pot (esquerda); distribuição do tamanho de poros (direita).....	79
<b>Figura 5.8.</b> Espectro de DRS-UVvis do óxido de molibdênio preparado pela calcinação do heptamolibdato de amônio a 550°C por 2,5 h.....	81
<b>Figura 5.9.</b> Espectros de DRS-UVvis dos catalisadores de Mo. (a) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (b) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (c) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (d) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP.....	82
<b>Figura 5.10.</b> Espectros de DRS-UVvis dos catalisadores de Mo e NiMo. (a) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (b) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (c) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (d) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP.....	83
<b>Figura 5.11.</b> Espectros de DRS-UVvis dos catalisadores de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo. (a) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (b) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (c) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (d) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP.....	84
<b>Figura 5.12.</b> Bordas de absorção no UV visível de compostos padrões: (tetrabutílamônio) <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>19</sub> , MoO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> , (tetrabutílamônio) <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ..	85
<b>Figura 5.13.</b> Energia da borda de absorção dos catalisadores: (a) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (b) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (c) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB; (d) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (e) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (f) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP; (g) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (h) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (i) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (j) Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP; (k) NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP; (l) 0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP.....	86
<b>Figura 5.14.</b> Conversão do tiofeno dos catalisadores Mo, NiMo e 0,5NbNiMo.....	90
<b>Figura 5.15.</b> Gráfico de barras das taxas de reação experimental.....	91

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1.</b> Efeitos de poluentes na saúde humana.....	18
<b>Tabela 2.2.</b> Reações desejadas do HDT.....	24
<b>Tabela 2.3.</b> Compostos organossulfurados e a proposta de mecanismo de reação de HDS.....	26
<b>Tabela 4.1.</b> Nomenclatura das amostras.....	58
<b>Tabela 5.1.</b> Teor experimental dos óxidos de molibdênio, níquel e nióbio nos catalisadores de óxidos suportados.....	66
<b>Tabela 5.2.</b> Teor experimental dos metais de molibdênio, níquel e nióbio nos catalisadores de óxidos suportados.....	67
<b>Tabela 5.3.</b> Área superficial específica dos catalisadores (SBET), volume de poros (Vp) e diâmetro médio de poro dp.....	73
<b>Tabela 5.4.</b> Valores de energia de borda de absorção para as espécies de Mo.....	85
<b>Tabela 5.5.</b> Valores de energia de borda de absorção para as espécies de Mo para os catalisadores Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em $\gamma$ -alumina.....	87
<b>Tabela 5.6.</b> Conversão do tiofeno dos catalisadores Mo, NiMo e 0,5NbNiMo.....	88
<b>Tabela 5.7.</b> Taxa de reação em moles Tiofeno.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .....	90
<b>Tabela 5.8.</b> Seletividade a compostos dessulfurizados durante o HDS de tiofeno.....	92

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1. Introdução .....</b>	<b>14</b>
<b>Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>16</b>
2.1. Poluição Atmosférica por Compostos Sulfurados .....	16
2.2. Petróleo e Refino .....	21
2.3. Hidrotratamento (HDT).....	22
2.4. Hidrodessulfurização (HDS).....	24
2.5. Catalisadores para hidrodessulfurização .....	26
2.5.1. Fases ativas.....	26
2.5.2 Teoria sobre a estrutura das fases ativas .....	29
2.5.3. Mecanismos de HDS .....	32
2.5.4. Aditivos ao catalisador.....	34
2.5.5. Suportes para catalisadores de HDS.....	36
2.5.6. Sínteses dos catalisadores.....	41
2.5.7. Método sol-gel: Aspectos gerais.....	44
2.5.8. Nióbio no Brasil e na Catálise.....	45
<b>Capítulo 3. Análise do estado da arte e determinação dos objetivos.....</b>	<b>48</b>
<b>Capítulo 4. Materiais e métodos.....</b>	<b>50</b>
4.1. Reagentes utilizados na preparação dos suportes e catalisadores .....	50
4.2. Preparação dos suportes .....	50
4.2.1. Preparação do suporte $\gamma$ - alumina sem CTAB.....	50
4.2.2. Preparação do suporte $\gamma$ - alumina com CTAB.....	51
4.3. Catalisadores de Mo, NiMo e NbNiMo suportados em $\gamma$ - alumina preparados via impregnação .....	53
4.4. Catalisadores Mo, NiMo e NbNiMo suportados em $\gamma$ - alumina via síntese <i>one-pot</i> sem CTAB .....	54
4.5. Catalisadores Mo, NiMo e NbNiMo suportados em $\gamma$ - alumina via síntese <i>one-pot</i> sem CTAB .....	56
4.6. Caracterização dos materiais.....	58
4.6.1. Difração de Raio X.....	58
4.6.2. Análise Química (EDX) .....	59
4.6.3. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	59
4.6.4. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível .....	60
4.7. Avaliação catalítica .....	61

<b>Capítulo 5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>66</b>
5.1. Introdução.....	66
5.2. Análise Química .....	66
5.3. Difractometria de raios X... ..	67
5.4. Medidas de fisissorção de N <sub>2</sub> .....	72
5.5. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível.....	80
5.6. Avaliação catalítica .....	88
<b>Capítulo 6. Conclusões.....</b>	<b>94</b>
<b>Capítulo 7. Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>96</b>
<b>Capítulo 8. Referências bibliográficas .....</b>	<b>97</b>

## Capítulo 1. Introdução

A solução de problemas ambientais tem sido abordada por pesquisadores do mundo inteiro. Os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ) e de nitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ) são os principais compostos liberados na atmosfera através da queima de combustíveis fósseis e que ao reagirem com a umidade da atmosfera ( $\text{H}_2\text{O}$ ) formam o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), causando a conhecida chuva ácida. Portanto, o controle da poluição do ar em termos de retirada do enxofre de combustíveis e o estudo para o desenvolvimento de tecnologias eficazes de controle destas emissões têm um papel estratégico na preservação do meio ambiente (KOPAÇ, 1999).

Para diminuir a quantidade desses compostos indesejados presentes nos combustíveis, as refinarias precisam se adequar as mudanças em relação às especificações sobre a qualidade dos combustíveis, utilizando as tecnologias existentes e desenvolvendo continuamente tecnologias avançadas (BABICH E MOULIJN, 2003). Atualmente os regulamentos ambientais foram alterados para níveis historicamente mais baixos (SURESH, 2017; apud LEÓN, 2019). Por exemplo, no Brasil, a especificação para o diesel que era de 50 ppm para enxofre na Resolução ANP 32/2007, passou para 10 ppm na Resolução ANP 50/2013.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, instituiu em 1986 o Programa de Controle de Emissões Veiculares por Veículos Automotores – PROCONVE por meio da publicação da Resolução CONAMA, que define o teor de poluentes permitido nos combustíveis tendo estabelecidos as novas fases L7, L8 e P9 (CETESB, 2018). Assim, para atender as especificações cada vez mais rígidas, as refinarias, aplicam aos combustíveis processos de hidrotreatamento em paralelo aos diferentes processos físicos e químicos como destilação, reforma, hidrogenação e craqueamento.

Este aumento no controle é um reflexo das políticas adotadas mundialmente nas últimas décadas e que estão direcionadas para à inexistência de enxofre na gasolina e no diesel. Na Europa e nos EUA, por exemplo, os limites do teor de enxofre estão entre 10 e 50 ppm para a gasolina e diesel (LEÓN, 2017).

Segundo Babich e Moulijn (2003), as especificações e a qualidade dos produtos das refinarias estão continuamente em mudança, portanto, há necessidade de atualizar as tecnologias existentes e desenvolver continuamente tecnologias avançadas.

A diminuição do teor contaminantes nos combustíveis produzidos nas refinarias é realizada através de um processo denominado Hidrotratamento (HDT), que consiste no tratamento com hidrogênio de frações de petróleo leves, médias ou pesadas em presença de um catalisador e sob condições operacionais definidas como: temperatura, pressão, tipo de carga, catalisador. A utilização desse processo permite o processamento dos vários petróleos existentes de forma mais barata; viabiliza o atendimento às crescentes exigências ambientais e de saúde ocupacional, pela redução de emissões de enxofre e da toxicidade dos produtos; melhora a qualidade dos produtos e promove a redução da geração de derivados pesados.

A hidrodessulfurização (HDS) é um dos processos do HDT, classificado como o método convencional através do qual o enxofre de organocompostos, contidos no petróleo, como tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos é reduzido a  $H_2S$ . (GRANGE E VANHAEREN, 1997).

Dentre os catalisadores mais bem avaliados para o processo de HDS, a fase ativa tem sido sulfetos puros suportados dos metais molibdênio (Mo) e tungstênio (W), promovidos com cobalto (Co) ou níquel (Ni), os que geralmente apresentam a seguinte sequência de atividade, espécies isoladas:  $Mo > W > Ni > Co$  e pares metálicos:  $CoMo > NiMo > NiW > CoW$  (SONG, 2003). O uso desses catalisadores suportados é importante por sua atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica. Os suportes utilizados devem ter alta área superficial específica ( $m^2.g^{-1}$ ) e porosidade adequada. Vários suportes, além da gama-alumina (suporte do catalisador utilizado na indústria), vêm sendo estudados para essa finalidade, como a titânia, a zircônia e óxidos mistos desses sólidos, preparados pelo método sol-gel, que permite produzir sólidos com granulometria mais uniforme e área superficial específica elevada (A. Gutiérrez-Alejandre, M. González, 1998).

Para aumentar a atividade e estabilidade dos catalisadores para HDS, heteroátomos, aditivos orgânicos e aditivos inorgânicos são usados para atingir esses objetivos. O nióbio (Nb), um aditivo inorgânico utilizado para melhorar as características do catalisador, foi estudado experimentalmente e teoricamente por Ding et al. (2019). Sendo o Brasil o maior produtor desse elemento em escala mundial, é importante que suas aplicações sejam exploradas em toda a extensão da ciência. Por esse motivo, a proposta desta dissertação foi dirigida à adição de Nb em catalisadores NiMo suportados em  $\gamma$ -alumina. A estrutura porosa da  $\gamma$ -alumina será sintetizada utilizando o surfactante brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), na expectativa de se obter mesoporos regulares.

No contexto exposto, a pesquisa focou-se no efeito do método de preparação e da adição do nióbio na atividade para hidrodessulfurização de hidrocarbonetos em catalisadores NiMo, suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados pelo método sol-gel, onde os sais precursores de Mo e Ni serão suportados por impregnação ou pela adição direta no sol de síntese da gama-alumina (síntese one-pot). Os suportes e catalisadores foram caracterizados através da difratometria de raio X (incluindo difratometria em baixo ângulo), espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível, fisissorção de nitrogênio, espectroscopia de energia dispersiva de raio X e análise química. A avaliação dos catalisadores na reação de HDS foi realizada utilizando como molécula modelo o tiofeno.

## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Poluição atmosférica por compostos sulfurados**

Segundo Rypkema (2018), a poluição do ar é uma das formas mais imediativas e visíveis de danos ambientais promovidas por avanços tecnológicos da sociedade pós-revolução industrial. Por exemplo, um dos incidentes que embora não seja o mais antigo já registrado é um dos mais notórios: a névoa assassina de Londres. No inverno de 1952, uma onda de frio inesperada atingiu Londres, causando um aumento no nível de queima de carvão utilizada nos equipamentos para o aquecimento e expeliu para o ar da cidade uma grande quantidade de gás sulfuroso. Uma inversão das camadas de ar, em que o ar de maior altitude é mais quente que o mais próximo do solo acabou concentrando os poluentes ao nível do solo, resultando em um ar altamente tóxico em toda a cidade. A exposição a composto com enxofre na forma de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>) causaram danos aos olhos, pulmões e ao trato gastrointestinal de milhares de pessoas de todas as faixas etárias com uma estimativa de doze mil mortes. Este desastre levou ao parlamento inglês a aprovar a Lei do Ar Limpo de 1956 para impor restrições para a queima urbana de carvão e incentivando à população a usar tecnologias mais modernas para enfrentar os invernos rigorosos (RYPKEMA, 2018).

Para BAIRD (2011), a poluição ambiental caracteriza-se pela presença de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos em quantidade superior à capacidade do meio ambiente de absorvê-los em um curto espaço de tempo. As diferentes formas de poluição afetam a composição e o equilíbrio da atmosfera, das águas, do solo e do subsolo, interferem na cadeia alimentar, alteram os mecanismos naturais de proteção



do planeta, prejudicam as espécies animais e vegetais existentes e podem ameaçar sua reprodução (BAIRD, 2011).

No cenário brasileiro, o Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA, identifica vários parâmetros para avaliar a qualidade do ar, onde define como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança e ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

Como a variedade de substâncias que podem ser encontradas na atmosfera é muito grande a sua classificação se torna difícil. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, divide os poluentes em duas categorias, a primeira é denominada de Poluentes Primários e são aqueles que são emitidos diretamente pelas fontes de emissão, a segunda é constituída por aqueles poluentes que são formados através de reação química entre estes e componentes naturais da atmosfera. Assim as substâncias poluentes podem ser classificadas da seguinte forma:

- Compostos de enxofre:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , Compostos de enxofre reduzido:  $\text{H}_2\text{S}$ , mercaptanas, dissulfeto de carbono, sulfatos;
- Compostos de nitrogênio:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , nitratos;
- Compostos orgânicos: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos;
- Monóxido de carbono:  $\text{CO}$ ;
- Compostos halogenados:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , cloretos, fluoretos;
- Metais pesados:  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Ni}$ , etc.

As consequências severas que a poluição provoca na saúde dos seres humanos, penetrando nos pulmões, ocasionando o aparecimento de doenças no aparelho respiratório como a bronquite crônica, a asma e até o câncer pulmonar, torna vital o controle das emissões e o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem uma melhora de forma progressiva nesse cenário. A Tabela 1 apresenta os principais poluentes e os danos provocados à saúde humana.

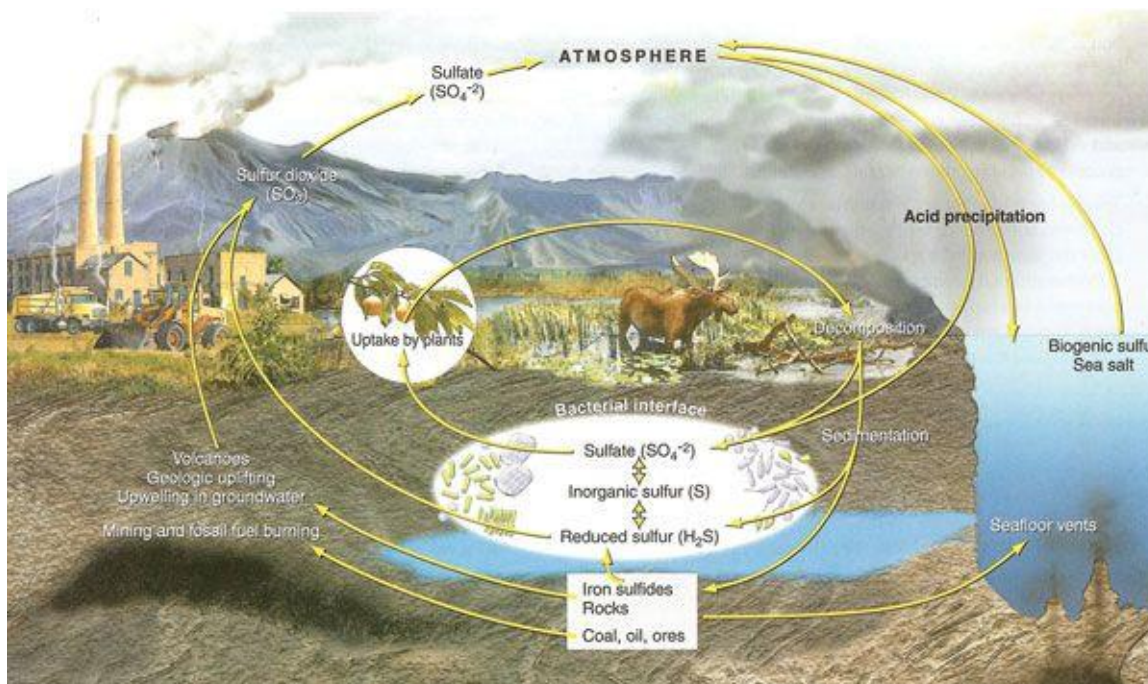
**Tabela 2.1.** Efeitos de poluentes na saúde humana.

<b>Poluentes</b>	<b>Efeitos na saúde humana</b>
SO <sub>x</sub>	Provocam problemas respiratórios, aumentam a incidência de rinite, faringite e bronquite.
NO <sub>x</sub>	Causam irritação dos olhos e aparelho respiratório. Tem efeito potencial no desenvolvimento do enfisema.
CO	Fatal em altas doses, afeta sistema nervoso, cardiovascular e respiratório. Dificulta o transporte de oxigênio no sangue, diminui os reflexos e gera sonolência.
Material Particulado	Irrita olhos, nariz e garganta. Provoca náuseas e dificuldades respiratórias.
O <sub>3</sub>	Causa edema pulmonar.

Fonte: adaptado de SEINFELD (1986).

Segundo Silva Neto (2012), nas grandes cidades cerca de 40% da poluição do ar resulta da queima de gasolina e óleo diesel pelos veículos automotores, responsáveis pela emissão de monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), derivados de hidrocarbonetos (HC) e compostos de chumbo. Esse panorama tem levado a uma crescente atenção mundial direcionada ao processamento químico dos combustíveis, relacionado à melhoria da eficiência térmica e a aspectos ambientais que incluem a minimização de emissões de gases responsáveis pela poluição atmosférica. Assim sendo, o teor de enxofre nos combustíveis é uma preocupação ambiental porque é convertido a SO<sub>x</sub> durante a combustão, o qual contribui não somente na geração de chuva ácida, mas também, envenena o conversor catalítico para o tratamento de emissões na exaustão. A Figura 2.1 mostra o ciclo do SO<sub>2</sub>, um dos poluentes mais preocupantes para o meio ambiente. O teor de enxofre é expresso como porcentagem em massa (% m/m) ou partes por milhão (ppm) de enxofre total no combustível.

**Figura 2.1.** Ciclo global do  $\text{SO}_2$ .

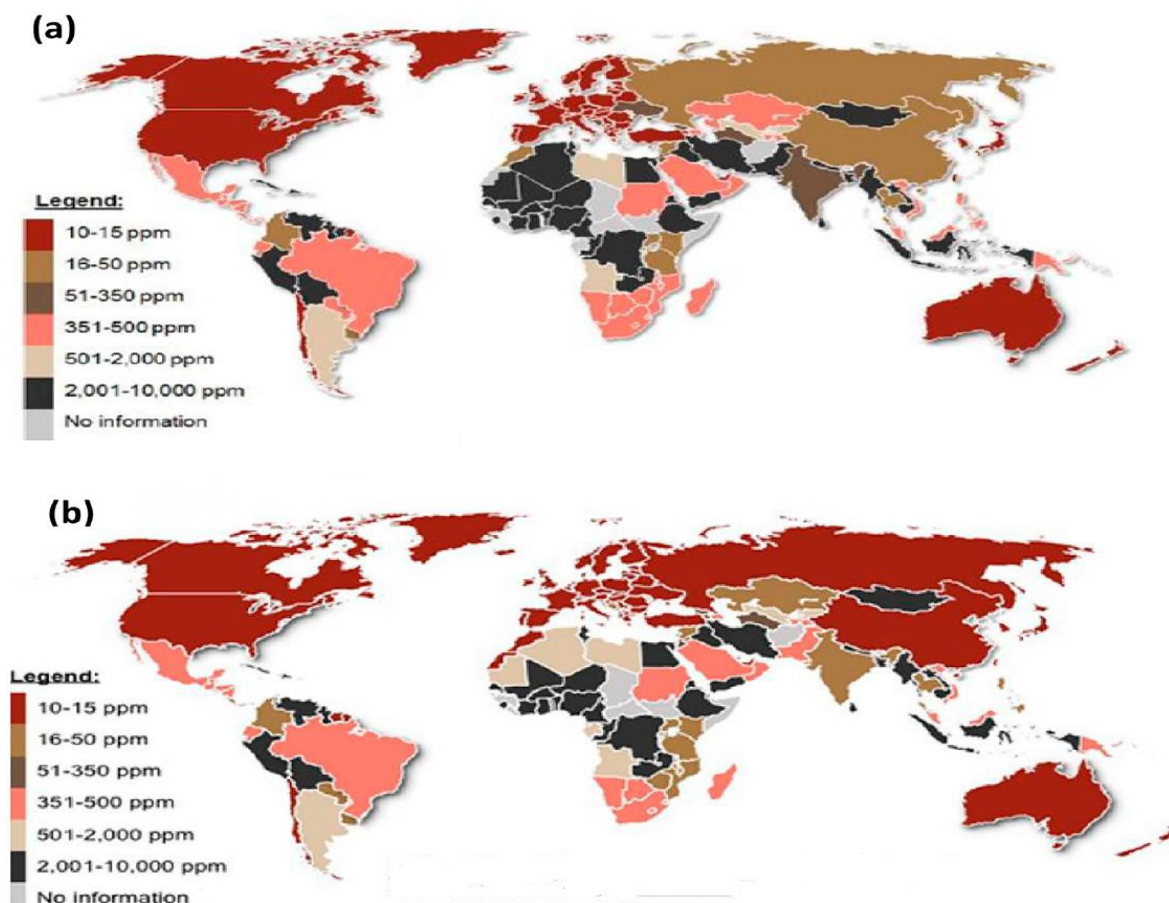


Fonte: adaptado de Cunningham, W. et. al. (2007)

Para Tanimu (2019), as consequências indesejáveis que os compostos sulfurados proporcionam forçam as regulamentações ambientais serem mais rígidas e restringirem o nível de enxofre nos combustíveis. Por exemplo, o regulamento Euro VI definido pela *European Emission Standard* visa diminuir para zero os níveis do enxofre em combustíveis destinados para o transporte. Esta tendência vem se repetindo nos demais países, forçando as refinarias a se adaptarem para suprir a demanda e atender as novas legislações. A Figura 2.2 apresenta esta tendência ao mostrar de maneira global os países que adotaram após 2015 legislações mais rigorosas.

Em outubro de 2008, o Ministério Público Federal, a ANP, o IBAMA, a Petrobras, a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) e outras entidades assinaram um acordo com o intuito de promover a transição das fases P-5 e L-4 às fases P-7 e L-6, que foram antecipadas para 1º de janeiro de 2012. A especificação para o diesel que era de 50 ppm de enxofre na Resolução ANP 32/2007 passou para 10 ppm pela Resolução ANP 50/2013 e estabeleceu novas fases L7, L8 e P9 (CETESB, 2018).

**Figura 2.2.** Limite mundial de enxofre no diesel para transporte, fornecido pela Stratas Advisor: (a) outubro de 2015 e (b) fevereiro de 2018.



Fonte: adaptado de Tanimu (2019)

Em outubro de 2008, o Ministério Público Federal, a ANP, o IBAMA, a Petrobras, a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) e outras entidades assinaram um acordo com o intuito de promover a transição das fases P-5 e L-4 às fases P-7 e L-6, que foram antecipadas para 1º de janeiro de 2012. A especificação para o diesel que era de 50 ppm de enxofre na Resolução ANP 32/2007 passou para 10 ppm pela Resolução ANP 50/2013 e estabeleceu novas fases L7, L8 e P9 (CETESB, 2018).

Desta forma é possível perceber que o processo de remoção do enxofre dos combustíveis precisa atender legislações que exigem uma diminuição progressiva dos compostos causantes da poluição, seguindo a tendência de buscar combustíveis totalmente livres de compostos sulfurados, nitrogenados e os demais que possam vir a provocar qualquer transtorno ambiental.

## 2.2. Petróleo e refino

Szklo e Uller (2008) definem o petróleo como uma substância oleosa e inflamável que é menos densa que a água, além de possuir um odor característico e coloração que pode variar desde o castanho claro até o preto. Esta substância é uma combinação complexa de hidrocarbonetos, composta na sua maioria de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, podendo conter quantidades pequenas outros elementos como compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente níquel e vanádio, ferro, cobre, oxigênio, nitrogênio.

Segundo Speigth (2002) o petróleo não é um material uniforme e sua composição pode variar com a localização, a idade e a profundidade do campo de petróleo. Logo, dois poços adjacentes podem produzir petróleo com características diferentes. O teor de hidrocarbonetos pode ser muito alto quanto a 97% do peso em um produto parafínico leve, baixo quanto a 50% do peso como encontrado no petróleo bruto pesado.

O petróleo no seu estado bruto tem o valor econômico mínimo, mas quando refinado fornece alto valor em seus produtos resultantes como: combustíveis líquidos, solventes, lubrificantes e muitos outros. Os combustíveis derivados do petróleo são utilizados não apenas para combustíveis de transporte (gasolina, óleo diesel, combustíveis de aviação, entre outros), mas também domesticamente e em aparelhos de aquecimento por meio do “gás de cozinha”, gás butano misturado com gás propano vendido comercialmente como gás liquefeito de petróleo (GLP). Resíduos de muitos processos de refinaria como o asfalto também são largamente utilizados para superfícies de rodovias, materiais de telhado e outros diversos usos de impermeabilização.

Segundo Tanimu (2019) o aumento da demanda por combustíveis fósseis é resultado do aumento contínuo da população, especialmente em países em que seu desenvolvimento tem opções limitadas de matrizes energéticas. Estando em contraponto com o interesse global em compensar e/ou eliminar os efeitos da queima dos combustíveis fósseis nas emissões industriais e automotivas que em consequência causam problemas graves em grande escala.

De acordo com León (2019), para atender essas demandas crescentes, as refinarias devem processar matérias-primas de frações de petróleo cada vez mais pesadas. O processamento de óleos pesados apresenta um problema complexo, pois requer que a pressão e a temperatura sejam aumentadas durante o processo para poder atender os requisitos específicos e remover o enxofre de compostos refratários.

Babich e Moulijn (2003), apresentam o refino de petróleo como um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados de maior valor agregado. O refino começa pela destilação à pressão atmosférica, na qual ocorre o fracionamento do óleo cru. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada. As refinarias aplicam além da destilação fracionada, processos de reforma, hidrogenação e craqueamento, com o objetivo de produzir produtos de composição variada, com alto rendimento (BABICH e MOULIJN, 2003). As refinarias estão constantemente em mudança devido à grande variedade de tipos de petróleo, assim como a qualidade dos produtos extraídos e as exigências ambientais cada vez mais restritivas com relação à emissão de compostos indesejáveis, como  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ , resultantes da queima de derivados de petróleo, como óleo diesel e gasolina.

Segundo Silva Neto (2012), no refino do petróleo o conjunto de processos responsáveis pela remoção do enxofre e do nitrogênio dos combustíveis é denominado de hidrorrefino (HDR). Este conjunto de processos consiste em utilizar o hidrogênio na presença de um catalisador no tratamento das frações leves, médias ou pesadas. Um dos processos do hidrorrefino é o hidrotreamento (HDT), no qual ocorre a remoção dos compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio, metais. Um outro é a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados para estabilização das correntes e atendimento às especificações finais do produto (teor de enxofre, número de cetano, densidade, viscosidade, etc.), sem alterar significativamente o perfil de destilação de cada corrente.

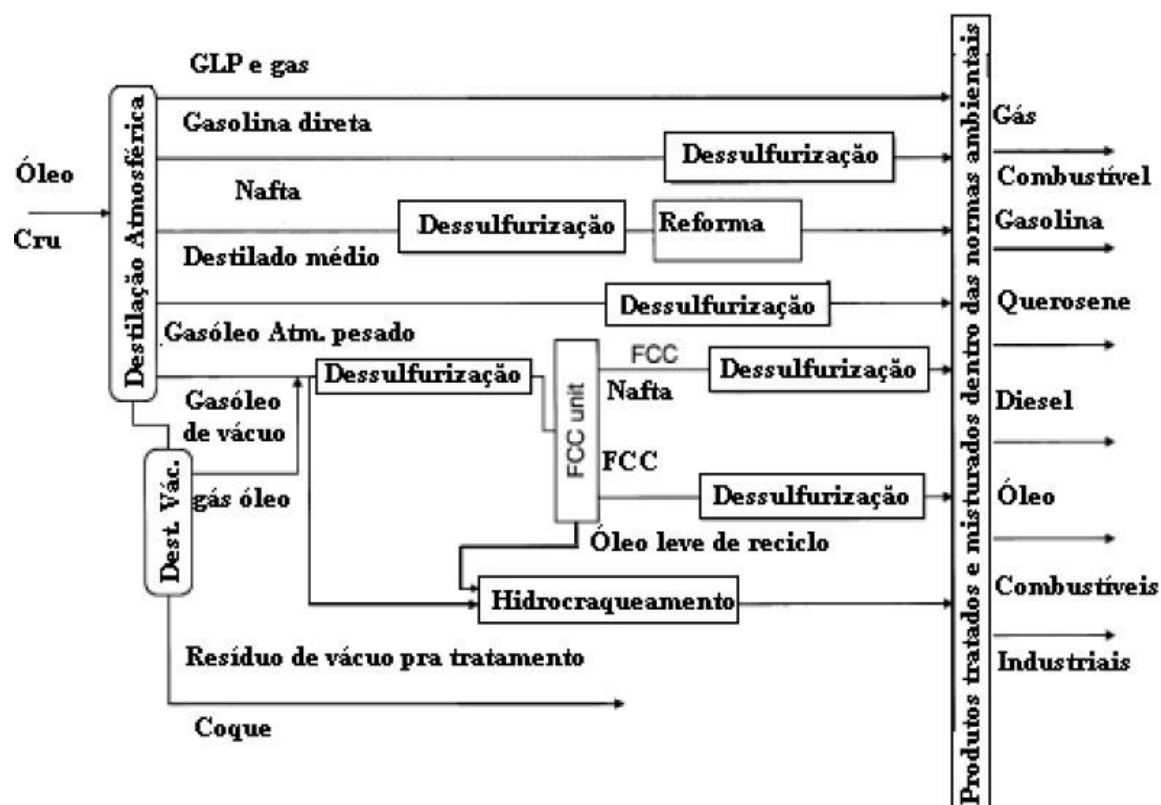
### **2.3. Hidrotreamento (HDT)**

Segundo Abadie (2003 B) e Silva (1997), o hidrotreamento tem como finalidade melhorar as propriedades da carga a ser hidrogenada e proteger os catalisadores dos processos subsequentes. O produto deste processo tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves devido a reações de hidrocraqueamento, que podem ocorrer em pequena escala. O hidrotreamento pode ser realizado em frações de petróleo desde a faixa da nafta até gasóleos pesados. Trata-se de um processo catalítico de hidrogenação em condições severas de operação (temperaturas e pressões elevadas), que consome um insumo de alto custo de produção (hidrogênio). As vantagens ligadas a este processo são: o melhor aproveitamento de cargas pesadas, a melhoria da qualidade do produto e a proteção ambiental, proporcionada devido à remoção de poluentes

como o enxofre e o nitrogênio.

A Figura 2.3 representa as possíveis localizações para unidades de hidrotratamento uma refinaria. O hidrotratamento ainda aumenta a qualidade das frações, convertendo olefinas e diolefinas em parafinas, o que reduz a formação de gomas nos combustíveis. O HDT pode ser dividido de acordo com o grau de severidade: HDT brando é empregado para a remoção de enxofre e olefinas; HDT mais severo remove adicionalmente compostos nitrogenados, maiores teores de compostos sulfurados e anéis aromáticos (BABICH e MOULIJN, 2003).

**Figura 2.3.** Esquema simplificado de uma refinaria com possíveis localizações de unidades de HDT.



Fonte: adaptado BABICH e MOULIJN (2003).

O hidrotratamento tem um objetivo específico para cada fração de petróleo gerada no processo de refino. No caso da nafta, por exemplo, busca-se remover o enxofre, nitrogênio ou qualquer metal que possa envenenar o catalisador responsável pela reforma catalítica com a finalidade de atender as especificações para o teor de enxofre na gasolina. No caso do querosene e o diesel, além de remover o enxofre, nitrogênio, olefinas e alguns aromáticos também resulta em uma maior estabilidade de armazenagem. No óleo lubrificante melhora o índice de viscosidade, a coloração e a estabilidade do produto. Na Tabela 2 encontram-se as reações químicas que podem ocorrer de maneira geral.

**Tabela 2.2.** Reações desejadas do HDT.

<i>Sigla</i>	<i>Processo</i>	<i>Reação Química</i>
HDS	Hidrodessulfurização	Composto de S + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> S
HDN	Hidrodesnitrogenação	Compostos de N + H <sub>2</sub> → NH <sub>3</sub>
HDO	Hidrodesoxigenação	Compostos de O + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O
HDA	Hidrodesaromatização	Compostos contendo C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>

Fonte: BABICH e MOULIJN (2003).

#### 2.4. Hidrodessulfurização (HDS)

Segundo Huang (2018), é amplamente aceito que a hidrodessulfurização (HDS) é uma das tecnologias mais importantes para dessulfurização da gasolina. É importante desenvolver um processo altamente seletivo de HDS para remover a quantidade máxima de impurezas de enxofre e minimizar a hidrogenação de oleofinas (OHYD) e manter um alto índice de octanagem da gasolina.

Segundo Khan (2011), a tecnologia de HDS é conhecida por ser financeiramente exigente em termos de suas condições operacionais, que requerem um catalisador sólido ativo e altas temperaturas e condições de pressão do gás de hidrogênio convertendo o enxofre contido em compostos organossulfurados em sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e compostos dessulfurizados.

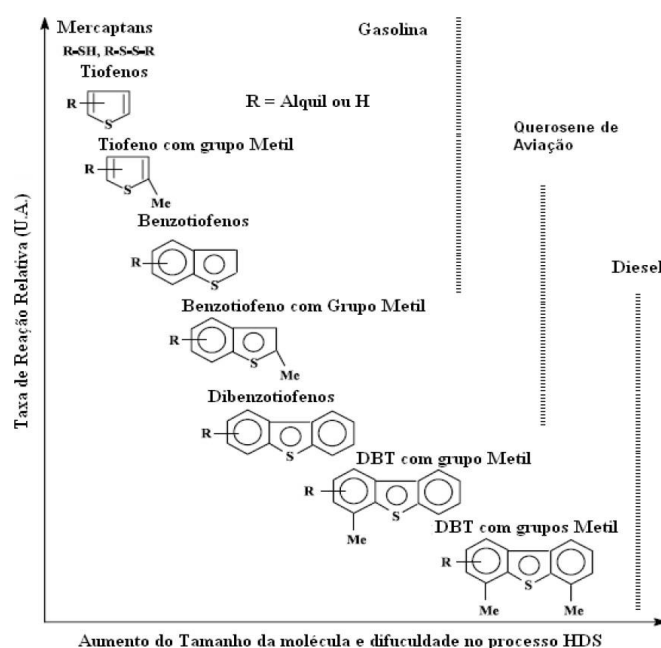
Para Stanislaus (2010), as refinarias atualmente não estão preparadas para processar frações pesadas e tratá-las, representando um grande desafio operacional e econômico para a indústria. León (2019), ilustra que uma unidade projetada nos anos 90 para produzir diesel com 1500-350 ppm de enxofre, agora tem que produzir com menos de 10 ppm sem sacrificar a produção e alcançar o aumento do API (*American Petroleum Institut*) no produto final. Assim, o processo denominado "hidrodessulfurização profunda", é necessário para alcançar os limites especificados para os produtos finais do petróleo.

O ponto de ebulição das frações petróleo está diretamente ligado com a variedade e quantidade de compostos organossulfurados presentes na sua composição. Assim, uma fração que apresenta um ponto de ebulição maior em relação a outra, possui uma quantidade maior de enxofre em sua composição. De acordo com Babich e Moulijn (2003), a fração de petróleo que apresenta baixo ponto de ebulição contém principalmente compostos organossulfurados alifáticos como: mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. A reatividade destes é alta e o enxofre é removido com facilidade em processos convencionas de HDS. Para frações de petróleo com



maior ponto de ebulição (nafta, diesel e frações de nafta do processo FCC), os compostos organossulfurados são predominantemente constituídos de anéis de tiofenos como por exemplo: os próprios tiofenos, benzotiofenos e seus derivados alquilados. A remoção do enxofre destes compostos é mais difícil em comparação às mercaptanas e sulfetos. A Figura 2.4 relaciona a posição do enxofre e tamanho da molécula com a reatividade.


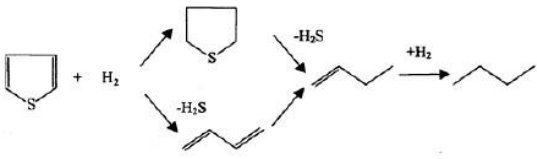
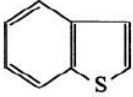
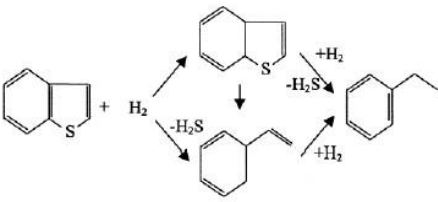
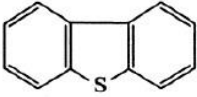
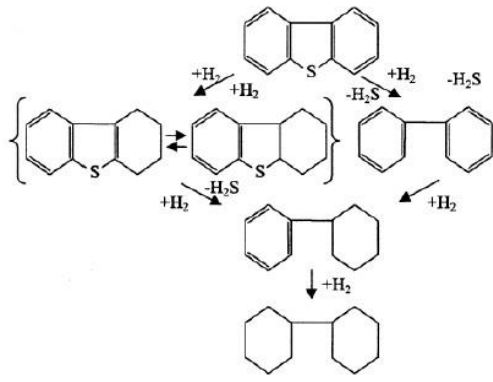
**Figura 2.4.** Reatividade para HDS em função do tamanho da molécula e as posições das substituições alquil nos anéis.



Fonte: Adaptado de SONG et al. (2003).

Silva Neto (2012), ilustrou através da Tabela 3, adaptada de Babich e Moulijn (2003), os compostos tiofênicos e a proposta de mecanismo de reação de HDS. Para os compostos tiofênicos, a remoção do átomo de enxofre pode ocorrer através de duas rotas de reação. Na primeira, o átomo de enxofre é diretamente removido da molécula organossulfurada via hidrogenólise. Já a segunda rota ocorre quando o anel aromático é hidrogenado e o átomo de enxofre é removido subsequentemente. As duas rotas podem ocorrer paralelamente, envolvendo diferentes sítios ativos na superfície dos catalisadores.

**Tabela 2.3.** Compostos organossulfurados e a proposta de mecanismo de reação de HDS.

Tipos de compostos	Estrutura química	Mecanismo de Reação de Hidrodessulfurização
Mercaptanas	$R-S-H$	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sulfetos	$R^1-S-R^2$	$R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Dissulfetos	$R^1-S-S-R^2$	$R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		

Fonte: BABICH e MOULIJN (2003)

## 2.5. Catalisadores para hidrodessulfurização

### 2.5.1. Fases ativas

Segundo Tanimu (2019), as fases ativas são as espécies metálicas que participam do processo reacional durante a hidrodessulfurização, e que fazem parte de catalisadores não suportados ou suportados. Por mais de um século foram utilizados predominantemente os Mo (W) e Co (Ni) e até a atualidade não foram substituídos com sucesso, embora tenha havido muitas melhorias em sua estratégia de síntese. Estas fases ativas podem ser: monometálicas, bimetálicas, tri metálicas ou multitemáticas. No entanto, a combinação bimetálica ainda é a combinação mais aceita (LAI et al., 2016; LIU et al., 2016; EGOVORA e PRINS, 2004; ZEPEDA, 2008).

Segundo Song et al. (2003) os catalisadores comerciais de HDS consistem de sulfetos de metais de transição do grupo 6 (Mo ou W), podendo ser promovidos por

um metal do grupo 9 (Co) ou 10 (Ni) suportados em  $\gamma$ -alumina. A faixa típica de teores dos metais é de 12 a 14 % de óxido de molibdênio ou tungstênio e de 3 a 5 % de óxido de níquel ou cobalto formando os pares metálicos de NiMo, CoMo, NiW ou CoW. Esses catalisadores apresentam a seguinte sequência de atividade: Mo > W > Ni > Co e pares metálicos: CoMo > NiMo > NiW > CoW.

Para Mansouri (2018), o uso de catalisadores monometálicos, que contêm apenas um metal ativo como Mo ou W, para HDS está diminuindo gradativamente devido à descoberta das vantagens em usar alguns metais básicos (Co e Ni) como promotores. Estes metais como promotores, combinados com o metal ativo (Mo ou W) formam os catalisadores bimetálicos.

Muitos metais foram explorados como alternativas para o predominante uso de Mo (W) e Co (Ni) mas pouco sucesso foi alcançado devido ao custo dos metais ou efeitos eletrônicos que levam à uma baixa atividade catalítica. Mansouri (2018), explorou o uso de catalisadores com nanopartículas de paládio suportados em óxido de ferro (Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comercial e Taylor et al. (2016) avaliaram nanopartículas de platina suportados em sílica, zircônia,  $\gamma$ -alumina e óxido de cério. Observaram que mesmo que os catalisadores com estes metais nobres possam funcionar em baixas temperaturas de operação e podem manter alta atividade de hidrogenação o seu custo e a predisposição ao envenenamento por enxofre impediram sua aplicação prática nos processos industriais.

Tanimu (2019), expõe que metais mais baratos também são continuamente explorados buscando substituir os catalisadores predominantes de NiMo e CoMo suportados em  $\gamma$ -alumina. Pecoraro e Chianelli (1981), Quartararo et al. (2000), Karroua (1992) e Bezverkhyy et al. (2004) encontraram aplicações em HDS pra metais como Zn e Fe com configuração monometálica ou bimetálica como, por exemplo FeMoS (KURROUA, 1992). Contudo, estes metais demonstraram menor atividade quando comparados com os catalisadores tradicionais, devido que o seu envenenamento causado pelo enxofre resulta na forte interação entre os metais e os compostos que contem enxofre, sendo uma grande barreira para a aplicação destes metais.

Li et al. (2017), descreveram a melhoria de um catalisador de sulfeto de ferro ineficiente para HDS em um catalisador eficiente pelo efeito promotor do Zn em uma razão Zn/Fe próxima de 1:1. A performance do catalisador FeZnS é explicada pelos autores devido a formação de vacâncias de enxofre inativo que promovem a adsorção da molécula contendo enxofre.

Outro metal barato e muito acessível, principalmente no Brasil, que demonstrou grande potencial é o nióbio. Allali et al. (1995), Geantet et al. (1996), Hermann et al. (2000), avaliaram a utilização do Nb como aditivo em catalisadores de HDS. No entanto, a formação de NbS<sub>2</sub> a partir do óxido de nióbio altamente estável é rara e explica-se da perspectiva dos parâmetros termodinâmicos desfavoráveis para que o processo de sulfetação aconteça ( $\Delta G > 0$ ). Além disso, a combinação dos componentes elementares (Nb e enxofre) em temperaturas na faixa de 700°C a 800°C resulta em sinterização.

Em um trabalho recente Mansouri e Semagina (2018), promoveram o avanço na sulfetação do óxido de nióbio através do efeito promotor do cobre (Cu/Nb=0,3). A escolha do cobre como promotor foi baseado em cálculos termodinâmicos dos parâmetros de energia ( $\Delta G$ ) dos diversos metais baratos e disponíveis combinados com o metal Nb. Tanto o cobre quanto o cádmio satisfizeram os critérios termodinâmicos, mas devido às considerações com a segurança optaram pelo cobre como o potencial promotor para a sulfetação do nióbio.

Gaborit et al. (2000), utilizaram o nióbio como aditivo em catalisadores comerciais NiMo suportados em  $\gamma$ -alumina (2% de Ni e 9% de Mo, em peso). Variando as quantidades do sal precursor de Nb até 7% em peso, pode demonstrar um aumento na atividade catalítica, chegando a um teor ideal de 5% de Nb em peso para esta configuração trimetálica de catalisadores.

Segundo Silva Neto (2012), os catalisadores para HDS quando preparados e calcinados para a formação dos óxidos puros (Mo, W) ou óxidos mistos (NiMo, NiW, CoW e CoMo), independentes da configuração, não apresentam atividade para HDS nesta forma. A ativação do catalisador consiste na transformação dos óxidos (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CoO e NiO) em sulfetos, através de um processo denominado sulfetação. O processo é constituído por reações de redução/sulfetação. Em atmosfera redutora (PACHECO, 2008), na presença de uma mistura de H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, representada pelas equações 2.1 a 2.4. A conversão de MoO<sub>3</sub> em MoS<sub>2</sub> ocorre a temperaturas acima de 300°C, já o CoO se converte na fase sulfetada (CoS<sub>x</sub>), a uma temperatura em torno de 150°C. Deve ser notado que essas reações consideram a presença dos óxidos de forma individual. Nos catalisadores bimetálicos, onde se espera uma boa interação entre o molibdênio e os promotores formando sulfetos mistos, as reações provavelmente são outras (PACHECO, 2008; JONES e PUJADÓ, 2008).



Segundo Jones e Pujadó (2008), a aplicação dos catalisadores CoMo é mais direcionada a hidrodessulfurização de cargas oriundas do fracionamento em destilação atmosférica. Os catalisadores NiMo são mais utilizados, por apresentarem um melhor desempenho em cargas provenientes de processos de craqueamento térmico ou catalítico, contendo elevados teores de compostos insaturados ou de compostos nitrogenados.

## 2.5.2 Teoria sobre a estrutura das fases ativas

Ao longo do tempo que foram sendo realizadas as pesquisas e avanços na área, diversos modelos para representar e explicar as estruturas das fases ativas dos catalisadores utilizados para a hidrodessulfurização foram propostos.

Segundo Grange e Vanhaeren (1997), o problema científico fundamental e para o desenvolvimento industrial de catalisadores de HDT é entender a origem da sinergia catalítica entre os dois (ou mais) elementos principais da fase ativa. Para explicar esta interação do suporte com os catalisadores de HDS e a sinergia entre os metais dos grupos VI (Mo, W) e VIII (Co, Ni) formadores da fase ativa mais de dezessete teorias ou modelos foram feitos. O primeiro modelo foi proposto por LIPSCH e SCHMIT (1969), sendo a proposta nomeada de “Modelo da Monocamada”. Em (1971), Voorhoeve e Struiver propuseram a intercalação dos átomos de Co entre as camadas de MoS<sub>2</sub> (modelo de intercalação), enquanto Farragher e Cossee (1973), sugeriram que os íons do promotor se localizam em camadas alternadas nas bordas dos sulfetos de molibdênio (pseudo- intercalação).

Segundo Silva Neto (2012), dois modelos se destacam e apresentam uma maior aceitação na área. Um dos modelos é o proposto por Topsøe et al. (1981,2007), no qual a fase ativa seria constituída por associações estruturais de sulfetos mistos de Mo e Co ou Mo e Ni, denominada fase Co-Mo-S ou Ni-Mo-S. O modelo sugere que as fases Ni-Mo-S ou Co-Mo-S, que contém o Ni ou Co disperso nas extremidades das lamelas de estrutura de MoS<sub>2</sub>, é a principal responsável pela atividade catalítica. O outro modelo é proposto por KARROUA et al. (1989) e LI e DELMON (1997), baseado

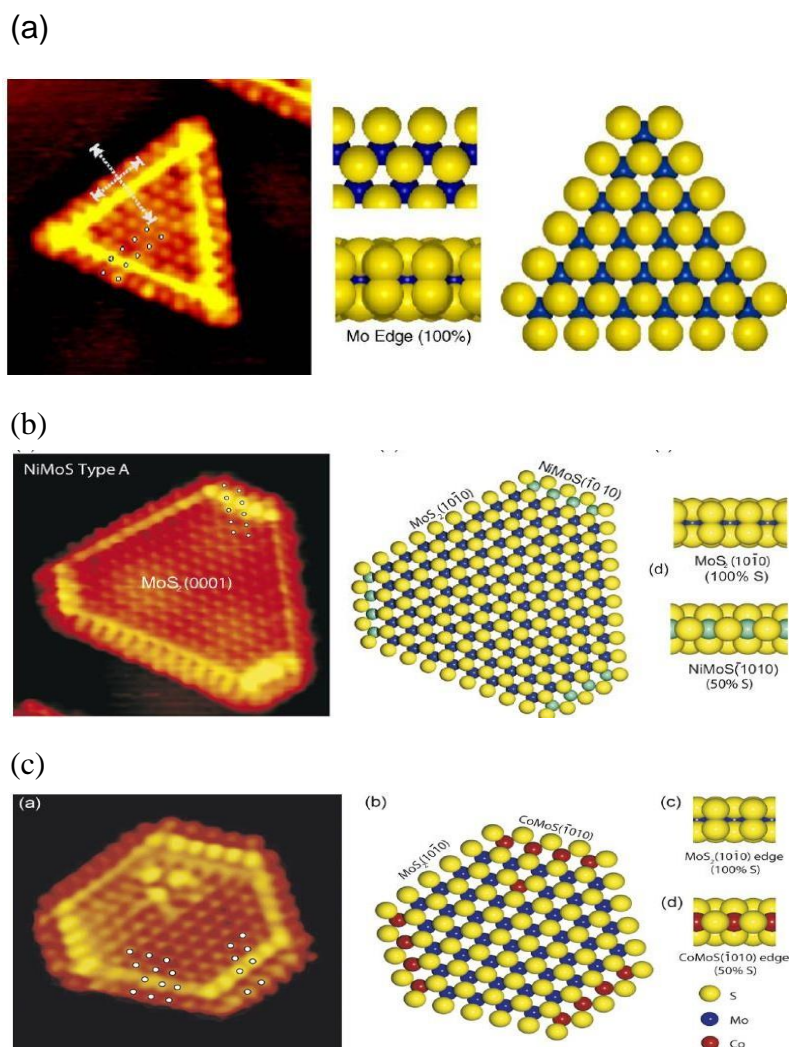
na sinergia entre duas fases formadas por dois sulfetos distintos ( $\text{MoS}_2$  e  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ou  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), denominado de teoria do “controle remoto” (GRANGE e VANHAEREN, 1997; VRINAT *et al.* 2005).

Para Eijsbouts (1997) muitos fatores contribuem para a eficiência do catalisador como: preparação, processo de ativação dos catalisadores, tipo de suporte empregado. Estes fatores promovem que a formação de duas fases ativas distintas nos catalisadores, a fase do tipo I e a do tipo II. As fases ativas do tipo I possuem baixa coordenação de S com Mo e Ni ou Co e alta dispersão do  $\text{MoS}_2$ , formando espécies com alta interação metal-suporte. A presença desta última interação (Mo-O-Al) está relacionada com a interação que ocorre entre o estado calcinado do Mo e os grupos OH da superfície da alumina, levando a estruturas de monocamada com ligações de oxigênio, as quais são difíceis de sulfetar completamente (TOPSØE *et al.*, 2005). Já as fases ativas do tipo II possuem uma maior atividade intrínseca, sendo a fase ideal para a reação de HDS. Possui uma alta coordenação do S com o Mo e Ni ou (Co), com fraca interação metal- suporte, permitindo uma sulfetação completa e, assim, elevada atividade catalítica. A interação do suporte pode ser quebrada pela alta temperatura de sulfetação, mas este não é o melhor caminho para a produção dessas estruturas ativas do tipo II, haja visto que altas temperaturas podem resultar em sinterização e perda de sítios de borda importantes.

Segundo Topsøe (2007), a  $\gamma$ -alumina é frequentemente usada em catalisadores de hidrotratamento por terem a vantagem de permitir uma alta dispersão das estruturas Co-Mo-S e Ni-Mo-S e favorecendo a formação de pequenos nanoaglomerados de  $\text{MoS}_2$  estáveis. Esses aglomerados têm uma grande concentração de sítios de borda de  $\text{MoS}_2$  proporcionando um aumento na quantidade de Ni ou Co que pode ser acomodado na forma de Co-Mo-S ou Ni-Mo-S ativos.

Segundo Silva Neto (2012), os avanços nas técnicas de caracterização permitiram observar o modelo proposto por Topsøe (2007). Técnicas como a microscopia de tunelamento com varredura, por exemplo, permitem obter uma imagem das bordas cataliticamente ativas. Além disso, estudos combinando DFT podem fornecer informações importantes sobre a estrutura eletrônica. Lauritsen *et al.* confirmaram a estrutura atômica dos catalisadores de HDS, reforçando a teoria da existência das fases mistas Ni-Mo-S e Co-Mo-S, conforme apresentado na Figura 2.5 (LAURITSEN *et al.*, 2001, 2007).

**Figura 2.5.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelando as estruturas atômicas dos catalisadores de HDS: (a) MoS<sub>2</sub>, (b) Ni-Mo-S, (c) Co-Mo-S com suas respectivas representações do modelo proposto para uma estrutura de monocamada.



Fonte: Adaptado de LAURITSEN et al. (2007).

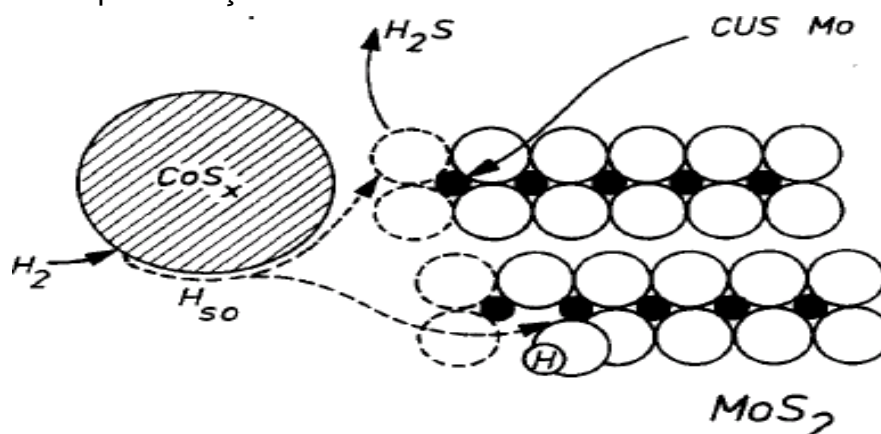
O modelo de Delmon (1979), é baseado na proposta de que a atividade e seletividade do catalisador está relacionada com a presença de duas fases distintas, e que a sinergia do contato entre as fases separadas ocorre durante a reação catalítica. O controle remoto da fase ativa, localizada nos cristaltos hexagonais de MoS<sub>2</sub> (ou WS<sub>2</sub>), é exercida pela segunda fase que é capaz de ativar o hidrogênio por meio dos sulfetos Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> ou Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> que promovem a adsorção e dissociação do hidrogênio (“*Spillover*”). O hidrogênio dissociado sobre o MoS<sub>2</sub>, no qual se encontra adsorvida a molécula de hidrocarboneto, torna-o ativo cataliticamente, favorecendo as reações de hidrogenólise e hidrogenação.

A teoria do controle remoto assume que, dependendo do estado de redução do cátion de molibdênio (ou tungstênio), dois tipos de sítios ativos podem ser formados

pela ação do *spillover* de hidrogênio. Se os átomos de enxofre forem removidos, um sítio insaturado de coordenação tripla é formado (“*CUS Mo*” - vacâncias aniônicas) sendo responsável pelas reações de hidrogenação. Após uma redução mais severa, forma-se um grupo MoSH vizinho ao sítio *CUS Mo* responsável pelas reações de hidrogenólise (MoSH na vizinhança de “*CUS Mo*”), conforme representado na Figura 2.6 (GRANGE e VANHAEREN (1997)).

Harris e Chianelli (1986), explicam que o efeito dos promotores Ni ou Co para a alta atividade dos catalisadores bimetálicos NiMo ou CoMo resulta em uma transferência de elétrons dos promotores Ni ou Co para o Mo. Este aumento de densidade eletrônica nos orbitais *d* do Mo muda a ocupação dos orbitais de alta energia (HOMO) nos clusters de sulfeto de Mo, enfraquecendo a ligação metal-enxofre e favorecendo a geração de vacâncias responsáveis pela alta atividade dos catalisadores bimetálicos.

**Figura 2.6.** Representação do modelo de Delmon: “Controle Remoto”.



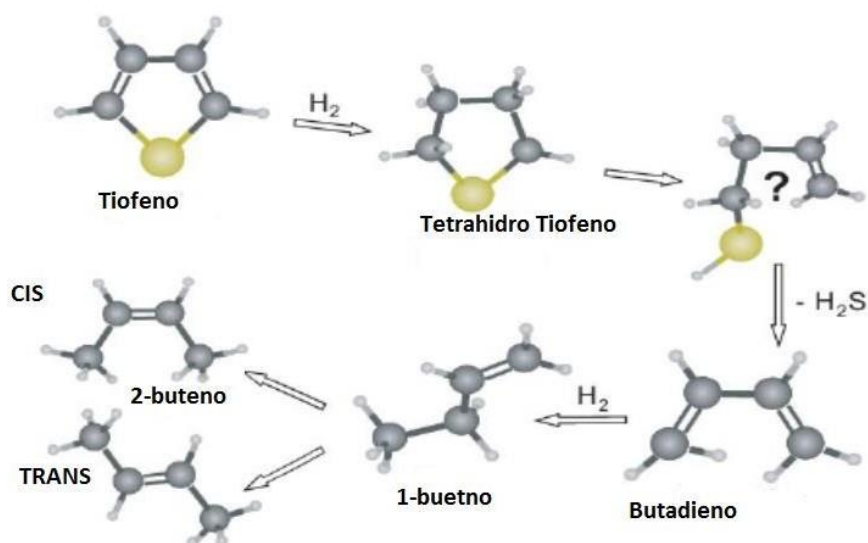
Fonte: Adaptado de GRANGE e VANHAREN (1997).

### 2.5.3. Mecanismos de HDS

Segundo Chorkendorff e Niemantsverdriet (2003), o sítio catalítico envolvido nas reações de hidrotreamento é geralmente considerado a vacância de enxofre na borda das placas de  $MoS_2$  ou  $WS_2$ , portanto, a atividade catalítica não depende apenas da facilidade com que o heteroátomo é retirado do hidrocarboneto, mas também pela taxa na qual o heteroátomo pode ser removido do catalisador para criar a vaga. O mecanismo de HDS para moléculas contendo anéis, como o tiofeno e outras moléculas relacionadas, envolve a hidrogenação dos anéis insaturados seguido da quebra das ligações entre o heteroátomo e os carbonos vizinhos. A Figura 2.7, mostra de maneira simplificada o mecanismo.



**Figura 2.7.** Mecanismo de reação global para HDS do tiofeno.

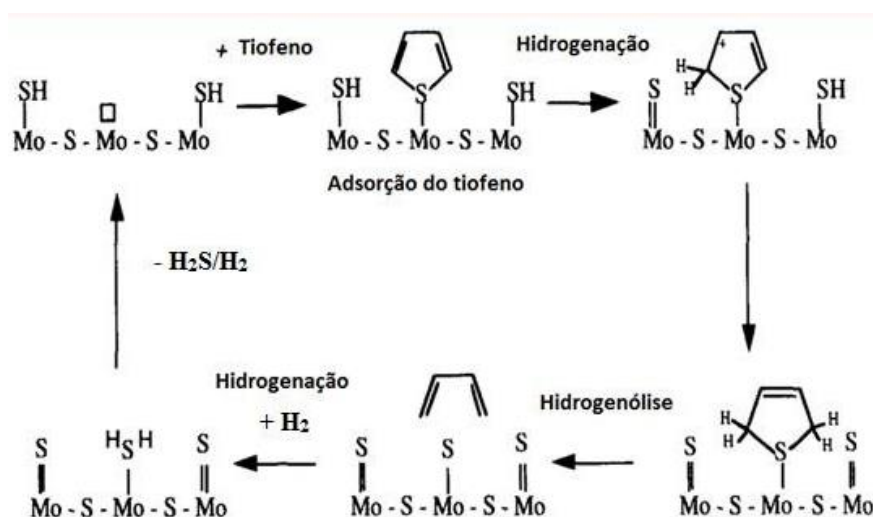


Fonte: Adaptado de CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET (2003).

Primeiramente ocorre a hidrogenação do anel insaturado e em seguida é quebrada a ligação C-S. O primeiro produto da reação sem enxofre é o butadieno, embora na prática, o 1-buteno seja o produto mais abundante. A hidrogenação então produz os isômeros, trans-2-buteno e cis-2-buteno nas etapas posteriores (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2003).

Segundo NEUROCK (1997), o ciclo geral de reação envolve a adsorção do tiofeno sobre o catalisador (Mo), seguido da hidrogenação do tiofeno para dihidrotiofeno para ativação da ligação carbono-enxofre e chegando à etapa de remoção do enxofre. O ciclo de reação geral do tiofeno é ilustrado na Figura 2.8.

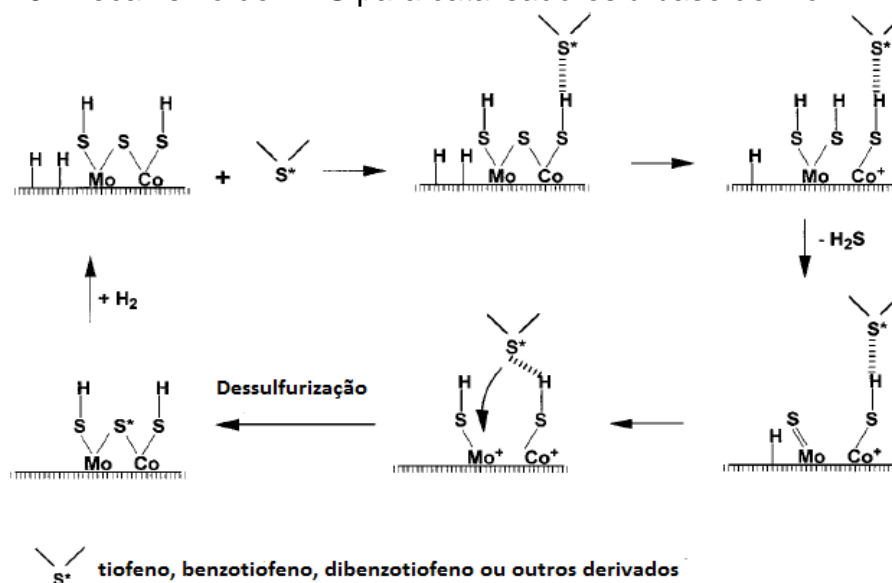
**Figura 2.8.** Ciclo catalítico geral no mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno.



Fonte: Adaptado de NEUROCK (1997).

Segundo Silva Neto (2012), a mesma lógica que envolve os catalisadores que contém apenas Mo pode ser aplicada ao sistema NiMo e CoMo, com quebras e formação de ligações entre as bordas dos átomos de Mo. Para WANG et al. (2001), a ligação Ni-S no sulfeto de níquel isolado é fraca, a ligação Mo-S é relativamente forte no MoS<sub>2</sub> e a ligação Ni-S na fase mista NiMoS possui força intermediária, entre a dos sulfetos individuais, por isto, apresenta maior atividade. Sugerindo que, a quebra da ligação Ni-S ou Mo-S, seja a etapa limitante no processo de HDS.

**Figura 2.9.** Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo.



Fonte: Adaptado de WANG et al. (2001).

#### 2.5.4. Aditivos ao catalisador

Segundo León (2019), pode ser adicionado à fase ativa de um catalisador (Mo ou W) átomos promotores (Co ou Ni), bem como elementos aditivos com a finalidade de aumentar a sua eficiência. Na literatura foram explorados elementos como: flúor, magnésio, boro, fósforo, manganês, nióbio, gálio, sódio, potássio, irídio, entre outros.

A presença destes elementos como aditivos podem resolver, por exemplo, os fenômenos que provocam que alguma parte do promotor carregado no catalisador seja perdido intra rede, pode também melhorar a estabilidade e diminuir a interação entre a fase ativa e o suporte. Contudo, outros aspectos como atividade e seletividade devem ser observados já que as propriedades texturais e superficiais podem ser alteradas de maneira direta. Além disso, foi observado que na maioria dos casos um grande aumento no teor de aditivo pode causar uma diminuição na atividade catalítica (LEÓN et al., 2010; TOND et al., 2015).

Segundo León (2019), por conta da natureza destes aditivos a acidez superficial

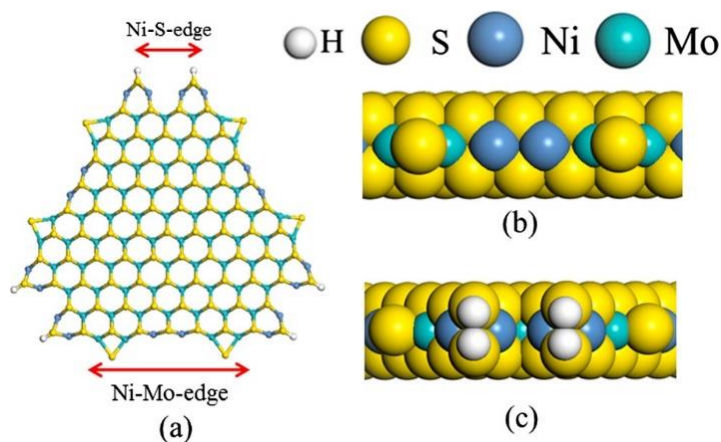
é alterada. No caso dos elementos F, Mg, B, Ga regulam a acidez de Bronsted, levando a mudanças nas propriedades eletrônicas dos sítios  $\text{MoS}_2$  e  $\text{CoMoS}_2$ . Altamirano (2005), usou Ga como aditivo no suporte de  $\gamma$ -alumina resultando na modificação da morfologia da estrutura de  $\text{Ws}_2$ , alterando a dispersão e aumentando a promoção da fase ativa quase à razão teórica máxima de promoção do Ni. Essas descobertas revelaram que a formação de  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$  sobre a superfície não altera apenas o potencial da superficial em comparação com a  $\gamma$ -alumina original, mas também inibe os fenômenos de migração de Ni.

Os estudos realizados com a adição de fósforo, demonstraram que sua presença melhora a estabilidade de soluções de impregnação ajudando a dispersão dos metais, modifica a força e a distribuição de sítios ácidos na alumina, inibe a formação de coque durante as reações de HDT, aumenta a atividade catalítica, altera a morfologia das espécies ativas (tamanho e empilhamento de cristalitos  $\text{MoS}_2$ ), diminui a interação metal-suporte e modifica as propriedades texturais dos catalisadores (RAYO et al., 2012).

Dentro de todas as possibilidades de elementos utilizados como aditivos inorgânicos nos catalisadores de HDS o presente trabalho utilizará o nióbio como aditivo. Os efeitos do Nb adicionado aos catalisadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram investigados experimentalmente e teoricamente por Ding et al. (2019). O estudo teórico do efeito da adição do Nb foi feito por meio do cálculo do DFT substituindo na configuração Ni-Mo-S alguns átomos de Ni e Mo presentes nas bordas dos nanoaglomerados pelo átomo de Nb. A Figura 2.10 mostra a configuração do modelo Ni-Mo-S onde a substituição foi realizada em pares (dois átomos de Nb substituíram um átomo de Mo e um átomo de Ni ou dois átomos de Ni), uma vez que o Nb tem um número atômico ímpar, o Ni e o Mo têm um número atômico par. Os resultados desta investigação usando os cálculos de DFT apresentaram estabilização tanto na borda S quanto na borda Mo devido à substituição de Nb e aumentou a clivagem da ligação C-S na substituição parcial de Nb.

No contexto discutido, é possível perceber uma grande quantidade de variáveis que podem ser adicionadas na preparação dos catalisadores HDS. Além dos precursores das fases ativas (Mo ou W), átomos promotores (Co ou Ni) e elementos aditivos. Porém, o objetivo principal é maximizar a preparação das fases de sulfeto mistos  $\text{CoMoS}$ ,  $\text{NiMoS}$ ,  $\text{CoWS}$  ou  $\text{NiWS}$  para atingir a atividade catalítica mais alta possível (LEÓN, 2019).

**Figura 2.10.** Configuração do modelo de nanocluster Ni-Mo-S (a) esquemático do nanocluster (b) vista lateral da borda Ni-Mo (c) vista lateral da borda Ni-S (Ding et al., 2019).



Fonte: Adaptado de DING et al. (2019).

### 2.5.5. Suportes para catalisadores de HDS

A eficiência do suporte está relacionada à melhor dispersão das fases, menor interação entre a fase ativa e o suporte e estabilidade térmica do suporte. Assim, é importante buscar a minimização do custo de produção do catalisador e aumentar a atividade. Os suportes devem ter propriedades adequadas como: resistência mecânica, alta área superficial, disponibilidade de locais ácidos, interação moderada com o metal para facilitar a redução e sulfetação das fases ativas (TANIMU, 2019).

Segundo Tanimu (2019), a alumina apresenta todas as características necessárias para ser um suporte para reações de HDS. Embora ocorra a desativação do catalisador devido à forte interação do suporte com o metal, o suporte de alumina não é facilmente substituído por causa de suas propriedades texturais únicas e resistência mecânica. Qu et al. (2003), apresentam como a principal desvantagem do suporte de alumina a forte interação entre o metal e o suporte e explica que essa interação entre óxidos de Mo e alumina resulta na formação de óxidos de molibdênio coordenados tetraedricamente. Diferente do óxido de molibdênio octaédrico, que é facilmente reduzido e sulfetado, os óxidos de molibdênio tetraédricos tendem a resistir fortemente à redução e a sulfetação.

De maneira generalizada a  $\gamma$ -alumina possui uma área superficial específica entre 200 a 400 m<sup>2</sup>/g e mesoporos entre 5 a 15 nm, volume de poros de 0,5 a 1,0 cm<sup>3</sup>/g e acidez classificada de fraca a moderada. Entretanto, outros tipos de suportes vêm sendo estudados com a finalidade de aumentar a área superficial específica, melhorar a dispersão das fases ativas, e conseqüentemente, a atividade e seletividade

dos catalisadores (SILVA NETO, 2012).

Muitos estudos foram realizados modificando diretamente a alumina por meio de outro elemento. Um desses heteroátomos, por exemplo, é o gálio. Altamirano et al. (2008), observaram que a adição de gálio diminui a forte interação do metal com o suporte, Mo e alumina, tornam-se moderados, o que melhora os empilhamentos das estruturas de MoS<sub>2</sub>. Giraldo e Centeno (2008), modificaram a acidez da alumina com boro. Ao ser incorporado no suporte aprimorou a capacidade de isomerização e craqueamento dos catalisadores CoMo e NiMo. Andonova et al. (2007), obtiveram maior resistência mecânica, maior grau de sulfetação do metal, aumento da atividade catalítica e seletividade e resistência à formação de coque ao modificar  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com óxido de cálcio (CaO) para formar catalisadores NiMo/  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. Outras configurações também foram testadas, alumina-zircônia (DHAR et al. 2003), alumina-titânia (DUAN et al. 2009), zeólitas, sílica/alumina amorfa (BREYSSE et al., 2003) e materiais mesoporosos ordenados (WANG et al., 2001, 2002; KLIMOVA et al. 2004; ZEPEDA et al. 2006, GRANT et al, 2011).

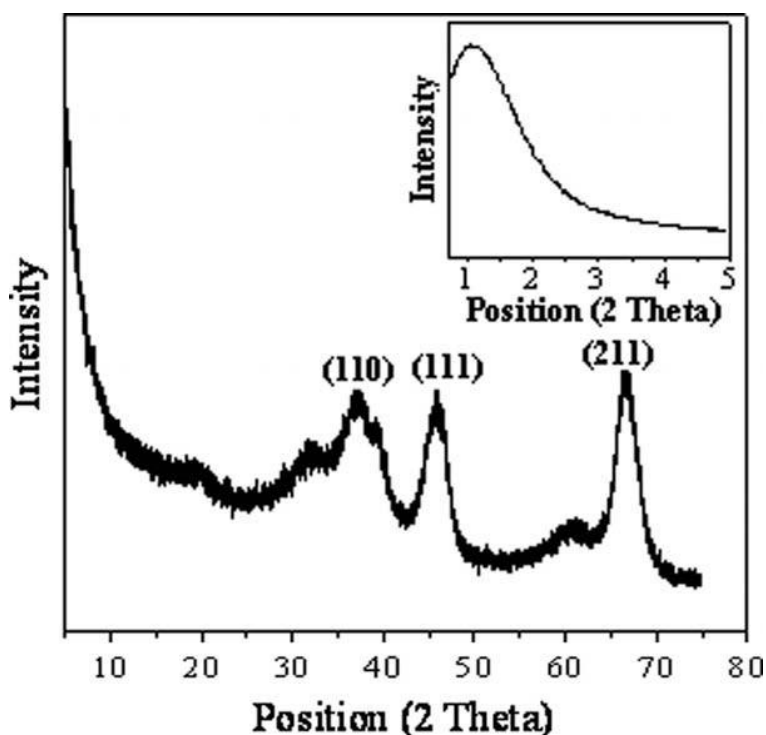
Outro elemento que também foi investigado na modificação da alumina é o carbono. Fukuyama et al. (2004), identificaram que a deposição de carbono é um bom método para suprimir a formação de sedimentos no catalisador e sua subsequente desativação. Nikulshin et al. (2014), observaram que a modificação com carbono resultou em uma interação moderada entre o metal e o suporte, aumentando a dispersão do metal e conseqüentemente melhorando o grau de sulfetação.

A modificação da  $\gamma$ -alumina com fósforo (P), também foi explorada e esta configuração apresentou vantagens interessantes. As propriedades texturais do suporte e a dispersão do metal, devido a diminuição da interação do metal-suporte, foram aprimoradas. Inibiu a formação de espécies inativas como NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MoO<sub>4</sub>, aumentou a força e distribuição de locais ácidos e melhorou a estabilidade térmica (MAITY et al., 2005; RAYO et al., 2007; RAYO et al., 2012).

Na literatura também se encontram trabalhos para melhorar as características da estrutura da  $\gamma$ -alumina por meio de direcionadores estruturais como, por exemplo, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Mandana et al. (2009), com o intuito de otimizar os parâmetros de síntese da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoestruturada e nanocristalina, definiu três variáveis classificando-as em três níveis de intensidade. A primeira variável (X1) é o pH da solução, sendo que o valor de 4,5 é definido como baixo, como intensidade média o valor de 5,5 e 6,5 como alto. A segunda variável (X2) é a razão entre a quantidade de água e o isopropóxido de alumínio utilizados na preparação da  $\gamma$ -alumina, sendo que o valor baixo é 80, médio 90 e alto 100. A terceira variável (X3)

é a razão entre a quantidade de CTAB e isopropóxido de alumínio, sendo o valor de nível considerado baixo 0,6, médio 0,8 e 1,0 para o valor alto. Por meio destas três variáveis um planejamento experimental foi feito utilizando o método de Box–Behnken, otimizou-se o diâmetro de poro através de um modelo quadrático e ajustado usando a regressão quadrática para obter a otimização do volume de poro. A otimização dos parâmetros indicou que as condições ideais para obter um diâmetro de poro maior e um maior volume de poro foram: 6,5 para a variável X1, entre 0,9 e 1,0 para a variável X2 e entre 80 e 90 para a variável X3. O diâmetro e volume de poros ideal do estudo foram de 17,03 nm e 1,76 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> respectivamente e a área superficial máxima BET obtida pelos autores foi de 396,5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. A Figura 2.11 mostra os padrões de DRX obtidos com o método de otimização, onde três picos principais podem ser observados entre os ângulos de 10° a 80° (110, 111, 211) indicando que a alumina se encontra na fase gama. Na mesma figura foi inserida o DRX realizado em ângulos baixos demonstrando o aparecimento de um pico, o que é indicativo de uma estrutura ordenada de mesoporos, tendo o tamanho do cristal calculado usando a equação de Scherrer um valor em torno de 3,1 nm, sendo que esta equação é válida para cristalitos com tamanhos até 600 nm.

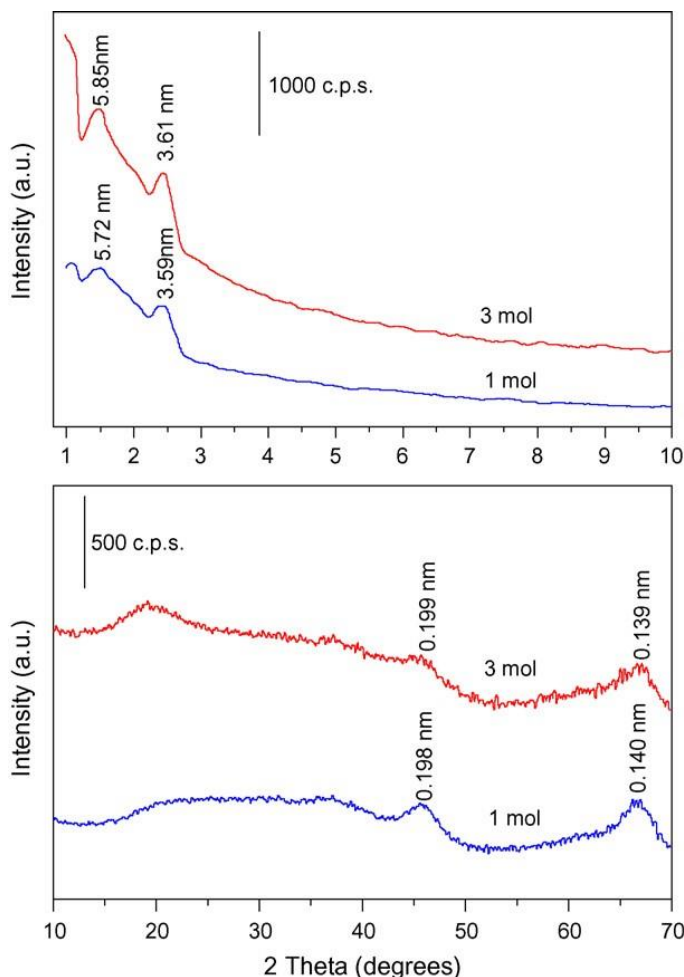
**Figura 2.11.** DRX de alto ângulo e baixo ângulo (inserido na parte superior) da amostra otimizada.



Fonte: Adaptado de MANDANA et al. (2009).

Khalil (2008), pesquisou a formação da  $\gamma$ -alumina à temperatura ambiente combinando ácido acético (como modificador orgânico) e CTAB (como um surfactante catiônico) em um meio de n-heptano. A razão molar dos reagentes isopropóxido de alumínio (AIP):ácido acético:água:CTAB:n-heptano foi de 1:1:3:x:15, onde x era 1 ou 3. A Figura 2.12 mostra os difratogramas realizados em ângulos baixos (superior) e em ângulos altos (inferior) das amostras. Dois picos são observados em ângulos baixos, assumindo a simetria da rede hexagonal sendo o primeiro pico mais proeminente ( $hkl = 100$ ), enquanto que o segundo ( $hkl = 110$ ) menos intenso, mas ainda assim evidente. Os padrões de DRX em ângulos altos, ilustrados na parte inferior da Figura 2.12, mostram dois picos de baixa intensidade, apresentando um espaçamento  $d$  de 0,198 e 0,140 nm, característicos da  $\gamma$ -alumina pouco cristalina. Além disso, a intensidade desses picos foi baixa e diminuiu na amostra preparada com 3 mol de CTAB, indicando que com o aumento da razão de CTAB o material foi formado, em termos de retardo de cristalização, mais estabilizado termicamente (menos cristalino).

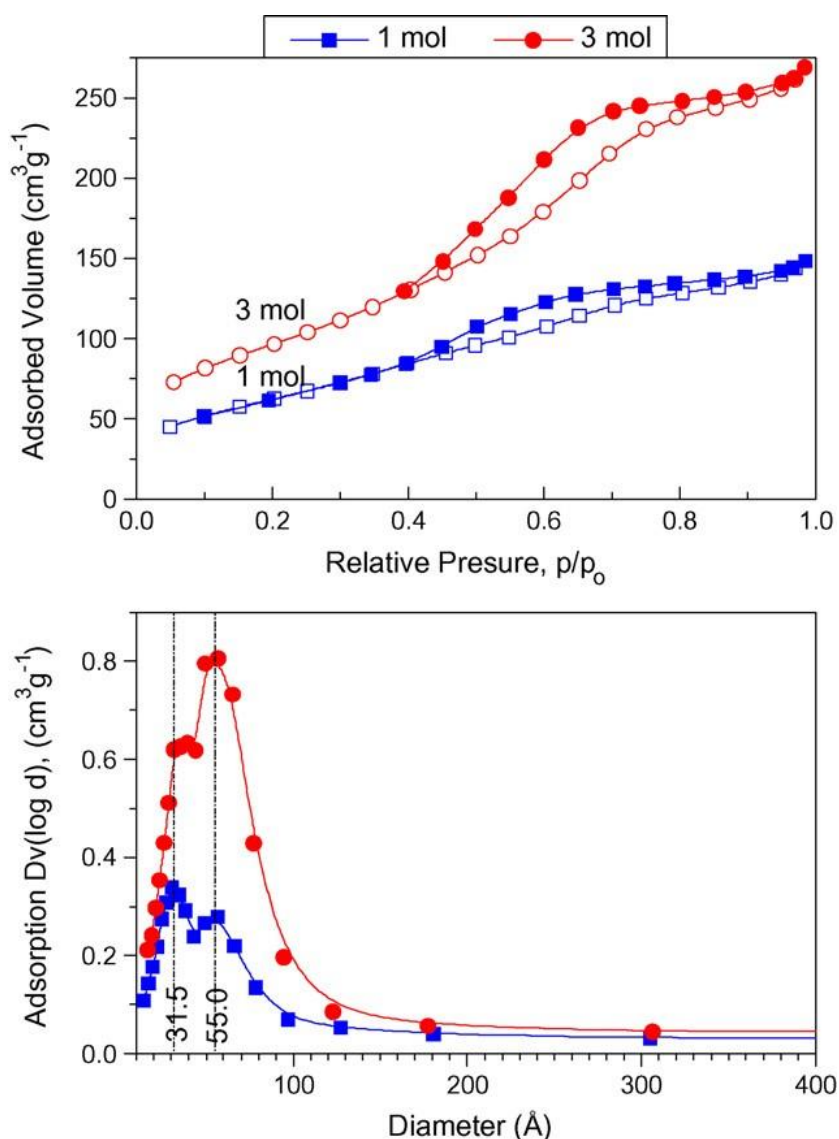
**Figura 2.12.** DRX realizados em ângulos baixos (superior) e em ângulos altos (inferior) das amostras.



Fonte: Adaptado de Khalil (2008).

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas por Khalil (2008), são ilustradas na parte superior da Figura 2.13. As isotermas classificadas como do tipo IV, com áreas superficiais específicas ( $S_{BET}$ ) de 229 m<sup>2</sup> e 348 m<sup>2</sup> para os materiais com 1 e 3 mol de CTAB, respectivamente. A distribuição de poros (BJH) é mostrado na parte inferior da Figura 2.13, sendo que o material preparado com 1 mol de CTAB teve uma distribuição de poros com diâmetros médio de 3,2 nm (principal) e 5,5 nm (menor). A amostra preparada com 3 mol de CTAB obteve uma distribuição de poros com diâmetros médio de 3,6 nm (menor) e 5,5 nm (principal). Khalil (2008), atribui que o aumento da capacidade de adsorção para a amostra que foi preparada com 3 mol de CTAB pode ser explicada em termos do aumento da porosidade criada pelo aumento de proporção do surfactante.

**Figura 2.13.** Isotermas de adsorção de nitrogênio para os materiais preparados com 1 e 3 mol de CTAB (superior) e sua distribuição de largura de poros BJH (inferior).



Fonte: Adaptado de Khalil (2008).



Outros suportes foram estudados e apresentaram propriedades e resultados relevantes para a reação de HDS. Contudo, segundo Tanimu (2019), mesmo com diversos estudos realizados ainda não se encontrou comercialmente um substituto para a  $\gamma$ -alumina devido as suas propriedades texturais únicas e resistência mecânica. Suportes como, por exemplo, sílicas mesoporosas ordenadas HMS (ZEPEDA et al. 2008), MCM- 41 (RIVERA-MUNOS et al. 2003), SBA-15 (DHAR et al., 2005) foram estudadas como alternativa à  $\gamma$ -alumina com a finalidade de aumentar atividade na reação de HDS. Na literatura encontram-se estudos onde estes materiais foram modificados com Al, Ti ou Zr, para aumentar a acidez do suporte aumentando sua atividade na reação de HDS de compostos mais refratários contendo enxofre como benzotiofeno e dibenzotiofeno e seus derivados. A substituição de Si nesses materiais, permitiu, também, uma maior dispersão e coordenação das espécies de metal incorporadas na sua superfície, Ni ou (Co), Mo ou (W) e consequente modificação da atividade e seletividade para as reações de HDS, devido à formação de ligações Si-O-M (M= Al, Ti, Zr), que apresenta maior acidez em comparação as ligações Si-O-Si (GUTIERREZ et al., 2006; RAYO et al., 2009).

### 2.5.6. Sínteses dos catalisadores para HDS

Segundo Tanimu (2019), as sínteses utilizadas na preparação de um catalisador de HDS envolvem uma série de etapas sequências e procedimentos que impactam diretamente suas propriedades físico-químicas e atividade catalítica. De maneira geral, a preparação a partir de um suporte adequado pode ser feita pela adição do metal por métodos convencionais como impregnação, troca iônica ou outro método como a adição direta do precursor do metal da fase ativa durante o processo sol-gel (sistema *one-pot*).

Segundo Vit et al. (2014), os precursores dos metais ativos são provenientes basicamente de diferentes sais, cada um com um único metal ativo representativo. Por exemplo, o sal precursor do molibdênio é o heptamolibdato de amônio tetrahidratado (AHM), nitrato de níquel hexahidratado como sal precursor do níquel e oxalato de nióbio e amônio para o nióbio.

Quando o volume da solução precursora é igual ao volume de poro do suporte, através da impregnação úmida, ocorre melhor dispersão da fase ativa. No entanto, esta abordagem pode limitar o carregamento do metal ativo devido à solubilidade do óxido precursor. Assim, um caminho possível é utilizar o precursor da fase ativa em excesso durante o processo de impregnação úmida (NABOULSI et al., 2018).

Para o caso de catalisadores bimetálicos, trimetálicos e multi-metálicos os metais precursores da fase ativa podem ser introduzidos no suporte por meio de uma impregnação sequencial, ou seja, onde um metal é introduzido sem ocorrer a secagem para adicionar o metal seguinte ou impregnando os metais de maneira sequencial na mesma solução ocorrendo a secagem após todos os metais serem adicionados (TANIMU, 2019).

Outra abordagem explorada para otimizar o processo de preparação é a síntese *one-pot* dos catalisadores HDS. Nestas sínteses a formação do suporte e a adição dos metais precursores da fase ativa acontece de maneira simultânea (HUANG et al., 2019; GUO et al., 2018). Baston et al. (2014), sintetizaram via *one-pot* catalisadores de Mo e NiMo suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  contendo 0, 20 ou 40% de  $\text{ZrO}_2$ , obtendo amostras com altas áreas superficiais específicas e com baixo grau de polimerização das espécies de Mo.

Gaborit et al. (2000), utilizou nióbio como dopante em catalisadores industriais NiMo/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com 2% em peso de Ni e 9% em peso de Mo. A dopagem de nióbio foi feita variando a quantidade em peso até 7% utilizando a impregnação de uma solução de oxalato de nióbio tamponada com oxalato de amônio. Mais recentemente Ding et al. (2019), também utilizaram o nióbio para modificar catalisadores NiMo/  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estes autores prepararam os catalisadores com 18% de  $\text{MoO}_3$  e 4% de NiO em peso, variando a quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 0 até 6%. Observando uma melhora na atividade catalítica adicionando até o valor de 4% e posteriormente diminuído com o seu aumento.

Melhorias nos catalisadores na busca por estruturas com mesoporos ordenados tem sido relatada na literatura. Kruk (2012) abordou o uso de surfactantes para modelar a estrutura porosa dos catalisadores. Um surfactante que se destaca na literatura é o CTAB (HUO et al., 2010). Agentes quelantes também provaram ser uma rota muito útil para preparar catalisadores para HDS altamente ativos. Dois efeitos podem ser observados em relação à sua utilização. O primeiro efeito de um agente quelante é que podem formar complexos com os precursores (Co, Ni, Mo ou W) que mudam a esfera de coordenação destes metais e evitam a formação posterior de íons isolados sobre a superfície do suporte. O segundo efeito é o atraso no processo de sulfetação evitando a consequente segregação dos sulfetos de Co ou Ni termodinamicamente estáveis (LEÓN, 2019).

Kishan et al. (2001), utilizaram o ácido CyDTA (1,2-ciclohexilenodinitrilo tetraacético) e TTHA (trimetileno-tetraamino hexa acético) durante a etapa de impregnação dos precursores dos metais no suporte apresentando cerca de 2,4 vezes

mais atividade para catalisadores CoW preparados com TTHA do que os preparados sem os agentes quelantes.

Escobar et al. (2018), analisaram o uso da sacarose (SA) durante a impregnação de NiMoP suportados em  $\gamma$ -alumina, observando uma melhora significativa na dispersão de espécies metálicas, um aumento na capacidade de sulfetação das espécies de óxido de Ni e da atividade catalítica quando adicionado baixas quantidades de sacarose. Porém, o aumento na quantidade de sacarose leva a um aumento no teor de carbono que induz a um bloqueio dos locais ativos.

Outros estudos relatados na literatura usando ácido nitriloacético, etileodiamina, ácido etilenoledieminotetracético (EDTA), mostraram efeitos favoráveis na formação da fase ativa aumentando sua atividade (HENSEN et al., 2007; MAZOYER et al., 2008; MEDICI E PRINS, 1996). Van Haandel et al. (2017) utilizou ácidos carboxílicos para induzir um comportamento catalítico superior aos catalisadores preparados utilizando ácidos aminopolicarboxílicos.

O ácido cítrico (CA) tem sido utilizado nas sínteses dos catalisadores CoMo, NiMo ou NiW por sua excelente solubilidade e baixo custo. Segundo León (2019), o uso de CA pode melhorar a dispersão de Mo (W), modificar a morfologia estrutural do MoS<sub>2</sub>, mudar a interação excessiva do metal com o suporte e ajudar a retardar o processo de sulfetação. Além disso, o CA melhora e efeito promotor dos átomos de Co ou Ni aumentando a participação dos átomos promotores em formação da fase mista Co(Ni)-Mo(W)-S.

Segundo León (2019), com a finalidade de regenerar os catalisadores que foram desativados através do processo de HDS, o uso de agentes quelantes têm apresentado resultados promissores. O tempo de desativação do catalisador depende diretamente das condições de operação e a quantidade do fluxo de alimentação do processo. As causas são: deposição de coque, sinterização, envenenamento por metal ou outros contaminantes. Dufrense (2007), propôs que alguns compostos de oxigênio pode atuar como agentes de redispersão de metal quando um catalisador descoqueado está sendo reativado. Bui et al. (2015), estudaram a regeneração de catalisadores CoMo através do ácido maleico, mostrando que este agente quelante foi capaz de extrair eficientemente o Co das espécies CoMoO<sub>4</sub> e formar um complexo de maleato de cobalto. Este complexo libera o Co após os 300°C, favorecendo a reorganização da estrutura MoS<sub>2</sub>.

Pimerzin et al. (2018), usaram o ácido cítrico (CA), etilenoglicol (EG), tri-etileno glicol (TEG), ácido tioglicólico (TGA) e dimetilsulfóxido (DMSO) para recuperar os catalisadores CoMo e puderam observar que o uso destes compostos restaura quase

que inteiramente a atividade catalítica. Esta recuperação foi atribuída a redispersão dos metais ativos permitindo a formação de novas fases de CoMoS altamente ativas e promovidas.

### **2.5.7. Método sol-gel: Aspectos gerais**

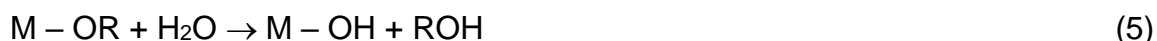
Os primeiros materiais denominados de aerogéis foram sintetizados no início dos anos 1930 por Kistler (1932). Sendo o método sol-gel qualquer processo em que uma solução ou sol passa por uma transição e se torna uma massa rígida, a primeira aplicação contemporânea em grande escala, segundo Pajonk (1991), foram os aerogéis de sílica e ocorreu na área da física de partículas de alta energia, na forma de detectores Cerenkov. As propriedades dos aerogéis são de grande interesse, tais como:

- Porosidades muito altas e, conseqüentemente, densidades aparentes muito baixas;
- Possibilidade de pré-formar o material em: pó fino, pedaços ou monólitos;
- Monólitos podem ser produzidos transparentes na faixa de UV-visível;
- Condutividade térmica extremamente baixa, juntamente com suas propriedades acústicas muito específicas (atenuação do som);
- Áreas superficiais específicas elevadas;
- Estabilidade textural durante o tratamento térmico em altas temperaturas;
- Excelentes propriedades como gel para precursores de vidro;
- Embora os aerogéis sejam quase sempre sólidos amorfos ou uma mistura de uma fase amorfa com outra mais ou menos cristalizada, também podem ser completamente cristalizados;

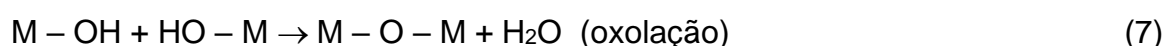
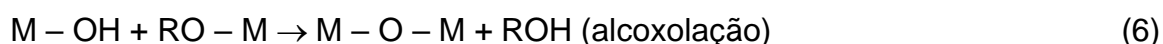
O método sol-gel envolve múltiplas etapas, processos químicos e físicos associados à hidrólise e à policondensação de precursores inorgânicos ou organometálicos, à secagem e à densificação. Basicamente, três componentes são utilizados neste processo, um precursor, um solvente e um catalisador ácido ou básico. Para os precursores, utiliza-se alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$  como, por exemplo, isopropóxido de alumínio, propóxido de zircônio, tetraisopropóxido de titânio (MILLER e KO, 1997; LIU et al., 2009), o tetrametoxissilano (TMOS) e o tetraetoxissilano (TEOS) (HENCH e WEST, 1990; BUCKLEY et al., 1994; GONZÁLES et al. 1997).

O uso de alcóxidos como precursores na química do sol-gel envolvem as seguintes reações básicas representadas pelas equações 2.6, 2.7 e 2.8.

Reação de hidrólise:



Reações de condensação:



Onde M pode ser um átomo de Si, Zr, Ti, Al, entre outros. Segundo Zhao et al. (2000), o processo químico pode ser mais complexo que as equações acima devido a que para a maioria dos alcóxidos metálicos, as reações de hidrólise e condensação são muito rápidas e, em geral, para poder obter sois estáveis e sem precipitação outros compostos como ácido acético, glicol e acetilacetona, devem ser adicionados para direcionar o processo.

### 2.5.8. Nióbio no Brasil e na catálise

O nióbio é um elemento de número atômico 41 e pertence à classe dos metais de transição do grupo 4 da tabela periódica. Charles Hatchett descobriu o elemento em 1801 batizando-o de colúmbio, mas sem isolar o nióbio de sua matriz mineral. No ano de 1844, o mineralogista e químico Heinrich Rose isolou o Nb e renomeou o elemento com o nome pelo qual é conhecido atualmente, nióbio. A referência para o surgimento deste nome provem da mitologia grega, recebendo o nome da filha do rei Tântalo, Níobe. Em 1950, a IUPAC, para acabar com a duplicidade do nome deste elemento, definiu nióbio como nome oficial do metal (BRUZIQUESI et al., 2020).

Seer e Moraes (2018) apontam que a maior jazida lavrável de pirocloro,  $(Na_3, Ca)_2(Nb, Ti)(O, F)_7$  que contém um teor máximo de 71% de óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), se encontra na cidade de Araxá-MG com 742 Mt na superfície em uma área de 4,5 km de diâmetro. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração é a líder em produção de nióbio no mundo, sendo responsável pela extração, beneficiamento do minério, produção e desenvolvimento de produtos com valor agregado desta jazida. Produz também ligas de Fe-Nb, nióbio metálico e a produção total de  $Nb_2O_5$ . Nos municípios de Catalão-Go e Ovidor-Go estão as principais jazidas do estado, com 82,3 Mt de minérios e são explorados pela Niobrás. Esta empresa foi comprada pela China Molybdenum CO em 2016 e recebeu o nome de Anglo American do Brasil.

Juntos, os dois estados foram responsáveis por quase 97% da produção nacional de nióbio, sendo a produção mineira quase seis vezes maior que a produção goiana (BRUZIQUESI et al., 2020).

Segundo Alves e Coutinho (2015), 80% do nióbio produzido é usado em ligas que vão desde aços estruturais até superligas projetadas para suportar altas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos. Aços formados por microligas de Nb tem sido utilizado pelo setor automobilístico devido a sua alta resistência mecânica e seu emprego demanda uma menor quantidade de aço na estrutura do automóvel, reduzindo o consumo de combustível por torná-lo mais leve. O  $Nb_2O_5$  é utilizado para ser adicionado em vidros especiais para a fabricação de lentes, materiais bioativos e capacitores cerâmicos, proporcionando um alto índice de refração, alta constante dielétrica e aumento da transmitância.

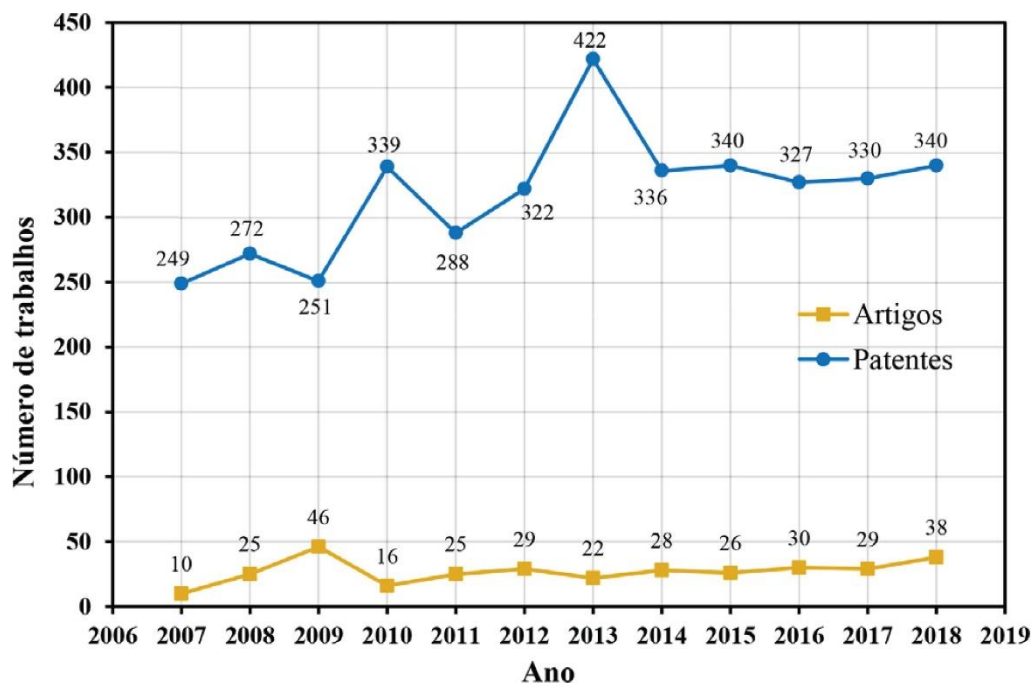
Stunda et al. (2017), analisaram a formação de fases cristalinas do vidro  $xP_2O_5$ - $yNb_2O_5$ - $zCaO$ - $8Na_2O$  para entender a relação entre vidros fosfato e óxidos de elementos de transição e verificaram que as reações em fase sólida entre o  $P_2O_5$  e o  $Nb_2O_5$  podem ser responsáveis por causar alteração no número de oxidação do nióbio, tendo um papel importante na formação do vidro.

Outra aplicação do óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), é no armazenamento de energia por meio de baterias de íon-Li. O  $Nb_2O_5$  mesoporoso com uma pequena e definida faixa de distribuição de diâmetros de poros tem sido utilizado como material anódico para reações de intercalação aplicadas nas baterias de íons-lítio, proporcionando alta capacidade volumétrica (YOO et al., 2018). Segundo Bruziquesi et al. (2020), devido à sua razoável performance cíclica e capacidade, mesmo que apresentando baixa condutividade eletrônica e transporte de íons, vem sendo estudada a aplicação do nióbio em supercapacitores híbridos que ocupam a interface entre os eletrodos de baterias de alta capacidade energética e eletrodos de capacitores de alta potência. Portanto, os estudos que buscam preparar matérias catódicas e anódicas contendo óxidos de nióbio viabilizaram a comercialização de supercapacitores híbridos mais econômicos e eletricamente mais estáveis para o armazenamento de energia.

Como já citado no presente trabalho, o nióbio vem sendo utilizado em catalisadores HDS, seja como fase ativa, promotor, aditivo ou como suporte ou parte dele para produzir de maneira seletiva moléculas de interesse comercial ou, por exemplo, visando a completa mineralização de poluentes orgânicos prejudiciais à saúde humana. No entanto também chama a atenção em outras áreas dentro da catálise heterogênea por conta da sua estabilidade, acidez característica e versatilidade. Bruziquesi et al. (2020), apresentam na Figura 2.14 a produção científica

e patentes geradas ao longo dos últimos doze anos sobre aplicação de óxidos de nióbio, modificados ou não em reações catalíticas.

**Figura 2.14.** Patentes e artigos científicos gerados nos últimos doze anos sobre aplicações catalíticas de óxidos de nióbio.



Fonte: Adaptado de BRUZIQUESI et al. (2020).

Para exemplificar o uso do nióbio dentro da catalise heterogênea, Bruziquesi et al. (2020), agrupam alguns trabalhos dentro desse contexto. Lima et al. (2018), mostram que a modificação de d-FeOOH com oxihidróxidos de nióbio resulta em catalisadores eficientes para a reação de oxidação de anilina em produtos de valor agregado como azobenzeno. Oliveira et al. (2015), trataram o oxihidróxido de nióbio/TiO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar grupos de peroxo-nióbio na superfície do TiO<sub>2</sub> resultando em uma diminuição na energia entre as lacunas das bandas (*band-gap*) de 3,22 eV no TiO<sub>2</sub> para 3,03 eV no TiO<sub>2</sub> sensibilizado, possibilitando a ativação do foto catalisador com luz visível. Rezende et al. (2012), utilizaram Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> como suporte reativo para a deposição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, funcionando como um catalisador do tipo-Fenton em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a reação de oxidação de azul de metileno em meio aquoso. Outra aplicação foi em reações de esterificação, onde catalisadores à base de nióbio, variando-se o teor, foram impregnadas em grafeno para catalisar a reação de esterificação de ácido oleico com metanol (KANIMOZHI et al., 2017; BRUZIQUESI et al., 2020).

Portanto, é possível perceber que, dentro desse contexto de abundância do minério no território nacional e suas aplicações abrangentes em diversas áreas, é

estrategicamente importante direcionar os estudos e pesquisas para a empregabilidade e otimização de sistemas utilizando o nióbio dentro de toda a sua extensão, sejam catalíticos ou de outra natureza.

### **Capítulo 3. Análise do Estado da Arte e Determinação dos Objetivos.**

Observa-se que é relevante para o meio ambiente o desenvolvimento de processos para a produção de combustíveis livres de compostos com alto potencial poluidor, como o enxofre. A otimização dos catalisadores empregados para a hidrodessulfurização de compostos organosulfurados, além da busca pelo entendimento detalhado da participação no mecanismo desse processo, seguem sendo grandes desafios para as pesquisas na área de catálise heterogênea.

Embora muitos tipos de suportes foram empregados na tentativa de substituir o uso da  $\gamma$ -alumina como suporte dos catalisadores comerciais, as suas propriedades únicas, em termos de resistência mecânica e propriedades texturais, não foram superadas. Entretanto, ainda há uma grande possibilidade de melhora e otimização, tanto das características da  $\gamma$ -alumina quanto às desvantagens como: desativação rápida do catalisador pela forte interação metal-suporte e formação de óxidos de molibdênio tetraedricamente coordenados. Além disso, a estrutura porosa do suporte, em termos de faixa de tamanho e volume de poros, pode ser modificada ou direcionada através do uso de moléculas surfactantes, como o CTAB.

Os metais utilizados como fase ativa nos catalisadores HDS foram amplamente investigados na literatura, mas o uso do Mo ou W como metais da fase ativa, o Ni ou Co como átomos promotores continuam sendo os mais utilizados. Em relação à incorporação de aditivos inorgânicos, uma grande variedade de metais de transição também foi explorada, chegando a bons resultados em muitos deles e observando-se que na maioria dos casos um aumento no teor do aditivo pode causar uma diminuição da atividade catalítica.

Tendo em conta o estado da arte sobre o assunto e os projetos desenvolvidos previamente pelo grupo de pesquisa no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) na Universidade Federal de São Carlos, o presente trabalho teve como objetivo obter catalisadores NiMo aditivados com Nb suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi analisada a variação do procedimento de síntese, sendo preparada através de duas formas. A primeira síntese consistiu em utilizar o surfactante CTAB para se obter uma estrutura com mesoporos regulares. A segunda



não utilizou o surfactante. A incorporação dos precursores dos metais foi realizada via impregnação úmida. Os mesmos catalisadores foram sintetizados, também, pelo método *one-pot*, onde a formação do suporte e a incorporação dos metais da fase ativa, promotor e aditivo ocorreu de maneira simultânea. A pesquisa foi desenvolvida através das etapas a seguir:

- Síntese do suporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com e sem o surfactante CTAB;
- Incorporação dos sais precursores de  $\text{MoO}_3$  (18%) e  $\text{NiO}$  (4%)  
Incorporação do aditivo  $\text{NbO}_5$  em 0,7% (representando 0,5% de Nb) via impregnação úmida;
- Sínteses dos mesmos catalisadores através do método *one-pot*;
- Caracterização dos suportes e dos catalisadores;
- Avaliação dos catalisadores  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , após sulfetação, utilizando o tiofeno como molécula modelo.

## Capítulo 4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordados os procedimentos experimentais utilizados na síntese dos suportes e na incorporação, via impregnação úmida e *one-pot*, dos sais do metal precursor (Mo), do promotor (Ni), do aditivo (Nb) e na obtenção dos óxidos. Será abordado, também, as técnicas de caracterização realizadas para determinação das propriedades dos catalisadores e a avaliação catalítica das amostras na reação de hidrodessulfurização, utilizando o tiofeno como molécula modelo.

### 4.1. Reagentes utilizados na preparação dos suportes e catalisadores

- |  |                    |
|--|--------------------|
| • Isopropóxido de alumínio (AIP)                 | Sigma- Aldrich 98% |
| • Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB)          | Sigma- Aldrich 98% |
| • Álcool Isopropílico                            | NEON               |
| • Nitrato de Níquel Hexahidratado                | FLUKA              |
| • Heptamolibdato de Amônio Tetra hidratado (AHM) | Sigma- Aldrich     |
| • Oxalato de Nióbio e Amônio                     | Sigma- Aldrich     |
| • Tiofeno  | Sigma- Aldrich 99% |

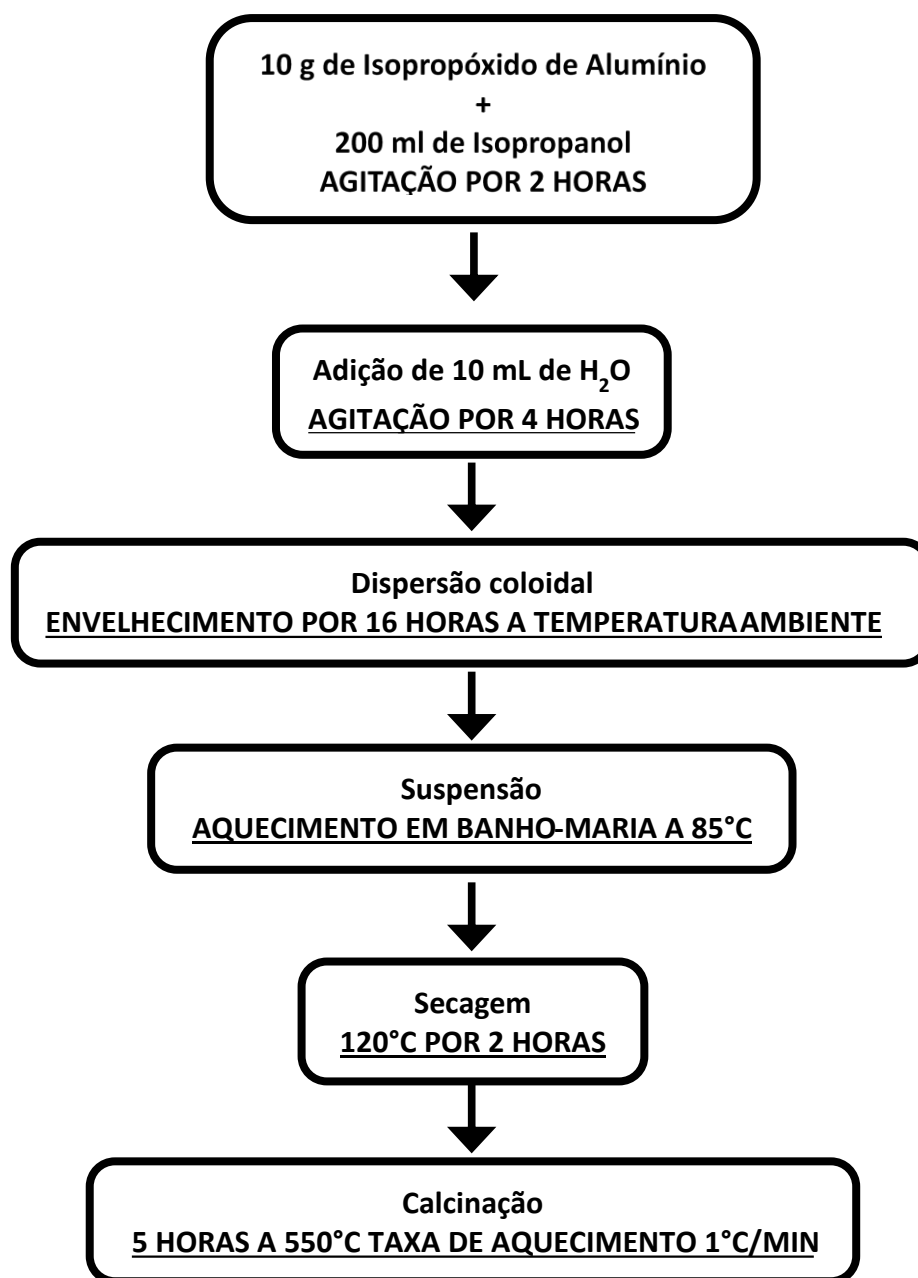
### 4.2. Preparação dos suportes

#### 4.2.1. Preparação do suporte $\gamma$ - alumina sem CTAB

A síntese da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via sol-gel sem CTAB foi adaptada do método de KHALEEL et al. (2010). Os reagentes utilizados foram o isopropóxido de alumínio (AIP), álcool Isopropílico e água desionizada. Misturou-se, inicialmente, 10 g de isopropóxido de alumínio (AIP) e 200 ml de álcool Isopropílico, mantendo sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 10 ml de água desionizada e deixou-se a suspensão resultante sob agitação por 4 horas, também à temperatura ambiente.

Posteriormente, a mistura permaneceu por 16 horas (envelhecimento) em um frasco à temperatura ambiente. Após esta etapa, removeu-se o solvente por evaporação em banho-maria (85°C). O produto foi seco em estufa a 110°C por 2 horas e logo após, calcinado em mufla a 550 °C (taxa de aquecimento 1°C.min<sup>-1</sup>), permanecendo nesta condição por 5 horas (Figura 4.1).

**Figura 4.1.** Sequência de etapas na síntese da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem CTAB.



Fonte: Acervo pessoal.

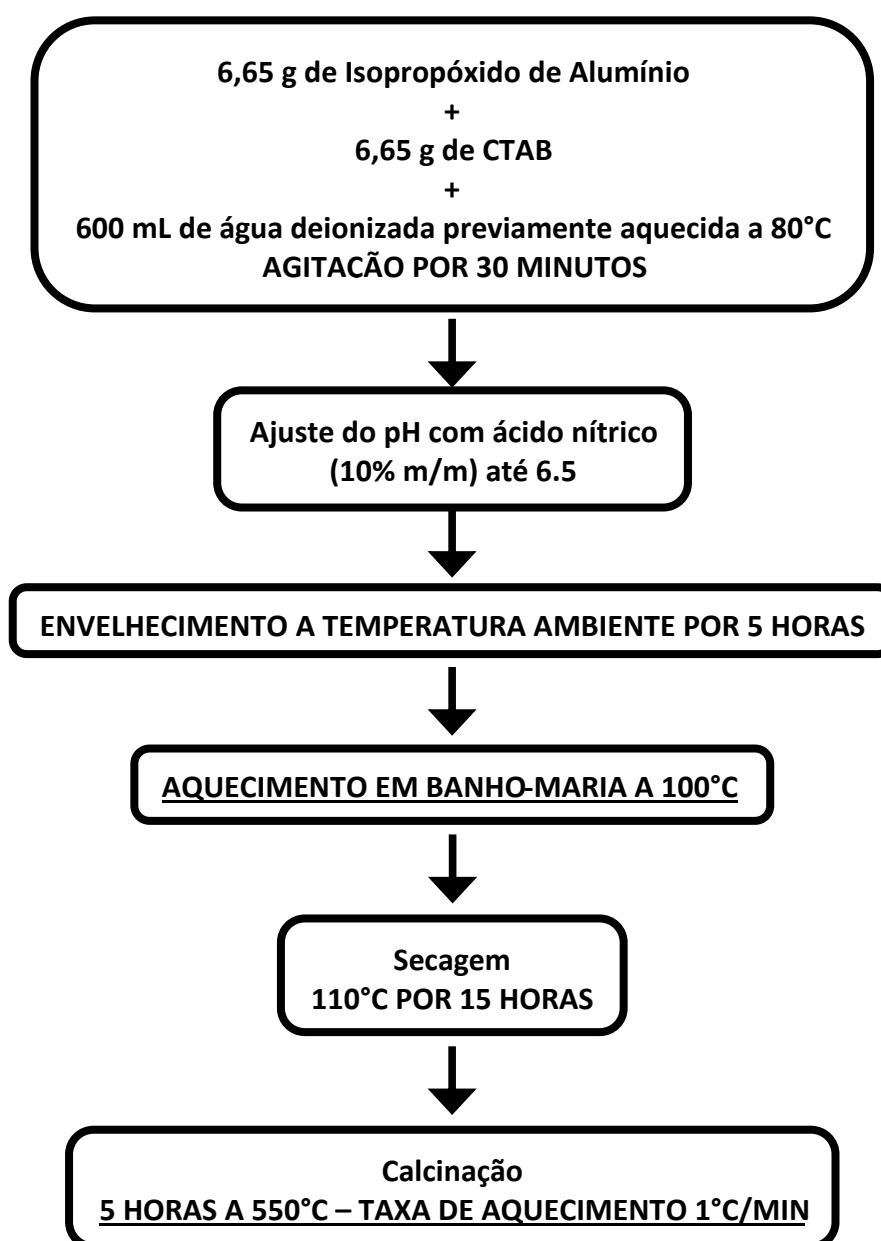
#### 4.2.2. Preparação do suporte $\gamma$ - alumina com CTAB

A síntese da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via sol-gel com CTAB foi adaptada do método de MANDANA et al. (2009). Os reagentes utilizados foram o isopropóxido de alumínio (AIP), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e ácido nítrico. Misturou-se, inicialmente, na proporção molar de 1:1:80, 6,65g de isopropóxido de alumínio, 6,65g de brometo de cetiltrimetilamônio em 600 ml de água desionizada aquecida previamente até 80 °C e manteve-se sob agitação vigorosa por 30 min na mesma temperatura. Em seguida, ajustou-se o pH até 6,5 com o ácido nítrico (10% m/m) ainda sob agitação

vigorosa.

Posteriormente, a etapa de envelhecimento foi realizada por 5 horas à temperatura ambiente em um recipiente fechado e sem agitação. Após esta etapa, removeu-se o solvente por evaporação em banho-maria (100°C). Seguidamente, o produto foi seco em estufa a 110°C por 15 horas e logo após calcinado em mufla a 550 °C (taxa de aquecimento 1°C.min<sup>-1</sup>), permanecendo nesta condição por 5 horas (Figura 4.2).

**Figura 4.2.** Sequência de etapas na síntese da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com CTAB.



Fonte: Acervo pessoal.

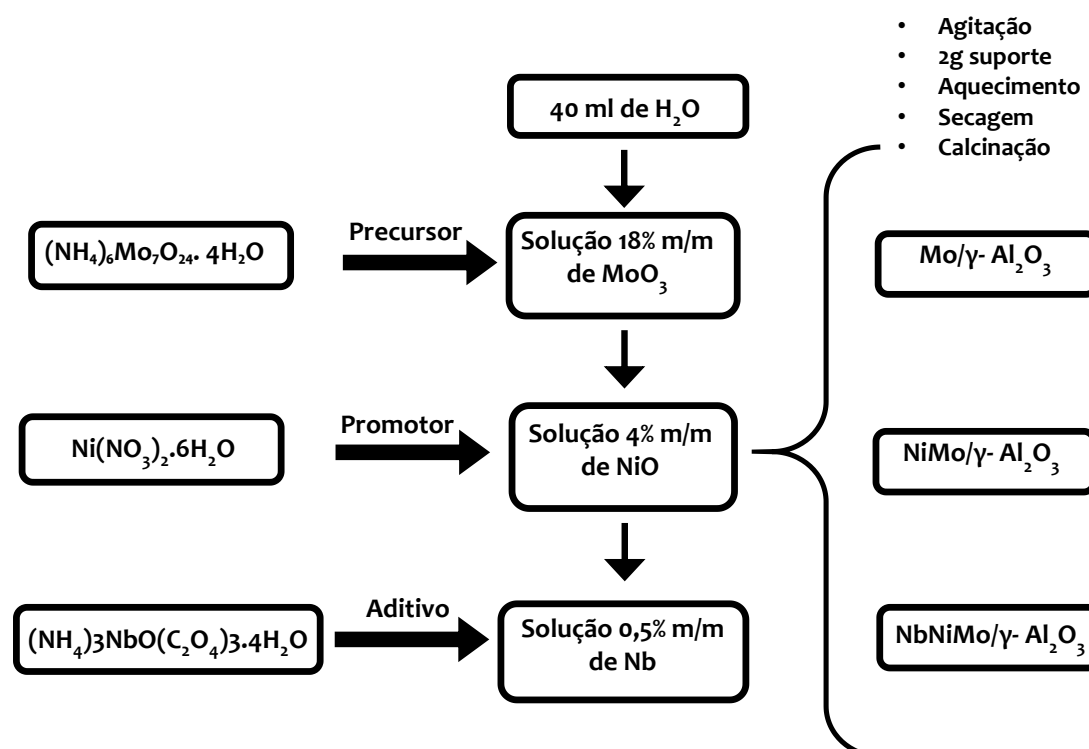
### 4.3. Catalisadores de Mo, NiMo e NbNiMo suportados em $\gamma$ -alumina preparados via impregnação.

Utilizou-se o método de impregnação úmida para incorporação dos sais precursores dos óxidos de Mo, NiMo, NbNiMo no suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 40 ml de água desionizada e heptamolibdato de amônio tetrahidratado [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] correspondente ao teor nominal de MoO<sub>3</sub> de 18% (m/m), ficando sob agitação por 15 min. Para os catalisadores NiMo adicionou-se após a etapa anterior, o sal nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] na quantidade necessária para resultar em um catalisador contendo 4% de NiO (m/m), ficando sob agitação mais 15 min. Já para os catalisadores aditivados com nióbio, incluiu-se outra etapa em sequência, onde adicionou-se o sal oxalato de nióbio e amônio [CH<sub>4</sub>NNbO<sub>9</sub>·xH<sub>2</sub>O] para obter um teor nominal de 0,7% de NbO<sub>5</sub>, agitando-se por mais 15 min.

Posteriormente, para cada solução resultante adicionou-se 2g de suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ficando mais 15 min sob agitação para, em seguida, iniciar a etapa de evaporação a 70°C e remover-se a água da solução ainda sob agitação. Os sólidos resultantes foram secos em estufa a 110°C por 24 h e posteriormente calcinados, por 2,5 h a 500°C (taxa de aquecimento de 10°C·min<sup>-1</sup>) (Figura 4.3).

**Figura 4.3.** Impregnação dos metais precursores da fase ativa, promotor e aditivo.



Fonte: Acervo pessoal.

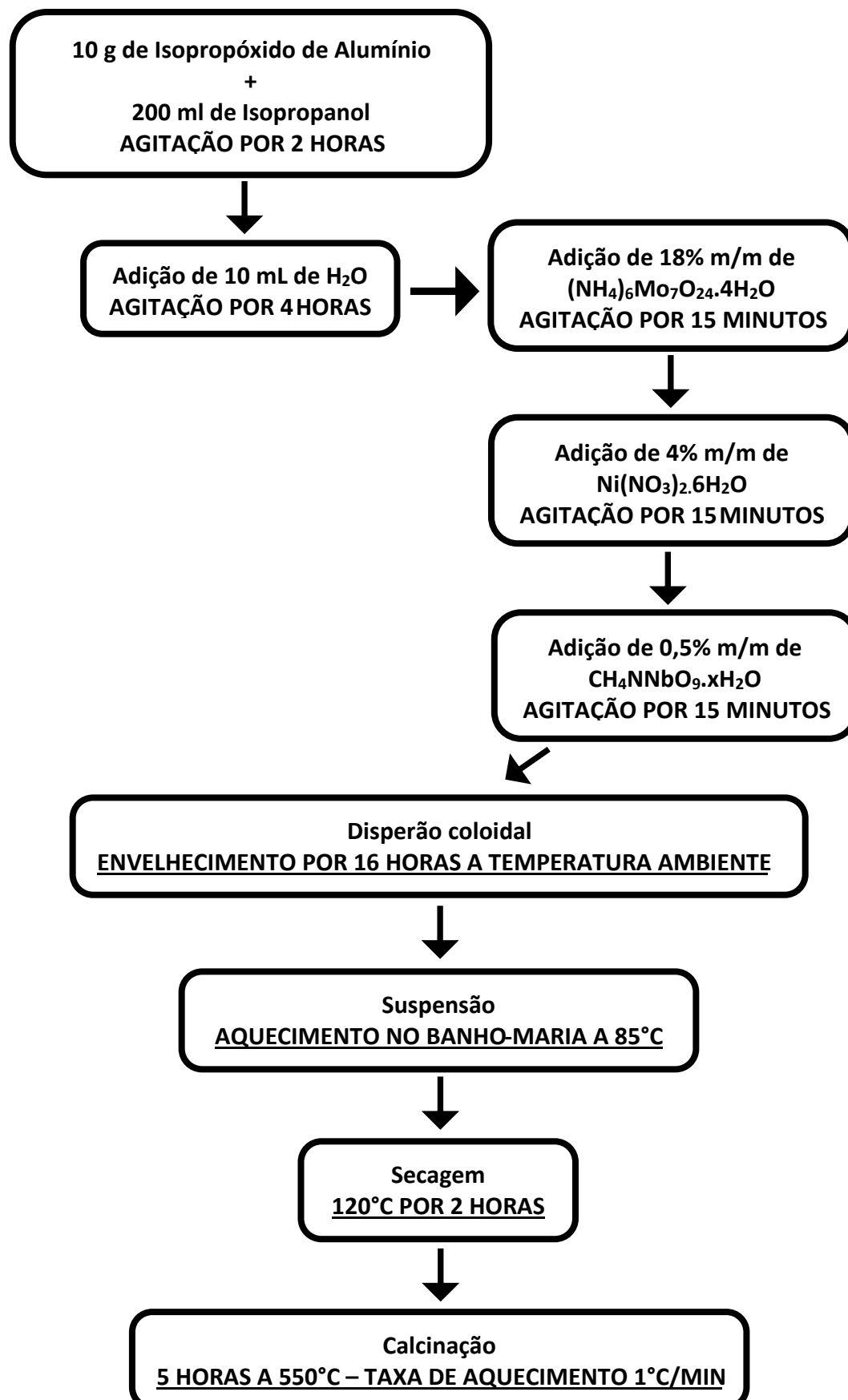
#### **4.4. Catalisadores Mo, NiMo e NbNiMo suportados em $\gamma$ - alumina via sínteses *one-pot* sem CTAB.**

A incorporação dos óxidos dos metais ocorreu durante a síntese do suporte, tendo-se a formação da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como etapa limitante. Utilizou-se a mesma adaptação do método de KHALEEL et al. (2010), citado no item 4.2.1.

Misturou-se isopropóxido de alumínio, álcool isopropílico e água desionizada. Preparou-se uma mistura de 10 g de isopropóxido de alumínio e 200 ml álcool isopropílico e manteve-se sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Posteriormente adicionou-se 10 ml de água desionizada e deixou-se a suspensão resultante sob agitação por 4 horas. Em seguida, adicionou-se a massa do sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O] correspondente ao teor nominal de MoO<sub>3</sub> de 18% (m/m), ficando sob agitação por 15 min. Para os catalisadores NiMo adicionou-se após a etapa anterior o sal nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] na quantidade necessária para resultar em um catalisador contendo 4% de NiO (m/m), ficando sob agitação mais 15 min. Já para os catalisadores aditivados com nióbio (Nb) adicionou-se outra etapa em sequência onde adicionou-se o sal oxalato de nióbio e amônio [CH<sub>4</sub>NNbO<sub>9</sub>.xH<sub>2</sub>O] para obter um teor nominal de 0,7% de NbO<sub>5</sub> e agitando-se também por mais 15 min.

Posteriormente, em um frasco à temperatura ambiente, a mistura permaneceu por 16 horas (envelhecimento). Após esta etapa, removeu-se o solvente por evaporação em banho-maria (85<sup>o</sup>C). O produto foi seco em estufa a 110<sup>o</sup>C por 2 horas e logo após calcinado em mufla a 550 <sup>o</sup>C (taxa de aquecimento 1<sup>o</sup>C.min<sup>-1</sup>), permanecendo nesta condição por 5 horas (Figura 4.4).

Figura 4.4. Sínteses dos catalisadores one-pot sem CTAB.



#### 4.5. Catalisadores Mo, NiMo e NbNiMo suportados em $\gamma$ - alumina via sínteses *one-pot* com CTAB.

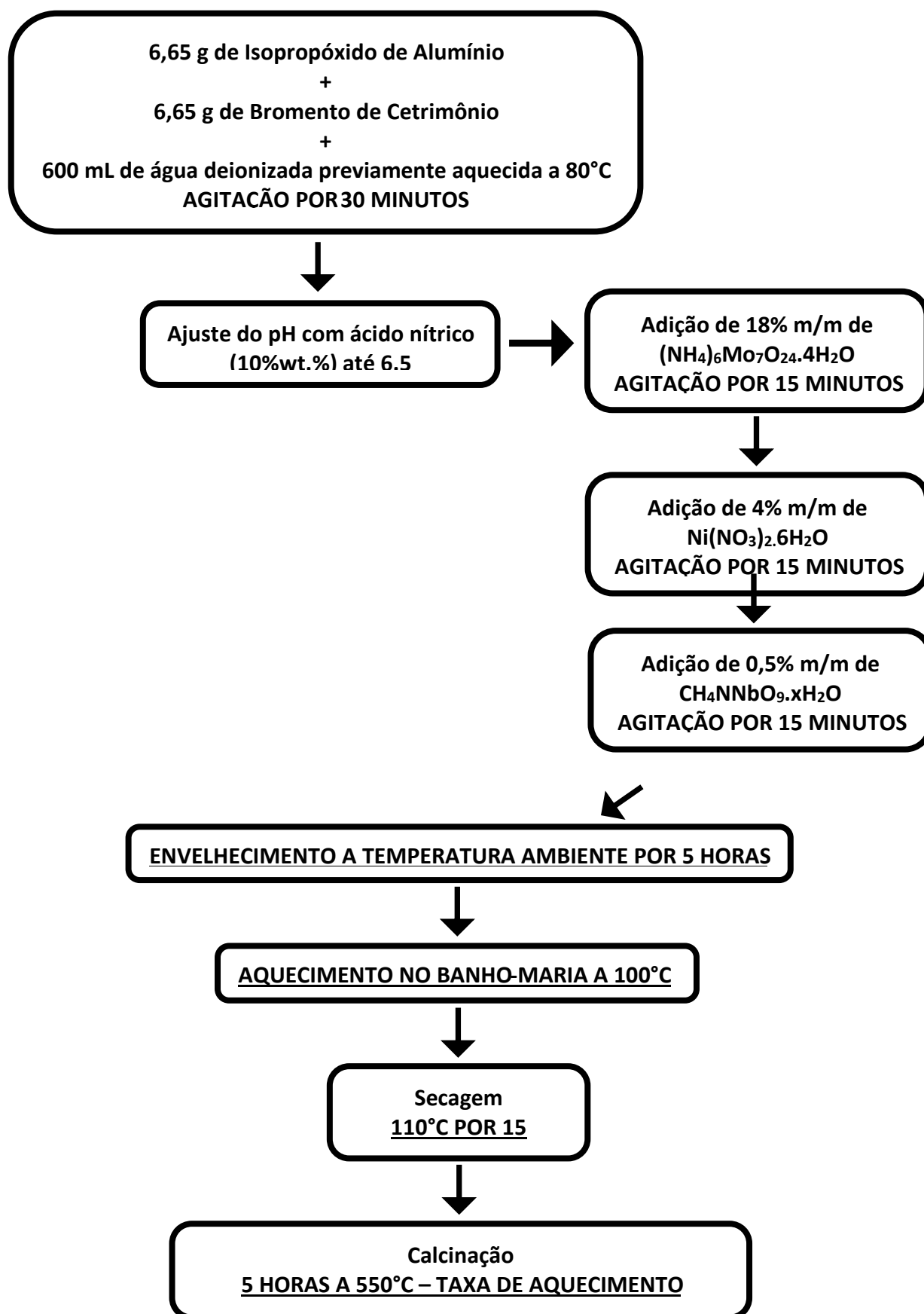
Assim como ocorreu para o caso anterior, a incorporação dos óxidos dos metais ocorreu durante a síntese do suporte, tendo-se a formação da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Utilizou-se a mesma adaptação do método de MANDANA et al. (2009) citado no item 4.2.2.

Misturou-se, inicialmente, na proporção molar de 1:1:80, 6,65g de isopropóxido de alumínio, 6,65g de brometo de cetiltrimetilamônio em 600 ml de água deionizada aquecida previamente até 80 °C e manteve-se sob agitação vigorosa por 30 min na mesma temperatura. Em seguida, ajustou-se o pH até 6,5 com o ácido nítrico (10% m/m) ainda sob agitação vigorosa. Em seguida adicionou-se a massa do sal heptamolibdato de amônio tetrahidratado [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O] correspondente ao teor nominal de MoO<sub>3</sub> de 18% (m/m), em relação a 2g de suporte, ficando sob agitação por 15 min. Para os catalisadores NiMo adicionou-se após a etapa anterior o sal nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] na quantidade necessária para resultar em um catalisador contendo 4% de NiO (m/m), ficando sob agitação por mais 15 min. Já para os catalisadores aditivados com Nb adicionou-se outra etapa em sequência onde adicionou-se o sal oxalato de nióbio e amônio [CH<sub>4</sub>NNbO<sub>9</sub>.xH<sub>2</sub>O] para obter um teor nominal de 0,7% de NbO<sub>5</sub>, agitando-se também por mais 15 min. Após esta etapa ajustou-se o pH até 6,5 com hidróxido de amônio ainda sob agitação vigorosa.

Posteriormente, a etapa de envelhecimento, sem agitação, foi realizada por 5 horas à temperatura ambiente em um recipiente fechado. Após esta etapa, removeu-se o solvente por evaporação em banho-maria (100°C), formando o gel. Seguidamente, o produto foi seco em estufa a 110°C por 15 horas e logo após calcinado em mufla a 550 °C (taxa de aquecimento 1°C.min<sup>-1</sup>), permanecendo nesta condição por 5 horas (Figura 4.5).



Figura 4.5. Sínteses dos catalisadores one-pot com CTAB.



Os catalisadores foram designados conforme a Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Nomenclatura das amostras.

<b>Suporte</b>	<b>% (m/m)</b>	<b>Introdução da fase ativa</b>	<b>Nomenclatura</b>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	(18) Mo	Impregnação	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	(4; 18) NiMo	Impregnação	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	(0,7; 4; 18) NbNiMo	Impregnação	0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	(18) Mo	<i>one-pot</i>	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	(4; 18) NiMo	<i>one-pot</i>	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	(0,7; 4; 18) NbNiMo	<i>one-pot</i>	0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(18) Mo	Impregnação	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(4; 18) NiMo	Impregnação	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0,7; 4; 18) NbNiMo	Impregnação	0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(18) Mo	<i>one-pot</i>	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(4; 18) NiMo	<i>one-pot</i>	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0,7; 4; 18) NbNiMo	<i>one-pot</i>	0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP

Fonte: Acervo pessoal.

## 4.6. Caracterização dos materiais

### 4.6.1. Difração de raios X

Segundo Cullity (1967), a difração de raios X (DRX) é utilizada para identificar e caracterizar sólidos cristalinos, cujos átomos são organizados de uma forma periódica e tridimensional. Cada conjunto de planos atômicos no sólido cristalino gera um pico de difração observado em uma experiência de raios X. Além disso, para Cullity (1967) o método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda  $\lambda$  e pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância interplanar  $d$  funcionam como redes de difração produzindo interferências de ordem  $n$  para os ângulos  $\theta$  que satisfaçam a Lei de Bragg, como apresentado na Equação 4.1.

Onde: 
$$\eta \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (8)$$

$\lambda$ : comprimento de onda;

$d$ : distância entre os planos cristalinos;

$\theta$ : ângulo de Bragg.

A equação 8 considera apenas a distância  $d$  entre os planos da família (hkl) que perfazem o ângulo  $\theta$  com o feixe incidente que é igual ao do feixe difratado. Um dos mais importantes usos da DRX é a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra. A identificação das fases está baseada na comparação do difratograma com dados colecionados pelo “International Centre for Diffraction Data” (ICDD). O ICDD coleciona, edita, publica e distribui dados de difração de raios X de pós para a identificação de amostras policristalinas. O difratograma é característico de cada material e pode ser utilizado para a sua identificação (SAAVEDRA, 2001).

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex), com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,1542$ ). A velocidade do goniômetro utilizada foi de  $2^\circ (2\theta) \cdot \text{min}^{-1}$ , com variação do ângulo na faixa de  $5$  a  $90^\circ (2\theta)$ . Estas análises foram realizadas no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos.

#### 4.6.2 Análise química (EDX)

As análises sobre a composição química dos catalisadores e dos suportes foi determinada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) que foram realizadas em um microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L, operando com voltagem de aceleração de 15V, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (LCE) da UFSCar.

#### 4.6.3 Fisissorção de $\text{N}_2$

As propriedades texturais dos catalisadores como: área superficial específica, distribuição do diâmetro e volume dos poros, podem ser obtidas através da adsorção/dessorção de nitrogênio determinando a quantidade de gás adsorvido na amostra. Este processo gera uma isoterma com as medidas de adsorção/dessorção que através de sua interpretação pode fornecer informações sobre as propriedades já citadas.

Utilizou-se o método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) para determinar a área superficial específica dos suportes e dos catalisadores. Para a distribuição do diâmetro e volume de poros foi determinada pelo método BJH a partir das isoterma de dessorção (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

Para esta análise empregou-se o equipamento da Micromeritics, ASAP 2020, instalado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) na Universidade Federal de São Carlos. As amostras foram previamente tratadas a vácuo à temperatura de 200°C por 2 horas. Em seguida, foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra a pressões relativas ( $P/P_0$ ) que variam de 0 a 1. A massa utilizada foi entre 0,2 a 0,3 g.

#### **4.6.4 Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível**

Para catalisadores com alta área superficial, o DRS-UVvis pode ser utilizado nas regiões do ultravioleta-visível (200 – 800 nm). Segundo Weckhuysen E Schoonheydt (1999), esta técnica de caracterização se baseia na reflexão de luz na região do ultravioleta visível sobre a superfície do catalisador. O espectro de refletância difusa é constituída da razão entre a luz espelhada pela superfície, gerada pelas perturbações nos espectros de absorção decorrentes do espalhamento de luz, e a de referência, em função do comprimento de onda. Os espectros por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (200 – 800 nm), utilizaram MgO como referência e foram realizados no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) na Universidade Federal de São Carlos.

Segundo Cienfuegos e Vaitsman (2000), o DRS-UVvis permite obter informações sobre as espécies metálicas suportadas em relação às suas vibrações das ligações, transições eletrônicas das moléculas, transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição e transições eletrônicas entre os ligantes e os íons de metais de transição.

Para converter os dados de refletância em absorbância utilizou-se a equação de *Kubelka-Munk* [ $F(R)$ ], representada pela equação 9, conduzidas na região espectral compreendida entre 200 e 800 nm.

$$F(R) = 100(1-R)^2 / 2R \quad (9)$$

#### 4.7. Avaliação catalítica

A avaliação dos catalisadores na reação de hidrodessulfurização ocorreu utilizando como molécula modelo o tiofeno. Durante o processo reacional utilizou-se 200 mg do catalisador, previamente separado em uma peneira de 200 mesh e misturado posteriormente com 200 mg de carbeto de silício. A mistura foi colocada em um reator tubular com leito fixo de lã de quartzo e levado à linha catalítica (PID-ENG&Tech Microactivity Reactor, modelo 11198), apresentado na Figura 4.6.

**Figura 4.6.** PID-ENG&Tech Microactivity Reactor, modelo 11198.

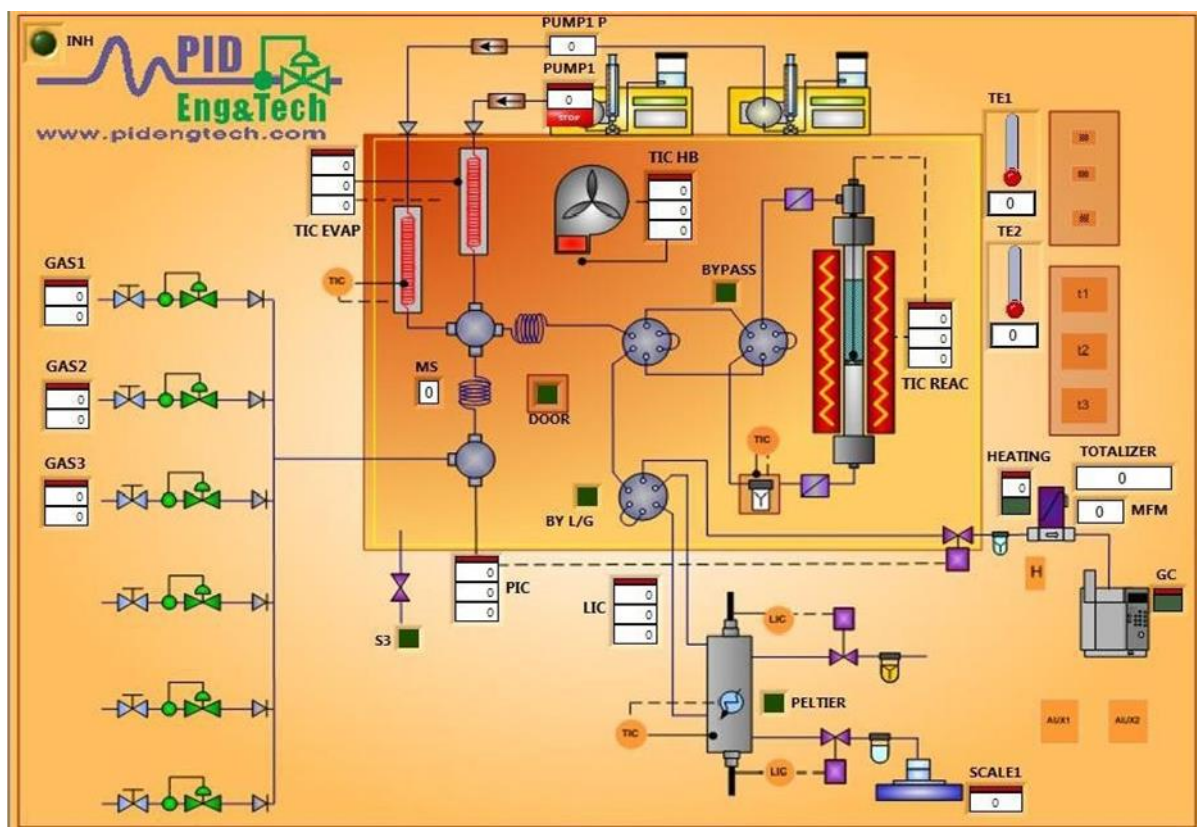


Fonte: Acervo pessoal.

O processo prévio à reação consistiu, primeiramente, na passagem de nitrogênio ( $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) no reator aquecido a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora para arraste de qualquer impureza, remoção da umidade nas linhas e estabilização das condições operacionais para se iniciar a etapa de ativação do catalisador. A ativação foi feita através da sulfetação dos catalisadores, sob fluxo de  $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma mistura de 10% (V/V) de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) em hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), durante 2 horas. Em seguida, o reator era resfriado até  $300^\circ\text{C}$  sob fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  durante 1 hora para estabilização do sistema e se iniciar após esta etapa, de maneira imediata,

a reação de hidrodesulfurização. Alimentando-se um fluxo de hidrogênio de 20 ml.min<sup>-1</sup> e o reagente modelo a 0,02 ml.min<sup>-1</sup>, diluído na proporção de 30% de tiofeno e 70% de heptano, durante 4 horas. A Figura 4.7 apresenta o esquema geral da unidade de testes catalíticos. A Figuras 4.8 apresenta a programação utilizada para o processo de HDS.

**Figura 4.7.** Esquema geral da Unidade de Testes Catalíticos.



Fonte: [www.pidengtech.com](http://www.pidengtech.com)

Figura 4.8. Programação utilizada para o processo de HDS.

Session Table		Session Time Units									
Test Time		Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6	Session 7	Session 8	Session 9	Session 10
11:38:06 - Days 01	Alias	Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6	Session 7	Session 8	Session 9	Session 10
	Description	--	Aquecim	Ativacao	Abaixar T	Pre-Reac	Reacao1	Reacao	Pos -Reac	Limpeza	Final
	SessionTime (sec)	10.2	3600	7200	3600	600	1800	16560	3600	7200	600
	Conditional Jump?	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Control Parameter										
	Operator										
	Value										
	Next Session #	2	3	4	5	6	7	8	9	10	End
<input type="checkbox"/> SHOW ALL	✓ BY L/G	EV3	0								0
<input type="button" value="RUN"/>	✓ BYPASS	BYP	0								0
<input type="button" value="STOP"/>	✓ DOOR	PUE	0								0
	✓ N2	MF1	0	50	0	50	0		50		0
	✓ H2	MF2	0			30			0		0
	✓ H2S	MF3	0		30	0			0		0
<input type="button" value="VIEW"/>	✓ GC	XT0	0						0		0
	✓ GC	XON	0						0		0
	✓ HEATING	M1C	0			12					0
	✓ HEATING	M1O	0			1					0
	✓ LIC	SV1	0	2.5							0
	✓ MS	GO	0								0
	✓ PELTIER	M2O	0								0
	✓ PIC	SV1	0								0
	✓ PUMP1	C	0			0.02			0		0
	✓ PUMP1	R	0			1			0		0
	✓ S3	EV4	0								0
	✓ SCALE1	Z	0								0
	✓ TIC EVAP	SV1	0	200							0
	✓ TIC HB	SV1	0	150							0
	✓ TIC REAC	RP1	10	20							0
	✓ TIC REAC	SV1	30	400		300					0
	✓ TOTALIZER	RST	0	1							0

Experiment Name: 20201104153127

Fonte: Acervo pessoal.

Os produtos resultantes da etapa reacional foram analisados *on-line* utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC17A equipado com uma coluna 100 % de dimetilpolisiloxano, durante as 4 horas da reação, assim, sendo realizadas 10 análises em intervalos médios de aproximadamente 25 minutos.

A conversão de tiofeno foi calculada a partir da equação 10.

$$X_A = 100 * \frac{\sum_{i=1}^4 x_i}{\sum_{i=1}^5 x_i} \quad (10)$$

Onde,

$X_A$  = conversão da molécula modelo (Tiofeno).

$\sum_{i=1}^4 x_i$  = somatório das frações molares de todos os produtos isentos de enxofre.

$\sum_{i=1}^5 x_i$  = somatório das frações molares de todos os produtos e molécula modelo não convertida.

$$i = \begin{cases} 1 = 1\text{-buteno} \\ 2 = n\text{-butano} \\ 3 = \textit{trans}\text{-}2\text{-buteno} \\ 4 = \textit{cis}\text{-}2\text{-buteno} \\ 5 = \text{molécula modelo (Tiofeno)} \end{cases}$$

Para o cálculo da seletividade a cada produto dessulfurizado foi utilizada a equação 11.

$$S_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^4 x_i} \quad (11)$$

Onde,

$S_i$  = seletividade de um determinado produto  $i$ .

$x_i$  = fração molar do produto  $i$ .

$\sum_{i=1}^4 x_i$  = somatório das frações molares de todos os produtos isentos de enxofre.



$$i = \begin{cases} 1 = 1\text{-buteno} \\ 2 = n\text{-butano} \\ 3 = \textit{trans}\text{-}2\text{-buteno} \\ 4 = \textit{cis}\text{-}2\text{-buteno} \end{cases}$$

A partir das medidas de conversão, a taxa de reação ( $r_A$ ) definida como moles de tiofeno convertidos por gramas de molibdênio por segundo, foi calculada pela equação 12.

$$(-r_A) = \frac{F_{A0}}{W} \times X_A \quad (11)$$

Onde,

$F_{A0}$  = Vazão molar de alimentação do tiofeno ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

$W$  = massa do catalisador em g de Mo.

$X_A$  = Conversão do tiofeno ( $10^{-2}$ ).

Os testes foram realizados no Laboratório de Catálise do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da Universidade Federal de São Carlos.

## Capítulo 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos suportes e catalisadores, bem como o desempenho na reação de HDS utilizando o tiofeno como molécula modelo.

### 5.2. Análise química

A análise química por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), dos catalisadores são apresentados na Tabela 5. Os resultados permitiram calcular os teores, expressos em porcentagem em massa, dos óxidos de molibdênio, níquel e nióbio. Os valores nominais para os teores dos óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), níquel ( $\text{NiO}$ ) e nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), foram 18%, 4% e 0,7%, respectivamente.

**Tabela 5.1.** Teor experimental dos óxidos de molibdênio, níquel e nióbio nos catalisadores de óxidos suportados.

Catalisador	$\text{MoO}_3$ (%)	$\text{NiO}$ (%)	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%)
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB}$	18,9	-	-
$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB}$	20,9	5,5	-
$0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB}$	20,0	4,8	0,7
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB-OP}$	18,2	-	-
$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB-OP}$	18,6	4,0	-
$0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB-OP}$	18,3	5,4	0,7
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20,0	-	-
$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	19,5	5,9	-
$0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,0	6,2	0,7
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$	19,8	-	-
$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$	21,9	4,7	-
$0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$	19,8	4,7	0,8

Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 5.2.** Teor experimental dos metais de molibdênio, níquel e nióbio nos catalisadores de óxidos suportados.

Catalisador	Mo (%)	Ni (%)	Nb (%)
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	12,6	-	-
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	13,9	4,3	-
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	13,3	3,8	0,5
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	12,2	-	-
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	12,4	3,1	-
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	12,2	4,2	0,5
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,3	-	-
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0	4,6	
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	4,8	0,5
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	13,2	-	-
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	14,6	3,7	-
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	13,2	3,7	0,5

Fonte: Acervo pessoal.

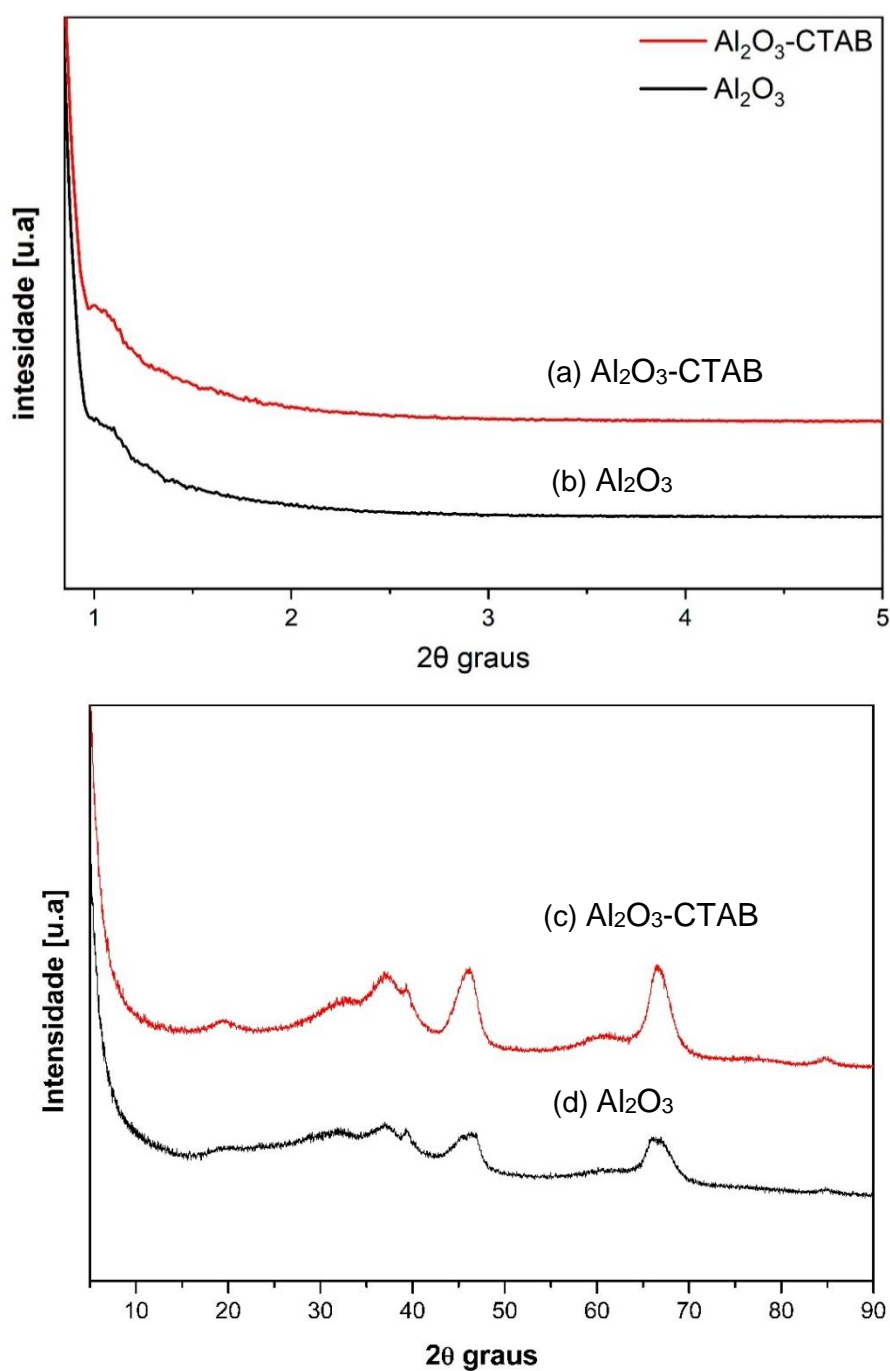
Como observado nas Tabelas 5 e 6, os teores experimentais das espécies de Mo, Ni e Nb estão próximos dos valores nominais, confirmando a aplicabilidade dos métodos de preparação das amostras. Contudo, as discrepâncias entre os valores nominais e experimentais podem estar condicionadas ao erro intrínseco da análise e a propriedade higroscópica dos sais utilizados.

### 5.3. Difractometria de raios X

A Figura 5.1 mostra os difratogramas do suporte de  $\gamma$ -alumina preparada pelo método adaptado de KHALEEL et al. (2010), citado no item 4.2.1 (b), e pelo método adaptado de MANDANA et al. (2009), citado no item 4.2.2 (a). Nos difratogramas da Figura 5.1, curvas (c) e (d), observam-se picos de difração largos e de baixa intensidade típicos da fase  $\gamma$ -Alumina, aproximadamente nos ângulos: 38,0°, 46,0°, 66,0° e 86,0° 2 $\theta$ . Estes ângulos correspondem aos planos (311), (400), (440) e (444), respectivamente. [JCPDS 10-0425]. A largura desses picos indica a presença de nanocristalitos (KHALEEL e AL-MANSOURI, 2010). Ao comparar o dois difratogramas da Figura 5.1(c) e 5.1(d), nota-se uma diferença na resolução dos picos, sendo mais resolvidos os da amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB.

A Figura 5.1, curvas (a) e (b) mostra os difratogramas em pequenos ângulos dos suportes de  $\gamma$ -alumina. Ambos difratogramas não apresentam difrações de raio X resolvidos, mesmo na amostra sintetizada na presença de CTAB ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CTAB) onde seria esperado que apresentasse uma estrutura de mesoporos ao menos parcialmente ordenados.

**Figura 5.1.** DRX em ângulos pequenos. Curvas: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CTAB; (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; DRX em ângulos altos. Curvas: (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CTAB; (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

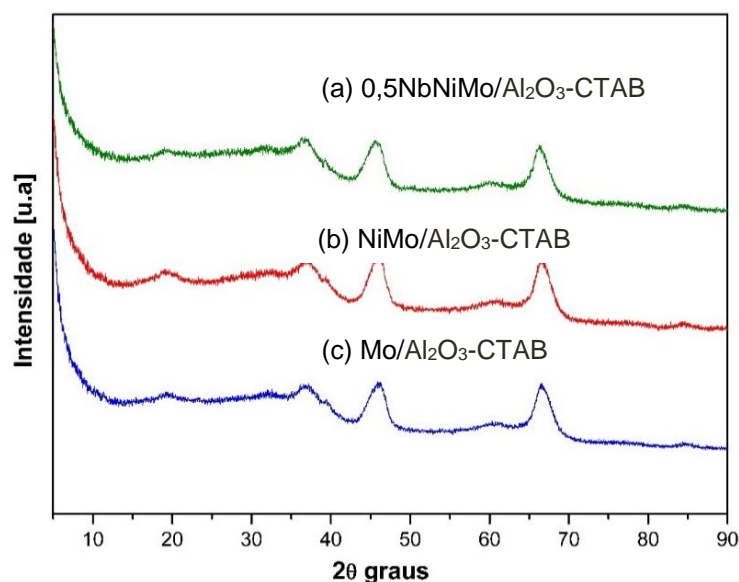


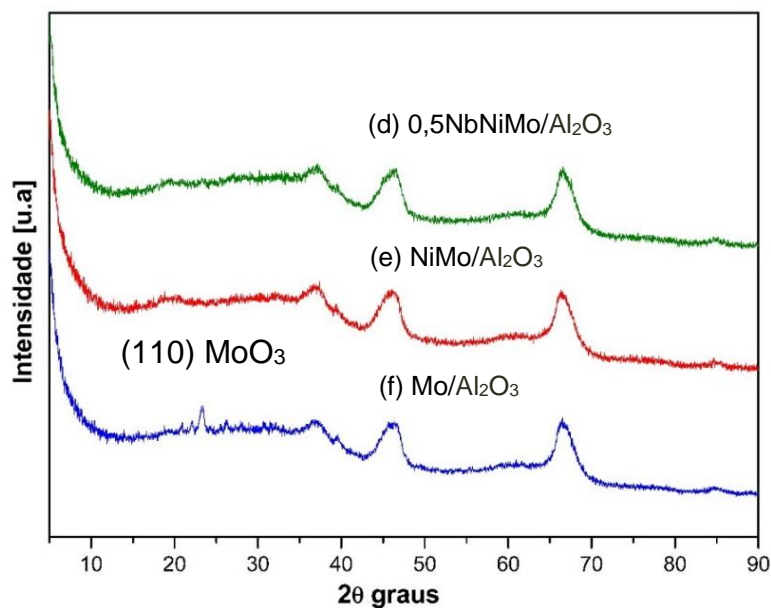
Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.2 apresenta os DRX dos catalisadores dos óxidos de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina incorporados via impregnação úmida. Na Figura 5.2, curvas (a), (b) e (c), onde os catalisadores foram preparados com CTAB citado no item 4.2.2 (MANDANA et al., 2009), observam-se picos de difração largos e de baixa intensidade, típicos da fase  $\gamma$ -alumina, não se observando picos de difração referentes às fases cristalinas dos óxidos  $\text{MoO}_3$ , NiO ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o que pode ser atribuído a uma dispersão eficiente das espécies no suporte com partículas de dimensões nanométricas não detectáveis (GUTIÉRREZ et al., 1998). Pode-se confirmar também a eficácia do método de preparação destes catalisadores.

Na Figura 5.2, curvas (d), (e) e (f), apresentam-se os DRX dos catalisadores dos óxidos de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina preparada sem CTAB (KHALEEL et al. (2010), citado no item 4.2.1. Este grupo de catalisadores também apresenta os picos de difração largos e de baixa intensidade, típicos da fase  $\gamma$ -alumina. Os catalisadores  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  não apresentam picos de difração referentes às fases cristalinas dos óxidos  $\text{MoO}_3$ , NiO ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , porém, no DRX do catalisador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Figura 5.2, curva (f), é possível observar um pico em aproximadamente  $23^\circ$  ( $2\theta$ ). Este pico representa o plano (110) óxido de molibdênio ortorrômbico ( $\text{MoO}_3$ ) e indica que houve uma a formação de cristalitos detectáveis desta fase [JCPDS-35-0609]. Embora a metodologia de preparo deste grupo de catalisadores também pode ser considerada eficaz, o pico referente ao plano (110) da fase  $\text{MoO}_3$  pode ser atribuído a algum erro durante a síntese, o que não invalida a metodologia.

**Figura 5.2.** DRX em ângulos altos. Curvas: (a)  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -CTAB; (b)  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -CTAB; (c)  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -CTAB; (d)  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (e)  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (f)  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



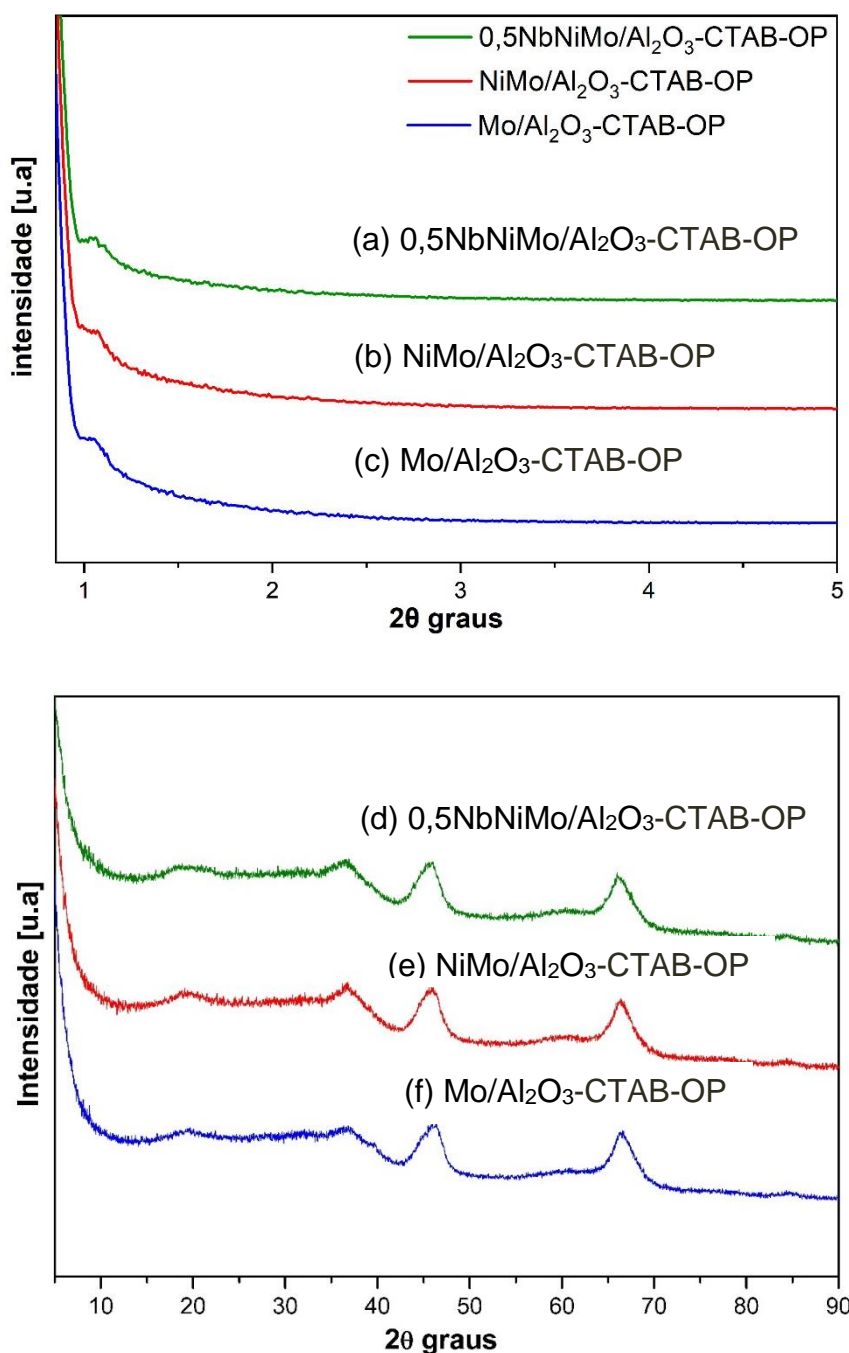


Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.3 apresenta os DRX dos catalisadores dos óxidos de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina preparados via sínteses *one-pot* com CTAB, citado no item 4.5. Assim como nos grupos de amostras anteriores, observam-se picos de difração largos e de baixa intensidade típicos da fase  $\gamma$ -alumina, não se verificando picos de difração referentes às fases cristalinas dos óxidos MoO<sub>3</sub>, NiO ou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que pode ser atribuído a uma dispersão eficiente das espécies no suporte com partículas de dimensões nanométricas não detectáveis (GUTIÉRREZ et al., 1998). Logo, também, pode-se confirmar a eficácia do método de preparação destes catalisadores.

Na Figura 5.3, curvas (a), (b) e (c), se mostram os difratogramas em ângulos pequenos dos catalisadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP e 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP. Assim como nos suportados em  $\gamma$ -alumina, os difratogramas não apresentam difrações de raio X nessa região.

**Figura 5.3.** DRX em ângulos menores. Curvas (a) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (b) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (c) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP. DRX em ângulos altos. Curvas: (d) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (e) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (f) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP.

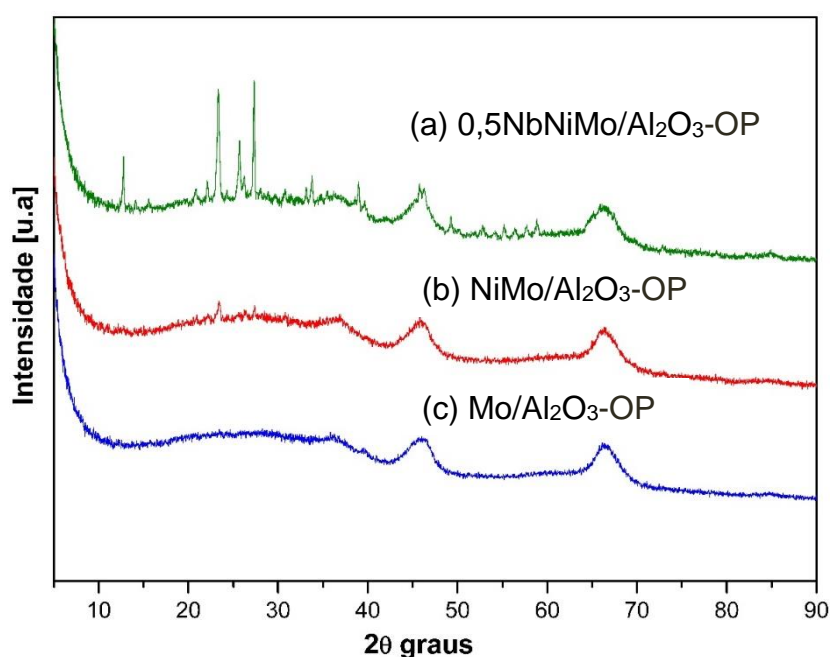


Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.4 apresenta os DRX dos catalisadores dos óxidos de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina preparados via sínteses *one-pot* sem CTAB, citado no item 4.4. Assim como nos grupos de amostras anteriores, observam-se picos de difração largos e de baixa intensidade típicos da fase  $\gamma$ -alumina. O catalisador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP, Figura 5.4, curva (c), não apresenta os picos de difração

resolvidos referentes às fases cristalinas dos óxidos  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nas amostras  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$  e  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$  (curvas (a) e (b)), observam-se picos referentes do óxido de molibdênio ortorrômbico ( $\text{MoO}_3$ ) (JCPDS-35-0609). Na amostra  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$ , o aparecimento de mais picos de ( $\text{MoO}_3$ ) indica que os cristais estão maiores e que o Nb, neste método de preparação, influenciou negativamente na dispersão de Mo (DING et. Al, 2019).

**Figura 5.4.** DRX em ângulos altos. Curvas: (a)  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$ ; (b)  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$ ; (c)  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$ .



Fonte: Acervo pessoal.

#### 5.4. Medidas de fisissorção de $\text{N}_2$

Os parâmetros: área superficial específica e a porosidade, são critérios determinantes para catalisadores heterogêneos. Uma vez que determinam a acessibilidade aos sítios ativos e está frequentemente relacionada com a atividade catalítica.

A Tabela 5.3, apresenta os dados obtidos para a área superficial específica dos catalisadores ( $S_{\text{BET}}$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poro (nm).



**Tabela 5.3.** Área superficial específica dos catalisadores ( $S_{BET}$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poro  $d_p$ .

Catalisador	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p (cm^3/g)$	$d_p (nm)$
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	282,8	0.8	14,4
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	231,9	0.7	9,4
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	257,6	0.9	14,4
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	385,0	1,0	14,8
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	349,6	1,0	14,6
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	371,2	1,0	11,4
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	233,8	0.7	13,3 - 27,5
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	237,1	0.7	12,6 - 27,1
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	217,8	0.7	14,5 - 27,3
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	217,8	0.7	12,8 - 21,1
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	278,9	0.7	12,9 - 33,1
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	285,4	1,0	16,7 - 29,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	420,8	1,7	17,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	402,7	2.3	24,0 - 57,9

Fonte: Acervo pessoal.

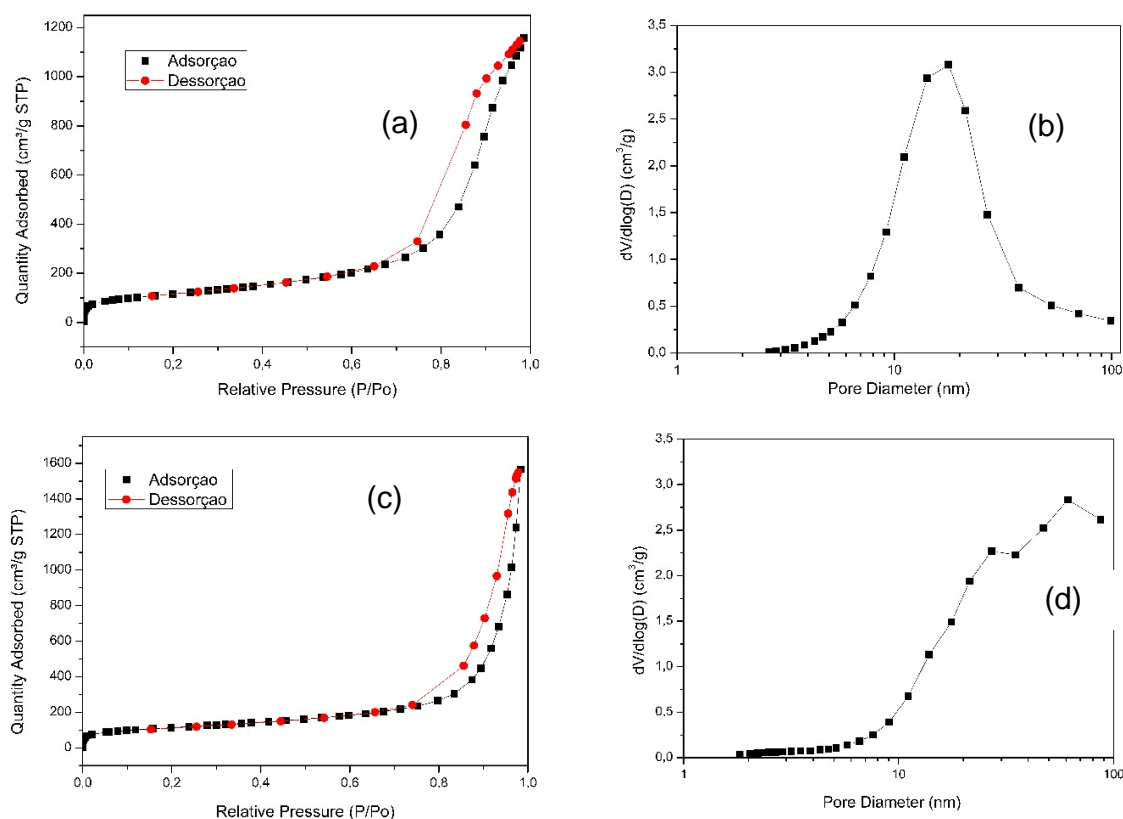
A Figura 5.5 representa as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição do tamanho de poros do suporte  $\gamma$ -alumina preparada pelo método adaptado de MANDANA et al. (2009), citado no item 4.2.2, e pelo método adaptado de KHALEEL et al. (2010), citado no item 4.2.1, respectivamente. Segundo a IUPAC, estas isotermas podem ser classificadas como tipo IV (material contendo mesoporos) por apresentarem uma histerese no intervalo de  $P/P_0$  de 0,7 a 0,98. A histerese observada nos dois métodos de preparo pode ser classificada como do tipo H2, sendo que para a  $\gamma$ -alumina com CTAB é característico de materiais mesoporosos e para a  $\gamma$ -alumina sem CTAB, com uma inclinação maior, própria de materiais meso-macroporosos, como descrito por KHALEEL et al. (2010).

Observa-se na Figura 5.5, curva (b), que o uso do surfactante CTAB gerou uma distribuição mais homogênea de poros, com o valor de diâmetro médio de poros de 17,8 nm, sendo um pouco maior que o obtido por MANDANA et. al (2010), 16,75 nm. No caso do suporte preparado sem CTAB, Figura 5.5, curva (d), a distribuição de poros é heterogênea, indicando uma faixa grande de tamanhos de poros (meso-macro), e, portanto, não apresenta um valor médio de diâmetro de poro. Os valores obtidos para esta distribuição, foram de 24,0 - 57,9 nm.

A área superficial específica obtida para a  $\gamma$ -alumina com CTAB (Tabela 5.3), foi de  $S_{\text{BET}} = 420,8 \text{ m}^2/\text{g}$  e o volume de poros  $V_p = 1,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ , logrando-se uma área maior que no trabalho de MANDANA et al. (2009), que foi de  $S_{\text{BET}} = 396,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Khalil (2008) e Yue et al (2011), também utilizaram CTAB para sintetizar  $\gamma$ -alumina obtendo valores de  $S_{\text{BET}} = 348 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $S_{\text{BET}} = 325 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente, mostrando que este método de preparação gera suportes com altas áreas superficiais específicas e com distribuição uniforme de poros.

Para o suporte de  $\gamma$ -alumina sem CTAB (Tabela 5.3), a área superficial específica obtida foi de  $S_{\text{BET}} = 402,7 \text{ m}^2/\text{g}$  e o volume de poros  $V_p = 2,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ , também maior que a área obtida por KHALEEL et al. (2010), que foi de  $S_{\text{BET}} = 385 \text{ m}^2/\text{g}$ . Contudo, a estrutura e as propriedades texturais geradas pelos dois métodos são atrativas para a aplicação em processos de catálise heterogênea, evidenciando, também, a versatilidade e utilidade do método sol-gel empregado na síntese destas amostras.

**Figura 5.5.** Isothermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CTAB; (b) distribuição do tamanho de poros  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CTAB; (c) Isothermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (d) distribuição do tamanho de poros  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Acervo pessoal

A Figura 5.6 mostram as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição do tamanho de poros dos catalisadores dos óxidos de Mo, Ni e Mo, Mo, Ni e aditivados com 0,5% de Nb (0,7% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), suportados em  $\gamma$ -alumina preparado com CTAB (MANDANA et al., 2009) incorporado via impregnação úmida, citado no item 4.2.2 e sem CTAB (KHALEEL et al., 2010), citado no item 4.2.1, respectivamente. Assim como nos suportes, estas isotermas podem ser classificadas como tipo IV (sólido contendo mesoporos) por apresentarem uma histerese no intervalo de P/P<sub>0</sub> de 0,7 a 0,98 (IUPAC). A histerese observada nos dois métodos pode ser classificada com do tipo H2.

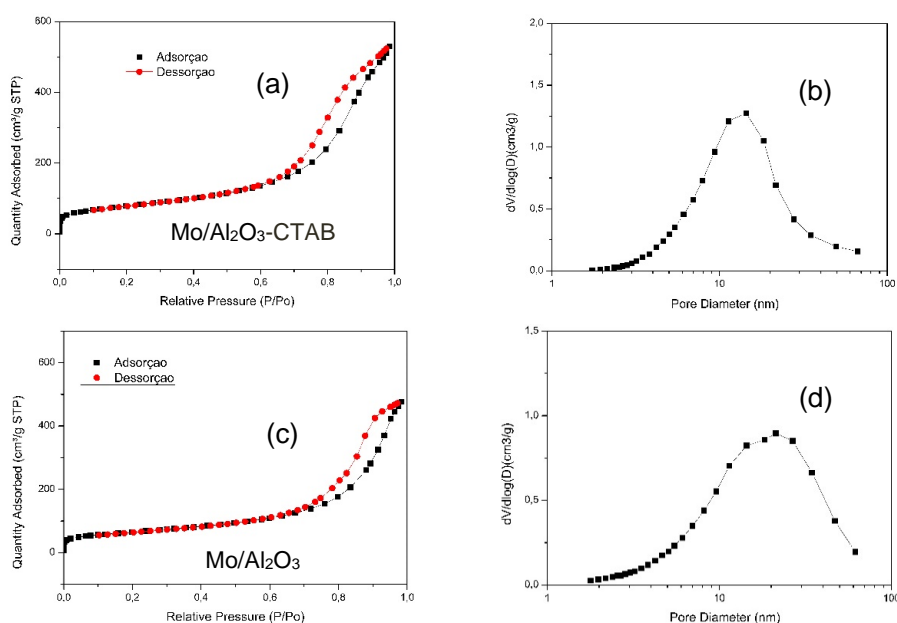
Observa-se na Figura 5.6, curva (b), uma distribuição homogênea de poros promovida pela utilização do CTAB, com o valor de diâmetro médio de poros de 14,4 nm. A distribuição do tamanho de poros do catalisador sem CTAB, Figura 5.6, curva (d), mostra-se menos heterogênea que a do seu suporte (Figura 5.5, curva (d)), com duas distribuições de poros, uma com média de 13,3 nm e outra com média 27,5 nm. Como esperado, nos dois métodos de preparação houve uma diminuição do tamanho de poro em comparação aos suportes de  $\gamma$ -alumina (Tabela 5.3). Esta diminuição também se observa na área superficial específica, com S<sub>BET</sub> = 282,83 m<sup>2</sup>/g para o catalisador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB e S<sub>BET</sub> = 233,83 m<sup>2</sup>/g para o catalisador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e no volume de poro, sendo V<sub>p</sub> = 0,8 cm<sup>3</sup>/g para o catalisador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB e V<sub>p</sub> = 1,0 cm<sup>3</sup>/g. Gutierrez et al. (2007) e Zepeda et al. (2008), atribuem esta diminuição ao bloqueio parcial dos poros do suporte pelas partículas de óxido de Mo e também à variação de densidade pela incorporação dos metais, diminuindo a área específica e o volume de poros.

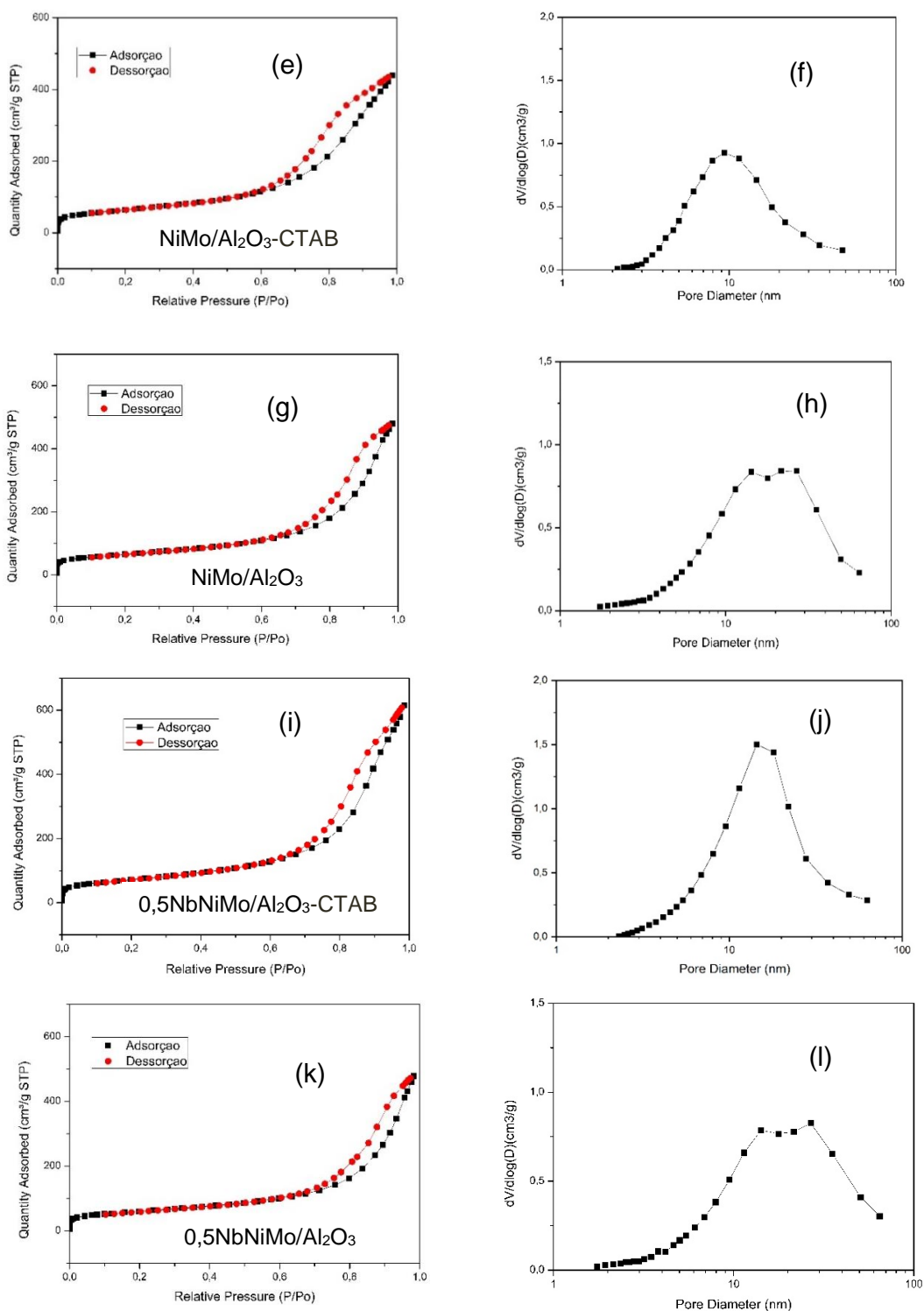
A distribuição de poros dos catalisadores NiMo, Figuras 5.6, curvas (f) e (h), seguem a mesma tendência observada nos catalisadores incorporados apenas com Mo. A distribuição da amostra preparada com CTAB (MANDANA et al., 2009), curva (f), é homogênea e possui um d<sub>p</sub> = 9,4 nm, sendo ainda menor em relação ao suporte e ao catalisador com Mo. O catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, curva (h), também apresenta uma distribuição menos heterogênea que a do seu suporte (Figura 5.5, curva (d)), com duas distribuições de poros, uma com média de 12,6 nm e outra com média 27,1 nm. A adição do Ni diminuiu ainda mais os valores da área superficial específica e volume de poros do catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB (Tabela 5.3), sendo S<sub>BET</sub> = 231,9 m<sup>2</sup>/g e V<sub>p</sub> = 0,7 cm<sup>3</sup>/g. Indicando que houve um bloqueio parcial ainda maior dos poros do suporte pelas partículas dos óxidos de Mo e Ni (Gutierrez et al. (2007) e

Zepeda et al., 2008). Um efeito do aumento da densidade pela incorporação dos metais, deve, também, ser considerado.

Os catalisadores 0,5NbNiMo, Figuras 5.6, curvas (j) e (l), também seguem a mesma tendência observada nos catalisadores com Mo e NiMo. A distribuição de mesoporos da amostra preparada com CTAB (MANDANA et al., 2009) é homogênea e possui um  $d_p$  médio de 14,4 nm, menor em relação ao suporte, mas maior em relação a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB (9,4 nm) e se igualando com o da amostra Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB (14,4 nm). O catalisador 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, curva (l), tem a distribuição de mesoporos menos heterogênea que a do seu suporte (Figura 5.5, curva (d)), com duas distribuições de poros, uma com média de 14,5 nm e outra com média 27,3 nm, mantendo-se com valores próximos aos catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A área superficial específica e volume de poros do catalisador 0,5NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB obtida foi de  $S_{BET} = 257,6 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $V_P = 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente, e levando em consideração o  $d_p = 14,4 \text{ nm}$ , indica que, comparativamente, o bloqueio parcial dos poros do suporte pelas partículas dos óxidos dos metais incorporados ocorreu de forma menos intensa que no catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB (Gutierrez et al. (2007) e Zepeda et al., 2008). No caso da amostra 0,5NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observa-se na Tabela 5.3 apenas a diminuição de  $S_{BET} = 217,8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**Figura 5.6.** Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo incorporados via impregnação úmida (esquerda); distribuição do tamanho





Fonte: Acervo pessoal

A Figura 5.7, mostra as isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição do tamanho de poros dos catalisadores dos óxidos de Mo, NiMo, e NiMo aditivados com 0,5% de Nb (0,7% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), suportados em  $\gamma$ -alumina preparados via síntese one-pot, com CTAB (MANDANA et al. (2009), citado no item 4.5 e sem CTAB

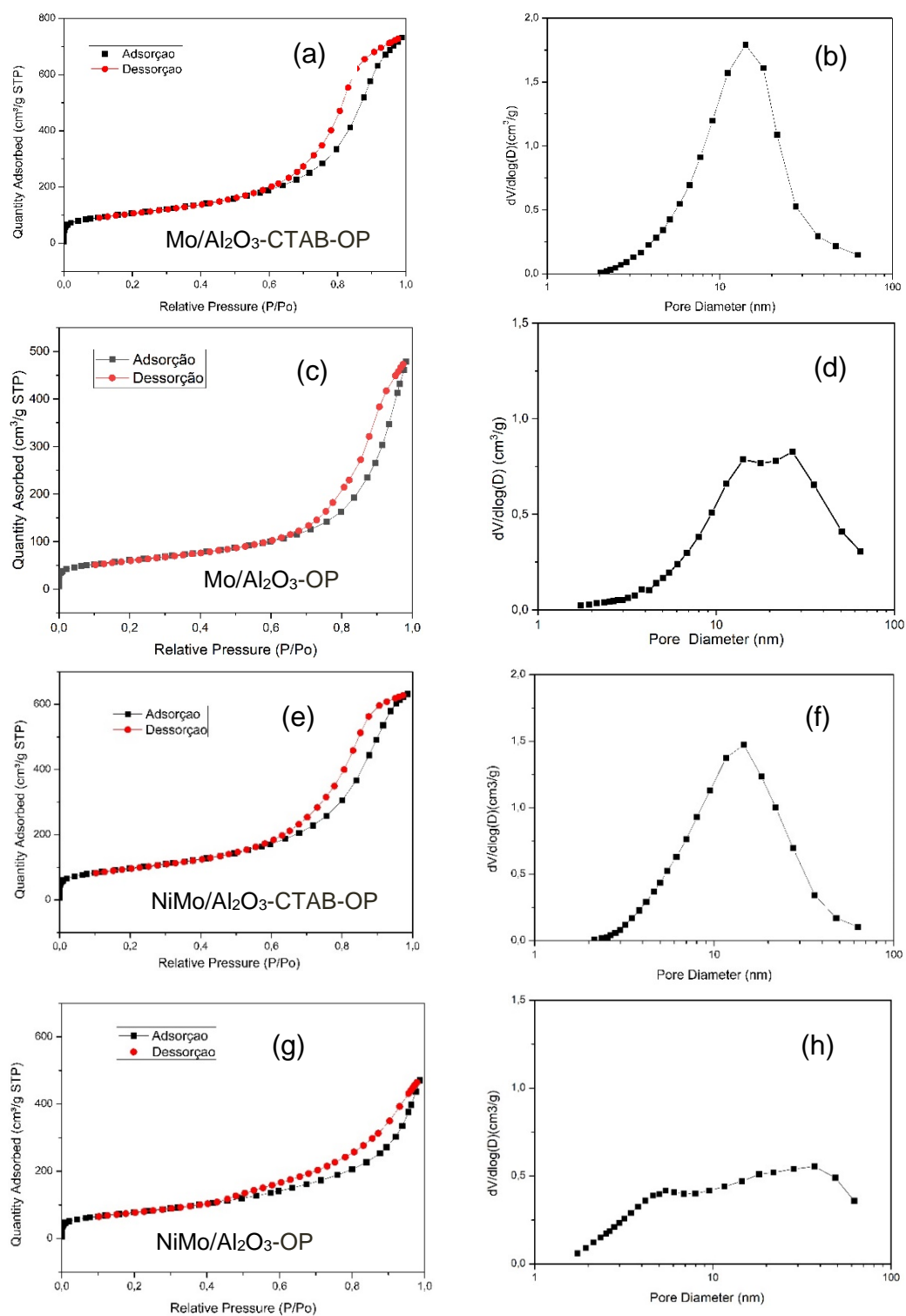
(KHALEEL et al. (2010), citado no item 4.4, respectivamente. As isotermas para estas amostras podem ser classificadas como tipo IV (sólidos contendo mesoporos), por apresentarem uma histerese no intervalo de  $P/P_0$  de 0,7 a 0,98 (IUPAC) e a histerese observada nos dois métodos pode ser classificada com do tipo H2.

A distribuição de poros destes catalisadores também segue a tendência observada nas outras amostras já analisadas, a de distribuição homogênea de poros promovida pela utilização do CTAB e a distribuição menos heterogênea da  $\gamma$ -alumina sem CTAB. A área superficial específica observada no catalisador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB-OP}$  foi de  $S_{\text{BET}} = 385,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , uma redução de aproximadamente 8% em relação ao suporte de  $\gamma$ -alumina preparado com CTAB e 36% maior que o catalisador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB}$ . Em comparação, os valores de  $V_p$  e  $d_p$  das amostras em análise, também foram maiores (Tabela 5.3). O fato de ocorrer apenas uma calcinação durante a síntese, favorece que não ocorra o colapso dos poros, podendo aumentar a área superficial específica (NICHOLSON, 1965). O catalisador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$ , apresentou valores de  $V_p$  e  $d_p$  na mesma faixa que os catalisadores preparados via impregnação úmida suportados em  $\gamma$ -alumina preparado sem CTAB, porém com área superficial específica menor,  $S_{\text{BET}} = 217,8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

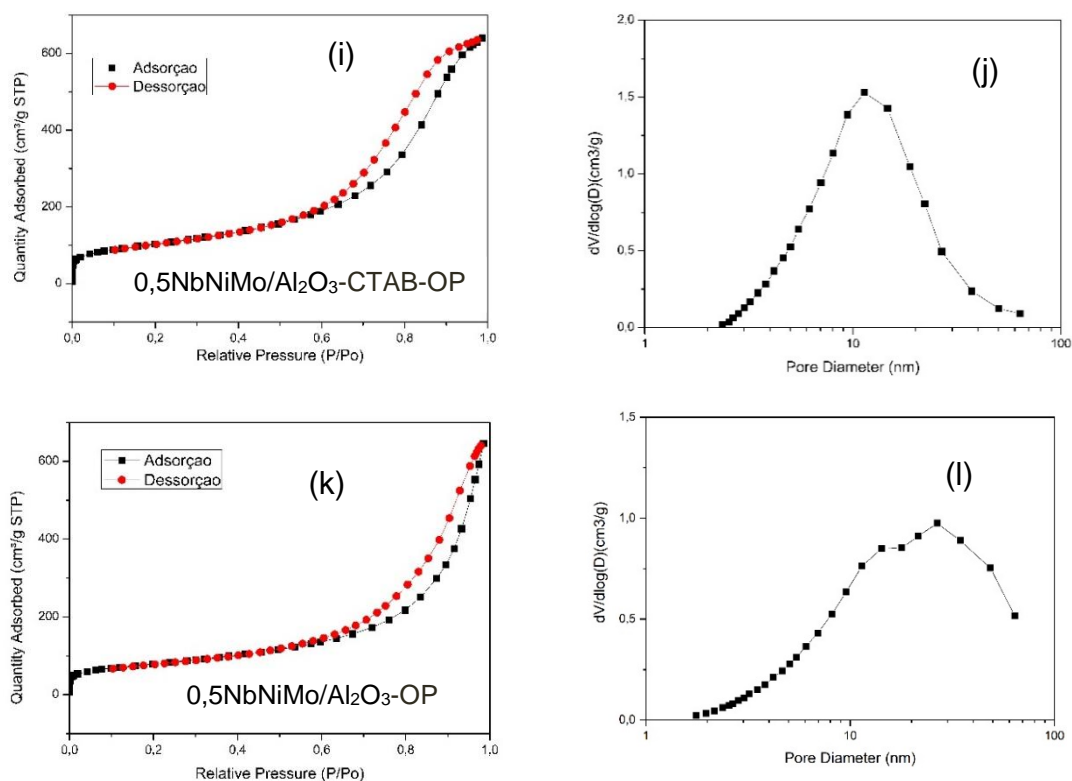
A área superficial específica do catalisador  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB-OP}$  foi de  $S_{\text{BET}} = 349,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , uma redução de aproximadamente 17% em relação ao suporte de  $\gamma$ -alumina preparado com CTAB (densidade aumenta, impactando também essa queda) e 50% maior que o catalisador  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB}$ . Em comparação, os valores de  $V_p$  e  $d_p$  também foram maiores (Tabela 5.3). No caso do catalisador  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB-OP}$  a área superficial específica foi de  $S_{\text{BET}} = 371,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , uma redução de aproximadamente 12% em relação ao suporte de  $\gamma$ -alumina preparado com CTAB, levando-se em consideração, também, o impacto do aumento da densidade pela incorporação dos metais) e 64% maior que o catalisador  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB}$ . Em comparação, o valor de  $V_p$  foi um pouco maior e  $d_p$  teve um valor menor (Tabela 5.3). Da mesma forma que na amostra  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB-OP}$ , o fato de ocorrer apenas uma calcinação durante a síntese, favorece que não ocorra o colapso dos poros, podendo aumentar a área superficial específica (NICHOLSON, 1965). Os catalisadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$  e  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-OP}$ , também apresentaram valores de  $V_p$  e  $d_p$  na mesma faixa que os catalisadores preparados via impregnação úmida suportados em  $\gamma$ -alumina preparado sem CTAB, porém com área superficial específica maior,  $S_{\text{BET}} = 278,9 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $S_{\text{BET}} = 285,4,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

respectivamente.

**Figura 5.7.** Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo preparados via síntese *one-pot* (esquerda); distribuição do tamanho de poros (direita).







Fonte: Acervo pessoal

## 5.5. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível

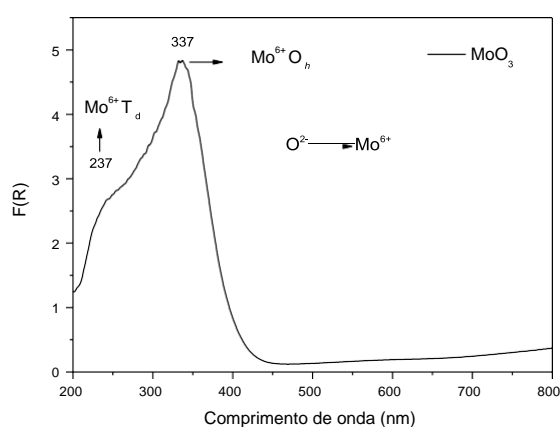
Os espectros de DRS-UVvis, foram realizados na faixa de comprimento de onda entre 200 - 800 nm, sendo que os suportes de  $\gamma$ -alumina não apresentaram bandas de absorção. Para efeito de comparação, a Figura 5.8, mostra o espectro de DRS-UVvis do óxido de molibdênio, onde observa-se bandas de absorção em 237 e 337 nm referentes a espécies de Mo<sup>6+</sup> tetraédrico e octaédrico, respectivamente.

Para Qu et al. (2003), óxidos de molibdênio coordenados tetraedricamente tendem a resistir fortemente à redução e a sulfetação, sendo formados pela interação entre o metal e o suporte. Segundo Higashimoto *et al.* (2005), Duan *et al.* (2007) e Klimova *et al.* (2010), as bandas do óxido de Mo, geralmente, se localizam entre 200 e 400 nm e correspondem ao íon Mo<sup>6+</sup> com configuração eletrônica  $d^0$ . Este íon origina-se da transição do elétron do nível de valência para o nível de condução, resultando da transferência de elétrons do ligante para o metal ( $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ ). A posição das bandas está vinculada com a coordenação e o grau de aglomeração das espécies de Mo. As bandas entre 220 - 280 nm, representam espécies isoladas



e com coordenação tetraédrica ( $T_h$ ). No caso da espécie octaédrica ( $O_h$ ), a absorção ocorre em uma faixa ampla de comprimento de onda e o valor máximo depende diretamente do estado de aglomeração das espécies de  $Mo^{6+} O_h$ . A faixa de absorção desta espécie está entre 300 – 330 nm, e o aumento da sua dispersão sobre o suporte desloca a banda de absorção para valores menores de comprimento de onda, entre 280 – 300 nm.

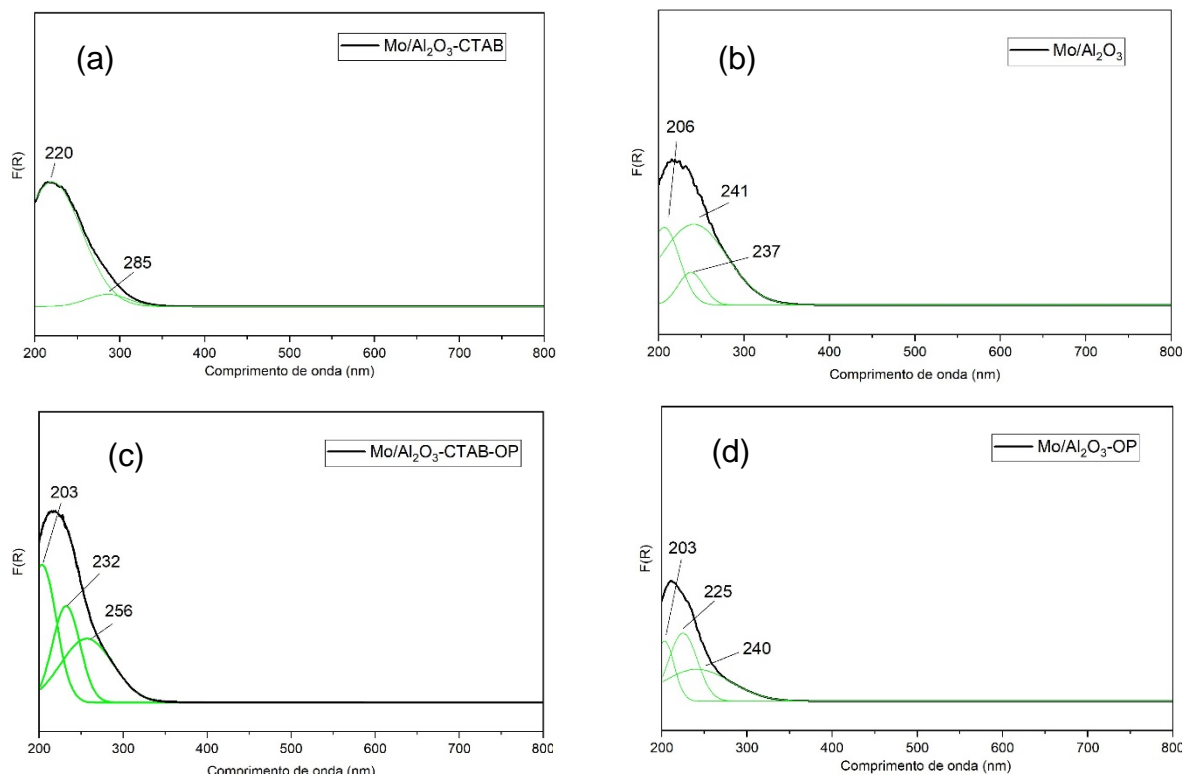
**Figura 5.8.** Espectro de DRS-UVvis do óxido de molibdênio preparado pela calcinação do heptamolibdato de amônio a 550°C por 2,5 h.



Fonte: Adaptado de Silva Neto (2012).

As curvas resultantes dos DRS-UVvis dos catalisadores deste estudo (Figura 5.9) foram analisadas através da sua deconvolução por meio das componentes Gaussianas. Observa-se dessa Figura, que para todas estas amostras, as bandas de absorção representam espécies de Mo tetraédricas ( $T_h$ ). Segundo Fournier et al. (1989), o aumento do tamanho dos aglomerados de Mo resulta em um alargamento e deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, e que o aumento da dispersão de Mo causa um estreitamento e deslocamento da banda para comprimento de onda menores. Na Figura 5.9 (c), observa-se que o catalisador  $Mo/Al_2O_3$ -CTAB-OP possui a banda mais estreita em comparação com as outras amostras, o que pode indicar que teve a dispersão mais eficiente. Observa-se um alargamento da banda nos catalisadores que foram preparados sem CTAB, Figura 5.9 (b) e 5.9(c). No caso do catalisador de Mo suportado em  $\gamma$ -alumina preparado com CTAB incorporado via impregnação úmida,  $Mo/Al_2O_3$ -CTAB, a banda mais larga pode indicar que a dispersão de Mo não foi igualmente eficiente.

**Figura 5.9.** Espectros de DRS-UVvis dos catalisadores de Mo. (a) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB; (b) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (d) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP.

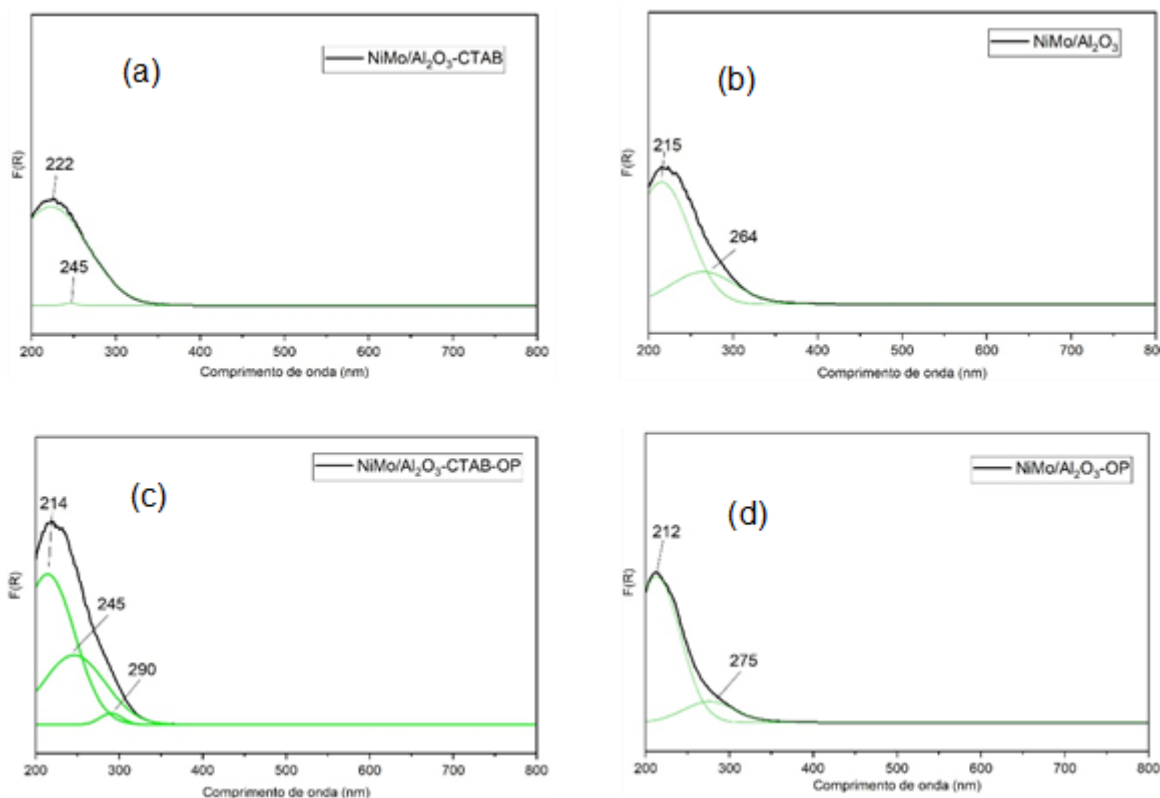


Fonte: Acervo pessoal

A Figura 5.10, mostra os espectros DRS-UVvis dos catalisadores de óxido de Mo e Ni suportados em  $\gamma$ -alumina. Seguindo a mesma tendência observada na Figura 5.9, as bandas de absorção representam espécies de Mo tetraédrico ( $T_h$ ). Na Figura 5.10(c), também se observa que o catalisador preparado via síntese *one-pot* com CTAB, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP possui o a banda mais estreita em comparação com as outras amostras, o que pode indicar uma dispersão mais eficiente do Mo.

Este grupo de catalisadores não apresenta as bandas em 390 nm e entre 600 e 800 nm, atribuídas a Ni<sup>+2</sup> em coordenação octaédrica (SALERNO et al. (2004), atribuído ao baixo teor de Ni adicionado como elemento promotor do molibdênio.

**Figura 5.10.** Espectros de DRS-UVvis dos catalisadores de Mo e NiMo. (a) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB; (b) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (d) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP.

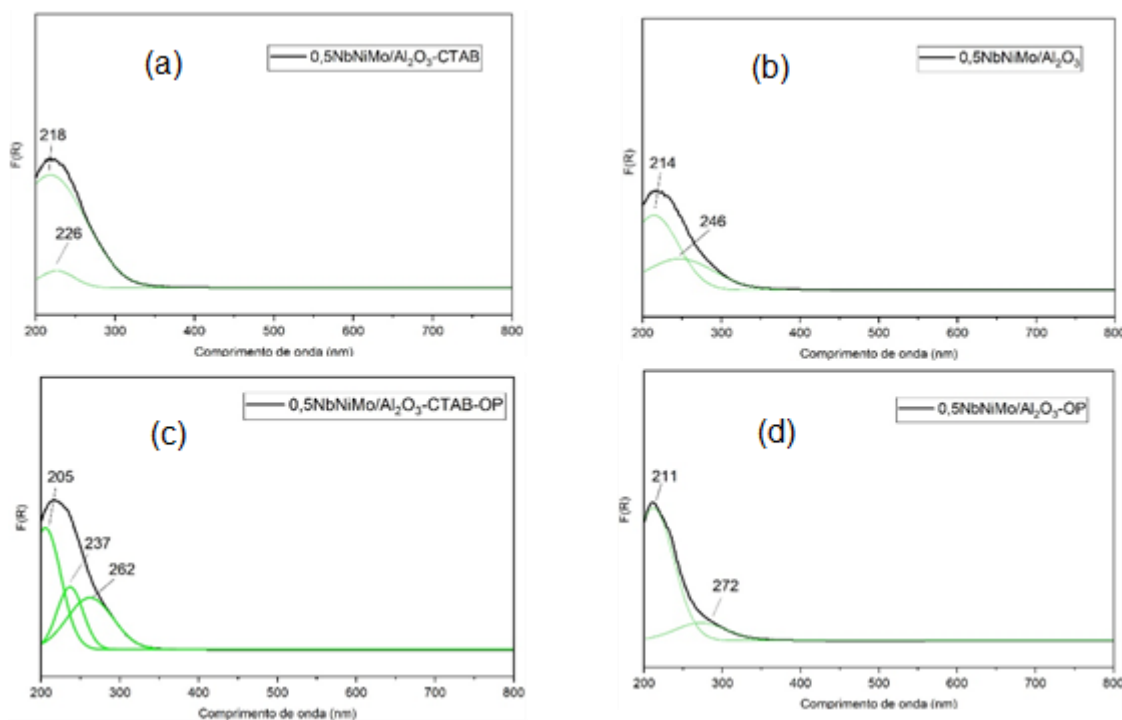


Fonte: Acervo pessoal

A Figura 5.11, mostra os DRS-UVvis dos catalisadores de óxido de Mo, Ni e com 0,5% de Nb (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) suportados em  $\gamma$ -alumina. Da mesma forma que nas amostras anteriores, as bandas de absorção representam espécies de Mo com coordenação tetraédrica (T<sub>h</sub>), também se observa na Figura 5.11(c), que o catalisador preparado via síntese *one-pot* com CTAB, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP possui a banda mais estreita em comparação com as outras amostras.

Este grupo de catalisadores também não apresenta as bandas em 390 nm e entre 600 e 800 nm, atribuídas a Ni<sup>+2</sup> em coordenação octaédrica (SALERNO et al., 2004), devido ao teor baixo de Ni adicionado como elemento promotor do molibdênio. Não apresentam também, uma banda de absorção entre 200 e 300 nm referente ao nióbio devido à transferência de carga do ligante para o metal (LMCT, *Ligand-to-Metal Charge Transfer*), ou seja, entre o ânion O<sup>2-</sup> e os cátions Nb<sup>5+</sup> de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> depositado na superfície do suporte (Méndez et. al, 2020).

**Figura 5.11.** Espectros de DRS-UVvis dos catalisadores de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo. (a) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB; (b) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (d) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP.

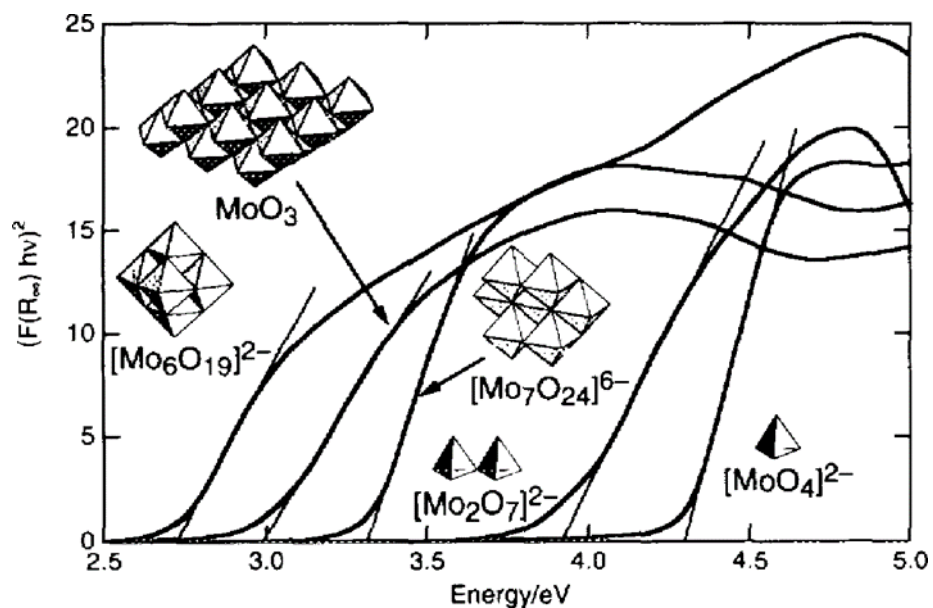


Fonte: Acervo pessoal

De maneira qualitativa, através da espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (DRS-UVvis), buscou-se determinar o estado de coordenação e dispersão de Mo, e o grau de agregação destas espécies (número de vizinhos em um “cluster” de Mo).

Weber (1995), correlacionou as espécies de Mo com o número médio das espécies vizinhas por meio do cálculo da energia da borda de absorção, que consiste em traçar os resultados do espectro de DRS num gráfico  $[F(R) \cdot h\nu]^2 \times h\nu$ , onde  $F(R)$  é a função de Kubelka-Munk e  $h\nu$  a energia do fóton incidente. A interseção da reta tangente ao ponto de inflexão das curvas na região de menor energia com o eixo das abcissas, indica a energia da borda de absorção das bandas, conforme apresentado na Figura 5.12. A Tabela 5.4, mostra os valores de energia de borda calculados por Weber (1995), para diferentes espécies de Mo, observando que o aumento da aglomeração das espécies octaédricas de Mo resulta em uma diminuição do valor de energia de borda. Na Figura 5.13 apresentam-se os gráficos traçados para a obtenção da energia de borda de adsorção dos catalisadores do estudo, com valores resumidos na Tabela 5.5.

**Figura 5.12.** Bordas de absorção no UV visível de compostos padrões:  $(\text{tetrabutilamonio})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $(\text{tetrabutilamonio})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .



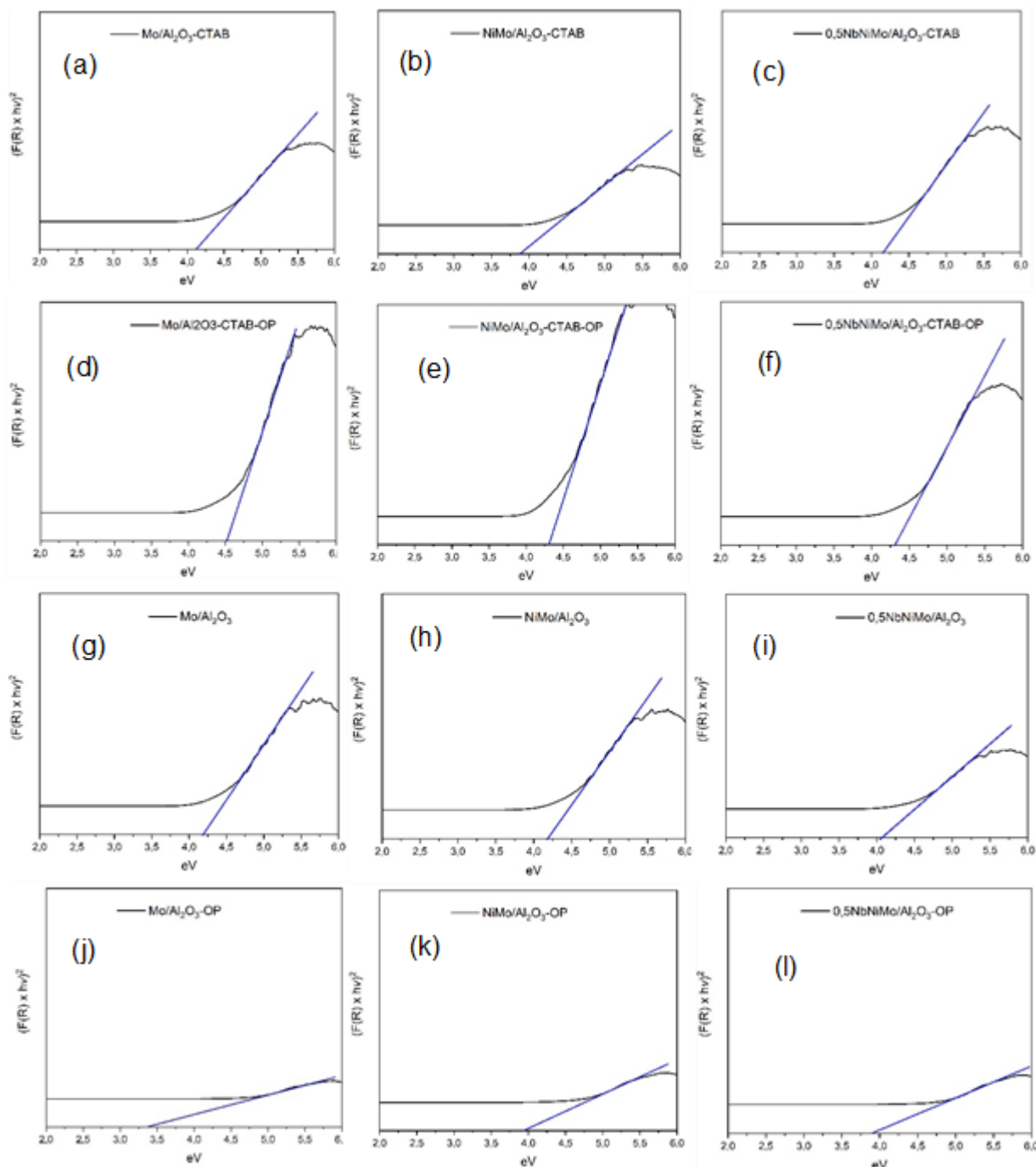
Fonte: Adaptado de Weber (1995)

**Tabela 5.4** Valores de energia de borda de absorção para as espécies de Mo.

Espécies de Mo	Energia da borda de absorção (eV)
$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$	$2,7 \pm 0,02$
$\text{MoO}_3$	$2,9 \pm 0,02$
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$	$3,3 \pm 0,02$
$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	$3,9 \pm 0,02$
$\text{MoO}_4^{2-}$	$4,2 \pm 0,02$

Fonte: Adaptado de Weber (1995)

**Figura 5.13.** Energia da borda de absorção dos catalisadores: (a) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB; (b) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB; (c) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB; (d) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (e) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (f) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP; (g) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (h) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (i) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (j) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP; (k) NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP; (l) 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP.



Fonte: Acervo pessoal

**Tabela 5.5.** Valores de energia de borda de absorção para as espécies de Mo para os catalisadores Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina.

Catalisador	Energia da borda de absorção (eV)
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	4,12
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	3,88
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	4,15
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	4,52
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	4,30
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	4,31
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,19
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,18
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,07
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	3,39
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	3,95
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	3,91

Fonte: Acervo pessoal

Na Tabela 5.5, observa-se que os valores da energia de borda de absorção das amostras se encontram entre 3,39 e 4,52 eV.

Os catalisadores dos óxidos de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina preparada com CTAB (MANDANA et al., 2009), citado no item 4.2.2 (a) incorporados via impregnação úmida, tiveram uma faixa de energia de borda de absorção entre 3,88 e 4,15 eV, indicando a presença predominantemente de espécies Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (T<sub>h</sub>), podendo, também ter as espécies de Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>2-</sup> (O<sub>h</sub>) em uma configuração mista dessas duas espécies. O menor valor para o catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB, pode indicar que houve uma maior aglomeração das espécies de Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>2-</sup>.

No caso dos catalisadores dos óxidos de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina preparados via sínteses *one-pot* com CTAB, descrito no item 4.5, a faixa de energia de borda de absorção mostra um aumento em relação às amostras preparadas via impregnação úmida suportadas em  $\gamma$ -alumina com CTAB, com valores entre 4,30 e 4,52 eV. Indicando que o Mo está predominantemente em coordenação tetraédrica na forma de Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> e MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

As amostras dos óxidos de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina preparada sem CTAB (KHALEEL et al., 2010), citado no item 4.2.1 (b) incorporados via impregnação úmida, tiveram uma faixa de energia de borda de absorção entre 4,07 e 4,19 eV, indicando a presença predominantemente de espécies Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (T<sub>h</sub>).

Os catalisadores dos óxidos de Mo, NiMo e 0,5NbNiMo suportados em  $\gamma$ -alumina preparados via sínteses *one-pot* sem CTAB, descrito no item 4.4, tiveram uma faixa de energia de borda de absorção entre 3,39 e 3,95 eV, indicando a presença

predominantemente de espécies  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $T_h$ ), podendo, também ter as espécies de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$  ( $O_h$ ) em uma configuração mista dessas duas espécies. As amostras NiMo e 0,5NbNiMo deste método de preparação, com valores maiores de energia de borda de absorção, aprestaram nos DRX picos referentes ao molibdênio indicando uma dispersão ineficiente na superfície do suporte.

## 5.6. Avaliação catalítica

A avaliação catalítica ocorreu conforme descrito no item 4.7. Na Tabela 5.6, apresentam-se os dados de conversão do tiofeno sobre os catalisadores Mo, NiMo e 0,5NbNiMo.

**Tabela 5.6.** Conversão do tiofeno sobre os catalisadores Mo, NiMo e 0,5NbNiMo.

Catalisador	Conversão (%)	Mo (%)
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	2,6	12,6
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	11,9	13,9
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	13,7	13,3
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	3,2	12,2
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	11,5	12,4
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	14,4	12,2
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6	13,3
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,1	13,0
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9	10,0
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	2,3	13,2
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	10,3	14,6
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	8,7	13,2
NiMoP-Comercial	13,8	-

$m_{\text{catalisador}} = 200\text{mg}$ ;  $T_{\text{reação}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Fluxo de  $\text{H}_2 = 20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; Vazão do Tiofeno =  $0,02\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .  
WHSV =  $0,18\text{ h}^{-1}$ .

Fonte: Acervo pessoal

Observa-se claramente na Tabela 5.6, o efeito promotor do Ni, onde a sua presença aumentou consideravelmente a atividade do catalisador em comparação as amostras que contém apenas Mo, como esperado. Wang et al. (2001), Delmon (1979), Grange e Vanharen (1997), atribuem o efeito promotor do níquel à sinergia entre sulfeto de Ni com o sulfeto de Mo ( $\text{MoS}_2$ ), promovendo a formação da fase “NiMoS” altamente ativa.

O aumento da atividade proporcionada pelo Nb como aditivo (Tabela 5.6), foi, também, confirmado por Gaborit et al. (2000) e Ding et al. (2019). LEÓN et al. (2010) e TOND et al. (2015), atribuem esse efeito à melhoria da estabilidade e a diminuição



da interação entre a fase ativa e o suporte. Este efeito não foi observado no catalisador 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP, onde o resultado do DRX, Figura 5.4(a), mostrou picos referentes ao óxido de molibdênio, comprovando que uma dispersão ineficiente da fase ativa na superfície do catalisador prejudica atividade do catalisador.

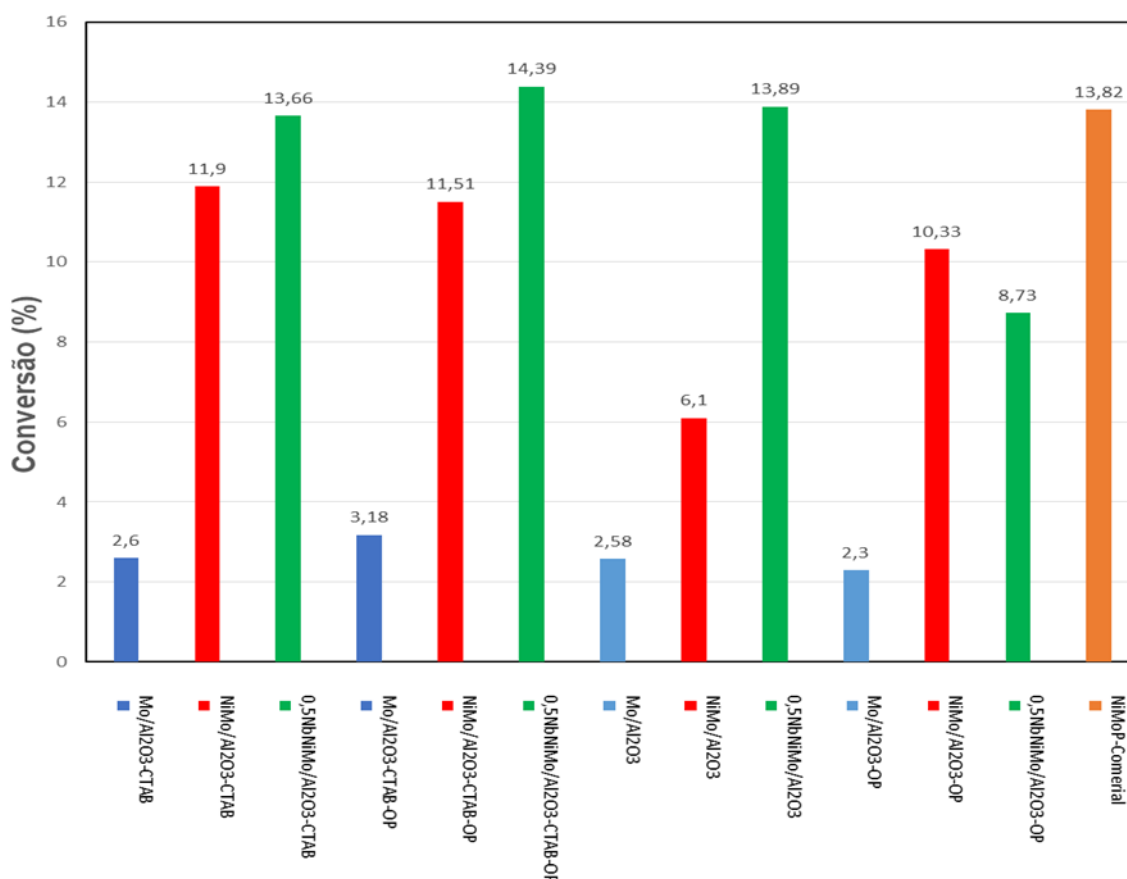
Para efeito de comparação, foi avaliado nas mesmas condições uma amostra de catalisador comercial contendo NiMoP (Tabela 5.6). A atividade deste catalisador foi semelhante à dos catalisadores aditivados com nióbio. Contudo, a porcentagem em massa de 0,5% do Nb (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) utilizado nesta pesquisa, deve ser ainda melhor explorada. Gaborit et al. (2000), utilizaram o nióbio como aditivo em catalisadores comerciais NiMo suportados em  $\gamma$ -alumina (2% de Ni e 9% de Mo, em peso), e variando as quantidades do sal precursor de Nb até 7% em peso, obtiveram um teor ideal de 5% de Nb em peso. Ding et. al (2019), variaram o teor de Nb até 6% em peso, e chegaram a 4% como a quantidade ideal para o catalisador NiMo suportado em  $\gamma$ -alumina. Assim, um aumento no teor de nióbio, em relação ao utilizado de 0,5% neste estudo, poderá gerar catalisadores mais ativos.

Os grupos de catalisadores preparados via síntese *one-pot* e utilizando o CTAB, tiveram uma atividade maior que os demais métodos de preparação. O catalisador que teve a melhor resposta foi o 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CTAB-OP (14,4% de conversão de tiofeno). As propriedades texturais desta amostra também se destacaram em relação aos demais catalisadores, apresentou uma alta área superficial específica,  $S_{BET} = 371,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , distribuição homogênea dos poros, com  $d_p = 11,4 \text{ nm}$ . Logo, este método de preparação é capaz de produzir catalisadores com a mesma atividade ou maior que os preparados via impregnação, diminuindo as etapas de preparação e, conseqüentemente, o tempo de síntese, os custos e o consumo de energia inerentes ao processo.

A Figura 5.14, apresenta na forma de gráfico de barras a conversão obtida para os catalisadores Mo, NiMo e 0,5NbNiMo.

A Tabela 5.7, apresenta taxa de reação em mols de tiofeno/g Mo s<sup>-1</sup> para cada catalisador, em relação a quantidade de Mo obtida na análise química por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).

**Figura 5.14.** Conversão de tiofeno sobre os catalisadores Mo, NiMo e 0,5NbNiMo.



Fonte: Acervo pessoal

**Tabela 5.7.** Taxa de reação em molesTiofeno.g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

Catalisador	Taxa de Reação Experimental (10 <sup>-6</sup> )
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	1,3
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	5,4
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	6,4
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	1,6
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	5,8
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	7,3
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,7
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	1,1
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	4,4
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	4,1

$m_{\text{catalisador}} = 200\text{mg}$ ;  $T_{\text{reação}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Fluxo de  $\text{H}_2 = 20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; Vazão do Tiofeno =  $0,02\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .  
WHSV =  $0,18\text{ h}^{-1}$ .

Fonte: Acervo pessoal

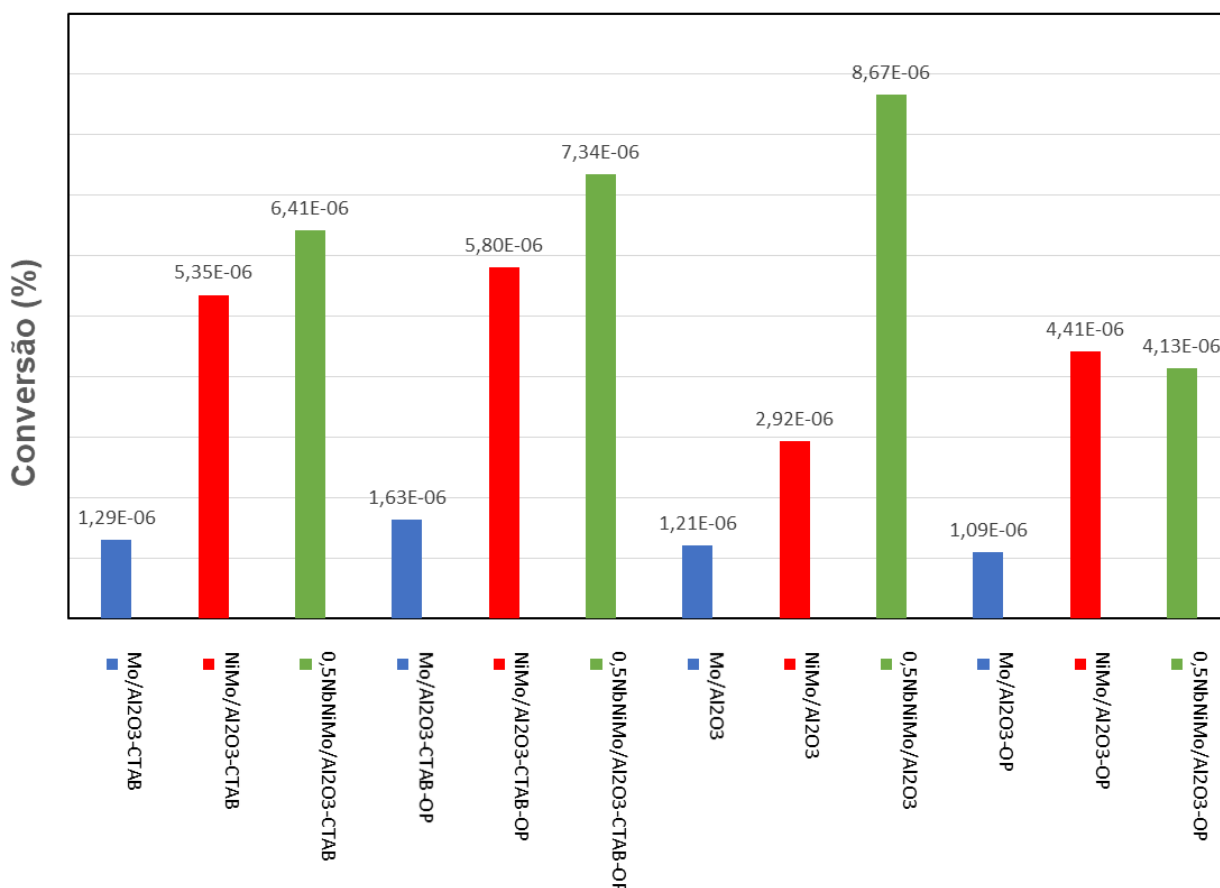
Observa-se na Tabela 5.7, que o catalisador 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteve a maior taxa de reação,  $8,7 \times 10^{-6}\text{ mol}_{\text{Tiofeno}}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Este valor é gerado pelo teor de 10% de Mo

determinado pela análise EDS, o que não é esperado, podendo indicar algum erro durante o processo de síntese ou na análise. Assim, com uma conversão de 13,9% e menor quantidade de Mo disponível na superfície, tornaria o catalisador o mais ativo. Esta amostra teve a menor  $S_{BET} = 217,8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

O segundo catalisador mais ativo, seria  $0,5\text{NbNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CTAB-OP}$ , com uma taxa de reação de,  $7,3 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Tiofeno}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . O teor de Mo obtivo pelo EDS é de 12,2%, que condiz que o estipulado de 18% de  $\text{MoO}_3$ , indicando que este método de preparação gera catalisadores ativos e com parâmetros de síntese controláveis.

Os catalisadores preparados utilizando CTAB, seja via síntese *one-pot* ou impregnação úmida, apresentam taxas de reação maiores que o grupo de catalisadores contendo espécies suportadas sobre alumina preparada na presença de CTAB, indicando que o surfactante contribui de maneira positiva para a síntese de catalisadores mais ativos para a reação de HDS, gerando um arranjo mesoporoso mais uniforme. A Figura 5.15, apresenta na forma de gráfico de barras a taxa de reação em  $\text{moles}_{\text{Tiofeno}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  obtida para os catalisadores Mo, NiMo e  $0,5\text{NbNiMo}$ .

**Figura 5.15** Gráfico de barras das taxas de reação experimental.



Fonte: Acervo pessoal

A Tabela 5.8, apresenta a seletividade aos produtos dessulfurados do tiofeno sobre os catalisadores analisados. Os produtos típicos desta reação são: butano, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, e de forma coerente com a literatura, a seletividade de catalisadores NiMo é notoriamente maior para hidrocarbonetos insaturados (SOUZA et al., 2007).

**Tabela 5.8.** Seletividade a compostos dessulfurizados durante o HDS de tiofeno.

Catalisador	Butano (%)	1-Buteno (%)	Cis-2-Buteno (%)	Trans-2-Buteno (%)
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	18,0	7,4	45,2	29,4
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	12,7	18,4	41,2	27,6
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB	13,9	12,2	44,6	29,2
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	17,1	10,3	43,8	28,8
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	15,4	8,8	46,0	29,8
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CTAB-OP	14,6	11,2	45,0	29,3
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,2	9,6	41,9	29,3
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	12,6	43,6	28,5
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,7	16,2	42,4	28,7
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	17,7	12,3	42,3	27,7
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	14,9	10,4	45,1	29,5
0,5NbNiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -OP	15,2	9,8	45,2	29,8
NiMoP-Comercial	14,2	10,9	45,4	29,5

Fonte: Acervo pessoal.

Conforme mencionado no item 2.5.3, existem muitas teorias sobre o mecanismo de reação. Primeiramente ocorre a hidrogenação da ligação insaturada do anel do tiofeno, seguido pela clivagem da ligação C-S em duas etapas. O produto primário da reação, o butadieno, é um intermediário na formação de outros produtos. Este produto primário é em seguida hidrogenado formando o 1-buteno e em etapas subsequentes os isômeros *cis* e *trans*-2-buteno. O quarto produto formado é o butano e que surge da hidrogenação dos compostos insaturados.

Segundo Gutiérrez e Klimova (2011), a presença do Ni promove o surgimento da fase NiMoS, nas bordas das espécies MoS<sub>2</sub>, de acordo com a teoria “Ni-Mo-S e Co-Mo-S” (item 2.5.2). O promotor aumenta a taxa de quebra da ligação C-S. De maneira análoga, a mesma lógica pode ser aplicada aos catalisadores aditivados com nióbio, onde a sua presença potencializa o efeito promotor do Ni e aumenta a quantidade de centros ativos, elevando a capacidade conversão (LÓPEZ et al., 1989).

Outro ponto importante é que ao adicionar o Ni como promotor e o Nb como aditivo promovem uma diminuição na intensidade de interação entre a fase ativa e o

suporte. Como citado por Qu et al. (2003), essa interação entre óxidos de Mo e a  $\gamma$ -alumina resulta na formação de óxidos de molibdênio tetraédricos. Diferente do óxido de molibdênio octaédrico, que é facilmente reduzido e sulfetado, os óxidos de molibdênio tetraédricos tendem a resistir fortemente à redução e a sulfetação. Esse fato explica a menor atividade de espécies da fase MoS<sub>2</sub> isoladas.

## Capítulo 6. Conclusões

De modo geral, os resultados da espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), evidenciaram que os métodos de preparação foram eficientes no preparo dos catalisadores em relação à porcentagem em massa das espécies incorporadas no suporte.

Como demonstram os DRX dos suportes, os dois métodos utilizados para obtenção da  $\gamma$ -alumina se mostraram eficientes, resultando em suportes com propriedades texturais atrativas para a aplicação em processos de catálise heterogênea, evidenciando, também, a versatilidade e utilidade do método sol-gel empregado na síntese desses suportes.

A utilização do surfactante CTAB promoveu um arranjo mais uniforme da estrutura mesoporosa do suporte com alta área superficial específica, favorecendo a dispersão das fases ativas para, conseqüentemente, gerar catalisadores mais eficientes para a remoção do enxofre. Isto pode ser observado, também, pelos DRX dos catalisadores em que os metais foram incorporados via impregnação úmida e via síntese *one-pot*, onde em nenhuma das amostras foram detectados picos referentes a algum óxido de alguma das espécies metálicas adicionadas.

Por outro lado, os DRX das amostras suportadas em  $\gamma$ -alumina sintetizada sem CTAB, detectou-se picos referentes ao óxido de Mo na amostra em que se adicionou apenas Mo, levando a presumir que a dispersão resultante desse método de preparação, apesar de não se observar picos referentes aos óxidos nas outras amostras desse grupo, resultou menos eficiente, culminando em catalisadores menos ativos.

Os espectros de DRS-UVvis mostraram que as bandas de absorção representam as espécies de Mo tetraédrico ( $T_h$ ), sendo que os catalisadores preparados via síntese *one-pot* com CTAB tiveram a banda mais estreita em comparação com as outras amostras, podendo indicar uma melhor dispersão. Os valores da energia de borda de absorção das amostras se encontram entre 3,39 e 4,52 eV, mostrando a presença predominantemente de espécies  $Mo_2O_7^{2-}$  ( $T_h$ ), podendo também ter as espécies de  $Mo_7O_{24}^{2-}$  ( $O_h$ ), em uma configuração mista dessas duas espécies.

O método de preparação via síntese *one-pot* foi capaz de produzir catalisadores com alta área superficial específica, distribuição mais homogênea de mesoporos, e com atividade semelhante ou superior que os catalisadores preparados pelos outros métodos, inclusive dos catalisadores preparados via impregnação sobre a  $\gamma$ -alumina

sintetizada na presença de CTAB. Esse método de preparação diminui as etapas de preparação e, conseqüentemente, o tempo de síntese, os custos e o consumo de energia inerentes ao processo.

O efeito promotor do Ni ficou evidenciado nos testes de todos os catalisadores contendo esse metal, aumentando consideravelmente a atividade em comparação com os catalisadores preparados somente com Mo. A  $\gamma$ -alumina com um arranjo poroso mais uniforme comprovou gerar catalisadores mais eficientes para a remoção de enxofre da molécula de tiofeno, potencializando o efeito promotor do Ni e do Nb usado como aditivo. O nióbio também melhorou a atividade dos catalisadores, com exceção do catalisador 0,5NbNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OP, onde o resultado do DRX, mostrou picos referentes ao óxido de molibdênio.

## Capítulo 7. Sugestões para Trabalhos Futuros

A maior dificuldade está na análise dos catalisadores sulfetados. A seguir listam-se as sugestões para estudos futuros.

- Avaliação deste grupo de amostra com DBT como molécula modelo;
- MEV/EDS para mapeamento das espécies;
- TPR para ver a interação das espécies;
- HTEM dos catalisadores sulfetados;
- FTIR com NO como molécula sonda dos catalisadores sulfetados;
- Variação do teor de Nb;



## Capítulo 8. Referências Bibliográficas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível - <http://www.anp.gov.br>. Acesso em Julho-2020.

ALTAMIRANO, E.; DE LOS REYES, J.A.; MURRIETA, F.; VRINAT, M. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Co(Ni)MoS<sub>2</sub> catalysts supported on alumina: Effect of gallium as an additive. **Catal. Today**, 133–135, 292–298, 2008.

ANDONOVA, S.; VLADOV, C.; PAWELEC, B.; SHTEREVA, I.; TYULIEV, G.; DAMYANOVA, S.; PETROV, L. Effect of the Modified Support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CaO on the Structure and Hydrodesulfurization Activity of Mo and Ni-Mo Catalysts. **Appl. Catal. A**, 328 (2), 201–209, 2007.

ARAY, Y.; ZAMBRANO, D.; CORNEJO, M. H.; LUDEÑA, E. V.; IZA, P.; VIDAL, A. B.; COLL, D. S.; JÍMENEZ, D. M.; HENRIQUEZ, F.; PAREDES, C. First-Principles Study of the Nature of Niobium Sulfide Catalyst for Hydrodesulfurization in Hydrotreating Conditions. **J. Phys. Chem. C**, 118 (48), 27823–27832, 2014.

ATANASOVA, P., HALACHEV, T. Influence of phosphorus concentration on the type and structure of the compounds formed in the oxide form of phosphorus-nickel-molybdenum/ alumina catalysts for hydrodesulphurization. **Applied Catalysis.**, v. 48, p. 295-306, 1989.

ATANASOVA, P., TABAKOVA, T., VLADOV, CH., HALACHEV, T., LOPEZ AGUDO, A. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General.**, v. 161, p. 105-119, 1997.

ALLALI, N.; MARIE, A. M.; DANOT, M.; GEANTET, C.; BREYSSE, M. Carbon-Supported and Alumina-Supported Niobium Sulfide Catalysts. **J. Catal.** 156 (2), 279–289, 1995.

ATANASOVA, P., WISE, J., FALLBACH, M., KODAS, T., HAMPDEN-SMITH, M. Chemical vapor deposition of palladium on silica and alumina supports. **Studies in surface science and catalysis.**, v. 118, p. 73-82, 1998.

Alves, A. R.; Coutinho, A. R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Mater Res.** Vol. 18. 2015,

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. **Fuel** ., v. 82, n. 6, p. 607-631, 2003.

BAIRD, C.; CANN, M. Química ambiental [Environmental Chemistry]. Marco Tadeu Grassi (Trad); Márcia Matiko Kondo (Trad); Felix José Nonnenmacher. 4 ed. Porto Alegre: **Bookman**, 2011.

BARRERA, M. C., ESCOBAR, J., DE LOS REYES, J.A., CORTÉS, M.A., VINIEGRA, M., HERNÁNDEZ, A. Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides as HDS catalyst supports. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 498-504, 2006.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALEND, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BASTON, E. P.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Direct addition of the precursor salts of Mo, Co or Ni oxides during the sol formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> - The effect on metal dispersion. In: E.M. GAIGNEAUX, M. D. S. H. P. A. J. J. A. M. A. P. R. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v.175, p.671-674., 2010.

BASTON, E.P., FRANÇA, A.B., SILVA NETO, A. V., URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A., Incorporation of the precursors of Mo and Ni oxides directly into the reaction mixture of sol-gel prepared  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> supports – evaluation of the sulfided catalysts in the thiophene hydrodesulfurization, **Catal. Today** 246 (2015) 184–190,

BATAILLE, F., LEMBERTON, J.L., MICHAUD, P., PÉROT, G., VRINAT, M., LEMAIRE, M., SCHULZ, E., BREYSSE, M., KASZTELAN, S. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization – promoter effect, reactivity and reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 191, n. 2, p. 409-422, 2000.

BERGWERFF, J. A. et al. Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 292-302, 2006.

BESENBACHER, F., BESENBACHER, F., BRORSON, M., CLAUSEN, B.S., HELVEG, S., HINNEMANN, B., KIBSGAARD, J., LAURITSEN, J.V., MOSES, P.G., NORSKOV, J.K., TOPSOE, H. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects. **Catalysis Today**, v. 130, n. 1, p. 86-96, 2008.

BLANC, F., SALAMEH, A., THIVOLLE-CAZAT, J., BASSET, J., COPERÉT, C., SINHA, A., SCHROCK, R. **C.R. CHIMIE**, v.11, p. 137-146, 2008.

BREYSSE, M., AFANASIEV, P., GEANTET, C., VRINAT, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1-4, p. 5-16, 2003.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BRUZUQUESI, C. G. O.; BALENA, J.G; PEREIRA, M.C; SILVA, A.C.; OLIVEIRA, L. C. A. Nióbio: Um elemento químico estratégico par ao Brasil. **Química Nova**. Vol. 42, 2019

CARDOSO, D., JORDÃO, M. H., MACHADO, F. J., 2º curso Ibero – americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. São Carlos, Brasil, 2001.

CERUTTI, M. L. M. N. Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “Y” trocadas com cobre. 2007, 166, **Tese (Doutorado em Engenharia Química)** – UFSC, Florianópolis, 2007.

CHADWICK, D., AITCHISON, D.W., BADILLA-OHLBAUM, R., JOSEFSSON, L., PONCELET, G., GRNAGE, P., JACOBS, P.A. Preparation of catalysts III. Studies in Surface Science and Catalysis., **Elsevier**, Amsterdam, v. 16, p. 323, 1983.

CUI, F.; LI, G.; LI, X.; LU, M.; LI, M. Enhancement of Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene Catalyzed by CoMo Catalysts Supported on Carbon-Covered  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Catal. Sci. Technol.** 5 (1), 549–555, 2015.

CHORKENDORFF I., NIEMANTSYERDRIET J. W., Concepts Of Modern Catalysis and Kinetics. **Ed. John Wiley Professional**, Weinheim, 2003.

CHARIFOULLINE, Z.; *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 16, 1188, 2006.

CONDON, J.B. Chapter 3 – Interpreting the Physisorption Isotherm. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption**, p. 55-90, 2006.

COULIER, L., BEER, V.H.J., VAN VEEN, J.A.R., NIEMANTSVERDRIET, J.W. On the formation of cobalt-molybdenum sulfides in silica-supported hydrotreating model catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 13, n. 1, p. 99-108, 2000.

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

DAMYANOVA, S.; SPOJAKINA, A.; JIRATOVA, K. Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General.**, v. 125, n. 2, p. 257-269, 1995.

DELMON B., Bull. Soc. Chim. Belg., v. 88, p. 279, 1979.

DHAR G., SRINIVAS B., RANA M., KUMAR M., MAITY S. Mixed oxide supported hydrodesulphurization - A review. **Catalysis Today**. v. 86, n. 1-4, p. 45-60, 2003.

DHAR, G. M., KUMARAN, G.M., KUMAR, M., RAWAT, K.S., SHARMA, L.D., RAJU, B.D., RAO, K.S. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 99, n. 3-4, p. 309-314, 2005.

Ding, S.; Li, A.; Jiang, S.; Zhou, Y.; Wei, Q.; Zhou, W.; Huang, Y.; Yang, Q.; Fan, T. Niobium Modification Effects on Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT Catalyzed on Ni-Mo-S Active Sites: A Combination of Experiments and Theoretical Study. **Fuel**, 237, 429–441. 2019.

DUAN, A., LI R., JIANG G., GAO J., ZHAO Z., WAN G., ZHANG D., HUANG W., CHUNG K. Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ultra clean diesel. **Catalysis Today**. , v. 140, n. 3-4, p. 187-191, 2009.

DUAN, A., WAN G., ZHAO Z., XU C., ZHENG Y., ZHANG Y., DOU T., BAO X., CHUNG K. Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep Hydrodesulphurization. **Catalysis Today**. , v. 119, n. 1-4, p. 13-18, 2007.

DUMEIGNIL, F., SATO, K., IMAMURA, M., MATSUBAYASHI, N., PAYEN, E., SHIMADA, H. Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol-gel prepared Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 1, p. 135-145, 2005.

DUFRESNE, P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. **Appl. Catal. A Gen.** 322, 67–75, 2007.

EIJSBOUTS, S. On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 158, n. 1-2, p. 53-92, 1997.

EGOROVA, M.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **J. Catal.**, 225 (2), 417-427, 2004.

EIJSBOUTS, S., VAN DEN, L.C.A., VAN PUIJENBROEK, R.R. MoS<sub>2</sub> morphology and promoter segregation in commercial type 2 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroprocessing catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 229, p. 352-364, 2005.

ESCOBAR, J.; BARRERA, M.C.; GUTIERREZ, A.W.; JACOME, M.A.C.; CHAVEZ, C.A.; TOLEDO, J.A.; CASADOS, D.A.S. Highly active P-doped sulfided NiMo/alumina HDS catalysts from Mo-blue by using saccharose as reducing agents precursor. **Appl. Catal. B Environ.** 237, 708-720, 2018.

FARRAGHER A. L., COSSEE E., in J.W. Hightower. (Ed.), Prof. 5th I.C.C., North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1301.

FERDOUS, D., DALAI, A.K., ADJAYE, J. A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorous Part I. Synthesis and characterization. **Applied Catalysis.**, v. 260, p. 137-151, 2004.

FUJIKAWA, T. et al. Development of highly active Co-Mo catalysts with phosphorus and citric acid for ultra-deep desulfurization of diesel fractions (Part 2) characterization of active sites. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 48, n. 2, p. 114-120, 2005.

FUJIKAWA, T. Highly active CoMoHDS catalyst for the production of clean diesel fuels. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 10, n. 2, p. 89-97, 2006.

FLEGO, C., ARRIGONI, V., FERRARI, M., RIVA, R., ZANIBELLI, L. Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts. **Catalysis Today**, v. 65, n. 2-4, p. 265-270, 2001.

GARG S., SONI K., MITHU G., KUMAR M., GUPTA J. K., SHARMA L. D. Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 130, n. 2-4, p. 302-308, 2008.

GABORIT, V.; ALLALI, N.; GEANTET, C.; BREYSSE, M.; VRINAT, M.; DANOT, M.; ET AL. Niobium sulfide as a dopant for hydrotreating NiMo catalysts. **Catal. Today**. 57, 267-273, 2000.

GEANTET, C.; AFONSO, J.; BREYSSE, M.; ALLALI, N.; DANOT, M. Niobium Sulfides as Catalysts for Hydrotreating Reactions. **Catal. Today**, 28 (1-2), 23-30, 1996.

GISHTI, K., IANNIBELLO, A., MARENGO, S., MORELLI, G., TITARELLI, P. On the role of phosphate anion in the MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts. **Applied Catalysis.**, v. 12, n.4, p. 381-393, 1984.

GIRALDO, S. A.; CENTENO, A. Isomerization and Cracking under HDS Conditions Using  $\gamma$ -Alumina Modified with Boron as Catalysts Support. **Catal. Today**. 133-135, 255-260, 2008.

GRANGE, P.; VANHAEREN, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. **Catalysis Today**, v. 36, n. 4, p. 375-391, 1997.

GRANT S. M., VINU A., PIKUS S., JARONIEC M. Adsorption and Structural properties of ordered mesoporous alumina synthesized in the presence of F127 block copolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 385, n.1-3, p. 121-125, 2011.

GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 35, n. 3, p. 293-317, 1997.

GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A., GONZÁLEZ-CRUZ, M., TROMBETTA, M., BUSCA, G., RAMÍREZ, J. Characterization of alumina-titania mixed oxide supports Part II: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based supports. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, n. 5-6, p. 265-275, 1998.

GUTIERREZ, O. Y., FUENTES, A.G., SALCEDO., KLIMOVA, T. SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 485-497, 2006.

GUTIÉRREZ, O. Y., et al. Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO<sub>2</sub> species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 140-153, 2007

GUTIERREZ, O. Y., KLIMOVA, T. Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 catalysts in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6 DBT. **Journal of Catalysis**, v. 281, p. 50-62, 2011.

GUICHARD, B., ROY-AUBERGER, M., DEVERS, E., PICHON, C. Influence of promoter's nature (nickel or cobalt) on the active phases "Ni(Co)MoS" modifications during deactivation in HDS of diesel fuel. **Catalysis Today**, v. 149, p. 2-10, 2010.

GUO, K.; Gu, M.; Yu, Z. Carbon Nanocatalysts for Aquathermolysis of Heavy Crude Oil: Insights into Thiophene Hydrodesulfurization. **Energy Technol.** 2017, 5 (8), 1228–1234.

HARRIS, S.; CHIANELLI, R. R. Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides. **Journal of Catalysis**, v. 98, n. 1, p. 17-31, 1986.

HENCH L L., WEST J K. The Sol-Gel Pcess. **Chemical Review**, v. 90, p. 33-71, 1990.

HERRERA, J. E. et al. Relationship between the Structure/Composition of Co-Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 1, p. 129-145, 2001.

HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 354-364, 2004.

HERMANN, N.; BRORSON, M.; TOPSØE, H. Activities of Unsupported Second Transition Series Metal Sulfides for Hydrodesulfurization of Sterically Hindered 4,6-Dimethyldibenzothiophene and of Unsubstituted Dibenzothiophene. **Catal. Lett.**, 65 (4), 169–174, 2000.

HIGASHIMOTO, S., HU, Y., TSUMURA, R., LINO, K., MATSUOKA, M., YAMASHITA, H., SHUL, Y.G., CHE, M., ANPO, M. . Synthesis, characterization and photocatalytic reactivities of Mo-MCM-41 mesoporous molecular sieves: Effect of the Mo content on the local structures of Mo-oxides. **Journal of Catalysis**., v. 235, n. 2, p. 272-278, 2005.

HUANG, W., DUAN, A., ZHAO, Z., WAN, G., JIAN, G., DOU., CHUNG, K.H., LIU, J. Ti-modified alumina supports prepared by sol-gel method used for deep HDS catalysts. **Catalysis Today**, v. 131, p. 314-321, 2008.

HUANG Y., ZHOU Z., QI Y., LI X., CHENG Z., YUAN W. Hierarchically macro-/mesoporous structured Co-Mo-Ni/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. **Chemical Engineering Journal**., v. 172, n.1, p. 444-451, 2011.

HUANG, T.; XU, J.; FAN, Y. Effects of Concentration and Microstructure of Active Phases on the Selective Hydrodesulfurization Performance of Sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Appl. Catal. B*, 220, 42–56, 2018.

HUO, Q.; GONG, Y.; DOU, T.; ZHAO, Z.; PAN, H.; DENG, F. Novel Micro- and Mesoporous Composite Molecular Sieve Assembled by Zeolite L Nanocrystal and Its Performance for the Hydrodesulfurization (HDS) of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Gasoline. **Energy Fuels**. 24 (7), 3764–3771, 2010.

IDAKIEV, V. et al. Complete benzene oxidation over gold-vanadia catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, n. 1, p. 25-39, 2003.

JIAN, M., PRINS, R. Mechanism of the hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMo(P)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 179, p. 18-27, 1998.

JONES, D. S. J.; PUJADÓ, P. R. Handbook of Petroleum Processing. **Springer Science**, 2<sup>a</sup> Ed., The Netherlands, 2008.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994 (CD ROM).

KHALIL, K. M. S. Formation of mesoporous alumina via hydrolysis of modified aluminum isopropoxide in presence of CTAB cationic surfactant. **Applied Surface Science**. v. 255, p. 2874-2878, 2008.

KARAM, L., ARMANDI, M., CASALE, S., ELKHOORY, V., BONELLI, B., MESSIANI, P., EL HASSAN, N. Comprehensive study on the effect of magnesium loading over nickel-ordered mesoporous alumina for dry reforming of methane. **Energy Conversion and Management**. v. 225, 2020.

KARROUA, M.; GRANGE, P.; DELMON, B. Existence of synergy between "CoMoS" and Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>: New proof of remote control in hydrodesulfurization. **Applied Catalysis**,

v. 50, n. 1, p. L5-L10, 1989.

KAUR G.; PANDEY, O. P.; SINGH, K.; HOMA, D.; SCOTT, B.; PICKRELL, G.; J. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation. *Biomed. Mater. Res., Part A.* 102, 254-74, 2014.

KISTLER, S.S. Coherent Expanded-Aerogels. *J. Phys. Chem.* 36, 1932.

KHALEEL, A., AL-MANSOURI, S. Meso-macroporous Y-alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties. *Colloids and Surfaces A: Phyc. Eng. Aspects.*, v. 369, p. 272-280, 2010.

KHAN, M. R.; SAYED, E. Sulfur Removal from Heavy and Light Petroleum Hydrocarbon by Selective Oxidation. *Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing: Science and Technology*, 243–261, 2011.

KISHAN, G.; COULIER, L.; VAN VEEN, J.A.R.; NIEMANTSVERDIET, J.W. Promoting Synergy in CoW Sulfide Hydrotreating Catalysts by Chelating Agents. *J. Catal.* 194–196, 2000.

KLIMOVA, T., LIZAMA L., AMEZCUA J.C., ROQUERO P., TERRÉS E., NAVARRETE J., DOMÍNGUEZ J.M. New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization - Effect of the alumination method. *Catalysis Today.*, v. 98, n. 1-2, p. 141-150, 2004.

KLIMOVA, T., PENA, L., LIZAMA, L., SALCEDO, C., GUTIÉRREZ, O.Y. Modification of Activity and Selectivity of NiMo/SBA-15 HDS Catalysts by Grafting of Different Metal Oxides on the Support Surface. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 1126-1133, 2009.

KLIMOVA, T., GUTIÉRREZ O., LIZAMA L., AMEZCUA J. Advantages of ZrO<sub>2</sub>- and TiO<sub>2</sub>-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials.*, v. 133, n. 1–3, p. 91-99, 2010.

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

KO, E. I., Preparation of solid catalysts. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley – VCH, Germany, 1997.

KOPAÇ, T. Non-isobaric adsorption analysis of SO<sub>2</sub> on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique. *Chem. Eng. and Proces.* , v. 38, n. 1, p. 45-53, 1999.

KRUK, M. Access to Ultralarge-Pore Ordered Mesoporous Materials through Selection of Surfactant/Swelling-Agent Micellar Templates. *Acc. Chem. Res.* 45 (10), 1678–1687, 2012.

LA PAROLA, V., DEGANELLO, G., SCIRÈ, S., VENEZIA, A.M. Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, n. 2, p. 482-488, 2003.

LAURITSEN, J. V., HELVEG, S., LAEGSGAARD, E., STENSGAARD, I., CLAUSEN, B. S., TOPSOE, H., BESENBACHER, F. Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 197, n. 1, p. 1-5, 2001.

LAURITSEN, J. V., KIBSGAARD, J., OLESEN, G.H., MOSES, P.G., HINNEMANN, B., HELVEG, S., NORSKOV, J.K., CLAUSEN, B.S., TOPSOE, H., LAEGSGAARD, E., BESENBACHER, F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 220-233, 2007.

LI, Y. W.; DELMON, B. Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 127, n. 1-3, p. 163-190, 1997.

LI, H.; LIU, J.; LI, J.; HU, Y.; WANG, W.; YUAN, D.; WANG, Y.; YANG, T.; LI, L.; SUN, H.; ET AL. Promotion of the Inactive Iron Sulfide to an Efficient Hydrodesulfurization Catalyst. **ACS Catal.**, 7 (7), 4805–4816, 2017.

LIU F., XU S.P., CAO L., CHI Y., ZHANG T., XUE D.F. A. Comparison of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene., **Journal Phys. Chem.**, v. 111, p. 7396-7402, 2007.

LIU, H.; YIN, C.; LIU, B.; LI, X.; LI, Y.; CHAI, Y.; LIU, C. Effect of Calcination Temperature of Unsupported NiMo Catalysts on the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. **Energy Fuels**, 28 (4), 2429–2436, 2014.

LIU, H.; LI, Y. P.; YIN, C. L.; WU, Y. L.; CHAI, Y. M.; DONG, D. M.; LI, X. H.; LIU, C. G. One-Pot Synthesis of Ordered Mesoporous NiMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Dibenzothiophene Hydrodesulfurization. **Appl. Catal. B**, 198, 493–507, 2016.

LAI, W.; CHEN, Z.; ZHU, J.; YANG, L.; ZHENG, J.; YI, X.; FANG, W. A NiMoS Flower-like Structure with Self-Assembled Nanosheets as High-Performance Hydrodesulfurization Catalysts. **Nanoscale**, 8 (6), 3823–3833, 2016.

LIPSCH J. M. J. G., SCHUIT G. C. A., **Journal of Catalysis**., v. 15, p.179, 1969

LÓPEZ, R.C., ESQUIVEL, N. Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts:I. Characterization of the oxidic state of P/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. **Applied Catalysis**., v. 48, p. 341-352, 1989.

LYRA, D. G. P. **Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador**. 2008, 255. Tese (Doutorado com Especialidade em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2008.

MANDANA, A., SEYED, M. A., MEHRAN, R., ZI-FENG, Y. Optimizing the sol-gel parameters on the synthesis of mesostructure nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 122. p. 72-78. 2009.

MAITY, S. K., RANA, M.S., BEJ, S.K., ANCHEYTA-JUÁREZ, J., DHAR, G.M., PRASADA RAO, T.R.S. Studies on physico-chemical characterization and catalysis



on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 205, n. 1-2, p. 215-225, 2001.

MAITY, S.K., RANA, M.S., SRINIVAS, B.N., BEJ, S.K., DHAR, M.G., RAO, T.S.R.P. Characterization and evaluation of ZrO<sub>2</sub> supported hydrotreating catalysts. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 153, n. 1-2, p. 121-127, 2000.

MAITY, S.K., ANCHEYTA, J., RANA, M.S., RAYO, P. Effect of phosphorous on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude. **Catalysis Today**., v. 109, p. 42-48, 2005.

MAITY, S. K.; FLORES, L.; ANCHEYTA, J.; FUKUYAMA, H. Carbon Modified Alumina and Alumina–Carbon-Supported Hydrotreating Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** 48 (3), 1190–1195, 2009.

MAITY, S.K., FLORES, G.A., ANCHEYTA, J., RANA, M. S. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity. **Catalysis Today**., v. 130, p. 374-381, 2008.

MANSOURI, A.; SEMAGINA, N. Palladium Islands on Iron Oxide Nanoparticles for Hydrodesulfurization Catalysis. **Catal. Sci. Technol.**, 8 (9), 2323–2332, 2018.

MANSOURI, A.; SEMAGINA, N. Promotion of Niobium Oxide Sulfidation by Copper and Its Effects on Hydrodesulfurization Catalysis. **ACS Catal.** 7621–7632, 2018.

MARTINS, M.V.N. “Catalisadores de Mo suportados sobre Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promovidos por Co ou Ni e dopados com Pt – Avaliação na reação de HDS do Tiofeno: . 2012, 99. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFSCar**, São Carlos, 2012.

MEDICI, L.; PRINS, R. The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO<sub>2</sub> hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 1, p. 38-49, 1996.

MENDEZ, F. J., FRANCO-LOPEZ, O. E., DIAZ, G., GOMEZ-CORTES, A., BOKHIMI, X., KLIMOVA, T. E., On the role of niobium in nanostructured Mo/Nb-MCM-41 and NiMo/Nb-MCM-41 catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Fuel**, v. 280, 2020.

MENDOZA-NIETO, J. A., PUENTE-LEE, I., SALCEDO-LUNA, C., KLIMOVA, T. Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica, **Fuel** (2012).

MONTESINOS-CASTELLANOS, A.; ZEPEDA, T. A. High hydrogenation performance of the mesoporous NiMo/Al(Ti, Zr)-HMS catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 146-162, 2008.

MORALES, A., RAMÍREZ DE AGUDELO, M.M. Promoter role of octahedral Co (and Ni) in modified Co(Ni)Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization reactions. **Applied Catalysis**.,v. 23, n.1, p. 23-34, 1986.

NABOULSI, I.; LEBEAU, B.; APONTE, C. F. L.; BRUNET, S.; MALLET, M.; MICHELIN, L.; BONNE, M.; CARTERET, C.; BLIN, J.-L. Selective Direct Desulfurization Way (DDS) with CoMoS Supported over Mesostructured Titania for the Deep

Hydrodesulfurization of 4,6- Dimethyldibenzothiophene. **Appl. Catal. A.** 563, 91–97, 2018.

NEUROCK, M. Reaction coordinate analyses of transition metal catalyzed CH and CS activation steps. **Applied Catalysis A: General**, v. 160, n. 1, p. 169-184, 1997.

NICHOLSON, D. Variation of surface área during the termal decomposition of solids. *Trasaction of the Faraday Society.* v. 61, 1965.

NIKULSHIN, P. A.; SALNIKOV, V. A.; MOZHAEV, A. V.; MINAEV, P. P.; KOGAN, V. M.; PIMERZIN, A. A. Relationship between Active Phase Morphology and Catalytic Properties of the Carbon–aluminaSupported Co(Ni)Mo Catalysts in HDS and HYD Reactions. **J. Catal.** 309, 386–396, 2014.

NORSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSOE, H. Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. **Catalysis Letters**, v. 13, n. 1, p. 1-8, 1992.

NÚÑEZ, S., ESCOBAR, J., VÁZQUEZ, A., DE LOS REYES, J.A., HERNÁNDEZ-BARRERA, M,. 4,6-Dimethyl-dibenzothiophene conversion over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts. **Materials Chemistry and Physics.**, v. 126, p. 237-247, 2011.

NUR, H. Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 133, n. 1-3, p. 49-54, 2006.

OKAMOTO, Y. et al. Surface copper-TiO<sub>2</sub> interaction species for NOCO reactions. **Applied Surface Science**, v. 121–122, n. 0, p. 509-512, 1997.

OKAMOTO Y., OCHIAI K., KAWANO M., KOBAYASHI K., KUBOTA T. Effects of support on the activity of Co–Mo sulfide model catalysts. **Applied. Catalysis. A:** v. 226, p. 115-127, 2002.

OLGUIN, E., VRINAT, M., CEDEÑO, L., RAMIREZ, J., BORQUE, M., LÓPEZ-AGUDO, A. The use of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides as supports for Mo-bases catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General.**, v. 165, p. 1-13, 1997.

PACHECO, M. E. Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto. 2008, 349. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

PIMERZIN, A.; ROGANOV, A.; MOZHAEV, A.; MASLAKOV, K.; NIKULSHIN, P.; PIMERZIN, A. Active phase transformation in industrial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst during its deactivation and rejuvenation with organic chemicals treatment. **Fuel Process. Technol.** 173, 56–65, 2018.

QU, L., ZHANG, W., KOOYMAN, P. J., PRINS, R. MAS NMR, TPR, and TEM Studies of the interaction of NiMo with Alumina and Silica-Alumina Supports. **Journal of Catalysis.** v. 2015. p. 7-13. 2003

RAYO, P.; RAMÍREZ, J.; ANCHEYTA, J.; RANA, M. S. Hydrodesulfurization, Hydrodenitrogenation, Hydrodemetallization, and Hydrodeasphaltenization of Maya

Crude over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modified with Ti and P. **Pet. Sci. Technol.** 25 (1–2), 215–229, 2007.

RAYO, P. et al. Effect of the Incorporation of Al, Ti, and Zr on the Cracking and Hydrodesulfurization Activity of NiMo/SBA-15 Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 3, p. 1242-1248, 2009.

RAYO, P., RAMÍREZ, J., TORRES-MANCERA, P., MARROQUÍN, G., MAITY, S. K., ANCHEYTA J. Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **FUEL**, v. 100, p. 34-42, 2012.

RINALDI, R., SCHUCHARDT, U., J. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v.227, p.109–116, 2004.

RIVERA-MUNOS, E. R., LARDIZABAL, D., ALONSO, G., AGUILAR, A., SIADATI, M. H., CHIANELLI, R.R. Silica gel- and MCM-41-supported MoS<sub>2</sub> catalysts for HDS reactions. **Catalysis Letters**, v. 85, n. 3-4, p. 147-151, 2003.

SALERNO, P., MENDIOROZ, S., AGUDO, A. L. Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation. **Applied catalysis**, v. 259, n. 1, p. 17-28, 2004.

SAAVEDRA, A. **Catalisadores e Difração de raios-X**. 2<sup>o</sup> Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 92-119, 2001.

SCHEFFER, B.; ARNOLDY, P.; MOULIJN, J. A. Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbon. **Journal of Catalysis**, v. 112, n. 2, p. 516-527, 1988.

SCHACHT, P., HÉRNANDEZ, G., CEDEÑO, L., MENDOZA, J.H., RAMÍREZ, S., GARCÍA, L., ANCHEYTA, J. Hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on stabilized TiO<sub>2</sub>. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 1, p. 81-86, 2003.

SILVA NETO, A. V. Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-titânia ou sílica-zircônia promovidas por Co ou Ni – Avaliação do método de preparação e da composição do suporte na atividade para HDS. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2012

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catal. Today**, 153, 1–68, 2010.

SZKLO, Alexandre., ULLER, V.C. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 2 ed. Rio de Janeiro: **Inetrência**, 2008. 285p.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1-4, p. 211-263, 2003.

SOUZA, M.J.B., MARINKOVIC, B.A., JARDIM, P.M., ARAUJO, A.S., PEDROSA, A.M.G., SOUZA, R.R. HDS of thiophene over CoMo/AlMCM-41 with different Si/Al ratios. **Applied Catalysis a-General**, v. 316, p. 212-218, 2007.

SPEIGHT, J. G., **Handbook** of Petroleum Product Analysis. Wiley, New Jersey, 2002.

SPEIGHT, J. G., **Hydroprocessing of Heavy oils and Residua**. Taylor & Francis, New York, 2007.

SEINFELD J. H., **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. John Wiley and Sons, New York, 1986.

TOPSØE H., CLAUSEN B. S., CANDIA R., WIVEL C., MCRUP S., Bull. Soc. Chim. Belg., v.90, p. 1190, 1981.

TANIMU, A., ALHOOSHANI, K. Advanced Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of design and Synthesis. **Energy Fuels**. v. 33. p. 2810-2830, 2019.

TOPSØE, H., HINNEMANN, B., NORSKOV, J. K., LAURITSEN, J.V., BESENBACHER, F., HANSEN, P.L., HYTOFT, G., EGEBERG, R.G., KNUDSEN, K.G. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**., v. 107-108, p. 12-22, 2005.

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

VENEZIA, A. M., PAROLA, V. La., DEGANELLO, G., CAUZZI, D., LEONARDI, G., PREDIERI, G. Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts. **Applied Catalysis A-General** ., v. 229, n. 1-2, p. 261-271, 2002.

VILLARROEL, M., BAEZA, P., GRACIA, F., ESCALONA, N., AVILA, P., GILLAMBÍAS, F.J. Phosphorus effect on Co//Mo and Ni//Mo synergism in hydrodesulphurization catalysts. **Applied Catalysis**., v. 364, p. 75-79, 2009.

VÍT, Z.; GULKOVA, D.; KALUZ' A, L.; BOARO, M. Effect of Catalyst Precursor and Its Pretreatment on the Amount of  $\beta$ -Pd Hydride Phase and HDS Activity of Pd-Pt/Silica-Alumina. **Appl. Catal. B**. 146, 213–220, 2014.

VOORHOEVE R. J. H., STUIVER J. C. M., **Journal of Catalysis**., v.23, p. 243, 1971.

VRINAT, M., BACAUD, R., LAURENT, D., CATTENOT, M., ESCALONA, N., GAMEZ, S. New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts. **Catalysis Today**, v. 107-08, p. 570-577, 2005.

WANG, A., WANG, Y., KABE, T., CHEN, Y., ISHIHARA, A., QIAN, W. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: I. Sulfided Co-Mo Catalysts. **Journal of Catalysis**., v. 199, n. 1, p. 19-29, 2001.

WANG, A., WANG Y., KABE T., CHEN Y., ISHIHARA A., QIAN W., YAO P. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: II. Sulfided Ni-Mo Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 2, p. 319- 327, 2002.

WARD, D. A.; HO, E.I. Preparing catalytic materials by the sol-gel method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, p.421-433, 1995.

WEBER, R. S. Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 151, n. 2, p. 470-474, 1995.

WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 49, n. 4, p. 441-451, 1999.

WEI, Z.B., YAN, W., ZHANG, H., REN, T., XIN, Q., LI, Z. Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: general**, v. 167, p. 39-48, 1998.

WEI, L., SHENGXIANG, L., MINGHUI, Z., KEYI, T. The effect of phosphorus on nano-sized TiO<sub>2</sub> particles dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 272, p. 189-193, 2006.

WORREL, E e GALITSKY, C. Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for petroleum refineries, 2004.

XIANG, C., CHAI, Y., FAN, J., LIU, C. Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of presulfide NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, n.5, p. 355-360, 2011.

XIAOYUAN, J. et al. Effects of CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 197, n. 1-2, p. 193-205, 2003.

XUEQIN, W., LI, G., OZKAN, U. Hydrogenation of hexanal over sulfide Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 217, p. 219-229, 2004.

YAMAMOTO, T., KUBOTA, T., OKAMOTO, Y,. Effect of phosphorus addition on the active sites of a Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. **Applied Catalysis**, v. 328, p. 219-225, 2007.

YANG, M., MEN, Y., LI, S., CHEN, G. Enhancement of catalytic activity over TiO<sub>2</sub>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalyst for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming. **Applied Catalysis**, v. 433-434, p. 26-34. 2012.

YUE, M. B. XUE, T., JIAO, W. Q., WANG, Y. M., HE, M.Y. CTBA-directed synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina promoted by hydroxycarboxylate: Their interplay of tartrate and CTAB. **Solid State Sciences**. v. 13. P. 409-416, 2011

ZEPEDA, T. A., HALACHEV T., PAWELEC B., NAVA R., KLIMOVA T., FUENTES G. A., FIERRO J.L.G. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over CoMo/HMS and CoMo/Ti-HMS catalysts. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 1, p. 33-41, 2006.

ZEPEDA, T. A., PAWELWC, B., FIERRO, J.L.G., MONTESINOS, A., OLIVAS, A., FUENTES, S., HALACHEV, T. Synthesis and characterization of P-modified mesoporous CoMo/HMS-Ti catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1-3, p. 493-506, 2008.

ZEPEDA, T. A. Comparison and Performance of Different Sulphided Ti-Loaded Mesostructured Silica-Supported CoMo Catalysts in Deep HDS. **Appl. Catal. A**, 347 (2), 148–161, 2008.

ZHAO, L. et al. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system. **Journal of Non-crystalline solids.**, v. 261, p. 15-20, 2000.

ZHAOBIN, W., QIN, X., XIXIAN, G., GRANGE, P., DELMON, B. Titania-modified hydrodesulfurization catalysts II. Dispersion state and catalytic activity of molybdena supported on titania-alumina carrier. **Applied Catalysis**, v. 75, p. 179- 191, 1991.

ZHOU, T.; YIN, H., LIU, Y., HAN, S., CHAI, Y., LIU, C. Effect of phosphorus content on the active phase structure of NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology.**, v. 38, p. 69-74, 2010.