

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Catalisadores à Base de Mo, CoMo e NiMo Incorporados por
Impregnação ou *In Situ* em γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂ –
Avaliação na Hidrodessulfurização do Tiofeno.**

Eduardo Prado Baston

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

**São Carlos – SP
2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Catalisadores à Base de Mo, CoMo e NiMo Incorporados por
Impregnação ou *In Situ* em γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂ –
Avaliação na Hidrodessulfurização do Tiofeno.**

Eduardo Prado Baston

**Tese de doutorado 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 Doutor em Engenharia
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

**São Carlos – SP
2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B327cm

Baston, Eduardo Prado.

Catalisadores à base de Mo, CoMo e NiMo incorporados por impregnação ou in situ em γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂ – Avaliação na hidrodessulfurização do tiofeno / Eduardo Prado Baston. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
156 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Hidrodessulfurização. 2. Catalisadores molibdênio. 3. CoMo. 4. NiMo. 5. Alumina. 5. Zircônia. 6. Tiofeno. I. Título.

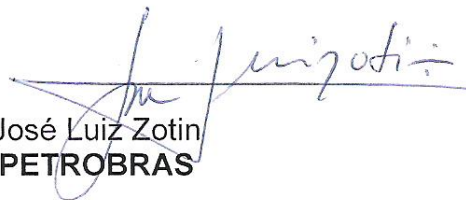
CDD: 665.53 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **EDUARDO PRADO BASTON**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 28 DE MARÇO DE 2011.

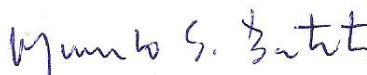
BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador / UFSCar



José Luiz Zotin
PETROBRAS



Marcelo da Silva Batista
UFSJ



Walter José Botta Filho
UFSCar



José Mansur Assaf
UFSCar

Dedicada à minha família.

Rosa Laura Orrico do Prado, Domingos Sávio Sebastião de Freitas Baston,

Maria Aparecida Orrico do Prado e Luiz Ricardo Prado Baston.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado me guiando e iluminando meus caminhos.

À minha mãe Rosa Laura, que sempre esteve ao meu lado tornando possível todas as minhas conquistas. Agradeço, também, pelo amor, carinho, amizade, companheirismo e atenção.

Ao meu pai Sávio, pelos conselhos, incentivos, amor e amizade.

À minha avó (Dona Nega), pelo amor incondicional, confiança, carinho, orações, amizade, conselhos, e muito amor.

Ao meu irmão, Luiz Ricardo, pela grande amizade e amor.

Aos meus tios, Beto e Cidinha.

Aos familiares que contribuíram direta e indiretamente com apoio e orações.

Ao professor Dr. Ernesto A. Urquieta-González, pela orientação e pelas ajudas nos momentos difíceis.

Às minhas amigas Letícia L. Marciniu, Érica Tognetti e Danny, pela grande amizade e companheirismo.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Química, Cristiane Sierra, Kele, André Sato, Dani, Alano, Guilherme, Robson, Ivana, Rodrigo Bettega, André (Gaúcho), Alvaro, André Leopoldo, Lucas, Paty, Jaciomar (Jaci), Jorge, Sibelle, Manu, Deise, Adriana, Tati, Silmara pelas conversas, risadas e amizade. Em especial, aos amigos Wellington Cassinelli, Eduardo Tanabe, Fabrício (Ramírez), Thiago Faheína, Diana pela amizade, companheirismo, discussões de trabalho e boas conversas.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, José Maria Correa Bueno, Dílson Cardoso, Gubulim, Freire, Mansur, pelos grandes ensinamentos.

Ao professor Victor L.S. Teixeira da Silva pela disposição, orientação e possibilitar a realização dos ensaios catalíticos.

Aos técnicos do laboratório Espanhol e Rômulo.

Aos técnicos do laboratório Maria Auxiliadora (Dora), Ayr, Macarrão e Toinho do grupo NUCAT/COPPE/UFRJ.

Às secretárias Josy, Hérica e Luciana.

Aos membros participantes da banca de defesa.

A CAPES pelo financiamento da bolsa de estudos.

A todos aqueles que, embora não nomeados, participaram de momentos bons nesses 6 anos de convivência em São Carlos e, também, de alguma forma no desenvolvimento do meu trabalho.

Resumo

Estudou-se a preparação de catalisadores de HDS à base de Mo, CoMo e NiMo suportados sobre γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂. O teor de zircônia incorporada na alumina foi de 20 ou 40 % (m/m). Esses suportes foram sintetizados via sol-gel e a incorporação dos metais realizada por impregnação ou por adição direta dos sais precursores à mistura de síntese. Os sólidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), potencial Zeta, adsorção/dessorção de N₂, redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP-H₂), espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta visível (DRS-UV_{vis}), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e avaliados na hidrodessulfurização do tiofeno utilizado como molécula modelo. Os resultados mostraram que a síntese sol-gel possibilitou a obtenção dos suportes acima com alta área superficial específica, com a zircônia bem distribuída ao longo da rede da alumina. A incorporação dos metais por impregnação ou *in situ* resultou em catalisadores com alta dispersão das espécies de Mo, Co ou Ni. Dados de atividade de HDS do tiofeno sobre esses catalisadores mostraram que a incorporação da zircônia na alumina, em teores em torno de 20%, teve um efeito promotor nessa reação, o qual se somou ao conhecido caráter promotor do Co e do Ni, evidenciando que a atividade do Mo é afetada pela natureza do metal promotor e pelas propriedades texturais e físico-químicas do suporte, fatores esses envolvidos fortemente no mecanismo de HDS. Os principais produtos da hidrodessulfurização do tiofeno foram buteno-1, n-butano, trans-buteno-2 e cis-buteno-2, o que confirmou a natureza altamente seletiva para HDS dos catalisadores à base de Mo. Pelos valores próximos da taxa específica de reação de HDS do tiofeno sobre espécies de Mo, CoMo ou NiMo, incorporadas por impregnação ou *in situ*, conclui-se que esse último procedimento conduziu a catalisadores com propriedades similares aos preparados por impregnação tradicional. Esse resultado é altamente atraente do ponto de vista comercial, visto que elimina várias etapas no processo de preparação do catalisador e, conseqüentemente, diminuindo-se o tempo de preparação e os custos de mão de obra e energia.

Abstract

The preparation of Mo, CoMo or NiMo catalysts supported on γ -Al₂O₃, ZrO₂ and γ -Al₂O₃-ZrO₂ was studied. The zirconia content added into alumina was 20 or 40 % wt.. The supports were synthesized via sol-gel and impregnation or direct addition in the synthesis mixture were used to incorporate the metals. The solids were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTG), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Zeta potential, N₂ adsorption/desorption, hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR), ultraviolet visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS-UV_{vis}), transmission electron microscopy (TEM) and evaluated in the HDS of thiophene used as model molecule. The results showed that the synthesis via sol-gel allowed the formation of the above supports with high specific surface area, with zirconia being highly distributed in the alumina framework. The metal incorporation through impregnation or *in situ* led to catalysts with Mo, Co or Ni species highly dispersed. The activity data of the thiophene HDS on these catalysts indicated a promoter effect of the incorporation of about 20% of zirconia in the alumina that was simultaneous to the well known Co or Ni promoter character, this evidencing that the Mo activity is affected by the nature of the promoter metal and the textural and physico-chemical properties of the supports, which are strongly involved in the HDS mechanism. The main products of the thiophene HDS were butene-1, n-butane, trans-butene-2 and cis-butene-2, result that corroborates the high selective nature of the Mo based catalysts. Due to the close values of the specific reaction rate of the thiophene HDS on the studied catalysts, it can be concluded that the *in situ* preparation led to catalysts with very similar properties to those prepared by traditional impregnation. This result is highly attractive from a commercial point of view because it eliminates several steps in the catalysts preparation process, therefore, decreasing the preparation time and costs of labor and energy.

Sumário

Tópicos	Página
Resumo	<i>i</i>
Abstract	<i>ii</i>
Sumário	<i>iii</i>
Lista de Figuras	<i>vii</i>
Lista de Tabelas	<i>xiii</i>
Capítulo 1	
Introdução	1
Capítulo 2	
Revisão Bibliográfica	4
2.1. Aspectos Ambientais	4
2.2. O Petróleo	5
2.3. O Refino	8
2.4. Hidrotratamento (HDT)	9
2.4.1. Hidrodessulfurização (HDS)	11
2.4.2. Aspectos Termodinâmicos e de Cinética	14
2.4.3. Catalisadores para HDS	15
2.4.4. Teorias sobre a Interação entre Metais do Grupo 6B (Mo, W) e 8B (Co, Ni)	17
2.5. Reatividade dos Sulfetos de Metais de Transição	20
2.6. Mecanismos de Dessulfurização	23
2.7. Suportes para Catalisadores de HDS	28

Capítulo 3

Proposta de Trabalho	39
----------------------	----

Capítulo 4

Materiais e Métodos	41
---------------------	----

4.1. Preparação dos Suportes	41
------------------------------	----

4.2. Incorporação via Impregnação dos Sais Metálicos Precursores dos Óxidos de Mo, CoMo e NiMo nos Suportes γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e γ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	42
--	----

4.3. Incorporação dos Sais Metálicos Precursores dos Óxidos de Mo, CoMo e NiMo no Meio de Síntese (<i>in situ</i>) Durante a Preparação dos Suportes γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e γ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	44
---	----

4.4. Nomenclatura das Amostras	45
--------------------------------	----

4.5. Caracterização	46
---------------------	----

4.5.1. Fluorescência de Raios X	46
---------------------------------	----

4.5.2. Análises Termogravimétricas	46
------------------------------------	----

4.5.3. Difração de Raios X	47
----------------------------	----

4.5.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	47
--	----

4.5.5. Potencial Zeta	48
-----------------------	----

4.5.6. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada	48
--	----

4.5.7. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS-UV _{vis})	49
--	----

4.5.8. Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão	50
---	----

4.6. Avaliação Catalítica	51
---------------------------	----

Capítulo 5

Resultados e Discussão	55
------------------------	----

5.1. Suportes γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e γ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (xAyZ)	55
---	----

5.1.1. Fluorescência de Raios X	55
---------------------------------	----

5.1.2. Análises Termogravimétricas	59
5.1.3. Difração de Raios X	57
5.1.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	59
5.1.5. Potencial Zeta	60
5.2. Óxidos de Mo, Co ou Ni Suportados em γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e γ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ cujos Sais Precusores foram Incorporados por Impregnação	62
5.2.1. Fluorescência de Raios X	62
5.2.2. Análises Termogravimétricas	64
5.2.3. Difração de Raios X	66
5.2.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	69
5.2.5. Redução com H ₂ a Temperatura Programada	73
5.2.6. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS-UV _{vis})	78
5.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	86
5.3. Óxidos de Mo, Co ou Ni Suportados em γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e γ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ cujos Sais Precusores foram Incorporados <i>In Situ</i>	94
5.3.1. Fluorescência de Raios X	94
5.3.2. Análises Termogravimétricas	95
5.3.3. Difração de Raios X	98
5.3.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	101
5.3.5. Redução com H ₂ a Temperatura Programada	105
5.3.6. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS-UV _{vis})	109
5.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	115
5.4. Avaliação Catalítica	121
5.4.1. Catalisadores Me/xAyZ	121
5.4.2. Catalisadores Me-xAyZ	129

Capítulo 6

Conclusões **137**

Sugestões para Trabalhos Futuros **138**

Referências Bibliográficas **139**

Apêndices **149**

 Apêndice 1 **149**

 Apêndice 2 **154**

Lista de Figuras

Figura	Descrição	Pág.
Cap. 2		
2.1 -	Esquema simplificado de uma refinaria.	9
2.2 -	Classificação dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos orgânicos de enxofre.	13
2.3 -	Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do processo chave para remover enxofre	13
2.4 -	Esquema do catalisador CoMo sulfetado.	17
2.5 -	Estrutura das diferentes fases presentes em um catalisador comercial CoMo/Al ₂ O ₃ .	21
2.6 -	Tendências para o HDS do DBT em um reator (autoclave) a 400 °C e 30 bar. Os catalisadores são formados por sulfetos mássicos de metais de transição.	22
2.7 -	Atividade no HDS em função do calor de formação dos sulfetos mássicos de metais de transição.	23
2.8 -	Representação esquemática do ciclo catalítico para o HDS de hidrocarbonetos sulfurados (etano tiol) pela vacância de enxofre em MoS ₂	24
2.9 -	Mecanismo de reação global para a hidrodessulfurização do tiofeno.	25
2.10 -	Ciclo catalítico geral para o mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno.	26
2.11 -	Mecanismo de HDS para catalisadores à base de CoMo.	27
2.12 -	Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo.	27
2.13 -	Seqüência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico.	30
2.14 -	Diagrama de barras mostrando os resultados de atividade no HDS de diferentes catalisadores.	38
Cap. 5		
5.1 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos suportes xAyZ: (a) 0A100Z; (b) 60A40Z; (c) 80A20Z; (d) 100A0Z.	57
5.2 -	Difratogramas de raios X dos suportes xAyZ: (a) 0A100Z; (b) 60A40Z; (c) 80A20Z; (d) 100A0Z. (Δ) monoclinica, (*) tetragonal.	58

Figura	Descrição	Pág.
5.3 -	Isotermas de adsorção/dessorção dos suportes $x\text{AyZ}$: (a) 0A100Z; (b) 60A40Z; (c) 80A20Z; (d) 100A0Z.	59
5.4 -	Potencial Zeta em função do pH dos suportes: (a) 0A100Z; (b) 60A40Z; (c) 80A20Z; (d) 100A0Z.	62
5.5 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos $\text{Mo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{Mo}/0\text{A}100\text{Z}$, (b) $\text{Mo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{Mo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{Mo}/100\text{A}0\text{Z}$.	64
5.6 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos $\text{CoMo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{CoMo}/0\text{A}100\text{Z}$, (b) $\text{CoMo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{CoMo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{CoMo}/100\text{A}0\text{Z}$.	65
5.7 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos $\text{NiMo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{CoMo}/0\text{A}100\text{Z}$, (b) $\text{CoMo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{CoMo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{CoMo}/100\text{A}0\text{Z}$.	66
5.8 -	Difratogramas dos sólidos $\text{Mo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{Mo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{Mo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{Mo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{Mo}/100\text{A}0\text{Z}$. (Δ) fase monoclinica, (*) fase tetragonal.	67
5.9 -	Difratogramas dos sólidos $\text{CoMo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{CoMo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{CoMo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{CoMo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{CoMo}/100\text{A}0\text{Z}$. (Δ) fase monoclinica, (*) fase tetragonal.	68
5.10 -	Difratogramas dos sólidos $\text{NiMo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{NiMo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{NiMo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{NiMo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{NiMo}/100\text{A}0\text{Z}$. (Δ) fase monoclinica, (*) fase tetragonal.	69
5.11 -	Isotermas de adsorção/dessorção dos sólidos $\text{Mo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{Mo}/0\text{A}100\text{Z}$, (b) $\text{Mo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{Mo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{Mo}/100\text{A}0\text{Z}$.	70
5.12 -	Isotermas de adsorção/dessorção dos sólidos $\text{CoMo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{CoMo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{CoMo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{CoMo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{CoMo}/100\text{A}0\text{Z}$.	71
5.13 -	Isotermas de adsorção/dessorção dos sólidos $\text{NiMo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{NiMo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{NiMo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{NiMo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{NiMo}/100\text{A}0\text{Z}$.	72
5.14 -	Perfis de RTP- H_2 dos sólidos $\text{Mo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{Mo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{Mo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{Mo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{Mo}/100\text{A}0\text{Z}$.	75

Figura	Descrição	Pág.
5.15 -	Perfis de RTP-H ₂ dos sólidos CoMo/xAyZ: (a) CoMo/0A100Z; (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.	76
5.16 -	Perfis de RTP-H ₂ dos sólidos NiMo/xAyZ: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.	77
5.17 -	Espectros de DRS-UV _{vis} dos sólidos Mo/xAyZ: (a) Mo/0A100Z; (b) Mo/60A40Z; (c) Mo/80A20Z; (d) Mo/100A0Z.	79
5.18 -	Espectros de DRS-UV _{vis} dos sólidos CoMo/xAyZ: (a) CoMo/0A100Z; (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.	80
5.19 -	Espectros de DRS-UV _{vis} dos sólidos NiMo/xAyZ: (a) NiMo/0A100Z, (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.	81
5.20 -	Bordas de absorção no UV visível de compostos padrões: (tetrabutílamônio) ₂ Mo ₆ O ₁₉ , MoO ₃ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ , (tetrabutílamônio) ₂ Mo ₂ O ₇ , Na ₂ MoO ₄ .	82
5.21 -	Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos Mo/xAyZ: (a) Mo/0A100Z; (b) Mo/60A40Z; (c) Mo/80A20Z; (d) Mo/100A0Z.	84
5.22 -	Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos CoMo/xAyZ: (a) CoMo/0A100Z; (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.	85
5.23 -	Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos NiMo/xAyZ: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.	86
5.24 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) do sólido NiMo/80A20Z (escala 200 nm).	88
5.25 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) do sólido NiMo/80A20Z (escala 20 nm).	89
5.26 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido NiMo/80A20Z: (a) escala de 20 nm e (b) escala de 5 nm.	90
5.27 -	Imagem resultante da difração de elétrons em área selecionada realizada do sólido NiMo/80A20Z.	91

Figura	Descrição	Pág.
5.28 -	Região selecionada para análise de mapeamento por EDS do sólido NiMo/80A20Z.	92
5.29 -	Imagens resultantes do mapeamento por EDS resultante da análise do sólido NiMo/80A20Z: (a) Al, (b) Ni, (c) Zr e (d) Mo.	93
5.30 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos Mo- <i>x</i> AyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.	96
5.31 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos CoMo- <i>x</i> AyZ: (a) CoMo-0A100Z; (b) CoMo-60A40Z; (c) CoMo-80A20Z; (d) CoMo-100A0Z.	97
5.32 -	Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos NiMo- <i>x</i> AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.	98
5.33 -	Difratogramas dos sólidos Mo- <i>x</i> AyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.	99
5.34 -	Difratogramas dos sólidos CoMo- <i>x</i> AyZ: (a) CoMo-0A100Z; (b) CoMo-60A40Z; (c) CoMo-80A20Z; (d) CoMo-100A0Z.	100
5.35 -	Difratogramas dos sólidos NiMo- <i>x</i> AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.	101
5.36 -	Isotermas de adsorção/dessorção dos sólidos Mo- <i>x</i> AyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.	102
5.37 -	Isotermas de adsorção/dessorção dos sólidos CoMo- <i>x</i> AyZ: (a) CoMo-0A100Z; (b) CoMo-60A40Z; (c) CoMo-80A20Z; (d) CoMo-100A0Z.	103
5.38 -	Isotermas de adsorção/dessorção dos sólidos NiMo- <i>x</i> AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.	104
5.39 -	Perfis de RTP-H ₂ dos sólidos Mo- <i>x</i> AyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.	106
5.40 -	Perfis de RTP-H ₂ dos sólidos CoMo- <i>x</i> AyZ: (a) CoMo-0A100Z; (b) CoMo-60A40Z; (c) CoMo-80A20Z; (d) CoMo-100A0Z.	107
5.41 -	Perfis de RTP-H ₂ dos sólidos NiMo- <i>x</i> AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.	108
5.42 -	Espectros de DRS-UV _{vis} dos sólidos Mo- <i>x</i> AyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.	110
5.43 -	Espectros de DRS-UV _{vis} dos sólidos CoMo- <i>x</i> AyZ: (a) CoMo-0A100Z; (b) CoMo-60A40Z; (c) CoMo-80A20Z; (d) CoMo-100A0Z.	111

Figura	Descrição	Pág.
5.44 -	Espectros de DRS-UV _{vis} dos sólidos NiMo- <i>x</i> AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.	112
5.45 -	Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos Mo- <i>x</i> AyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.	113
5.46 -	Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos CoMo- <i>x</i> AyZ: (a) CoMo-0A100Z; (b) CoMo-60A40Z; (c) CoMo-80A20Z; (d) CoMo-100A0Z.	114
5.47 -	Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos NiMo- <i>x</i> AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.	115
5.48 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) do sólido NiMo-80A20Z (escala 50 nm).	116
5.49 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido NiMo-80A20Z: escala (a) 50 nm, (b) 20 nm, (c) 10 nm e (d) 5 nm.	117
5.50 -	Imagem resultante da difração de elétrons em área selecionada realizada no sólido NiMo-80A20Z.	118
5.51 -	Imagens resultantes da análise de mapeamento por EDS realizado no sólido NiMo-80A20Z: (a) Mo, (b) Zr, (c) Ni e (d) Al. Pontos claros representam o elemento considerado.	119
5.52 -	Região selecionada para análise de difração de elétrons e de mapeamento por EDS do sólido NiMo-80A20Z.	120
5.53 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores Mo/ <i>x</i> AyZ: (a) Mo/0A100Z, (b) Mo/60A40Z; (c) Mo/80A20Z; (d) Mo/100A0Z.	122
5.54 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores CoMo/ <i>x</i> AyZ: (a) CoMo/0A100Z, (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.	124
5.55 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores NiMo/ <i>x</i> AyZ: (a) NiMo/0A100Z, (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.	125
5.56 -	Taxa de reação versus inverso da temperatura para a reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores Me/ <i>x</i> AyZ: (a) Mo; (b) CoMo; (c) NiMo.	128
5.57 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre o catalisador NiMo/80A20Z na temperatura de 300 °C.	129

Figura	Descrição	Pág.
5.58 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores Mo- x AyZ: (a) Mo-0A100Z, (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.	130
5.59 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores CoMo- x AyZ: (a) CoMo-0A100Z;(b)CoMo-60A40Z;(c)CoMo-80A20Z;(d) CoMo-100A0Z.	131
5.60 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores NiMo/ x AyZ: (a) NiMo-0A100Z, (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.	132
5.61 -	Taxa de reação versus inverso da temperatura para a reação de HDS do tiofeno sobre os catadores Me- x AyZ: (a) Mo; (b) CoMo; (c) NiMo.	135
5.62 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre o catalisador CoMo-80A20Z na temperatura de 300 °C.	136
A1 -	Difratogramas de raios X do suporte 100A0Z.	150
A2 -	Difratogramas de raios X do suporte 80A20Z.	151
A3 -	Difratogramas de raios X do suporte 0A100Z.	152
A4 -	Características texturais do suporte 100A0Z.	152
A5 -	Características texturais do suporte 80A20Z.	153
A6 -	Características texturais do suporte 0A100Z.	153
A7 -	DRS-UV _{vis} e energia da borda de absorção do catalisador de referência.	154
A8 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre o catalisador de referência.	155
A9 -	Conversão do tiofeno por grama de Mo: (a) catalisadores incorporados por impregnação e (b) catalisadores incorporados <i>in situ</i> .	155
A10 -	Taxa de reação vesus inverso da temperatura para a reação de HDS do tiofeno sobre o catalisador de referência.	156

Lista de Tabelas

Tabela	Descrição	Pág.
Cap. 2		
2.1 -	°API sugerido por algumas instituições da indústria petrolífera.	7
2.2 -	Propriedades do petróleo de algumas regiões do mundo.	7
2.3 -	Compostos sulfurados típicos e suas reações de HDS.	12
2.4 -	Alguns modelos (teorias) de interação entre os metais do grupo 6B e 8B.	19
2.5 -	Conversão e eficiência no HDS de diesel sobre vários catalisadores a 350 °C, 5 MPa, 1 h e 600 mL de H ₂ /mL de óleo.	33
2.6 -	Conversão e eficiência no HDS de diesel dos catalisadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (preparados a partir de AlCl ₃).	33
2.7 -	Conversão e eficiência no HDS de diesel dos catalisadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (preparados a partir da pseudoboehmita).	34
Cap. 4		
4.1 -	Reagentes utilizados na preparação dos suportes γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e γ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ .	42
4.2 -	Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.	43
4.3 -	Equações para o cálculo da distância interplanar, d_{hkl} , com base nos parâmetros da cela unitária e do índice de Miller do plano cristalográfico.	50
Cap. 5		
5.1 -	Composição química dos suportes.	56
5.2 -	Propriedades texturais dos suportes x AyZ.	60
5.3 -	Composição química dos sólidos Mo/ x AyZ.	63
5.4 -	Composição química dos sólidos CoMo/ x AyZ.	63
5.5 -	Composição química dos sólidos NiMo/ x AyZ.	63
5.6 -	Características texturais dos suportes x AyZ e dos sólidos Mo/ x AyZ.	73
5.7 -	Temperatura de consumo máximo de H ₂ na redução de MoO ₃ dos sólidos Me/ x AyZ.	78
5.8 -	Valores de energia de borda de absorção para as espécies de Mo.	82

Tabela	Descrição	Pág.
5.9 -	Valores de energia de borda de absorção no UV _{vis} do Mo para os dos sólidos Me/xAyZ.	83
5.10 -	Composição química dos sólidos Mo-xAyZ.	94
5.11 -	Composição química dos sólidos CoMo-xAyZ.	94
5.12 -	Composição química dos sólidos NiMo-xAyZ.	95
5.13 -	Características texturais dos sólidos Me-xAyZ.	105
5.14 -	Temperatura de consumo máximo de H ₂ na redução de MoO ₃ dos sólidos Me-xAyZ.	108
5.15 -	Valores de energia de borda de absorção no UV _{vis} do Mo para os sólidos Me-xAyZ.	112
5.16 -	Conversão do tiofeno sobre os catalisadores Mo/xAyZ.	123
5.17 -	Conversão do tiofeno sobre os catalisadores CoMo/xAyZ.	125
5.18 -	Conversão do tiofeno sobre os catalisadores NiMo/xAyZ.	126
5.19 -	Taxa de reação e energia de ativação aparente (Ea _{ap}) para a reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores Mo/xAyZ..	126
5.20 -	Taxa de reação e energia de ativação aparente (Ea _{ap}) para a reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores CoMo/xAyZ.	127
5.21 -	Taxa de reação e energia de ativação aparente (Ea _{ap}) para a reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores NiMo/xAyZ.	127
5.22 -	Conversão do tiofeno sobre os catalisadores Mo-xAyZ.	133
5.23 -	Conversão do tiofeno sobre os catalisadores CoMo-xAyZ.	133
5.24 -	Conversão do tiofeno sobre os catalisadores NiMo-xAyZ.	133
5.25 -	Taxa de reação e energia de ativação aparente (Ea _{ap}) para a reação de HDS do tiofeno sobre os Mo-xAyZ.	134
5.26 -	Taxa de reação e energia de ativação aparente (Ea _{ap}) para a reação de HDS do tiofeno sobre os CoMo-xAyZ.	134
5.27 -	Taxa de reação e energia de ativação aparente (Ea _{ap}) para a reação de HDS do tiofeno sobre os NiMo-xAyZ.	135
A1 -	Composição química do catalisador de referência.	154

Tabela	Descrição	Pág.
A2 -	Conversão do tiofeno e seletividade sobre o catalisador de referência.	156
A3 -	Taxa de reação e energia de ativação aparente ($E_{a,ap}$) para a reação de HDS do tiofeno sobre o catalisador de referência.	156

Capítulo 1

Introdução

A emissão de óxidos de enxofre (de fórmula geral SO_x) produz sérios problemas ambientais afetando a flora, a fauna e a saúde humana. Nesse sentido, os órgãos reguladores do meio ambiente vêm alterando a legislação de maneira a exigir da indústria de petróleo a produção de derivados de alto rendimento e baixos teores de enxofre. No Brasil, a Resolução 315/2002 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CAONAMA) estabeleceu novos limites de emissões para os veículos a diesel, produzidos com tecnologia P-6 a partir de janeiro de 2009. O diesel utilizado nos veículos com essa tecnologia deve ser do tipo S-50 (teor enxofre máximo de 50 ppm). Em 11 de novembro de 2008, através da resolução CONAMA n.º. 403, ficou estabelecido uma nova fase, a qual estabelece que a partir de 10 de janeiro de 2012, novos limites máximos de emissão de poluentes para os motores do ciclo diesel destinados a novos veículos automotores pesados nacionais ou importados, doravante denominada Fase P-7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores-PROCONVE. Visando atender essas resoluções aplicam-se processos de hidrotratamento (HDT), concomitantemente aos diferentes processos físicos e químicos utilizados no refino de petróleo (TOLEDO, 2005).

O processo de HDT consiste no tratamento com hidrogênio de frações de petróleo leves, médias ou pesadas na presença de um catalisador. Dentre os processos de HDT, a remoção de enxofre via hidrodessulfurização (HDS) é de crucial importância, visto que o teor mássico desse elemento no petróleo apresenta valores entre 0,05 e 6 % (BABICH e MOULIJN, 2003). A reação do HDS para os hidrocarbonetos sulfurados (HC-S) pode ser representada pela reação 1.1:



No processo de HDS os hidrocarbonetos sulfurados podem reagir de maneira que o átomo de enxofre é removido diretamente da molécula (dessulfurização direta) ou pelo menos um anel aromático é hidrogenado e o enxofre subseqüentemente removido (hidrogenação).

Porém, o átomo de enxofre de hidrocarbonetos contendo dois anéis benzênicos e um tiofeno ou ainda grupos metila nas posições 4 e 6 do dibenzotiofeno (DBT) é mais difícil de ser

removido por causa do seu encobrimento pelos grupos metila próximos (efeito estérico). Portanto, para romper a barreira entre reatividade e tamanho da molécula de hidrocarboneto o desenvolvimento de catalisadores adquire um papel estratégico no processo HDS (SONG, 2003).

O desempenho dos catalisadores em termos de nível de dessulfurização, atividade e seletividade, depende das propriedades do catalisador utilizado, tais como: concentração e tipo das espécies ativas, propriedades dos suportes, condições de reação, natureza e concentração dos compostos sulfurados presentes na carga de alimentação (BABICH e MOULJIN, 2003). Portanto, para aumentar o desempenho dos catalisadores todos esses aspectos devem ser levados em consideração.

Os catalisadores comerciais de HDS mais utilizados são constituídos por sulfetos de Mo ou W (12 a 24 % em massa de MoO_3 ou 13 a 30 % em massa de WO_3) promovidos por sulfetos de Ni ou Co (3 a 5 % em massa de CoO ou NiO) e suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BABICH e MOULIJN, 2003; SONG, 2003; BRUNET et al., 2005), os quais apresentam alta atividade catalítica.

Nas últimas décadas muitas pesquisas vêm sendo realizadas sobre novos catalisadores para hidrodesulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN) e outros processos de HDT envolvendo a fase ativa, suporte e promotores. Nesse sentido, os sólidos porosos se apresentam como materiais de grande interesse como adsorventes, suportes ou catalisadores. O aprimoramento da síntese desses materiais gera novas expectativas no desenvolvimento de catalisadores aplicados em processos no refino do petróleo que possuam alta área superficial específica, volume poroso e diâmetro de poros controlado de forma a permitir acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros.

Além da alumina, vários outros tipos de óxidos porosos vêm sendo utilizados como suporte para Mo (ou W) e Co (ou Ni) e avaliados na dessulfurização de diferentes compostos organo-sulfurados. Dentre os mais estudados destacam-se SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 e outros óxidos mistos (DAHAR et al., 2003). O óxido de zircônio (ZrO_2), por exemplo, utilizado como suporte para metais, têm se apresentado altamente interessante devido à sua alta estabilidade térmica, extrema dureza e natureza anfótera (MAITY et al., 2000). A zircônia tem sido estudada como suporte para catalisadores de HDT por vários pesquisadores (PRATT, SANDERS, CHRITOV, 1990; REDDY et al., 1986; RAO, RAMAKRISHNA, DHAR, 1992), entretanto, o efeito da zircônia como suporte para catalisadores HDT nas funcionalidades catalíticas ainda não está

completamente elucidado. Considerando-se sua baixa área superficial, alguns estudos vêm buscando formas de sintetizar esse tipo de material com características texturais melhoradas, o que representa um grande desafio para a sua aplicação.

Considerando os aspectos discutidos, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de se otimizar a síntese de suportes do tipo γ -Al₂O₃ (sintetizada pelo método sol-gel) e a adaptação desse método para a preparação de ZrO₂ e do óxido misto γ -Al₂O₃-ZrO₂. Estuda-se a influência do método de incorporação das fases metálicas ativas e promotoras via impregnação úmida (método tradicional) ou durante a síntese dos suportes (método *in situ*) na atividade e seletividade de catalisadores para HDS à base de Mo, CoMo ou NiMo, utilizando como reação modelo a hidrodessulfurização do tiofeno.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Aspectos Ambientais

O elemento enxofre (S) é conhecido desde as civilizações antigas. Ele faz parte de compostos na natureza e é um poluente com forte impacto ambiental quando está na forma de dióxido de enxofre (SO_2). O enxofre é largamente utilizado na indústria, sendo sua principal aplicação na síntese de ácido sulfúrico (H_2SO_4), produção de fertilizantes, fungicidas, fármacos e produção de papéis.

Em escala industrial o enxofre aparece, também, na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S) ou como sulfeto de compostos orgânicos em uma grande variedade de cargas de alimentação, tendo como maior fonte os combustíveis fósseis com conteúdo em torno de 0,05 a 6 % em massa, dependendo da fonte.

As principais fontes de emissão de compostos contendo enxofre são: (i) correntes de exaustões de gases industriais, nas quais se encontra na forma de dissulfeto de carbono, mercaptanas ou tiofeno; (ii) gases naturais e correntes de refinaria onde se encontra na forma de mercaptanas, sulfeto de carbonila (COS) ou tiofeno; (iii) gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) que contém enxofre na forma de COS e/ou CS_2 ; e (iv) exaustão de veículos. Além dessas fontes, há também as emissões naturais, como as oriundas das ações vulcânicas e processos biológicos (KOHL e RIESENFELD, 1985). Na atmosfera o enxofre é encontrado não somente na forma de SO_2 , mas também, como H_2S , sulfeto de dimetila [$(\text{CH}_3)_2\text{S}$], dissulfeto de dimetila [$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$], sulfeto de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS_2). H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ e $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, os quais são rapidamente oxidados a SO_2 .

Nesse contexto, o controle da emissão de poluentes, principalmente para compostos de S, tornou-se, nos últimos anos, uma grande preocupação dos órgãos ambientais. Entre 1987 e 1994,

o Reino Unido, numa avaliação da concentração de SO₂ presente nas atmosferas, mostrou que a emissão desse composto foi reduzida de 240.000 m³ em 1987 para 140.000 m³ em 1994 (Review Group on Acid Rain, 1997). A redução da emissão de poluentes nesse país foi possível devido à utilização de conversores catalíticos em automóveis, os quais contêm platina e ródio dispersos em óxidos mistos de céria-alumina. Além dos meios de transporte, os processos industriais de refino do petróleo, principalmente o processo de caqueamento catalítico fluido (FCC), representam outra fonte de emissão de SO₂ de alto impacto ambiental. Nos itens 2.3 e 2.4 são abordados de forma mais ampla os processos utilizados para a redução de enxofre nos derivados de petróleo.

2.2. O Petróleo

Os derivados de petróleo são as fontes energéticas mais utilizadas pelos seres humanos juntamente com fontes, em menor escala, nucleares e hidroelétricas. Entende-se por petróleo uma mistura de hidrocarbonetos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (compostos que com pesos moleculares desde 16, como o metano até valores maiores que 2000), decorrentes de seu acúmulo em reservatórios subterrâneos, ao longo de vários períodos (SPEIGHT, 2000). No petróleo, carbono e hidrogênio são os elementos com maior teor seguidos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (Ni e V). Segundo SPEIGHT (2000), a composição do petróleo varia como segue:

- Carbono, 83,0–87,0%
- Hidrogênio, 10,0–14,0%
- Nitrogênio, 0,1–2,0%
- Oxigênio, 0,05–1,5%
- Enxofre, 0,05–6,0%
- Metais (Ni e V), 0-1000 ppm

O petróleo é um recurso natural, porém sua pesquisa envolve elevados custos e complexidade de estudos. Atualmente é a principal fonte de energia, servindo também como base para a fabricação dos mais variados produtos, dentre os quais destacam-se benzinas, óleo diesel,

gasolina, alcatrão, polímeros e até mesmo medicamentos. O petróleo em seu estado nativo apresenta baixo valor agregado, mas quando processado produz combustíveis líquidos, solventes, lubrificantes, entre outros, de alto valor comercial. Ele é encontrado na natureza com características variáveis (dependendo de sua localidade), como: cor, odor, peso molecular, densidade e viscosidade (SPEIGHT, 2002). Devido à grande variedade de tipos de petróleo eles são denominados a partir de suas características, principalmente como óleo leve e pesado.

- O petróleo leve é definido como de fácil extração dos reservatórios através de bombas.

- O petróleo pesado (do inglês “*heavy oil*”) é o tipo de petróleo diferente do convencional, o qual é muito mais difícil de remover dos reservatórios. Eles são classificados, usualmente, com base em sua viscosidade, ponto de ebulição ou densidade em graus API (American Petroleum Institute).

Uma vez que a densidade é uma propriedade importante dos líquidos, a indústria do petróleo utiliza a expressão graus API ($^{\circ}\text{API}$) como referência para a densidade do óleo medida em relação à água. De acordo com a equação 2.1 quanto maior o grau API, mais leve é o petróleo e maior seu valor de mercado. A Tabela 2.1 apresenta as diferentes classificações de óleos crus em relação à classificação em graus API.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (2.1)$$

onde, ρ é a densidade específica do petróleo ou hidrocarboneto.

A ocorrência de óleos pesados vem aumentando substancialmente, variando suas propriedades de acordo com a região em que se encontra. A maioria dos reservatórios de petróleo identificada se concentra em grandes campos (Golfo Pérsico, norte e oeste da África e Golfo do México), os quais apresentam em torno de 75 % de óleo cru disponível para processamento (SPEIGHT, 2007). A Tabela 2.2 apresenta as propriedades (densidade específica e $^{\circ}\text{API}$) do petróleo de algumas regiões no mundo, segundo SPEIGHT (2007). Esses valores, entretanto, não devem ser considerados como absoluto visto às grandes diferenças na natureza do petróleo conforme a região do país onde ocorre a exploração, como é claramente observado no Brasil.

Tabela 2.1 - °API sugerido por algumas instituições da indústria petrolífera (Revista TN Petróleo).

Órgão	° API (Grau API)			
	Óleo leve	Óleo médio	Óleo pesado	Óleo ultra pesado
Alberta Government/ Canadá	≥ 34	25-34	10-25	≤ 10
U.S. Department of Energy	$\geq 35,1$	25-35,1	10-25	≤ 10
OPEP	≥ 32	26-32	10,5-26	$\leq 10,5$
Petrobras offshore	≥ 32	19-32	14-19	≤ 14
Petrobras onshore	≥ 32	18-32	13-18	≤ 13
ANP/Brasil	$\geq 31,1$	22,3-31,1	12-22,3	≤ 12

Tabela 2.2 – Propriedades do petróleo de algumas regiões do mundo (SPEIGHT, 2007).

Óleo Cru	Densidade Específica	°API
Califórnia	0,858	33,4
Oklahoma	0,816	41,9
Pensilvânia	0,800	45,4
Texas	0,827	39,6
Bahrain	0,861	32,8
Iraque	0,836	37,8
Kuwait	0,860	33,0
Arábia Saudita	0,840	37,0
Venezuela	0,950	17,4
Brasil	0,930	19

Em geral, a diferença entre os tipos de petróleo de cada região define o tipo de processo empregado para o seu refino e seu valor agregado, visto que, quanto maior o °API do óleo cru menor o peso molecular médio dos hidrocarbonetos, menor o teor de heteroátomos de S, N, O e metais e, conseqüentemente menor o custo de processamento.

Na última década, o consumo de petróleo no mundo vem aumentando substancialmente. Segundo LEE, SPEIGHT e LOYALKA (2007), várias estimativas a respeito das reservas de petróleo e do consumo têm sido reportadas, porém, ano a ano os números tornam-se inconsistentes, visto que, novos reservatórios em larga escala são encontrados.

2.3. O Refino

O refino do petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados de maior valor agregado como a gasolina (PE < 150 °C), querosene (PE 150 – 250 °C), óleo diesel (PE 250 – 370 °C), óleo combustível (PE > 370 °C), lubrificantes e produtos para petroquímica. Cada refinaria possui seu próprio processo preferencial (devido ao tipo de carga a ser processada). Em geral, o processo global de refino do petróleo pode ser dividido entre 3 etapas (SPEIGHT, 2000):

Separação física: é a separação do petróleo em frações, cujo rendimento depende da natureza da carga alimentada ao processo;

Conversão: transformação de frações pesadas em correntes na faixa de combustíveis;

Acabamento: é o processo de purificação dos produtos, por vias físicas ou químicas, removendo as impurezas.

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.

A Figura 2.1 apresenta basicamente o processo de transformação do petróleo em uma refinaria. As refinarias têm como objetivo produzir produtos com alto rendimento, independente da alimentação de óleo cru, de composição variada. Aplicam-se, além da destilação fracionada, reforma, hidrogenação e craqueamento (BABICH e MOULIJN, 2003).

Os processos nas refinarias estão em contínua mudança, visando a produção de combustíveis de alta pureza. Dentre os processos mais importantes estão o tratamento com *hidrogênio* (como hidrotreatamento (HDT) e hidrocraqueamento (HCC)) e a *quebra da ligação e remoção de carbono* (craqueamento catalítico e coqueamento, entre outros) (SPEIGHT, 1999).

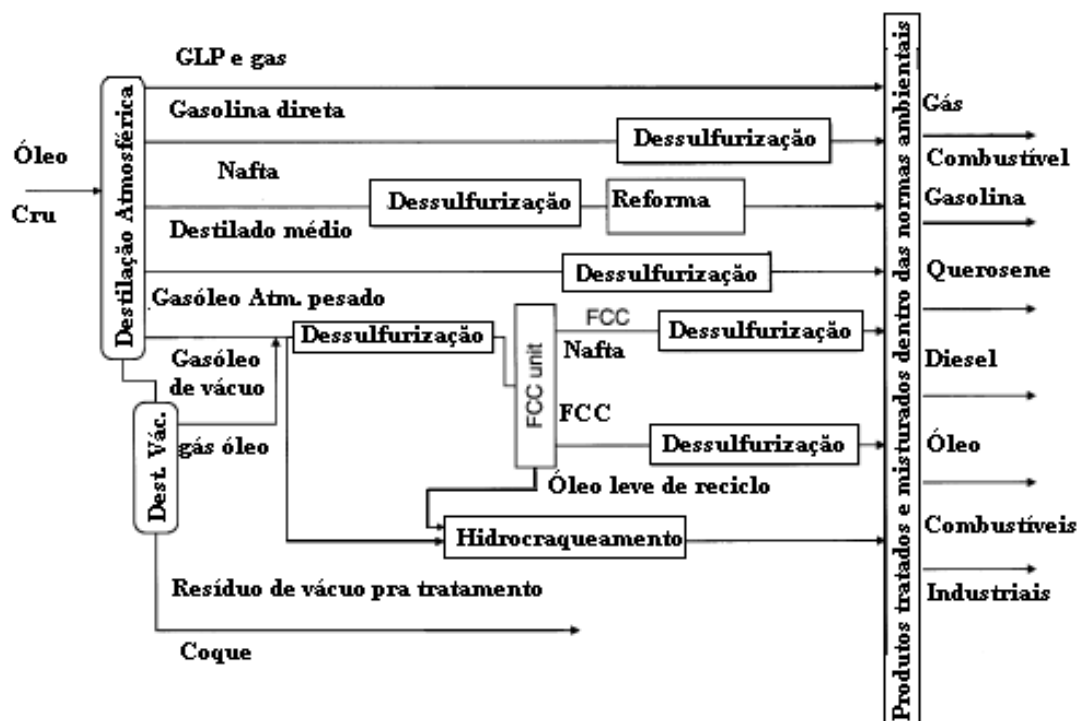


Figura 2.1 – Esquema simplificado de uma refinaria (BABICH e MOULIJN, 2003).

2.4. Hidrotratamento (HDT)

Os processos de HDT nas refinarias podem ser explicados como um conjunto de reações que visam o tratamento das frações de petróleo leves, médias ou pesadas pela adição de hidrogênio para a redução/remoção de contaminantes (heteroátomos de S, N, O e metais), como mostra, por exemplo, a reação 2.2:



O principal objetivo dos processos de HDT é a melhoria das propriedades do produto desejado, pela saturação das olefinas, aromáticos ou remoção de elementos contaminantes. Estão englobados os processos de *hidrodessulfurização* (HDS), hidrodensitrogenação (HDN), hidrodessaromatização (HDA), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessmetalização (HDM) e hidrodessparafinação (HDW).

Ao longo dos anos, os processos de HDT vem se tornando estratégicos nas refinarias, e há uma tendência de que cada vez mais sejam aplicados. Três fatores são responsáveis por isso:

- a diminuição de cargas de óleo cru com menor teor de contaminantes;
- o uso de frações de óleo cru com maior teor de contaminantes;
- maior restrição no que diz respeito às emissões geradas pelas indústrias e por veículos automotivos.

Atualmente, baseado na quantidade de materiais processados, o HDT representa o maior conjunto de processos em catálise heterogênea. Quando comparado ao total de catalisadores vendidos por ano, os utilizados em HDT aparecem em 3º lugar, depois dos catalisadores automotivos e de FCC (PRINS, de BEER e SOMORJAI, 1989).

No Brasil, na década de 80, com o aumento no consumo de combustíveis fósseis, a CETESB, órgão técnico conveniado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), para assuntos de homologação de veículos em âmbito nacional, preocupada com o grande aumento da poluição ambiental, adaptou metodologias internacionais às necessidades brasileiras e desenvolveu os fundamentos técnicos para combater a poluição gerada pelos veículos automotores implementando um programa que reduziu a emissão de poluentes de veículos novos em cerca de 97%, por meio da limitação progressiva dessas emissões através da introdução de tecnologias envolvendo o uso de: catalisador, injeção eletrônica de combustível e melhorias nos combustíveis automotivos. Posteriormente essas metodologias foram complementadas por outras Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que instituiu o Programa de Controle de Emissões por Veículos Automotores – PROCONVE (Resolução nº.18, de 06/05/1986) com metas a serem alcançadas na década de 90. Em 01/10/1993 a resolução complementar nº. 08/93 estabeleceu limites de emissões para motores e veículos e especificações para óleo diesel até o ano 2000.

Atualmente o nível aceitável de enxofre no diesel (50 ppm) é dado pela Resolução ANP nº. 32, de 16 de outubro de 2007. Em 11 de novembro de 2008, através da resolução do CONAMA nº. 403, foi estabelecida uma nova fase que define que a partir de 1º de janeiro de 2012, o novo limite máximo de emissão de enxofre deverá ser igual a 10 ppm para os motores do ciclo diesel destinados a veículos automotores pesados novos, nacionais ou importados, denominada Fase P-7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores-PROCONVE.

Portanto, para que essas metas sejam atingidas, as refinarias passaram a ter um papel muito importante adaptando todo o processo do refino do petróleo para produzir combustíveis com alto grau de pureza.

2.4.1. Hidrodessulfurização (HDS)

O processo de HDS tem como objetivo a melhoria das propriedades de um combustível pela remoção de enxofre. Esse processo consiste no tratamento com hidrogênio de diversas frações do petróleo em presença de um catalisador e sob condições operacionais definidas.

Os principais objetivos do processo de HDS, além de transformar as diversas frações do petróleo em produtos de maior valor agregado e reduzir a poluição atmosférica (dentro das especificações ambientais). O HDS tem por objetivo, também, a redução do envenenamento de catalisadores por enxofre (incluindo os automotivos), a proteção dos catalisadores nos últimos estágios do processo de refino, o aumento das propriedades dos produtos finais do refino (cheiro, cor, estabilidade, etc) e a valorização das cargas pesadas.


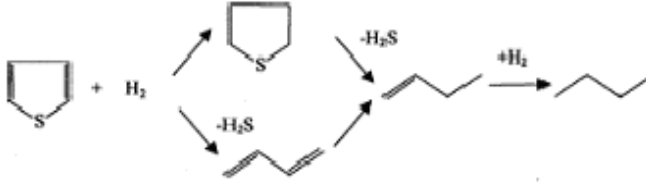
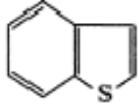
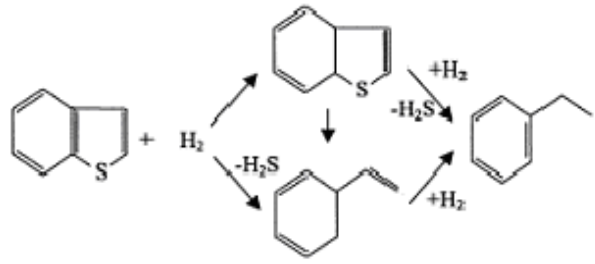
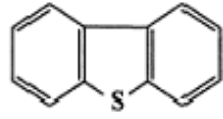
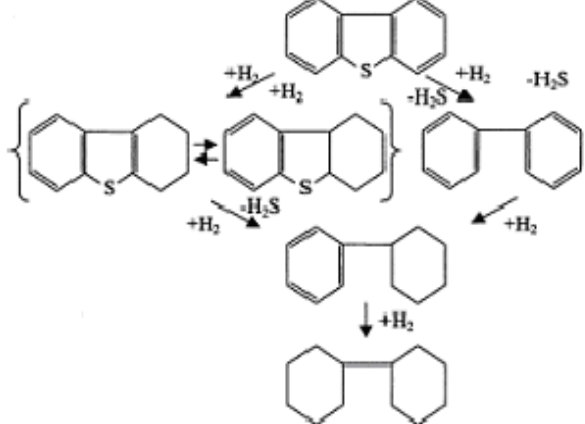
Os compostos sulfurados mais comumente encontrados nas cargas do refino do petróleo estão apresentados na Tabela 2.3. Como é possível observar dessa tabela, com o aumento do peso molecular da molécula contendo enxofre, maior é a dificuldade de sua completa remoção. No caso dos compostos alquilados, de maior peso molecular (por ex.: 4,6-dimetildibenzotiofeno), a remoção do átomo de enxofre é limitada e a acessibilidade ao sistema poroso do catalisador é, também, limitada devido a efeitos estéricos (BABICH e MOULIJN, 2003).

O processo de dessulfurização pode ser classificado de acordo com o composto sulfurado, a função do hidrogênio, ou a natureza do processo utilizado (químico e/ou físico). Segundo BABICH e MOULIJN (2003), os processos de dessulfurização podem ser divididos em 3 grupos, dependendo se os compostos de enxofre são decompostos, separados da corrente da refinaria sem decomposição, ou separados e então decompostos (Figura 2.2).

O HDS convencional é o processo mais comumente utilizado nas refinarias, onde os compostos de enxofre são decompostos e ocorre a formação de produtos sulfurados gasosos.

A remoção de enxofre pode ser classificada em dois grupos, “baseados em HDS” e “não baseados em HDS”. Nos processos *baseados em HDS*, o hidrogênio é utilizado para decompor os compostos sulfurados e eliminar o enxofre da corrente da refinaria, enquanto que nos processos *não baseados em HDS* não necessitam da presença de hidrogênio. Entretanto, a maioria dos processos de eliminação de enxofre, com a exceção da oxidação seletiva, é *baseada em HDS* (BABICH e MOULJIN, 2003).

Tabela 2.3 – Compostos sulfurados típicos e suas reações de HDS (BABICH e MOULJIN, 2003).

Tipo de Composto	Estrutura Química	Esquema de reação de HDT
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		

Uma outra classificação dos processos de dessulfurização é através da natureza do processo físico-químico envolvido para remover o enxofre (como apresentado na Figura 2.3).



Figura 2.2 - Classificação dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos orgânicos de enxofre (BABICH e MOULIJN, 2003).

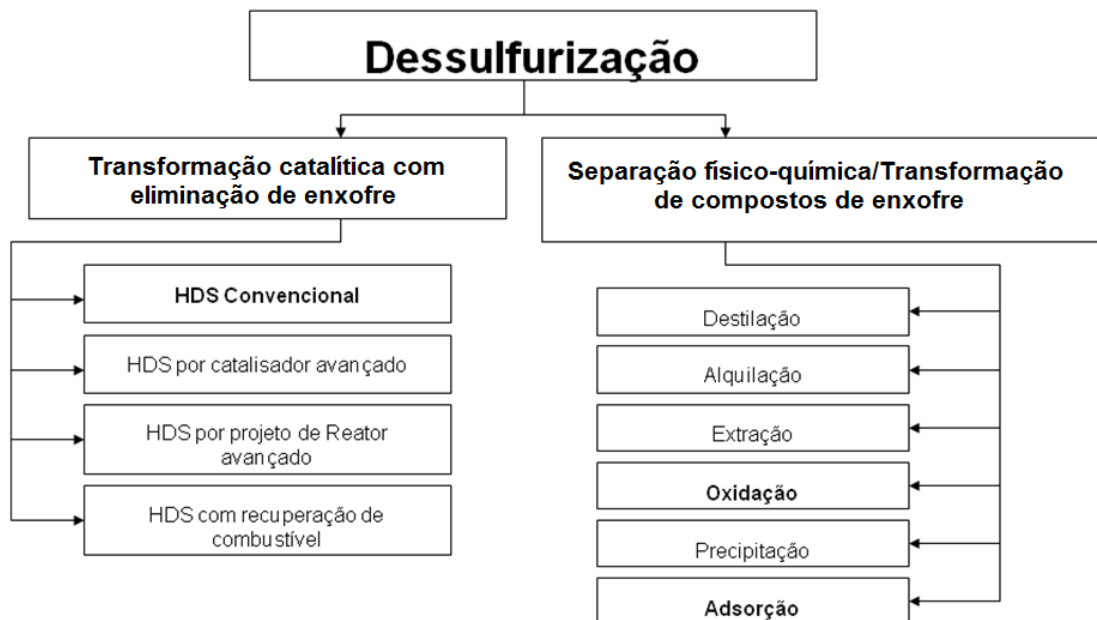


Figura 2.3 – Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do processo chave para remover enxofre (BABICH e MOULIJN, 2003).

O processo de HDS de derivados de petróleo ocorre em elevadas temperaturas e pressão parcial de hidrogênio, levando a produtos como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e hidrocarbonetos.

2.4.2. Aspectos Termodinâmicos e de Cinética

A reação de HDS de compostos organo-sulfurados é exotérmica (SPEIGHT, 2007). A quantidade de calor liberado na reação aumenta com o número de moles de hidrogênio requerido para dessulfurizar um composto. Os aspectos termodinâmicos da reação de HDS têm sido avaliados através das constantes de equilíbrio de uma reação de dessulfurização típica ou dessulfurização parcial como (SPEIGHT, 2007):

- Hidrogenação de compostos modelos para verificar rendimento em hidrocarbonetos saturados (R-H) e sulfeto de hidrogênio (H_2S);
- Decomposição de compostos modelos para verificar rendimento em hidrocarbonetos insaturados (R-CH=CH-R1) e sulfeto de hidrogênio (H_2S);
- Decomposição de alquilsulfetos para verificar rendimento em tiois (R-SH) e olefinas (R-CH=CH-R1);
- Condensação de tiois (R-SH) para verificar rendimento em alquilsulfetos (R-S-R1) e sulfeto de hidrogênio (H_2S);
- Hidrogenação de dissulfetos (R-S . S-R1) para verificar rendimento em tiois (R-SH, R1-SH).

Devido à diferença estrutural entre os vários tipos de compostos sulfurados torna-se não prática a aplicação de uma única expressão de taxa aplicável para todas as reações de HDS, já que cada molécula contendo enxofre apresenta sua própria cinética.

Estudos de cinética utilizando somente um composto sulfurado (sem a presença de outros compostos) têm, normalmente, indicado cinética de primeira ordem com respeito ao enxofre que é removido como H_2S do material orgânico (SPEIGHT, 2007). Entretanto, há muito a ser estudado a respeito das taxas relativas de reação devido ao grande número de compostos presentes no petróleo.

Para processos de dessulfurização de diferentes cargas os dados de cinética tornam-se complicados, devido à presença de um grande número de compostos de enxofre, tendo cada um

uma taxa de reação diferente devido às diferenças estruturais bem como diferenças no peso molecular (SPEIGHT, 2007).

De acordo com GATES et al, 1979; SPEIGHT, 1981 os valores de entalpia padrão de HDS varia conforme se aumenta o tamanho do composto sulfurado. A quantidade de calor aumenta com o número de moles de hidrogênio necessária para dessulfurizar o composto. Além disso, há uma diferença entre o calor das reações de diferentes classes de compostos de enxofre. Para a hidrodessulfurização de mercaptanas o calor de reação é de 55 a 70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de hidrogênio consumido, enquanto que para tiofenos é de 63 a 66 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.4.3. Catalisadores para HDS

No processo de HDS, os catalisadores comerciais são à base de sulfetos de Mo ou W promovidos por sulfetos de Co ou Ni suportados sobre óxidos ou óxidos mistos. A faixa típica de teores desses metais na forma de óxido é de: 12 a 24 % de MoO_3 ou 13 a 30 % de WO_3 e de 3 a 5 % de NiO ou CoO.

Sobre os catalisadores utilizados no processo HDS ocorrem reações de hidrogenação (aromáticos, olefinas e diolefinas) e de hidrogenólise de ligações carbono–heteroátomo (S, N e O). No HDS, principalmente de frações de destilação direta, os catalisadores CoMo são os mais adequados, desde que seja necessária a quebra direta da ligação C-S (hidrogenólise, chamada de dessulfurização direta – DDS). Para cargas craqueadas, com teores mais altos de olefinas e aromáticos e para cargas com teores apreciáveis de nitrogênio, os catalisadores NiMo apresentam melhor desempenho, onde o níquel apresenta um caráter fortemente hidrogenante (hidrogenação – HID). Já a utilização do catalisador de W, o qual é mais caro que Mo, é recomendada para a aplicação de HDT sob condições severas, por ex.: hidrocraqueamento (BRUNET et al., 2005; SONG, 2003; BABICH e MOULIJN, 2003; CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2003; MAGYAR et al., 2005).

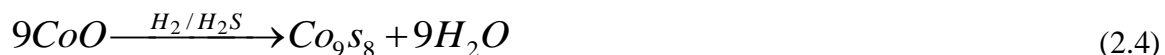
Assim, o desempenho dos catalisadores em termos de nível de dessulfurização, atividade e seletividade, dependerá das propriedades do catalisador, tais como: concentração e tipo das espécies ativas, propriedades dos suportes e método de síntese, condições de reação, natureza e

concentração dos compostos sulfurados presentes na carga de alimentação (BABICH e MOULJIN, 2003). De acordo com dados da literatura, a atividade de catalisadores CoMo ou NiMo tem a seguinte ordem (BRUNET et al., 2005, SONG, 2003 e BABICH e MOULJIN, 2003):

- Sulfetos puros: Mo > W > Ni > Co
- Pares: CoMo > NiMo > NiW > CoW

Os catalisadores, em geral, são preparados por impregnação de soluções aquosas de sais de Mo ou W e Co ou Ni no suporte alumina. Após a impregnação é realizado um tratamento térmico onde se obtêm o catalisador na forma de óxido (MoO₃, WO₃, CoO e NiO). Assim, a ativação do catalisador se dá pela conversão das fases óxido para a fase sulfetada, pelo tratamento com uma mistura de H₂S e H₂, ou através do próprio enxofre contido na carga de alimentação.

A conversão de MoO₃ para MoS₂ (reação 2.3) ocorre a temperaturas acima de 300 °C. Já o cobalto se converte a fase sulfeto (CoS_x) em torno de 150 °C. A interação dos elementos promotores com o suporte alumina tem um papel muito importante. No caso dos suportes sílica e carbono, o cobalto é sulfetado a temperaturas mais baixas, e forma a fase Co₉S₈ (reação 2.4), a qual não é desejável, pois não é um promotor eficiente para a reação de HDS (COULIER et al., 2000).



Os átomos de Mo⁴⁺ do MoS₂ (Figura 2.4) encontram-se entre duas camadas de íons de S²⁻ formando um sanduíche. Os íons de enxofre formam prismas trigonais com um íon de Mo no centro. Em catalisadores CoMo o átomo de cobalto pode fazer parte da fase ativa CoMoS, na qual o cobalto se encontra nas bordas de MoS₂; na fase Co₉S₈, a qual tem pouca atividade ou na forma de íons de Co²⁺ no suporte. A reatividade do MoS₂ está associada com as bordas desse sanduíche, considerando que os planos basais são muito pouco reativos. É conhecido que nessas bordas se localizam os sítios onde as moléculas se adsorvem e, então, ocorre a reação de HDS (CHORKENDORFF e NIEMANTSCERDIET, 2003).

Ao longo das últimas décadas, muitos estudos vêm sendo levantados a respeito da atividade e interação dos catalisadores à base de CoMo e NiMo. Segundo GRANGE e VANHAEREN (1997), a busca pela origem dessa interação (sinergia catalítica) entre as fases

Co-Mo ou Ni-Mo é o principal desafio para os cientistas e para a otimização de catalisadores para HDS.

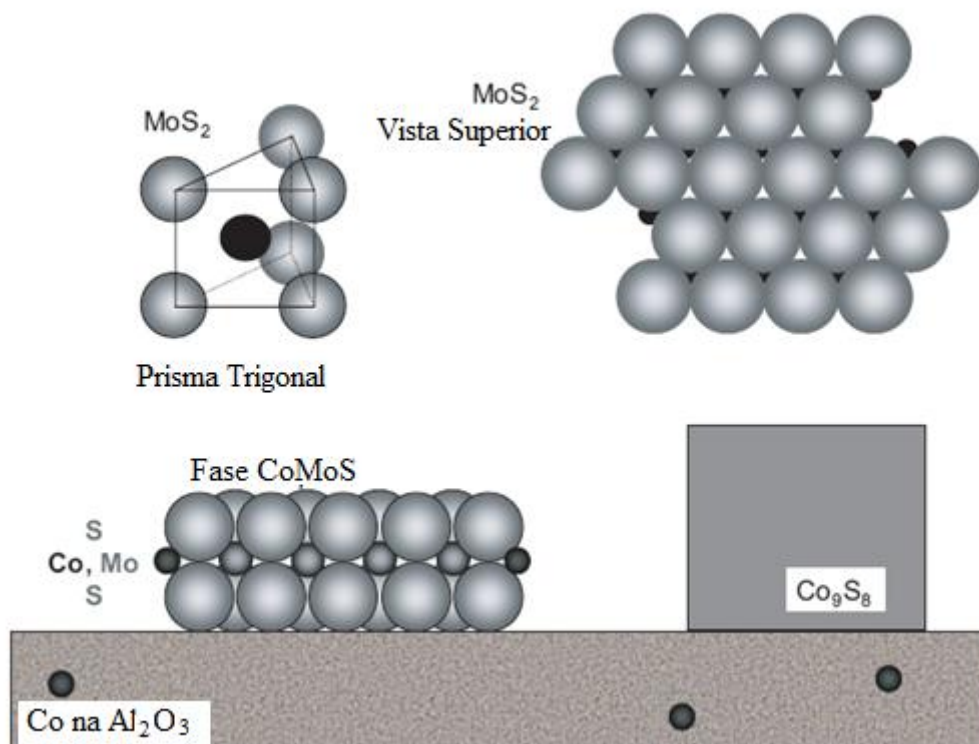


Figura 2.4 – Esquema do catalisador CoMo sulfetado (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2003).

2.4.4. Teorias sobre a Interação entre Metais do Grupo 6B (Mo, W) e 8B (Co, Ni)

Em meados da década de 70, muitos estudos de catalisadores de HDT na forma sulfetada passaram a ser conduzidos mais intensamente. Desde essa época, mais de 17 teorias (modelos) tem sido propostas com o objetivo de explicar a estrutura da fase ativa, as quais vêm gerando grandes debates (GRANGE e VANHAEREN, 1997). A Tabela 2.4 apresenta, resumidamente, algumas delas.

O primeiro modelo foi proposto por LIPSCH e SCHMIT, chamado de Modelo da Monocamada. VOORHOEVE e STRUIVER (1971), propuseram a intercalação dos átomos de

Co entre as camadas de MoS_2 (modelo de intercalação), enquanto FARRAGHER e COSSEE (1973), sugerem que os íons do promotor estão localizados em camadas alternadas nas bordas (pseudo-intercalação).

Porém, os principais modelos e os mais aceitos são: a associação estrutural, chamado de modelo “CoMoS” ou “NiMoS” e “FeMoS” e o modelo envolvendo somente o efeito de contato entre as fases metálicas presentes (*remote control theory*) (EIJSBOUTS, 1997; GRANGE E VANHAEREN, 1997; TOPSOE et al., 2005).

No caso do modelo envolvendo somente o efeito de contato entre as fases metálicas presentes de Mo e Co (ou Ni), onde ocorre uma estreita interação entre as fases, os metais do grupo 8B (por exemplo, Co ou Ni) geram uma situação de “*spillover*” das espécies de hidrogênio (H_{SO}), as quais migram da fase doadora (CoS_x ou NiS_x) para a fase receptora MoS_2 , criando ou modificando o sítio ativo (DELMON, 1979, EIJSBOUTS, 1997 e ESCALONA et al., 2006). Segundo GRANGE E VANHAEREN (1997), esse modelo é mais realístico para explicar a formação dos sítios ativos e a sua modificação durante a reação catalítica. No entanto, existe uma grande controvérsia em relação aos modelos apresentados. Segundo EIJSBOUTS (1997), muitos autores descrevem os catalisadores de HDT usando os termos relacionados ao modelo “Co-Mo-S”, porém, há evidências suficientes que suportam a ocorrência, também, do modelo de contato sinérgico (“*contact synergy*”) entre as fases metálicas.

O modelo “Co-Mo-S”, o qual tem sido o mais aceito, sugere (baseado no estudo de moléculas de NO adsorvidas nesse tipo de catalisador, através de espectroscopia no infravermelho e por Espectroscopia Mössbauer), que o Co atômicamente disperso nas bordas da estrutura MoS_2 , é o principal responsável pela atividade catalítica. Dependendo da estrutura da borda do MoS_2 , os átomos de Co (ou Ni) podem estar coordenados por um ou dois átomos de Mo.

O sucesso da teoria “FeMoS”, “CoMoS” ou “NiMoS” começou com a descoberta de um sinal especial pela análise de Mossbauer. Segundo GRANGE e VANHAEREN (1997), esses sinais obtidos a partir de catalisadores suportados e não suportados, ativados antes da reação, estavam correlacionados à atividade catalítica no HDS, sugerindo que a diminuição do sinal de Mössbauer e a presença do sinal de Co_9S_8 estavam correlacionadas ao decréscimo da atividade catalítica.

EIJSBOUTS (1997) propôs que a atividade catalítica depende da preparação, do processo de ativação dos catalisadores e do tipo de suporte empregado. Isso tem levado a definir duas formas distintas na ocorrência do modelo “Co-Mo-S”. Segundo TOPSOE et al. (2005), o aumento da temperatura de sulfetação do catalisador pode resultar na modificação das estruturas Co-Mo-S com substancialmente maior atividade catalítica por átomo de Co na borda que todos os formados em temperaturas menores. Assim, a atividade maior e menor de estruturas CoMoS foram chamadas do tipo II e I, respectivamente.

Tabela 2.4 – Alguns modelos (teorias) de interação entre os metais do grupo 6B e 8B (GRANGE e VANHAEREN, 1997).

Autores	Modelos	Referência
Lipsch e Schmit	Óxido em monocamada	Lipsch e Schuit, 1969
Delmon	Contato sinérgico	Hagenbach, Courty e Delmon, 1973 Delmon, 1979 Delmon, 1980 Delmon, 1994
Schuits e Gates	Monocamada de oxissulfeto	Schuit e Gates, 1973
Voorhoeve e Stuiver	Intercalação de Co	Voorhoeve e Struiver, 1971
Farragher e Cossee	Pseudo-intercalação	Farragher e Cossee, 1973
Aoshima e Wise	Defeito estrutural	Aoshima e Wise, 1974
Jacquin	Sulfeto Misto	Le Page, 1978
Okamoto et al.	Cobalto metálico	Okamoto et al., 1977
Harris e Chianelli	Efeito eletrônico	Harris e Chianelli, 1986
Topsoe	Fase 'Co-Mo-S'	Topsoe et al., 1983 Clausen et al., 1976 Clansen et al., 1977 Topsoe et al., 1981 Wivel et al., 1981 Alstrup et al., 1982 Topsoe et al., 1984 Topsoe's 1983 Ladriere et al., 1987
Delmon	Efeito de Contato	Delmon, 1979 Delmon, 1980
Chianelli e Daage	Contribuição Rim/edge	Chianelli e Daage, 1994
Ledoux	Configuração específica de Co	Ledoux et al., 1985
Prins, de Beer, Clausen e outros	Efeito do suporte	Vissens, de Beer e Prins, 1987 Bouwens et al., 1987 Bouwens et al., 1990 Inamura e Prins, 1994 Clausen et al., 1977

As estruturas CoMoS do tipo I foram propostas como sendo incompletamente sulfetadas e possuindo alguma interação com o suporte (Mo-O-Al). A presença dessa última interação está relacionada com a interação que ocorre entre o estado calcinado de 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 (TOPSOE et al., 2005). Portanto, de acordo com o descrito, um suporte de fraca interação com o metal favorece a criação de estruturas do tipo II. A interação do suporte pode, como discutida acima, ser quebrada pela alta temperatura de sulfetação, mas isto não pode ser um caminho desejável para a produção de estruturas altamente ativas do tipo II, já que altas temperaturas podem resultar num processo de sinterização e perda de sítios de borda importantes. Assim, é desejável achar procedimentos de produção alternativos.

Ultimamente, têm sido propostos suportes que apresentam características importantes de interação com os metais de fase ativa, os quais se destacam no processo de HDS, promovendo uma atividade maior (OKAMOTTO, 2002; DUAN et al., 2008).

2.5. Reatividade dos Sulfetos de Metais de Transição

A remoção dos heteroátomos como o enxofre, nitrogênio e metais contidos em frações de petróleo por sulfetos de metais de transição tem sido, por muito tempo, utilizada em processos catalíticos na indústria do refino de petróleo. Por outro lado, o aumento com a preocupação ambiental tem levado à realização de pesquisas que buscam alternativas para o melhoramento desses processos e o entendimento da estrutura desses sulfetos metálicos e a sua relação com a atividade catalítica.

Em meados da década de 80, um modelo de estrutura desses catalisadores em nível atômico (Figura 2.5) foi proposto a partir de dados obtidos por EXAFS e Espectroscopia Mössbauer.

PECORARO e CHIANELLI (1981) estudaram sistematicamente a atividade da primeira, segunda e terceira linha da tabela periódica de sulfetos mássicos dos respectivos metais de transição. Eles utilizaram como reação modelo o HDS do DBT a pressão média em uma autoclave. Os autores observaram que as atividades desses sulfetos variaram de acordo com três

ordens de magnitude. Através da Figura 2.6, é possível observar a tendência de atividade desses metais de transição com um máximo para os sulfetos de Ru e Os (da segunda e terceira linha dos metais de transição, respectivamente) e mínimo para MnS. Os autores do referido trabalho concluíram que a atividade está relacionada à natureza eletrônica de cada metal.

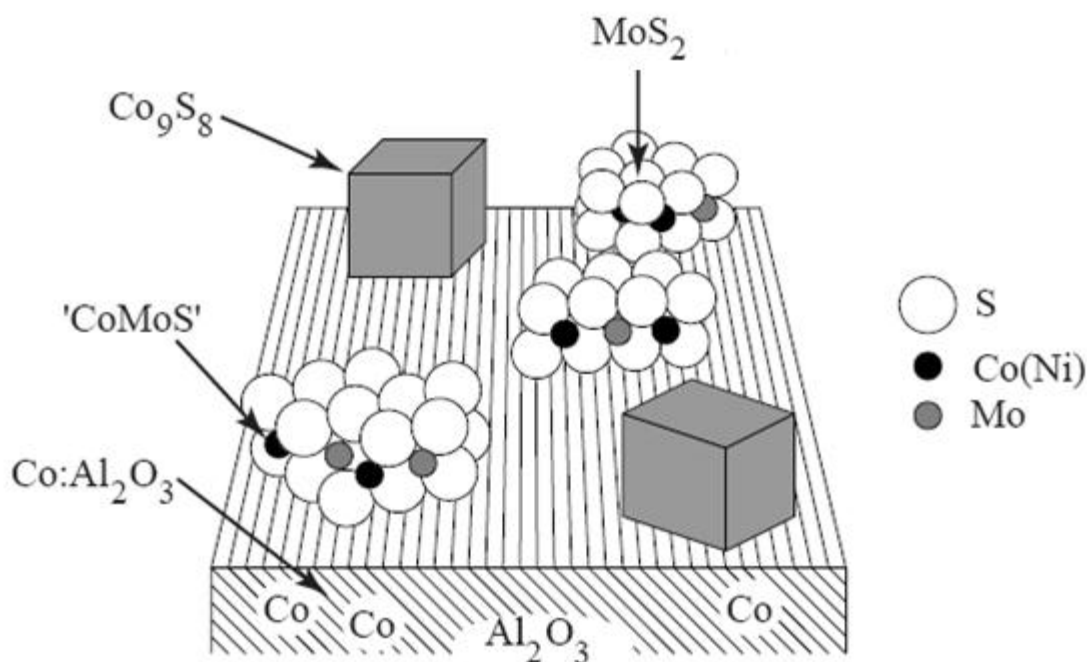


Figura 2.5 – Estrutura das diferentes fases presentes em um catalisador comercial CoMo/Al₂O₃ (TOPSOE, CLAUSEN e MASSOTH, 1996).

Em analogia com várias reações sobre catalisadores de metais, PECORARO e CHIANELLI (1981) explicam esse gráfico através do princípio de Sabatier, segundo o qual para que um catalisador seja ativo, deveria formar um intermediário de superfície suficientemente estável com as moléculas de reagentes. Assim, para uma dada reação, um calor de formação intermediário conduzirá a um máximo de atividade do catalisador. TOPSOE et al. (1993), plotaram novamente a atividade da Figura 2.6 em função do calor de formação calculado por mol de átomos de enxofre (Figura 2.7). Esses autores argumentaram que, ao invés de um máximo de atividade para um calor de formação do intermediário, é observado um grande declínio na atividade com o aumento no calor de formação. Segundo PECORARO e CHIANELLI (1981), quanto mais forte a ligação covalente do enxofre com o carbono, maior será a atividade do catalisador, contrariamente ao reportado por TOPSOE et al. (1993).

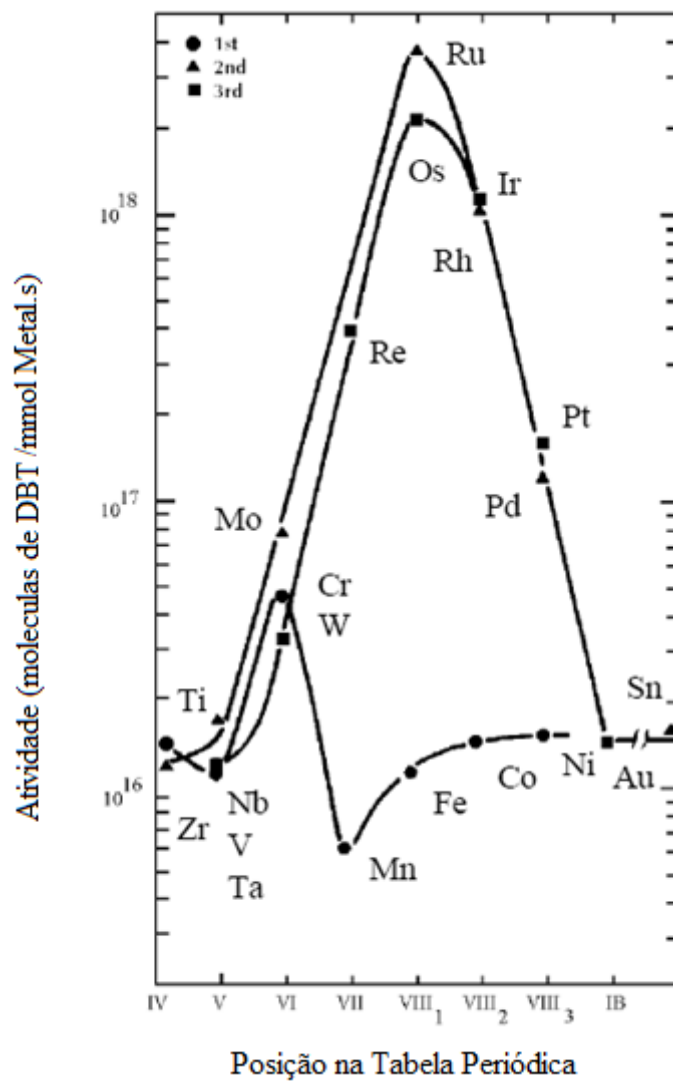


Figura 2.6 – Tendências para o HDS do DBT em um reator (autoclave) a 400 °C e 30 bar. Os catalisadores são formados por sulfetos mássicos de metais de transição (PECORARO e CHIANELLI, 1981).

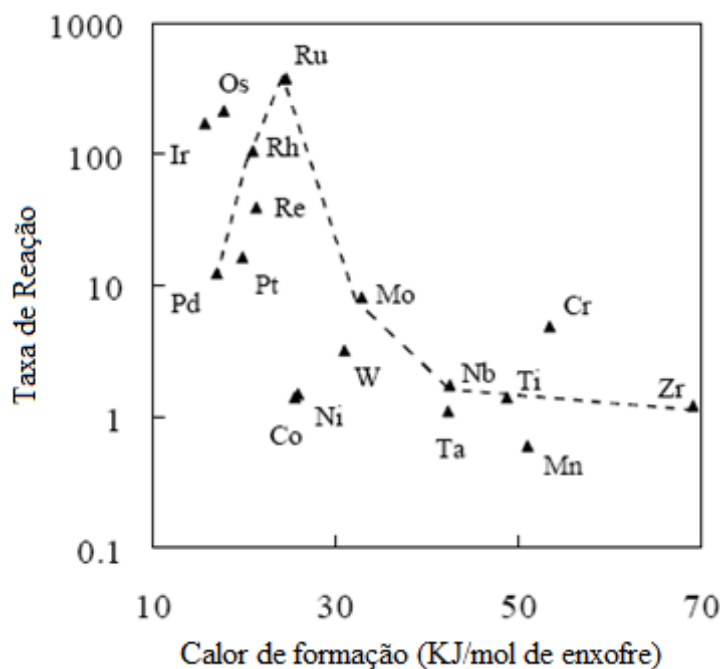


Figura 2.7 – Atividade no HDS em função do calor de formação dos sulfetos mássicos de metais de transição (TOPSOE et al. (1993).

2.6. Mecanismos de Dessulfurização

Apesar de um progresso significativo no entendimento do processo HDS, muitas questões fundamentais relativas aos detalhes do ciclo catalítico e na ação do promotor ainda vêm sendo discutidas. Dentre as várias teorias e modelos que se apresentam na literatura, destacam-se os mecanismos via hidrogenólise (ou dessulfurização direta de enxofre) e hidrogenação (SULLIVAN e EKERDT, 1998).

Assume-se que os sítios catalíticos envolvidos nas reações de HDS se encontram nas vacâncias de enxofre que ocorrem nas bordas das fases MoS_2 ou WS_2 , como apresentado na Figura 2.8. Conseqüentemente, a atividade catalítica não depende somente da facilidade do qual o átomo de enxofre é removido do hidrocarboneto, mas também pela taxa em que o heteroátomo de enxofre pode ser removido do catalisador gerando esta vacância. Portanto, a atividade catalítica dos sulfetos de metais de transição está relacionada com a força de ligação metal-enxofre.

O mecanismo de dessulfurização de moléculas na forma de anéis, como o tiofeno e seus derivados, envolve a hidrogenação dos anéis insaturados seguido da quebra das ligações entre o heteroátomo e o carbono vizinho, conduzindo à remoção do átomo de enxofre da molécula na forma de H_2S . A Figura 2.9 ilustra de forma simplificada como ocorre esse mecanismo: o primeiro passo envolve a hidrogenação do anel insaturado seguido pela quebra da ligação C-S. O butadieno é o primeiro produto sem enxofre dessa reação, embora na prática o 1-buteno seja o produto mais abundante, podendo ocorrer a formação de isômeros, trans-2-buteno e cis-2-buteno (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2003).

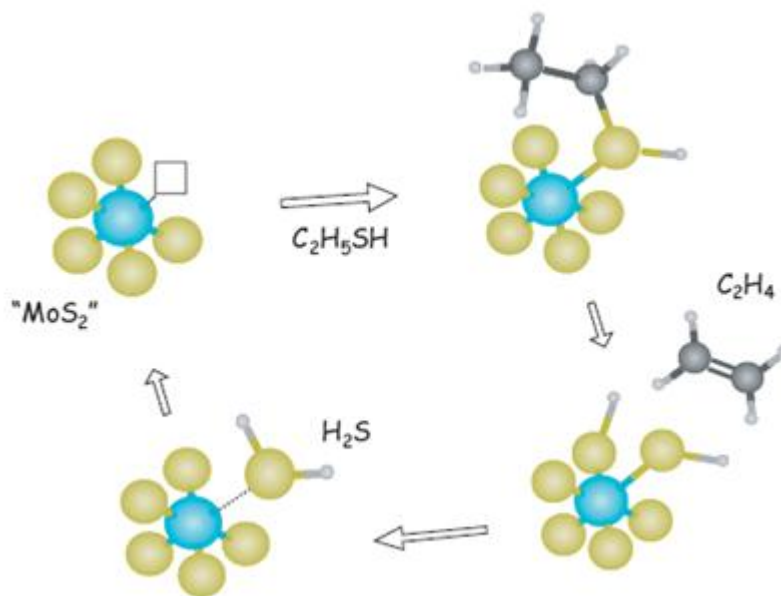


Figura 2.8 – Representação esquemática do ciclo catalítico para o HDS de hidrocarbonetos sulfurados (etano tiol) pela vacância de enxofre em MoS_2 (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2003).

NEUROCK et al. (2007), apresentam um mecanismo de hidrogenação para HDS do tiofeno. O ciclo geral de reação para esta rota é descrito na Figura 2.10, que envolve a adsorção do tiofeno e hidrogênio, hidrogenação do tiofeno para dihidrotiofeno, ativação da ligação carbono-enxofre, e etapas de remoção de enxofre. Porém, este ciclo é bastante geral e os mecanismos que controlam cada uma dessas etapas ainda não estão bem elucidadas.

Por outro lado, WANG et al. (2001), propuseram um mecanismo via hidrogenólise para o HDS do tiofeno, DBT, DMDBT e seus derivados sobre catalisadores CoMo e Mo suportados (Figuras 2.11 e 2.12, respectivamente).

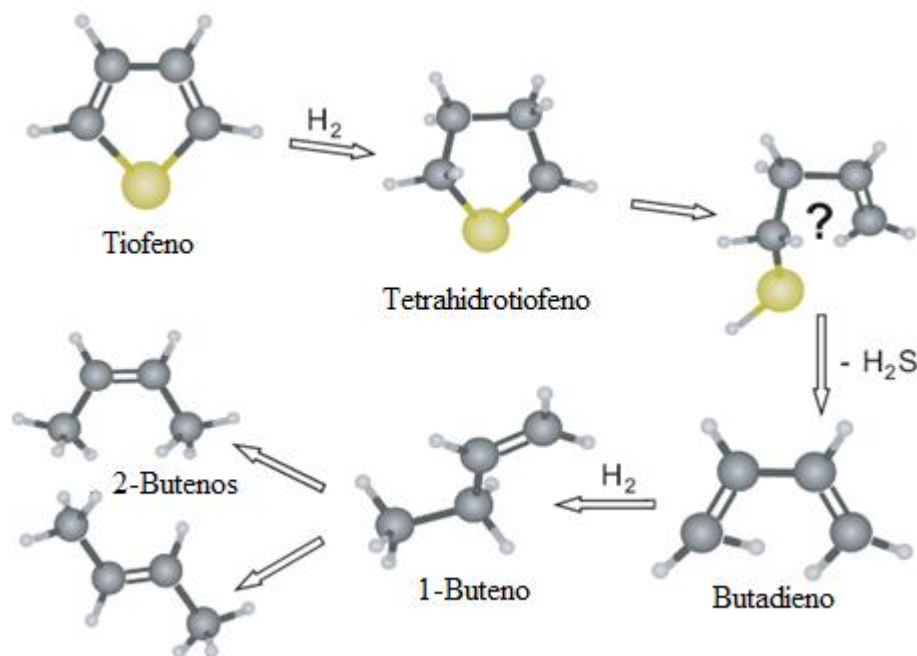


Figura 2.9 – Mecanismo de reação global para a hidrodessulfurização do tiofeno (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

Segundo esse mecanismo (Figura 2.11), durante o processo de HDS sobre catalisadores CoMo, o átomo de enxofre (S*) (na forma de H₂S, Tiofeno, BenzoTiofeno, DBT ou outros derivados) tende a unir-se ao átomo de Co pela ligação com hidrogênio. A ligação Co-S, que liga os átomos de Co e Mo é fraca e, então, quebrada. Com o rompimento dessa ligação (Co-S), um grupo SH é formado reagindo com uma molécula de hidrogênio adsorvido e formado, também, um cátion (Co) na superfície. Os dois grupos SH ligados ao átomo de Mo se rompem para a liberação do átomo de enxofre do sítio ativo na forma de H₂S e, então é formada uma ligação dupla Mo=S. No entanto, pela reação do átomo de S com espécies de hidrogênio adsorvidas, essa ligação dupla se rompe formando um novo grupo SH e um cátion de Mo⁺. Logo, os dois cátions Mo⁺ e Co⁺ exercem forças atrativas para a molécula contendo o átomo de enxofre, extraindo o átomo de enxofre que (S*) liga os átomos de Co e Mo. Assim, o ciclo desse mecanismo se

completa, e uma nova molécula de H_2 se adsorve na superfície para preencher a vacância formada (WANG et al., 2001).

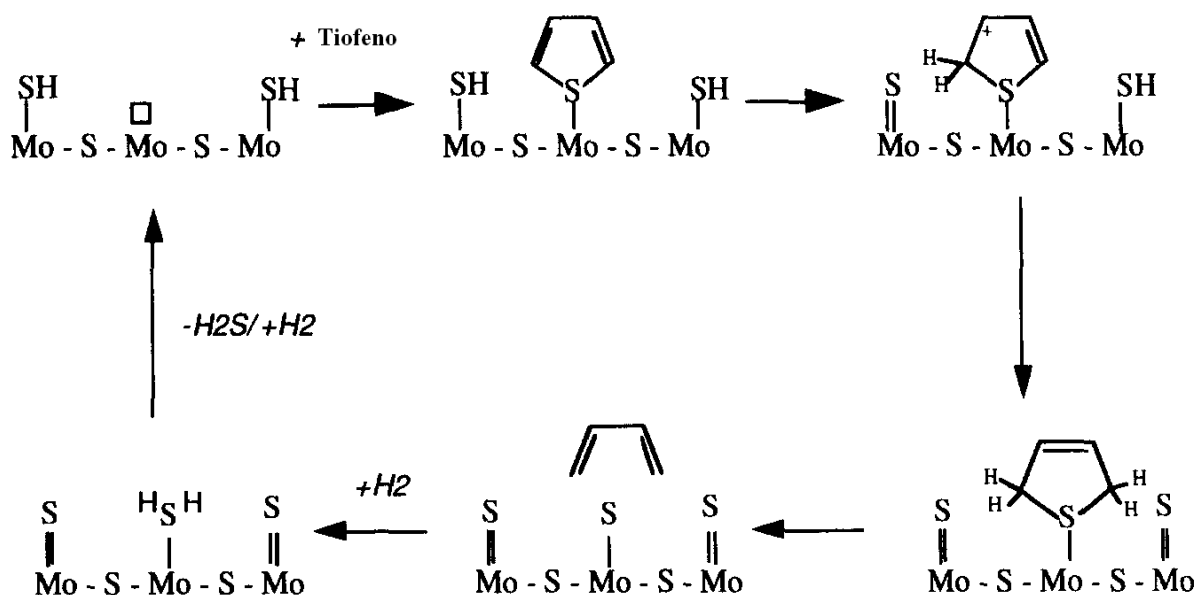


Figura 2.10 – Ciclo catalítico geral para o mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno (NEUROCK, 1997).

O mecanismo para o ciclo de HDS sobre catalisador contendo somente Mo (Figura 2.11) segue a mesma sequência, porém, a ligação $Mo-S$ é muito forte, mais difícil de romper que em $Co-S$. Conseqüentemente, a taxa de reação de HDS sobre catalisador à base de Mo é mais baixa que para catalisadores $CoMo$. Portanto, pode se extrair, que o rompimento da ligação $Co-S$ ou $Mo-S$ seja a etapa limitante no processo de HDS.

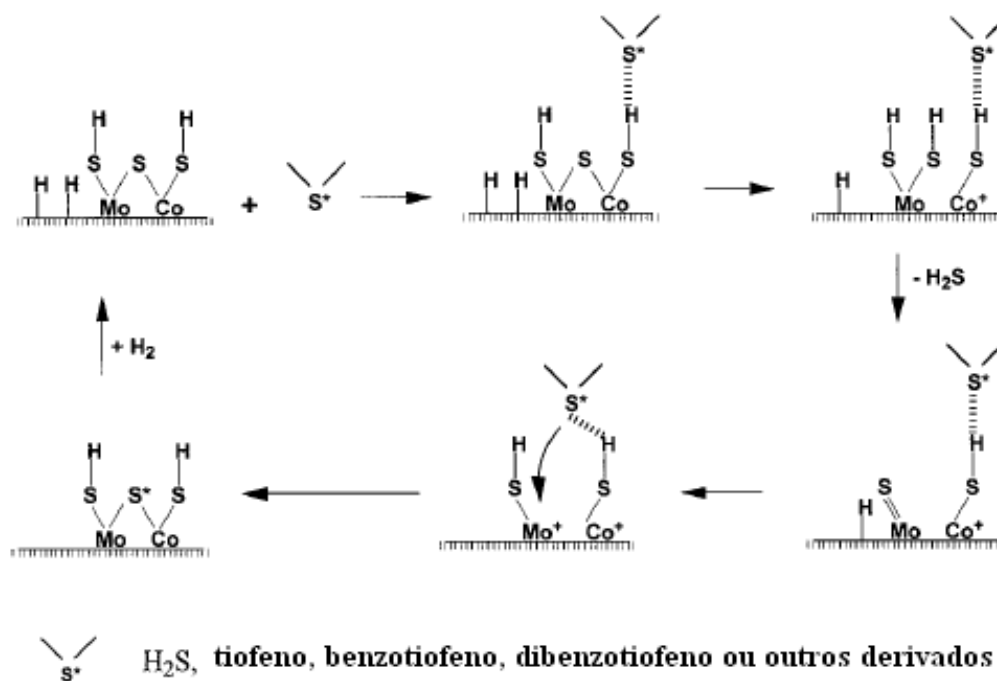


Figura 2.11 – Mecanismo de HDS para catalisadores à base de CoMo (WANG et al., 2001).

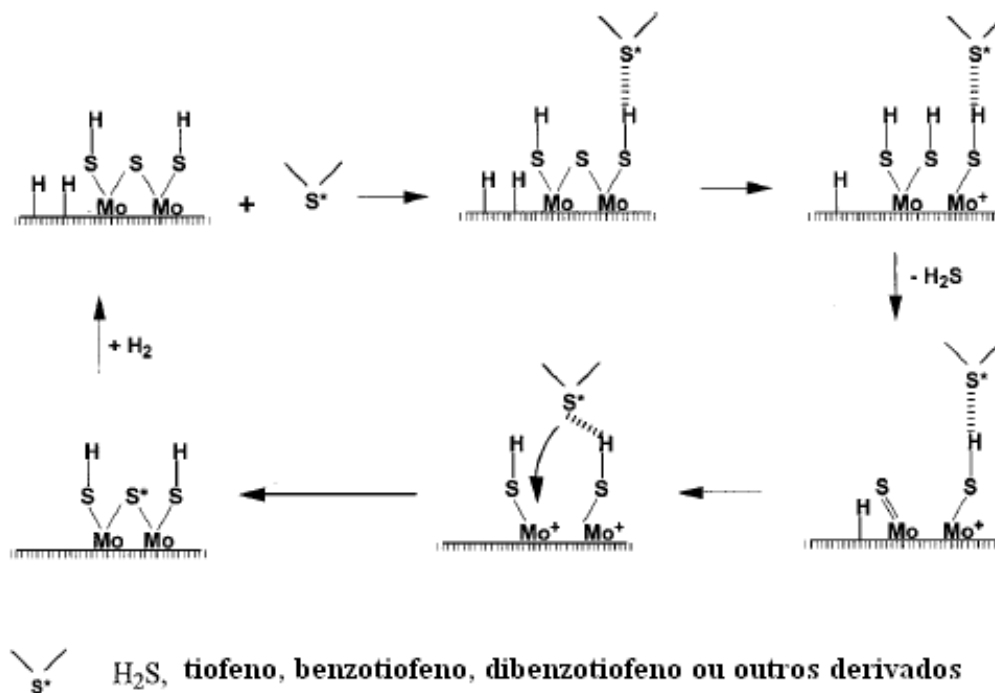


Figura 2.12 – Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo (WANG et al., 2001).

2.7. Suportes para Catalisadores de HDS

A utilização de catalisadores suportados além de se apresentar como uma solução econômica (diminuição da quantidade e, portanto, do custo do metal ativo) se apresenta como uma grande alternativa para se aumentar a relação atividade por massa de fase ativa através da melhoria da dispersão e, interação metal-suporte. Os suportes são de grande importância para a introdução das fases metálicas no catalisador e deve proporcionar ao catalisador as seguintes características: (a) melhorar as propriedades mecânicas; (b) contribuir na dissipação de calor gerado durante a reação; (c) aumentar a resistência ao envenenamento; (d) prevenir a sinterização, (e) dispersar as fases ativas e proporcionar outros tipos de sítios.

Portanto, a otimização ou a síntese de novos suportes é de grande interesse em catálise, sendo o principal objetivo a obtenção de materiais com propriedades específicas para cada tipo de reação.

Muitas pesquisas sobre a investigação de novos catalisadores para HDS, HDN e outros processos de HDT envolvendo a fase ativa, suportes e promotores vêm sendo realizadas. Nesse aspecto, suportes porosos se apresentam como materiais de grande interesse. O aprimoramento da síntese desses materiais gera novas expectativas para os processos aplicados ao refino do petróleo, no sentido: melhorar sua alta área superficial e volume poroso, permitindo melhorar a dispersão das fases metálicas ativas e a acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros.

No HDT a γ - Al_2O_3 , como já observado, é o suporte mais utilizado para catalisadores CoMo ou NiMo, pelas seguintes características:

- Baixo custo;
- Facilidade de moldagem;
- Promove boa dispersão das fases ativas;
- Boa resistência térmica e mecânica.

O termo alumina abrange um grande número de produtos que apresentam propriedades e aplicações variadas como adsorventes, catalisadores, materiais cerâmicos, abrasivos e refratários, além de matéria prima na manufatura do alumínio metálico. É obtida, principalmente, através do

processo Bayer a partir da bauxita, processo esse que gera hidróxidos de alumínio, aluminas ativadas e aluminas calcinadas.

Alumina, é o nome dado ao composto genérico que é constituído de uma série de óxidos e hidróxidos de alumínio, de fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < n < 3$. Para o uso da alumina em aplicações catalíticas é necessária sua ativação (na faixa de 200 a 1200 °C), a qual promove a desidratação de hidróxidos de alumínio. Essa ativação pode produzir uma variedade de materiais de alumina, chamada de aluminas de transição até a formação da α -alumina (ocorre na natureza na forma do *coríndon*) (ver Figura 2.13), denominadas como: gama (γ), delta (δ), teta (θ), kapa (κ), qui (χ) e eta (η) (CESQUINI, 2002). A alumina, principalmente na sua forma γ - Al_2O_3 , é amplamente usada em catálise como suporte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais (CESQUINI, 2002).

Uma metodologia muito interessante para a síntese da alumina é o processo de síntese sol-gel. Este método representa uma rota de preparo de sólidos que permite obter materiais de alta pureza, homogeneidade, porosidade, área específica e polaridade superficial dos materiais. O método sol-gel, atualmente, é usado em diversas áreas: materiais piezelétricos, sensores e biosensores, cerâmicas magnéticas, condutores, eletroquímica (eletrodos modificados, sólidos eletrolíticos, eletrocromismo), adsorventes cromatográficos e catalisadores (BRINKER, 1990).

O processo sol-gel envolve primeiramente a formação de um sol seguida pela formação de um gel. O sol, suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas num líquido, pode ser obtido pela hidrólise e condensação de um precursor. A condensação das partículas do sol em uma rede tridimensional produz o gel, uma suspensão coloidal de partículas líquidas dispersas num sólido, semelhante a um sólido encapsulando num solvente. As vantagens deste processo estão em: i) obter materiais de alta pureza; ii) mudar as características físicas como distribuição de tamanho e volume dos poros; iii) variar a homogeneidade em nível molecular; iv) síntese à baixas temperaturas; v) introduzir vários componentes em uma única etapa e vi) produzir sólidos com variadas propriedades texturais. Por outro lado, apresenta como desvantagem (em comparação à preparação da alumina pelo método tradicional) o custo elevado dos reagentes e a utilização de grandes quantidades de solventes.

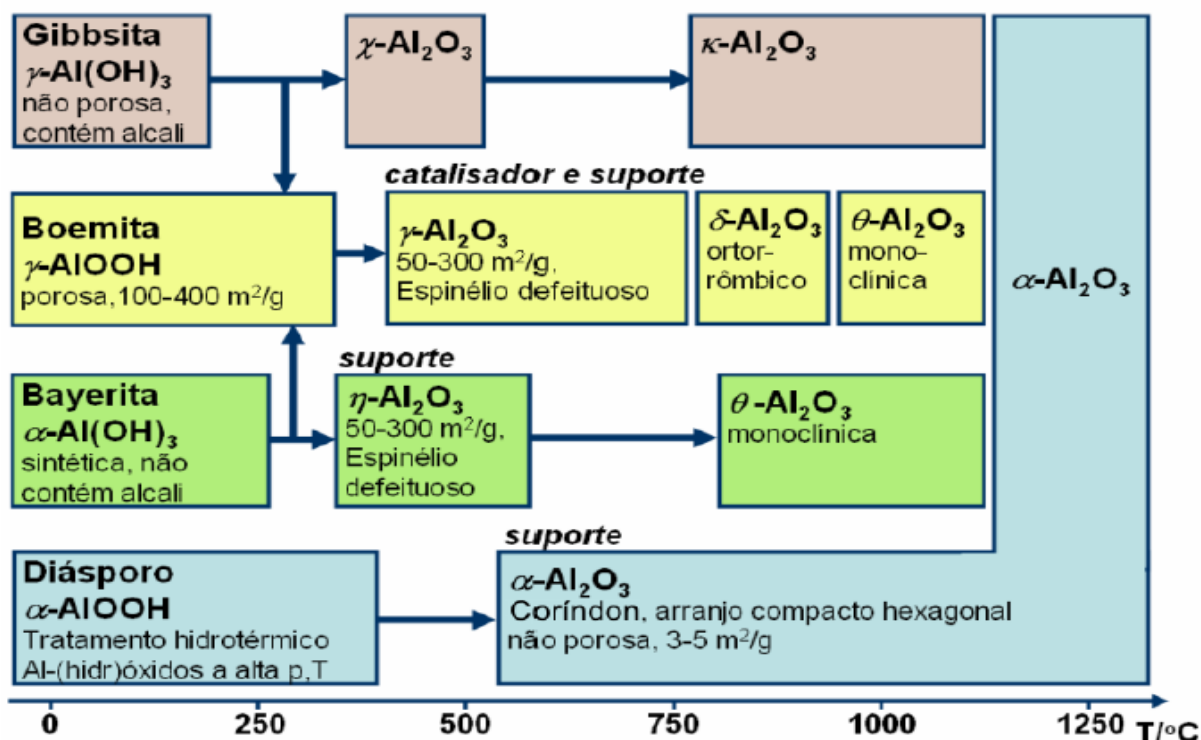
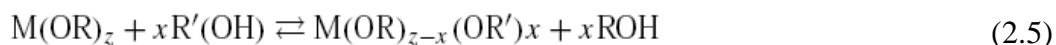


Figura 2.13 – Seqüência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico (CESQUINI, 2002).

A síntese sol-gel oferece excelente controle da mistura reacional a ser utilizada devido à sua habilidade de alterar e combinar a reatividade relativa dos precursores. Outra vantagem é a de poder introduzir o precursor durante a síntese sol-gel da. Além dessa conveniência, o procedimento sol-gel pode promover interações únicas metal-óxido ou óxido-óxido que não são possíveis por outros métodos de preparação (KO, 1997). O precursor metálico de interesse catalítico na preparação sol-gel pode ser um sal ou um alcóxido dissolvido em um solvente apropriado ou numa suspensão coloidal estável de sol pré-formado.

De acordo com LIVAGE et al. (1988), a síntese sol-gel da alumina pode ser descrita pela reação de permutação alcoólica, hidrólise e reações de condensação, que são competitivas com alcoxolação, oxolação e olação, como segue:

- *Permutação alcoólica*

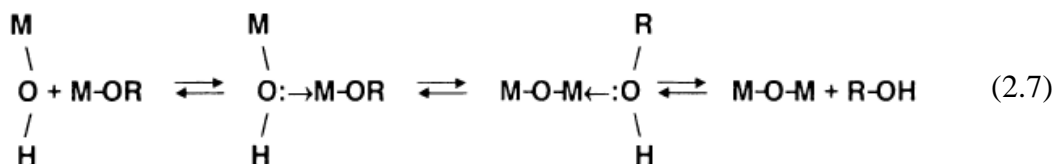


- Hidrólise

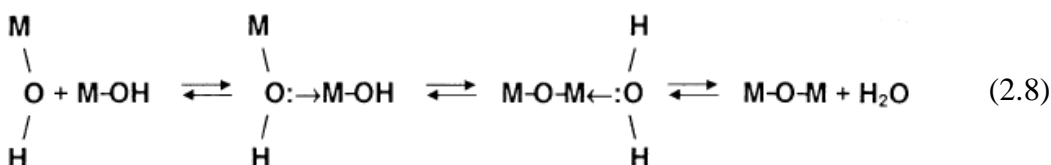


- Reações de condensação

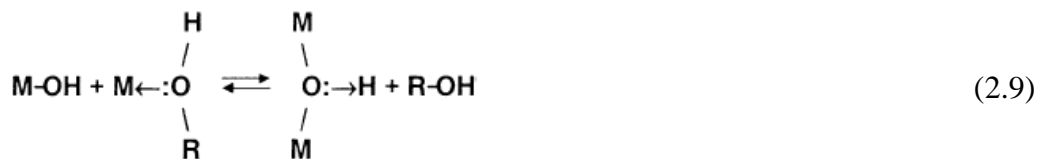
Alcoxolação :



Oxolação:



Olação:



A estrutura final do gel depende da contribuição relativa da alcoxolação (reação 2.7), oxolação (reação 2.8) e olação (reações 2.9 e 2.10), porque essas reações desenvolvem o esqueleto tridimensional da alumina.

Além da alumina, vários outros tipos de óxidos porosos vêm sendo utilizados como suporte para Mo ou W e Co ou Ni e utilizados na avaliação da dessulfurização de diferentes compostos organo-sulfurados. Dentre os mais estudados destacam-se SiO₂, MgO, ZrO₂, TiO₂ e alguns óxidos mistos (DAHAR et al., 2003). Dentre os inúmeros suportes óxidos, o ZrO₂ (MAITY et al., 2000) e o TiO₂ (DATYE, 1996) têm se mostrado eficientes como suporte para catalisadores devido a sua alta estabilidade em uma ampla faixa de temperatura e sua resistência ao envenenamento, sendo cada vez mais utilizados em várias aplicações, como em células combustíveis

e sensores de gás. No entanto, a baixa área superficial desses materiais tem gerado um grande desafio para a sua aplicação como suporte para catalisadores tanto para a reação de HDS, como para outras reações catalíticas.

Com o objetivo de superar essa deficiência, óxidos mistos desses metais ou com γ - Al_2O_3 têm sido usados como suporte de maneira a aproveitar as vantagens individuais desses óxidos: SiO_2 - Al_2O_3 (DHAR et al., 1994), ZrO_2 - Al_2O_3 , TiO_2 - Al_2O_3 , TiO_2 - ZrO_2 , TiO_2 - SiO_2 , ZrO_2 - SiO_2 (HANPRASOPWATTANA et al., 1998 apud DHAR et al., 2003, SARKAR et al., 2007, GARG et al., 2008).

DUAN et al. (2007), avaliaram o efeito do procedimento de impregnação na preparação de catalisadores suportados para a reação de HDS do diesel. Diferentes teores de Mo (1, 8, 12, 20 e 24) foram depositados sobre alumina para os catalisadores monometálicos e 16 % em massa de MoO_3 e 3,5 % em massa de NiO para o bimetálico. Foram preparados, também, dois tipos de peneiras moleculares mesoporosas (MEM-1 e MEM-2, com diferente acidez) suportando MoO_3 e NiO (12 e 3 % em massa, respectivamente) e um composto mesoporoso (MoSiO_x) com 5 % em massa de MoO_3 . Esses autores, observaram por DRX, IV, DRS-UV_{vis} e adsorção de piridina por IV, a presença de Mo nos suportes, o qual se encontrava altamente disperso, fato que deve favorecer a atividade no HDS. Foi observado, também, que a atividade no HDS dos catalisadores aumenta conforme o teor de Mo é aumentado. Como se observa na Tabela 2.5, o catalisador Cat_{NiMo} exibe uma alta atividade no HDS (maior que um catalisador comercial), o que foi atribuído pelos autores à alta concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

DUAN et al. (2007) observaram, também, que os catalisadores de Mo suportados nos materiais micro-mesoporosos MEM-1 e MEM-2, apresentaram a maior concentração de acidez total, porém, apresentaram atividade menor que os catalisadores suportados com vários teores de Mo. Segundo os autores, sua menor atividade se dá pelo menor diâmetro médio de poros, o que impediria a difusão dos reagentes para a ocorrência da reação.

Tabela 2.5 – Conversão e eficiência no HDS de diesel sobre vários catalisadores a 350 °C, 5 MPa, 1 h e 600 mL de H₂/mL de diesel (DUAN et al., 2007).

Catalisador	MoO ₃ (% em massa)	NiO (% em massa)	S no produto (ppm)	Conversão (%)
Cat 1	1	-	124,9	61,0
Cat 3	8	-	25,1	92,9
Cat 4	12	-	26,4	91,7
Cat 6	20	-	16,0	95,1
Cat 7	24	-	15,5	95,2
Cat _{NiMo}	16	3,5	-	≈ 100
MoSiO _x	5	-	61,9	80,6
Com	26	2,7	17,5	94,5
MEM-1	12	3	36,7	71,0
MEM-2	12	3	71,0	77,8

Com o objetivo de verificar as propriedades promovidas pelo suporte TiO₂, DUAN et al. (2008), prepararam óxidos binários de TiO₂ e Al₂O₃, utilizando diferentes fontes de alumínio (boehmita e cloreto de alumínio), e investigaram a influência do teor de TiO₂ (TiO₂/(TiO₂+Al₂O₃) = 0; 5; 8; 12; 26; 20; 24; 30; 50; 100) utilizado como suporte do catalisador NiW, na atividade do HDS do diesel.

Tabela 2.6 – Conversão e eficiência no HDS de diesel dos catalisadores NiW/TiO₂-Al₂O₃, preparados a partir de AlCl₃ (DUAN et al., 2008).

Catalisador	TiO ₂ (% em massa)	Teor de S (ppm)	Conversão (%)
Alimentação	-	432,49	-
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	0	10,76	97,50
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -5	5	10,7	97,52
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -8	8	8,36	98,07
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -16	16	8,30	98,08
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -20	20	12,41	97,13

Os autores mostraram que os suportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel apresentaram área superficial acima de $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 9 nm. Os resultados das análises físico-químicas de DRX e DRS-UV_{vis} evidenciaram que o Ti incorporado no suporte está interagindo com o metal ativo, o qual conseqüentemente, pode ser reduzido mais facilmente, explicando a alta atividade dos catalisadores na reação de HDS do diesel (Tabelas 2.6 e 2.7).

Tabela 2.7 – Conversão e eficiência no HDS de diesel dos catalisadores $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados a partir da pseudoboehmita (DUAN et al. 2008).

Catalisador	TiO_2 (% em massa)	Teor de S (ppm)	Conversão (%)
$\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	12,72	97,10
$\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$	5	<0,02	≈ 100
$\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-15}$	15	<0,02	≈ 100
$\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-20}$	20	5,63	98,66
$\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25}$	25	20,86	95,04
$\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-30}$	30	20,87	95,03

Como se pode observar das Tabelas 2.6 e 2.7, as séries de catalisadores $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram atividade no HDS ultra-profundo ligeiramente maior que os catalisadores $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ e, o teor ótimo de TiO_2 no suporte para alcançar a máxima eficiência na dessulfurização foi de 5 e 15 % em massa, atingindo conversão de 100 %.

Uma série de catalisadores NiMo e NiW suportados em Si-SBA-15, modificadas pela incorporação de Al ou Ti, foram preparados por OLIVAS e ZEPEDA (2009), com o objetivo de avaliar sua atividade no HDS do DBT. Os autores observaram que a incorporação de Ti na rede da Si-SBA-15 resultou em uma incorporação completa em relação à incorporação de íons de Al e, a incorporação desses metais levou a uma mudança significativa nas propriedades dos catalisadores nas reações de hidrogenação (HID) e dessulfurização direta (DDS), as quais estão fortemente relacionadas às forças dos sítios ácidos gerados pela incorporação de Al ou Ti. Foi observado, para as amostras contendo Ti e W, um desempenho e habilidade de hidrogenação superior que as outras amostras, o que pode ser explicado pela melhor dispersão de W e Ni (conseqüência das propriedades ácidas do suporte contendo titânio).

Como mencionado, dentre os suportes óxidos puros ou mistos, o óxido de zircônio (ZrO_2) vêm sendo apresentado como suporte atrativo para diversos catalisadores, os que têm apresentado alta atividade e seletividade (maiores que quando suportadas somente em alumina). Esse comportamento tem sido atribuído às propriedades físico-químicas facilmente ajustáveis do óxido de zircônio, quanto às suas características estruturais e ácido-básicas, que resultam numa ótima interação fase ativa-suporte. Além disso, a zircônia é mais inerte quimicamente do que suportes clássicos como a sílica e a alumina. Sua resistência térmica e alta resistência mecânica também podem ser vantagens para reações à altas temperaturas.

VRINAT et al. (1994), compararam catalisadores de Mo e NiMo suportados em zircônia e alumina na reação de hidrodessulfurização e desidrogenação. A atividade dos catalisadores suportados sobre zircônia foi significativamente maior. Como anteriormente mencionado, uma desvantagem do uso da zircônia como suporte é sua área superficial bastante baixa ($\approx 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Assim, vários pesquisadores vêm buscando trabalhar com a incorporação de ZrO_2 em outros óxidos como, Al_2O_3 e Nb_2O_5 (RANA et al., 2007 e LU et al., 2004) e materiais mesoporosos de alta área como, MCM-41, SBA-15 (ELICHE-QUESADA et al., 2007 e GUTIÉRREZ et al., 2006). Entretanto, a zircônia pura vem, também, sendo bastante estudada com o objetivo de se aprimorar suas propriedades texturais, como o aumento da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros e diâmetro médio de poros, propriedades as quais podem favorecer uma melhor dispersão das fases metálicas ativas e a difusividade dos reagentes nos poros do catalisador.

OKAMOTO et al. (2002), avaliaram uma série de catalisadores sulfetados de CoMo suportados em Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e SiO_2 na atividade para o HDS do tiofeno. Os catalisadores foram preparados pela exposição do catalisador Mo suportado a vapores de $Co(CO)_3NO$, seguido de uma segunda sulfetação. Nesse trabalho, os autores observaram que as espécies de sulfeto de Co se apresentaram totalmente dispersas e localizados nas bordas das partículas de MoS_2 , indicando a formação da fase CoMoS. Os autores observaram, também, que a atividade específica da fase CoMoS suportada em SiO_2 foi 1,7 vezes maior que a dos outros suportes examinados, indicando que a fase CoMoS(II) é formada no catalisador CoS_x-MoS_2/SiO_2 . Em contraste à fase CoMoS(I) foi observada para os catalisadores suportados nos suportes Al_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 . Os autores classificaram a atividade dos catalisadores suportados na seguinte ordem: $SiO_2 > ZrO_2 \approx TiO_2 > Al_2O_3$.

ELICHE-QUESADA et al. (2007), avaliaram a atividade do catalisador de Ru, variando o teor de Ru entre 1 e 11 % em massa, suportado em MCM-41, ZrMCM-41 e Al_2O_3 , na reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. Por dados de RTP- H_2 e RTP-S, os autores observaram que uma fração do RuS_2 suportado está interagindo com as espécies de Zr-O, evidenciando, assim, o alto desempenho no HDS do DBT para os catalisadores de Ru suportados em ZrMCM-41.

GUTIÉRREZ et al. (2006), estudaram a atividade no HDS do 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) do catalisador NiMo suportado na SBA-15 modificada com Ti e Zr, que foi preparado por deposição química com diferentes teores de metal (até 19 % em massa para TiO_2 ou 22 % em massa para ZrO_2). Os autores evidenciaram que os catalisadores NiMo suportados na peneira molecular Ti (ou Zr) – SBA-15 apresentaram alta atividade no HDS do 4,6-DMDBT. A atividade dos catalisadores aumentou com o aumento de Ti ou Zr no suporte, chegando ao máximo de atividade catalítica com incorporação de 22,4 % em massa de ZrO_2 . Esses autores concluíram que catalisadores de alto desempenho para HDS do DMDBT podem ser preparados usando a peneira molecular SBA-15 modificada com TiO_2 ou ZrO_2 .

GARG et al. (2008) prepararam SBA-15 com Zr (variando-se o teor entre 10 e 50 % em massa) disperso pelo método de hidrólise homogênea de uréia ou no meio de síntese da SBA-15, os quais se mostraram bastante eficientes. Uma série de catalisadores Mo, CoMo e NiMo (8 % de Mo, 3 % de Co ou Ni) foram preparados com o objetivo de avaliá-los na reação de HDS do tiofeno. Pelas análises de DRX, não foi possível observar a presença de fases cristalinas de Mo e Zr indicando que Mo está bem disperso em todos os suportes estudados, apresentando um máximo de dispersão com a adição de 25 % de ZrO_2 . Os catalisadores de Mo/Zr-SBA-15 preparados pelos métodos citados apresentaram atividades similares na reação de HDS, mas Zr-SBA-15 preparada no meio de síntese exibiram maior atividade de hidrogenação, o que foi atribuído à presença de átomos de Zr isolados na estrutura da SBA-15 afetando as propriedades do catalisador. Porém, os autores citam que são necessários outros estudos para que se possa suportar essa hipótese.

DAMYANOVA et al. (2002) prepararam duas series de catalisadores à base de Mo suportados por impregnação na alumina e sílica modificadas com diferentes quantidades de zircônia. Os autores observaram o efeito do teor de zircônio na dispersão do molibdênio: a introdução de uma pequena quantidade de ZrO_2 no suporte gerou um aumento significativo na

dispersão das espécies de MoO_3 suportado, especialmente quando na presença de sílica. O catalisador à base de Mo suportado sobre $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior acidez de Lewis quando comparado com todos os catalisadores suportados em $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Os autores observaram, também, a influência de Zr na redutibilidade das espécies de Mo. A redução das espécies de Mo em $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre mais facilmente quando comparada às espécies suportadas em $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, mas com o aumento do teor de Zr houve uma tendência à diminuição do consumo de hidrogênio durante a redução para as duas séries de catalisadores devido à forte interação entre as espécies de Mo com os suportes. Os autores observaram um máximo na atividade no HDS para o catalisador $\text{Mo/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ com o menor teor de Zr (6,6 % em massa), relacionando esse resultado à maior dispersão das espécies de sulfeto de molibdênio.

LI et al. (2004) prepararam por precipitação séries de óxidos do tipo $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de ZrO_2 (10 %, 20 %, 40 %, 80 % e zircônia pura), utilizando $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e boehmita. Os autores avaliaram os catalisadores sulfetados CoMo suportados sobre esses suportes na reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. Os resultados apresentados mostraram que o catalisador CoMo suportado sobre $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 10 % de Zr apresentou maior atividade catalítica. Os autores justificam que a maior atividade catalítica desse material se dá pela natureza do suporte, especialmente pelas propriedades da superfície, onde o suporte contendo 10 % de Zr apresenta propriedades texturais e uma superfície ácida mais propícias que a dos outros suportes para a reação de HDS. Os autores sugerem que esse tipo de suporte pode induzir uma melhor dispersão e morfologia do componente ativo e possíveis interações entre o metal e suporte que favorecem a atividade e/ou seletividade dos catalisadores.

KALUZA e ZDRAZIL (2007) avaliaram catalisadores à base de Mo, que foi depositado a partir de uma solução aquosa para formar monocamadas com densidades de 3,2 e 3,5 $\text{Mo}\cdot\text{nm}^{-2}$ sobre ZrO_2 e ZrO(OH)_2 , respectivamente. O MoO_3 depositado estabilizou a alta área específica do suporte ZrO(OH)_2 ($311 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) após a calcinação, porém, sua atividade no HDS do dibenzotiofeno foi baixa. Por outro lado, a atividade para o MoO_3 depositado sobre ZrO_2 de fase monoclinica foi duas vezes maior que o suportado sobre Al_2O_3 (catalisador comercial de referência BASF M8-30). Os autores desse trabalho depositaram, também, CoO e NiO sobre o catalisador $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$. Eles observaram que a deposição de Co e Ni resultou numa atividade para o HDS maior, verificando o efeito promotor desses metais.

O método de preparação dos catalisadores, além do tipo de suporte empregado se apresenta, também, como uma variável de grande importância.

BERGWERFF et al. (2006), estudaram a influência da composição da solução de impregnação de complexos de Mo. Foram preparados catalisadores por impregnação convencional (via úmida), com ajuste de pH (até 9) e com complexos de citrato. Segundo os autores, a utilização de uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio com ajuste do pH em 9 ou o método do citrato evita que ocorra a formação de espécies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ predominantes em soluções contendo sal de Mo a pH entre 5 e 6. Segundo esses autores, a pH igual a 9, MoO_4^{2-} é formado preferencialmente (reação 2.10).



BERGWERFF et al. (2006) observaram que os catalisadores impregnados com o ajuste de pH em 9 ou método citrato apresentaram atividades maiores que os impregnados com pH igual a 6 (Figura 2.14). Os autores atribuíram essa diferença de atividade à maior dispersão das espécies de Mo no suporte alumina, devido à menor formação de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ e de MoO_3 mássico.

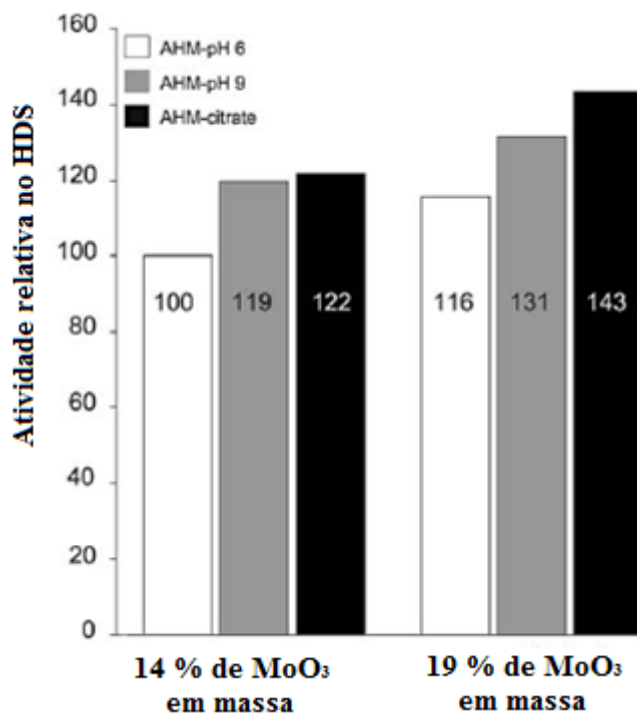


Figura 2.14 - Diagrama de barras mostrando os resultados de atividade no HDS de diferentes catalisadores (BERGWERFF et al., 2006).

Capítulo 3

Proposta de Trabalho

De acordo com o contexto apresentado, a eliminação de compostos sulfurados por processos catalíticos é de grande importância na produção de combustíveis limpos. Portanto, para maximizar a eficiência desses processos é estratégica a busca por novos tipos de catalisadores e/ou suportes e, conseqüentemente, o estudo de metodologias de preparação de suportes e de incorporação das espécies metálicas precursoras da fase ativa.

Apesar de vários estudos considerando outras fases ativas, os catalisadores à base de molibdênio ou tungstênio suportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e promovidos por níquel ou cobalto são os mais utilizados em processos de HDS. Em relação à preparação de novos suportes para catalisadores de HDS, estudos recentes utilizam a síntese sol-gel na obtenção de óxidos eficientes e com propriedades físico-químicas e texturais melhoradas, com destaque para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 .

Assim, a pesquisa desenvolvida teve como objetivos a preparação de catalisadores à base de Mo, CoMo e NiMo suportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, suportes esses que foram sintetizados através do processo sol-gel. No trabalho se verifica o efeito na atividade dos catalisadores na reação de HDS do tiofeno da incorporação das espécies metálicas precursoras da fase ativa via impregnação tradicional ou através da sua adição no meio de síntese do suporte. O trabalho foi desenvolvido através da seguinte sequência de etapas:

- ✓ Preparação de suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ via processo sol-gel, variando o teor em massa de Al_2O_3 (x) e ZrO_2 (y) no suporte (onde $x = 100, 80, 60$ e 0 e $y = 100-x$).
- ✓ Preparação dos óxidos precursores dos catalisadores através da incorporação por impregnação úmida dos sais de Mo, Co ou Ni nos suportes preparados.
- ✓ Preparação dos óxidos precursores dos catalisadores de Mo, CoMo e NiMo através da incorporação *in situ* no processo sol-gel de síntese dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ variando nesses últimos o teor em massa de Al_2O_3 (x) e ZrO_2 (y) no suporte (onde $x = 100, 80, 60$ e 0 e $y = 100-x$).

- ✓ Caracterização dos suportes e catalisadores através de: fluorescência de raios X; análise termogravimétrica; difração de raios X; fisissorção de nitrogênio; potencial zeta; redução com hidrogênio a temperatura programada; espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta e do visível; e microscopia eletrônica de transmissão.
- ✓ Avaliar o impacto do método de incorporação de Mo, Co ou Ni na atividade e seletividade dos respectivos sulfetos metálicos na reação de HDS do tiofeno.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados na síntese dos suportes e na obtenção dos óxidos precursores dos catalisadores Mo, Co e Ni incorporados ao suporte por impregnação ou por incorporação de seus respectivos precursores no meio de síntese do suporte. São descritas, também, as técnicas de caracterização utilizadas na determinação das propriedades físico-químicas dos suportes e dos catalisadores e a avaliação dos catalisadores na reação de hidrodessulfurização do tiofeno.

4.1. Preparação dos Suportes

Os suportes γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂ foram preparados utilizando uma adaptação (Anexo 1) do método de LEBIHAN et al. (1994). Foi preparada uma mistura com composição molar de: **1 X** : **8,5** 2-Butanol : **5** 1,3-Butanodiol : **10** H₂O (onde X representa a fonte precursora de alumínio e/ou zircônio que foram, tri-sec-butóxido de alumínio (TSBA) e propóxido de zircônio (PZr), respectivamente). Os teores de alumina e zircônia nos suportes foram calculados com o objetivo de se obter teores de Al₂O₃ (x) iguais a 100, 80, 60 e 0 % em massa, e teores de ZrO₂ (y) iguais a $100 - x$ (ver nomenclatura dos materiais no item 4.4). Na Tabela 4.1 se mostram os reagentes utilizados na preparação desses suportes.

Primeiramente, o TSBA e/ou PZr era(m) adicionado(s) juntamente com o 2-butanol a um balão e a mistura aquecida a 85 °C e mantida sob agitação por 30 minutos. Então, era adicionado o 1, 3-butanol, deixando a mistura resultante sob agitação por 1 hora. Após esse período, era adicionada água mantendo a mistura por uma hora sob agitação e, em seguida, deixada em

repouso por 1 hora. O excesso de solvente era removido sob vácuo a 45 °C por 24 horas. O gel era finalmente retirado por filtração e secado em estufa a 100 °C por 16 horas.

Para se obter a γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂, procedeu-se à calcinação dos respectivos géis, aquecendo-os (taxa de 1 °C.min⁻¹) em um forno tubular da temperatura ambiente até 500 °C, sob fluxo de ar (140 cm³.min⁻¹) e permanecendo nessa condição por 5 horas.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na preparação dos suportes γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂.

Reagente	Especificação	Fornecedor
Tri-sec-butóxido de alumínio	97 %	Aldrich
Propóxido de zirconio (solução em propanol, 70 %)	-	Aldrich
2-butanol	≥ 99 %	Aldrich
1,3-Butanodiol	99 %	Aldrich

4.2. Incorporação via Impregnação dos Sais Metálicos Precursores dos Óxidos de Mo, Co e Ni nos Suportes γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂.

A incorporação dos sais e obtenção dos respectivos óxidos de molibdênio, cobalto e níquel nos suportes γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂ foi realizado de acordo com o seguinte procedimento:

I) Pesar a quantidade necessária do suporte;

II) Pesar a quantidade necessária do sal de molibdênio em um béquer e dissolver sob agitação magnética em água, ajustando o pH da solução em 9, utilizando hidróxido de amônio como base;

III) Adicionar o suporte (etapa I) ao béquer contendo a solução do sal de Mo (etapa II) e, então, aquecer a suspensão sob agitação a 70 °C, para vaporizar a água.

No caso dos catalisadores bimetálicos, os sais de Co e Ni foram dissolvidos em água (sem ajuste de pH) e adicionados logo após transcorridos 10 min da etapa III, e, então, a suspensão tratada a 70 °C.

Os sais foram impregnados de modo a se obter catalisadores contendo 12 % em massa da fase óxido de metal para os materiais contendo somente Mo e 15 % em massa total para os óxidos precursores dos catalisadores bimetálicos (12 % de MoO₃, 3 % de NiO ou 3 % CoO). Na Tabela 4.2 se apresentam os reagentes utilizados na preparação dos óxidos precursores dos catalisadores.

A metodologia empregada na dissolução do sal de Mo foi realizada seguindo o método descrito por BERGWERFF et al. (2006), os quais prepararam catalisadores à base de molibdênio ajustando em 9 o pH do meio aquoso da solução contendo o sal de Mo. Segundo esses autores, ao se adicionar o NH₄OH na solução aquosa contendo o sal de Mo é formada preferencialmente a espécie MoO₄²⁻. Conforme esses autores, diferentemente do observado no método tradicional de impregnação (solução aquosa contendo sal de Mo com pH entre 5-6), que favorece a formação de espécies na forma Mo₇O₂₄⁶⁻, o método descrito acima favorece uma maior dispersão das espécies de Mo.

Tabela 4.2 – Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

Reagente	Especificação	Fornecedor
Heptamolibdato de amônio tetrahidratado	Puris P.A.	Riedel – de Haën
Nitrato de cobalto hexahidratado	Puris P.A.	Riedel – de Haën
Nitrato de níquel hexahidratado	Purum P.A.	Fluka

Após a impregnação os materiais resultantes eram submetidos a um processo de calcinação, com a finalidade de decompor os sais de molibdênio, níquel ou cobalto e assim obter os respectivos óxidos sobre a superfície do suporte. O processo de calcinação foi realizado aquecendo os sólidos em um forno tubular (taxa de 10 °C.min⁻¹), desde a temperatura ambiente até 500 °C, sob fluxo de ar de 140 cm³.min⁻¹, permanecendo nessa condição por 5 horas.

4.3. Incorporação dos Sais Metálicos Precursores dos Óxidos de Mo, Co e Ni no Meio de Síntese (*in situ*) Durante a Preparação dos Suportes γ - Al_2O_3 , ZrO_2 e γ - Al_2O_3 - ZrO_2 .

A incorporação dos sais e obtenção dos respectivos óxidos dos catalisadores de molibdênio, cobalto e níquel no meio de síntese foi realizada a partir de uma mistura reacional possuindo composição molar de: **1 X : 8,5** 2-Butanol : **5** 1,3-Butanodiol : **10** H_2O (onde X representa, como já mencionado, tri-sec-butóxido de alumínio ou propóxido de zircônio). Os sais dos respectivos metais foram incorporados de modo a se obter 12 % em massa da fase óxido de metal para os materiais contendo somente Mo e 15 % em massa total para os óxidos precursores dos catalisadores bimetálicos (12 % de MoO_3 , 3 % de NiO ou 3 % CoO). Os teores de alumina e zircônia nos suportes foram calculados com o objetivo de se obter teores de Al_2O_3 (x) iguais a 100, 80, 60 e 0 % em massa, e teores de ZrO_2 (y) iguais a $100 - x$ (ver nomenclatura dos materiais no item 4.4).

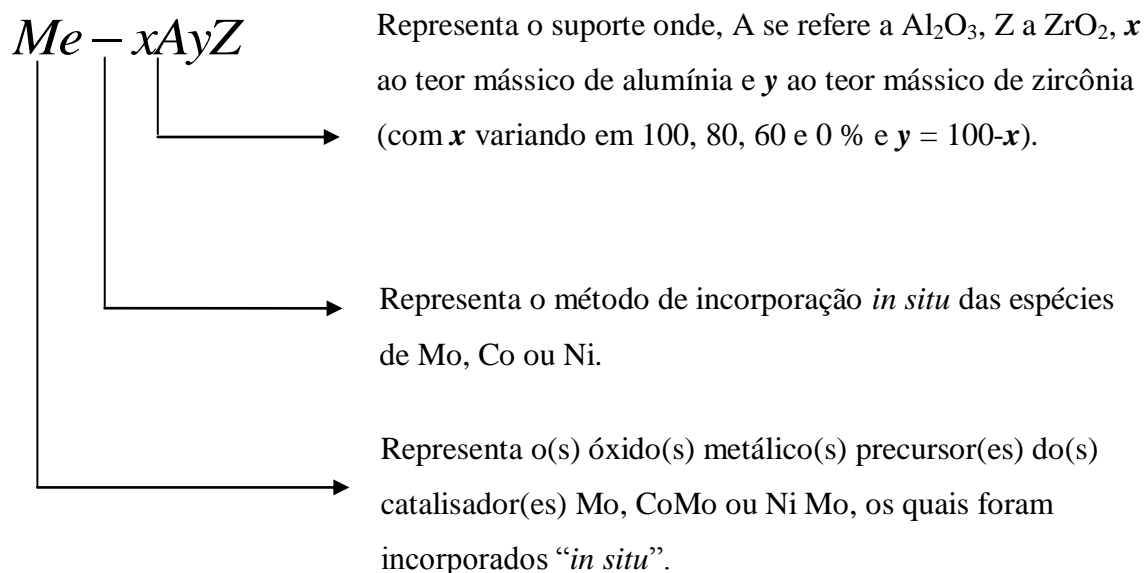
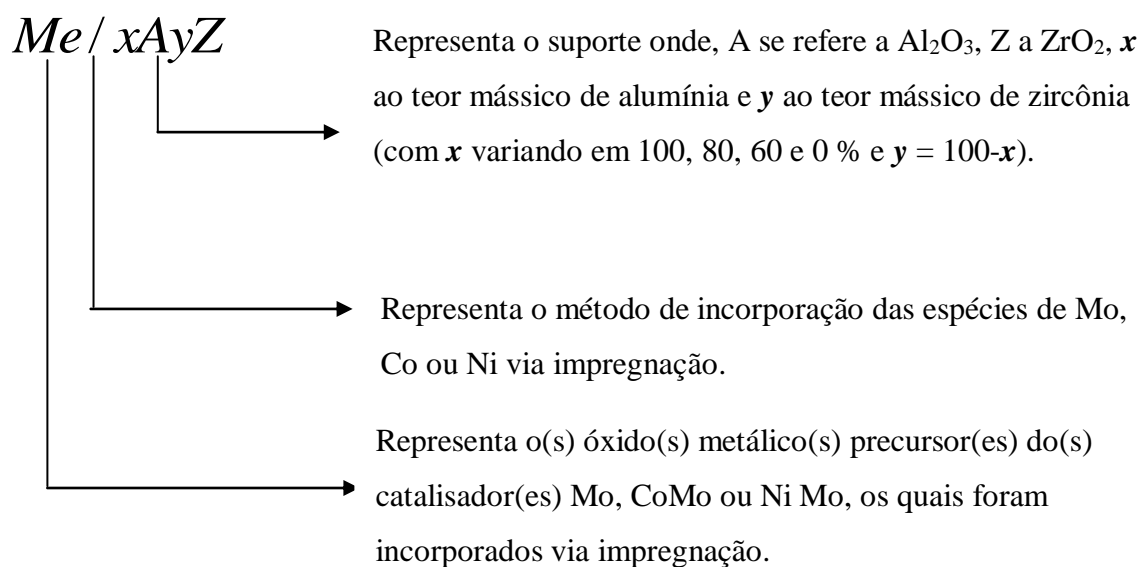
Nas Tabelas 4.1 e 4.2 se mostram os reagentes utilizados na preparação desses materiais.

Primeiramente, o tri-sec-butóxido de alumínio e/ou propóxido de zircônio era(m) adicionado(s) juntamente com o 2-butanol a um balão e a mistura aquecida a 85 °C sob agitação por 30 minutos. Então, era adicionado o 1,3-butanol, deixando a mistura resultante sob agitação por 1 hora. Após esse período era adicionado uma solução aquosa contendo o sal de Mo, com pH ajustado em 9, com hidróxido de amônio. Para os catalisadores bimetálicos era adicionado, logo após a adição da solução de Mo, uma solução aquosa contendo o sal de Co ou Ni (sem ajuste do pH). A mistura reacional resultante era mantida sob agitação por 1 hora, sendo posteriormente deixada em repouso por 1 hora e, em seguida, o excesso de solvente removido sob vácuo a 45 °C por 24 horas, sendo o gel finalmente separado por filtração e secado em estufa a 100 °C por 16 horas.

Para se obter as fases óxidas dos suportes e os óxidos metálicos precursores procedeu-se a calcinação, aquecendo o gel (taxa de $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) em um forno tubular da temperatura ambiente até 500 °C, sob fluxo de ar ($140\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) e permanecendo nessa condição por 5 horas.

4.4. Nomenclatura das Amostras

As amostras preparadas foram identificadas de modo a fornecer informações sobre o tipo de suporte e a(s) fase(s) metálicas incorporadas, como segue:



4.5. Caracterização

As técnicas empregadas na caracterização dos materiais (suportes e catalisadores) são descritas a seguir.

4.5.1. Fluorescência de Raios X

A análise elementar foi realizada por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) que permitiu determinar a quantidade de cada metal presente na amostra.

As análises foram realizadas em um equipamento RIGAKU, modelo RIX 3100 com tubo de ródio. As amostras foram colocadas em um pastilhador e prensadas com uma força de 3000 Kgf. As espécies de alumínio, zircônio, molibdênio, cobalto e níquel foram determinadas na forma de seus respectivos óxidos. As análises foram realizadas no NUCAT/Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ.

4.5.2. Análises Termogravimétricas

A termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) permite determinar a perda de massa em função da temperatura e as temperaturas onde ocorre um determinado fenômeno. A DTG é resultante da derivação da curva TG, possibilitando a verificação de pontos de inflexão que ocorrem na curva de TG devido à desidratação e/ou decomposição, transformação de fase, entre outros fenômenos (CARDOSO, 2001). Como resultado determinam-se propriedades como: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, reações metal-gás, dentre outros (CARDOSO, 2001).

No estudo se verificou a transformação dos géis de Al_2O_3 e ZrO_2 e a decomposição dos sais de molibdênio, cobalto e níquel em seus respectivos óxidos, sob atmosfera oxidante, da

temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹. As análises foram realizadas em uma balança termogravimétrica TA Instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous DSC – TGA no laboratório de catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

4.5.3. Difração de Raios X

A verificação das fases cristalinas dos sólidos e sintetizadas foi realizada empregando-se o método do pó em um equipamento Rigaku Multiflex, operado com radiação CuK_α (λ = 1,5418 nm), tensão de 40 KV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2,0 ° (2θ).min⁻¹ e a determinação realizada entre 5 e 80 ° (2θ). As análises foram realizadas no laboratório de catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

4.5.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C) em um equipamento Quantachrome Corporation (NOVA – 1200). A amostra era acondicionada em um porta amostra e tratada sob vácuo à temperatura de 190 °C por 2 horas, eliminando-se a água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a amostra era transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio entra em contato com a amostra na temperatura do N₂ líquido a pressões $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ variadas na faixa onde fenômeno de adsorção ocorre. Através dos dados obtidos dessa técnica foi possível calcular a área superficial e volume de poros (V_p), pelo método BET (S_{BET}).

Para o cálculo da distribuição do tamanho de poro na amostra analisada foi utilizado o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), a partir da isoterma de dessorção (BARRET,

JOYNER, HALENDA, 1951). As análises foram realizadas no laboratório de catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

4.5.5. Potencial Zeta

O potencial zeta é um indicador útil da carga da superfície do material e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. A medida do potencial zeta é com frequência a chave para compreender processos de dispersão.

As análises para a determinação do potencial Zeta foram realizadas em um equipamento Zeta Sizer, marca Malvern Instruments, modelo ZS. Para as medidas de potencial Zeta utilizou-se celas capilares modelo DTS1060.

Para as medidas do potencial zeta em função do pH, foi utilizado um titulador automático MPT-2 da Malvern Instruments (MPT-2 multi purpose titrator). Para ajuste do pH utilizou-se ácido clorídrico, (HCl - 0,25 ou 0,025 mol.L⁻¹) e como base hidróxido de potássio (KOH - 0,25 mol.L⁻¹).

As amostras foram diluídas em água mili-Q a uma concentração de 1 mg/mL, e deixadas sob agitação durante uma hora. Esperou-se um intervalo de 15 minutos para estabilização do pH para depois realizar a leitura do potencial zeta.

As análises foram realizadas na unidade da Embrapa Instrumentação de São Carlos.

4.5.6. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada

Esse método de caracterização tem como fundamento a medida de consumo de hidrogênio (H₂, agente redutor) associada com a redução de espécies de óxidos presentes na amostra, quando submetida a um regime de aquecimento sob condições de temperatura programada. Normalmente, a técnica utiliza uma mistura de hidrogênio/gás inerte como agente redutor. Para a medida do consumo de hidrogênio utiliza-se um detector de condutividade térmica.

Previamente à análise, o sólido era pré-tratado em atmosfera de N_2 por 1 h a $250\text{ }^\circ\text{C}$. A análise foi realizada utilizando uma mistura de H_2 (5 % V/V) em N_2 com vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, num equipamento Micromeritics modelo 2705 com detector de condutividade térmica, desde a temperatura de 50 até $1000\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O cálculo do consumo de H_2 foi baseado na área dos picos de redução utilizando-se o perfil de redução do CuO como referência.

As análises foram realizadas no laboratório de catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

4.5.7. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS – UV_{vis})

O DRS pode ser utilizado nas regiões do ultravioleta ($200 - 800\text{ nm}$) para catalisadores de alta área superficial podendo ser estudadas as propriedades do sólido e as características da superfície dos catalisadores. Em razão da alta área superficial desses catalisadores é possível gerar grandes perturbações nos espectros de absorção decorrentes do espalhamento de luz. A razão entre a luz espalhada pelo catalisador e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de reflectância difusa.

Através da técnica de DRS é possível obter informações sobre as espécies metálicas suportadas: 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 (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Os espectros por reflectância difusa na região do visível ($200 - 800\text{ nm}$), utilizando MgO como referência, foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar (LIEC/DQ) em um espectrômetro Varian, modelo Cary 5G.

4.5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise por microscopia eletrônica de transmissão permite observar morfologia e identificar fases presentes numa amostra.

A microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétron em área selecionada (DEAS) foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão de marca FEI, modelo Technai G20 operando a 200 kV. A amostra foi preparada partindo de uma suspensão do pó do material em álcool isopropílico e submetido a ultrasom.

Para a identificação das fases dos óxidos precursores dos catalisadores por difração de elétrons em área selecionada foram utilizadas as equações apresentadas na Tabela 4.3 que correspondem à distância interplanar para cada sistema cristalino.

Tabela 4.3 - Equações para o cálculo da distância interplanar, d_{hkl} , com base nos parâmetros da cela unitária e do índice de Miller do plano cristalográfico.

Sistema Cristalino	Distância Interplanar (d_{hkl})
Cúbico ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (310) e $a = 7,95$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal (ZrO_2) (101), $a = 3,59$ e $c = 5,18$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômbico ($\alpha\text{-NiMoO}_4$) (220), $a = 9,59$, $b = 8,75$ e $c = 7,65$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{k^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico (ZrO_2) (-111), $a = 5,14$, $b = 5,20$ e $c = 5,31$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\text{sen}^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sen}^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2.h.l \cos \beta}{a.c} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

Onde, a, b e c são parâmetro de cela unitária.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

4.6. Avaliação Catalítica

A avaliação dos catalisadores foi realizada em um reator do tipo “U”, utilizando 0,1 g de catalisador, operando sob fluxo contínuo a uma vazão total de alimentação de 20 mL.min⁻¹ de uma mistura contendo 8,2 % (mol) de tiofeno em H₂ nas temperaturas de 240, 260, 280 e 300 °C. Optou-se por trabalhar nestas condições, para se evitar a interferência de efeitos difusivos e se obter conversões menores que 20 %.

O fluxo de hidrogênio passava por um saturador contendo o tiofeno, e posteriormente seguia para o reator. O teor de tiofeno da razão C₄H₄S/H₂ foi calculado utilizando a equação de Antoine (SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2007), onde primeiramente se fixou a temperatura do saturador em 20 °C.

Supondo que a mistura gasosa tem um comportamento ideal e regime estacionário, a pressão de vapor do tiofeno pode ser calculada a partir da equação 4.1.

$$\ln(p) = A - \frac{B}{C + T} \quad (4.1)$$

Onde,

$$T = 20 \text{ °C} = 293 \text{ K}$$

$$A = 16,0243$$

$$B = 2869,07$$

$$C = -51,80$$

Logo,

$$\ln(p_{C_4H_4S}) = 16,0243 - \frac{2869,07}{T - 51,80}$$

Portanto,

$$\ln(p_{C_4H_4S}) = 4,1367$$

e,

$$Teor_{C_4H_4S} = \frac{P_{C_4H_4S}}{760} * 100$$

Finalmente,

$$\text{Teor}_{C_4H_4S} = 8,2\%.$$

A conversão do tiofeno foi calculada a partir das frações molares, segundo a equação 4.2:

$$X_A = 100 * \left(\frac{\sum_{i=1}^4 x_i}{\sum_{i=1}^5 x_i} \right) \quad (4.2)$$

Onde,

X_A = conversão do tiofeno;

$$i = \begin{cases} 1 = n - \text{butano} \\ 2 = 1 - \text{buteno} \\ 3 = \text{trans} - \text{buteno} , \\ 4 = \text{cis} - \text{buteno} \\ 5 = \text{tiofeno} \end{cases}$$

$\sum_{i=1}^4 x_i$ - 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 tiofeno não convertido.

A seletividade a produtos isentos de enxofre foi calculada através da equação 4.3:

$$S_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^4 x_i} \quad (4.3)$$

Onde,

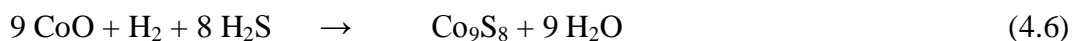
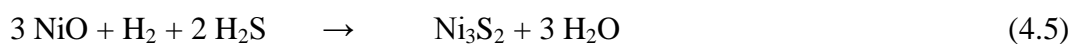
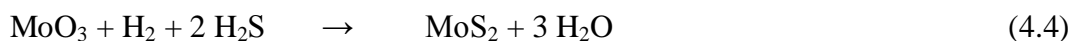
S_i – seletividade de um determinado produto i ;

X_i – fração molar do produto i ;

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

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

A reação procedeu durante 50 min para cada temperatura. Foram retiradas amostras a cada 10 min e os produtos analisados a através de uma coluna MODULO CP 5CB em um sistema Varian micro GC equipado com TCD (modelo CP 4900), utilizando como gás de arraste He. Previamente aos ensaios, os óxidos metálicos eram sulfetados “*in situ*” (segundo as reações abaixo) em reator tubular utilizando uma corrente de H₂S em H₂ (10 % mol/mol) a 400 °C (rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹) por 2 horas.



A partir das medidas de conversão, a taxa de reação foi calculada a partir da média aritmética das taxas obtidas a cada 10 minutos durante o tempo de reação (50 minutos) em cada temperatura de avaliação pela equação 4.7. Observou-se, durante os experimentos, que a conversão se mantinha constante ao longo dos 50 minutos de reação, indicando que os catalisadores não desativavam.

$$(-r_A) = \left(\frac{F_{A0}}{W} \right) \cdot X_A \quad (4.7)$$

Onde,

F_{A0} – vazão molar de alimentação de tiofeno (mol.min⁻¹);

W – massa de catalisador (g);

X_A – conversão do tiofeno.

Os dados de energia de ativação aparente da reação foram calculados para cada catalisador, onde se multiplicou o coeficiente angular das retas do gráfico $\ln(-r_A)$ vs. $1/T$ pela constante universal dos gases (R).

Os ensaios catalíticos foram realizados no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química/COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Este capítulo tem como finalidade apresentar as propriedades texturais e estruturais dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, dos óxidos precursores dos catalisadores incorporados por impregnação ou *in situ*. Discute-se, também, o efeito do método de incorporação nos suportes das fases metálicas de Mo, Co ou Ni na atividade para hidrodessulfurização do tiofeno utilizado como molécula modelo.

5.1. Suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($x\text{AyZ}$)

5.1.1. Fluorescência de Raios X

Após a síntese via sol-gel dos suportes $x\text{AyZ}$ foi realizada a análise química por fluorescência de raios X, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.1. Como se verifica dessa Tabela, a relação Al/Zr é bastante próxima à nominal utilizada na síntese. Pode-se observar, também, que há a presença de Háfnio (Hf), espécie encontrada na fonte de zircônio utilizada (isopropóxido de zircônio).

Tabela 5.1 – Composição química dos suportes.

Suporte	Teor metálico nominal (% em massa)		Teor metálico (análise química) (% em massa)		
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *
100A0Z	100	0	100	0	0
80A20Z	80	20	79,3	20,1	0,6
60A40Z	60	40	54,2	44,5	1,3
0A100Z	0	100	0,6	96,5	2,9

*Hf - Háfio

5.1.2. Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas dos géis precursores dos suportes $x\text{AyZ}$ (Figura 5.1), foi realizada em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 1000 °C. Como se observa da Figura 5.1, ocorreram perdas de massa em torno de 27 % para a amostra 0A100Z e entre 30-40 % para as amostras 60A40Z, 80A20Z e 100A0Z. A perda de massa que ocorre abaixo de 150 °C corresponde à água fisissorvida e ocorre entre 150 – 500 °C à dessorção da água ligada quimicamente e à decomposição do material orgânico residual. No caso das amostras contendo a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ total ou parcial ($x\text{AyZ}$, com x variando de 100, 80 e 60), nota-se que até 500 °C ocorre, em paralelo aos outros eventos, a desidroxilação devido à transição da fase boehmita para γ -alumina (RINALDI e SCHUCHARDT, 2004). Segundo SANTOS et al. (2008), o evento de perda de massa que ocorre à temperaturas entre 300 e 500 °C está associado, para o material contendo somente zircônia, à nucleação do material amorfo para a formação da ZrO₂ polimorfa.

As diferentes perdas de massa observadas nas curvas TG dos diferentes suportes podem ser melhor evidenciadas através dos eventos que surgem derivando as respectivas curvas TG (Figura 5.1)

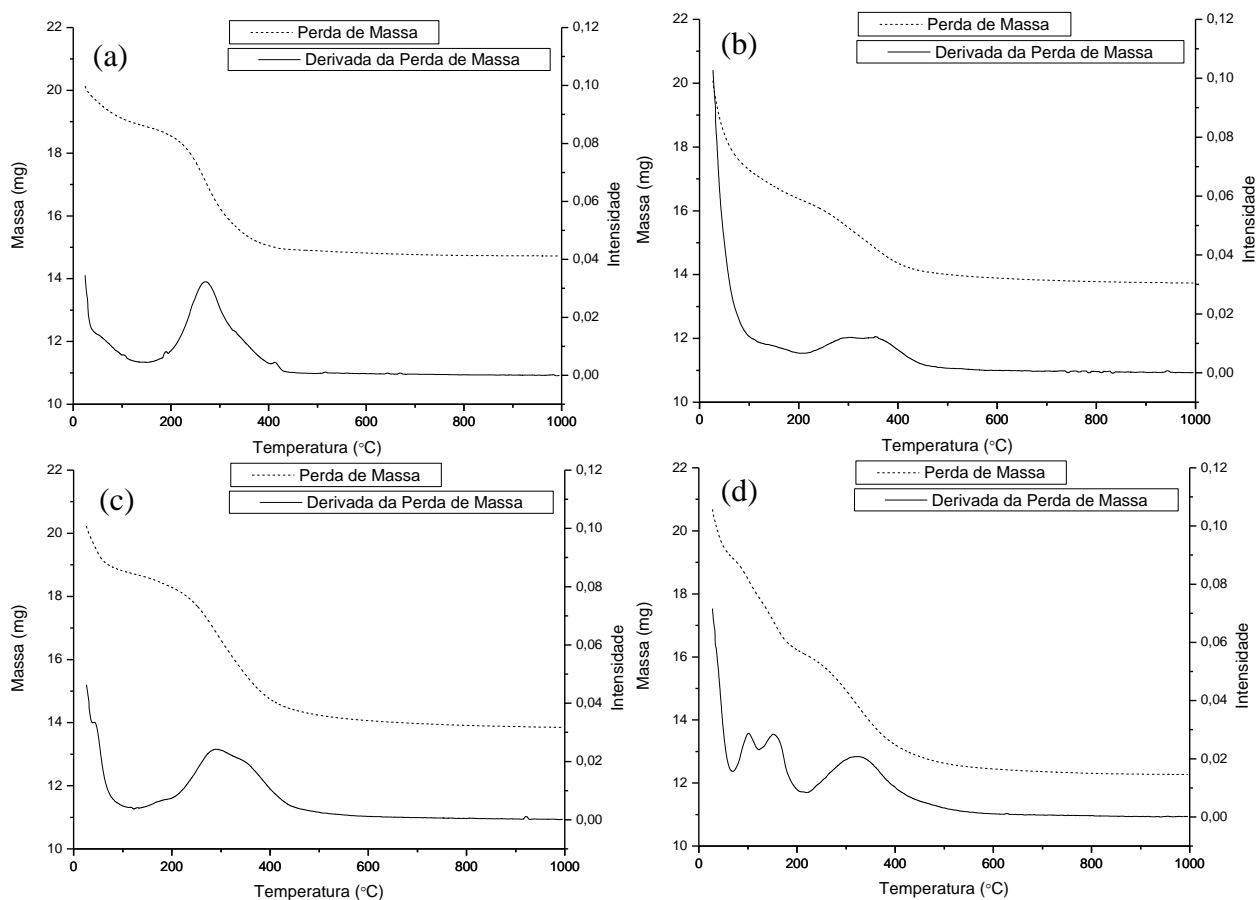


Figura 5.1 – Termogravimetria (TG/DTG) dos suportes $x\text{AyZ}$: (a) 0A100Z; (b) 60A40Z; (c) 80A20Z; (d) 100A0Z.

5.1.3. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos suportes $x\text{AyZ}$ (Figura 5.2) sintetizados pelo método sol-gel apresentaram picos de difração típicos da estrutura γ -alumina (JCPDS-48-0367 e DUMEIGNIL et al., 2003) e da estrutura da zircônia de fase tetragonal e monoclinica (JCPDS-79-1768 e 83-0937, respectivamente).

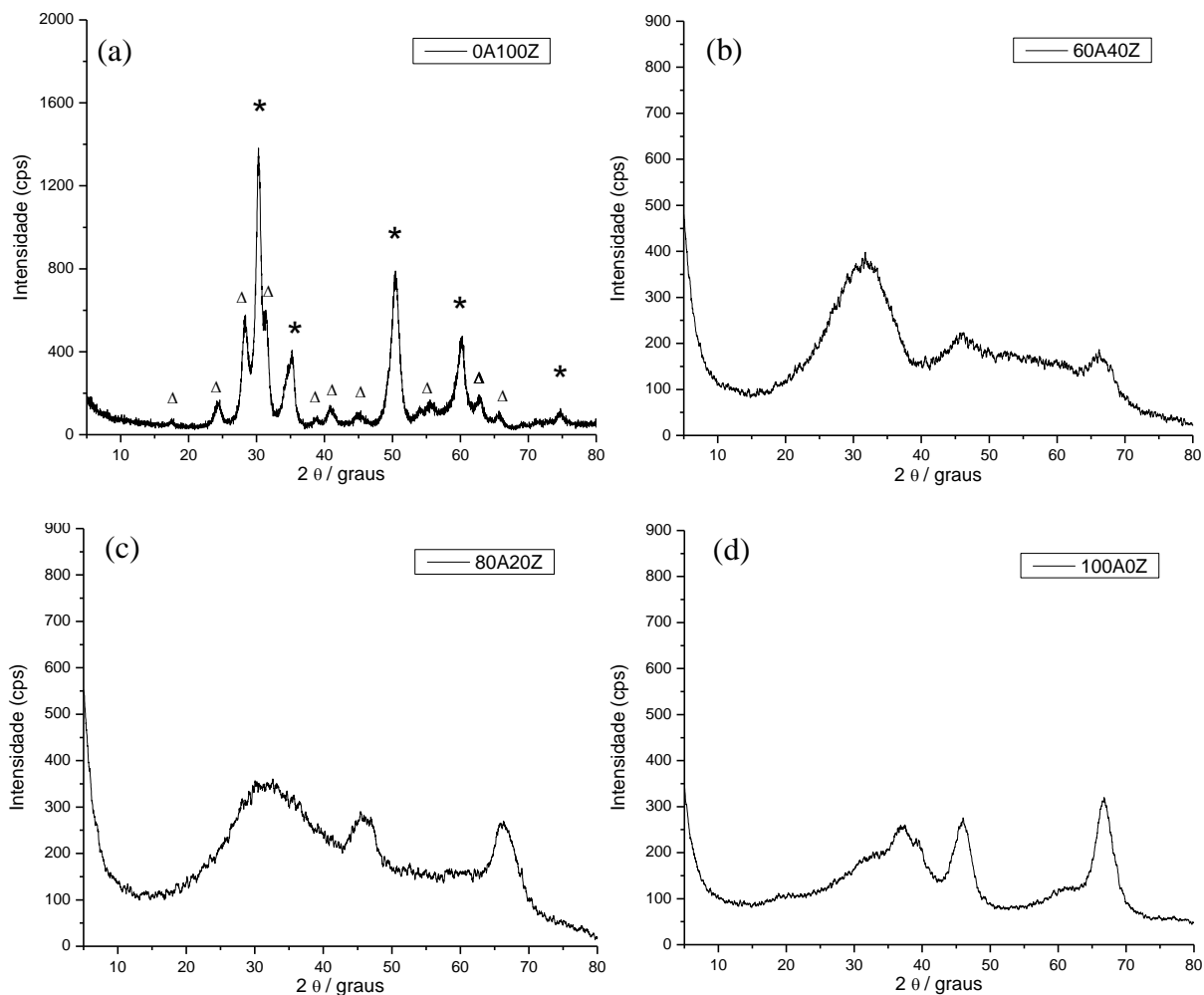


Figura 5.2 – Difratogramas de raios X dos suportes $x\text{AyZ}$: (a) 0A100Z; (b) 60A40Z; (c) 80A20Z; (d) 100A0Z. (Δ) monoclinica, (*) tetragonal.

Através dos difratogramas da Figura 5.2 pode-se observar, também, que a cristalinidade referente à fase da γ -alumina (Figura 5.2d) diminui nos suportes 80A20Z e 60A40Z (Figura 5.2c;b respectivamente), preservando mais claramente as reflexões referentes à estrutura cristalina da γ -alumina, situadas em 46 e 67 $^\circ(2\theta)$. Para esses suportes não foi possível observar picos resolvidos referentes à fase cristalina da zircônia. Entretanto, difração de planos cristalográficos da zircônia de baixa cristalinidade são evidentes nas Figuras 5.2b e 5.2c. Esse resultado evidencia que no sólido calcinado a 500 $^\circ\text{C}$, a zircônia encontra-se bem distribuída na alumina. Quando o sólido foi calcinado a temperaturas maiores que 500 $^\circ\text{C}$, observou-se nos difratogramas (não mostrados) o surgimento de picos de estrutura da zircônia que revelam a

formação de cristaltos maiores. O suporte 0A100Z (Figura 5.2a) apresenta picos resolvidos correspondentes às fases monoclinica e tetragonal da zircônia (SANTOS et al. 2008).

5.1.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N_2

Na Figura 5.3 se apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes.

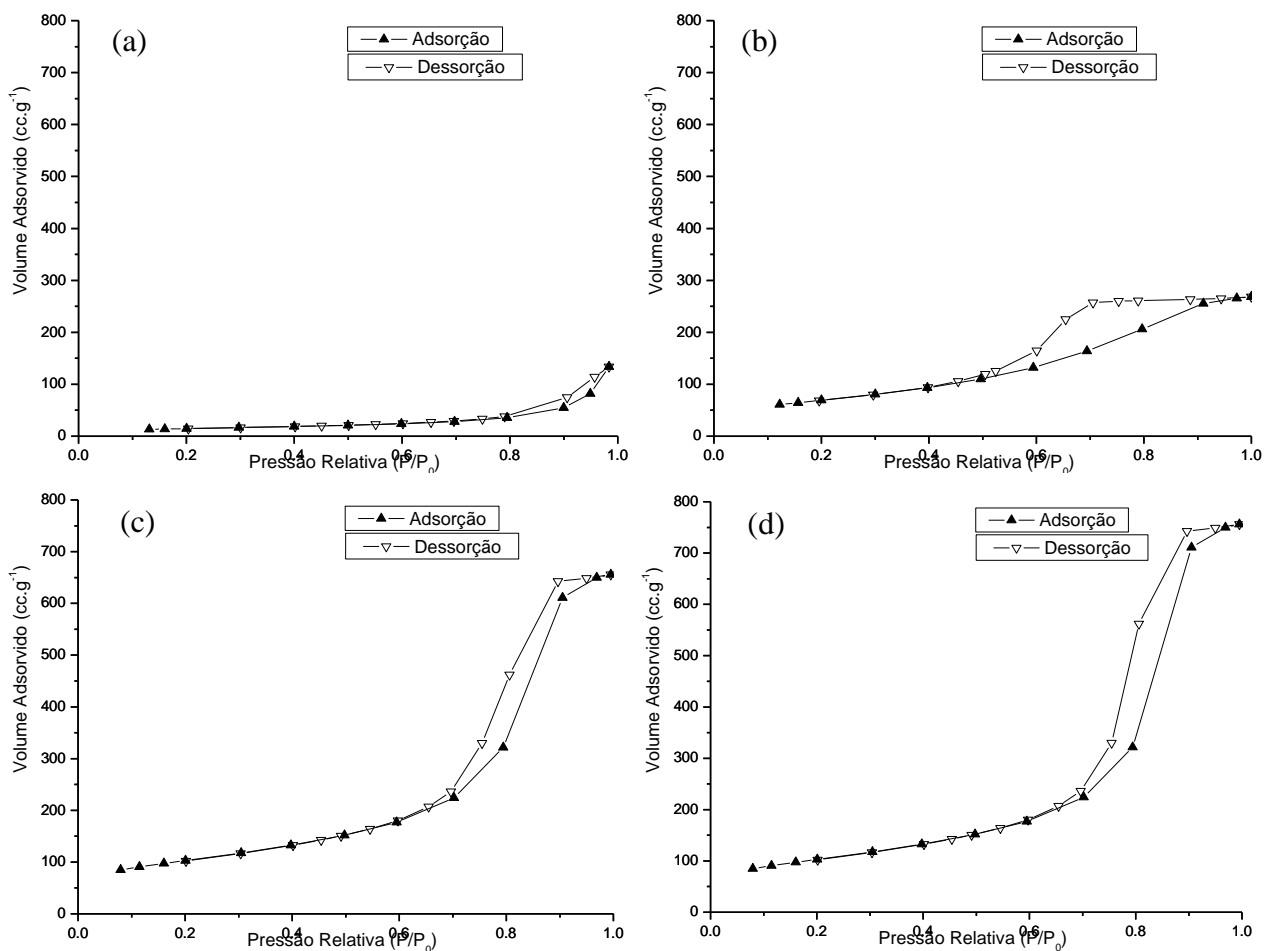


Figura 5.3 – Isotermas de adsorção/dessorção dos suportes $xAyZ$: (a) 0A100Z; (b) 60A40Z; (c) 80A20Z; (d) 100A0Z.

Dessa Figura, pode-se observar que os materiais apresentam isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos (CIOLA, 1981 e SOLDATOV, RIPMEESTER, 2005 e SARKAR et al., 2008), e histereses, de acordo com a IUPAC, do tipo H3 para os materiais 0A100Z (Figuras 5.3a) e do tipo H2 para os demais suportes (Figuras 5.3b;c;d). Segundo DUMEIGNIL et al. (2003), as histereses do tipo H2 e H3 são típicas de poros do tipo cilíndricos e boca de garrafa (“*Ink bottle*”), respectivamente.

Os resultados da análise de fisissorção de N₂ dos suportes contendo Al e Zr permitiram evidenciar que o método de síntese utilizado conduziu à obtenção de materiais de alta área superficial, variando entre 82 (para a zircônia pura) a 451 m².g⁻¹ (para a alumina pura) (Tabela 5.2). Coerentemente, observa-se dessa tabela uma diminuição da área superficial e do volume poroso com o aumento do teor de zircônia. Como se verifica da Tabela 5.2, a alumina apresenta diâmetro médio de poros significativamente menor que a zircônia, com os óxidos mistos apresentando valores intermediários dessas grandezas. Os valores de diâmetro médio de poros superiores a 7,0 nm são de extrema importância para a catálise, pois moléculas de grande volume cinético poderão difundir sem restrições no interior dos poros.

Tabela 5.2 – Propriedades texturais dos suportes *x*AyZ.

Amostra	d _p (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cc.g ⁻¹)
0A100Z (ZrO ₂)	14,0	82	0,21
60A40Z	8,7	310	0,72
80A20Z	9,0	368	1,18
100A0Z (γ-Al ₂ O ₃)	7,0	451	1,20

S_{BET} – Área Superficial

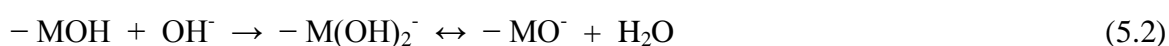
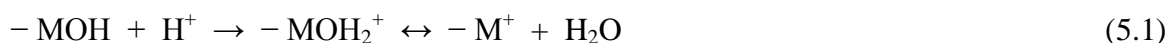
d_p – Diâmetro médio de poros

V_p – Volume de poros

5.1.5. Potencial Zeta

As mudanças nas características da superfície dos suportes (*x*AyZ) estão ilustradas pelos valores do ponto isoelétrico (PIE) apresentados na Figura 5.4.

Os resultados de potencial Zeta apresentados na Figura 5.4 podem ser explicados pelas equações 5.1 e 5.2, que segundo GUEVARA-LARA (2007), representam a reação entre hidróxido/próton e a superfície óxida. Esses mesmos autores indicam que, quando o pH diminui (concentração de prótons aumenta), as cargas negativas da superfície são neutralizadas, portanto, o potencial Zeta passa a ser mais positivo (reação 5.1). Por outro lado, quando o pH aumenta (quantidade de grupos OH aumenta), então, a carga positiva da superfície é neutralizada e, portanto, o potencial Zeta passa a ser mais negativo (reação 5.2).



O ponto no qual o potencial Zeta é igual a 0 ($\zeta=0$), é chamado de ponto isoelétrico e neste caso, também, denominado como o ponto de carga zero (PCZ).

A partir da Figura 5.4, pode-se observar, claramente, que o valor do PIE do suporte 100A0Z é 9,16 e para o suporte 0A100Z é 6,86. O efeito da incorporação de Zr também é observado, verificando-se que o aumento do teor de Zr leva, coerentemente, a uma diminuição do PIE. Esses resultados mostram que a superfície dos suportes 80A20Z e 60A40Z apresentam características intermediárias entre a alumina pura e zircônia pura.

Segundo PRADA SILVY et al. (1995), acima do PCZ, a superfície do material está carregada negativamente e, conseqüentemente, abaixo do PCZ está carregada positivamente. Isto indica que, acima do PCZ, íons carregados negativamente não são capazes de se adsorver na superfície do material devido à repulsões eletrostáticas. Por outro lado, íons carregados negativamente que estejam em solução com pH abaixo do PCZ possam se adsorver facilmente na superfície do material.

Os valores apresentados na Figura 5.4 mostram que a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta caráter mais básico e a superfície da ZrO_2 caráter mais ácido. Com base nos resultados da Figura 5.4 pode-se considerar que a superfície do ZrO_2 apresenta uma tendência em adsorver preferencialmente grupos hidroxilas (OH^-), ou seja, apresentar um comportamento de um ácido fraco. Já o comportamento para a superfície da alumina é de uma base fraca. Estas características ácido-básicas da superfície devem influenciar, também, o mecanismo de adsorção das espécies metálicas na superfície dos diferentes óxidos.

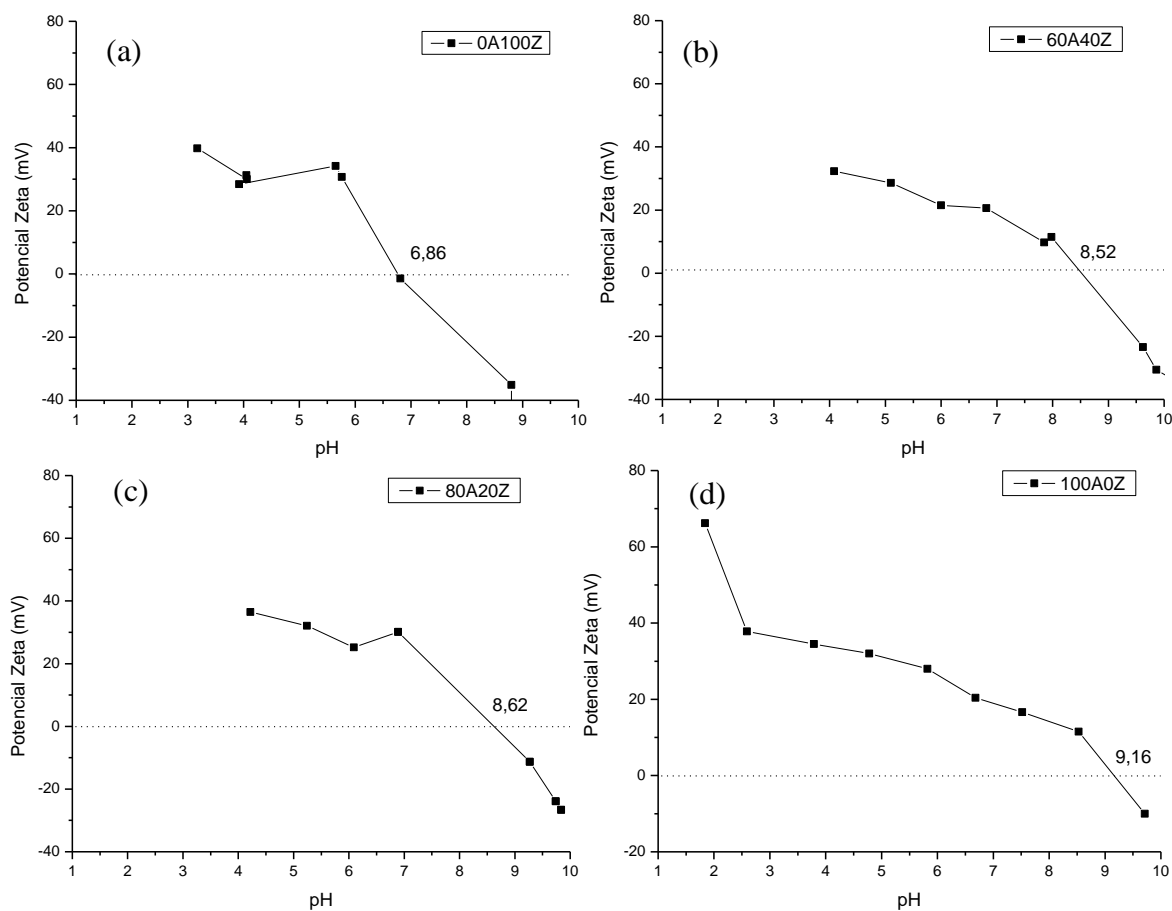


Figura 5.4 - Potencial Zeta em função do pH dos suportes: (a) 0A100Z; (b) 60A40Z; (c) 80A20Z; (d) 100A0Z.

5.2. Óxidos de Mo, Co ou Ni Suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ cujos Sais Precursores foram Incorporados por Impregnação

5.2.1. Fluorescência de Raios X

Os sólidos $\text{Me}/x\text{AyZ}$ foram analisados por fluorescência de raios X, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.3, 5.4 e 5.5. Como se verifica dessas Tabelas, o teor de MoO_3 em todas

as amostras foi superior ao valor nominal, fato esse atribuídos a erro sistemático no procedimento de impregnação, visto que os valores dessa determinação foram muito semelhantes. Para os teores dos óxidos de Al, Zr, Co e Ni, estes apresentam valores próximos aos valores nominais. Pode-se observar, também, que há a presença de Háfênio (Hf) o qual é encontrado na fonte de zircônio utilizada (iso-propóxido de zircônio), com o seu teor aumentado, coerentemente, com o aumento de zirconia no sólido.

Tabela 5.3 – Composição química dos sólidos Mo/xAyZ.

Amostra	Teor metálico nominal				Teor metálico (análise química)			
	% em massa				% em massa			
	MoO ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *	MoO ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *
Mo/100A0Z	12	100	0	-	13,8	100	0	0
Mo/80A20Z	12	80	20	-	14,8	79,7	19,8	0,5
Mo/60A40Z	12	60	40	-	14,8	55,6	43,1	1,3
Mo/0A100Z	12	0	100	-	14,4	0	97,2	2,8

*Hf – Háfênio

Tabela 5.4 – Composição química dos sólidos CoMo/xAyZ.

Amostra	Teor metálico nominal					Teor metálico (análise química)				
	(% em massa)					(% em massa)				
	MoO ₃	CoO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *	MoO ₃	CoO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *
CoMo/100A0Z	12	3	100	0	0	13,8	3,4	100	0	0
CoMo/80A20Z	12	3	80	20	0	13,9	3,3	77,5	21,9	0,6
CoMo/60A40Z	12	3	60	40	0	15,3	3,5	52,0	46,7	1,3
CoMo/0A100Z	12	3	0	100	0	13,8	2,9	0	97,1	2,9

*Hf - Háfênio

Tabela 5.5 – Composição química dos sólidos NiMo/xAyZ.

Amostra	Teor metálico nominal					Teor metálico (análise química)				
	(% em massa)					(% em massa)				
	MoO ₃	NiO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *	MoO ₃	NiO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *
NiMo/100A0Z	12	3	100	0	0	13,5	3,3	100	0	0
NiMo/80A20Z	12	3	80	20	0	13,9	3,2	77,5	21,9	0,6
NiMo/60A40Z	12	3	60	40	0	15,3	4,3	45,6	52,9	1,5
NiMo/0A100Z	12	3	0	100	0	13,9	3,1	0	81,6	2,4

*Hf - Háfênio

5.2.2. Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas dos sólidos $\text{Me}/x\text{AyZ}$ (Figuras 5.5, 5.6 e 5.7), foram realizadas em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 1000 °C. Foi verificado uma perda de massa para todas as amostras entre 10 % e 20 %. A perda de massa que ocorre abaixo de 150 °C corresponde à água fisissorvida e, a correspondente à faixa de temperatura entre 150-450 °C à eliminação de água ligada e à decomposição dos sais de molibdênio, níquel ou cobalto no óxido correspondente.

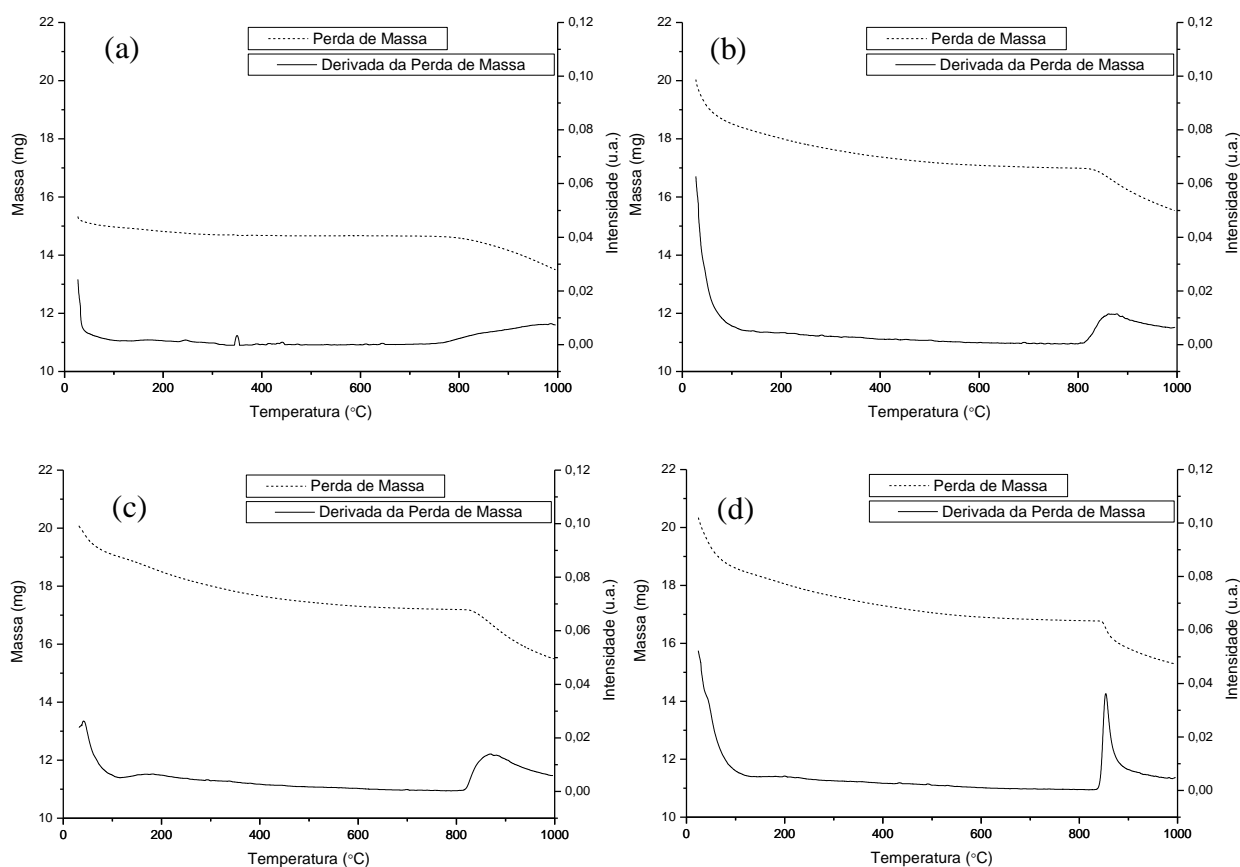


Figura 5.5 – Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos $\text{Mo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{Mo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{Mo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{Mo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{Mo}/100\text{A}0\text{Z}$.

Observa-se, também, eventos de perda de massa em temperaturas maiores que 800 °C que estão relacionadas à formação de aluminatos e/ou zirconatos de molibdênio e à sublimação do molibdênio. A essas temperaturas se observa que há menor formação dessas espécies quando se

adiciona zircônio ao suporte. Isto pode ser uma evidência de que com a adição de zircônio há uma maior dispersão das espécies de molibdênio e menor formação de aluminatos/zirconatos. As diferentes perdas de massa observadas nas curvas TG dos diferentes sólidos podem ser melhor evidenciadas através dos eventos que surgem derivando as respectivas curvas TG (Figura 5.5, 5.6 e 5.7)

Com base nos resultados das Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 definiu-se a temperatura de 500 °C para a calcinação das amostras preparadas por impregnação utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, fluxo de ar de 140 cm³.min⁻¹, durante 5 h.

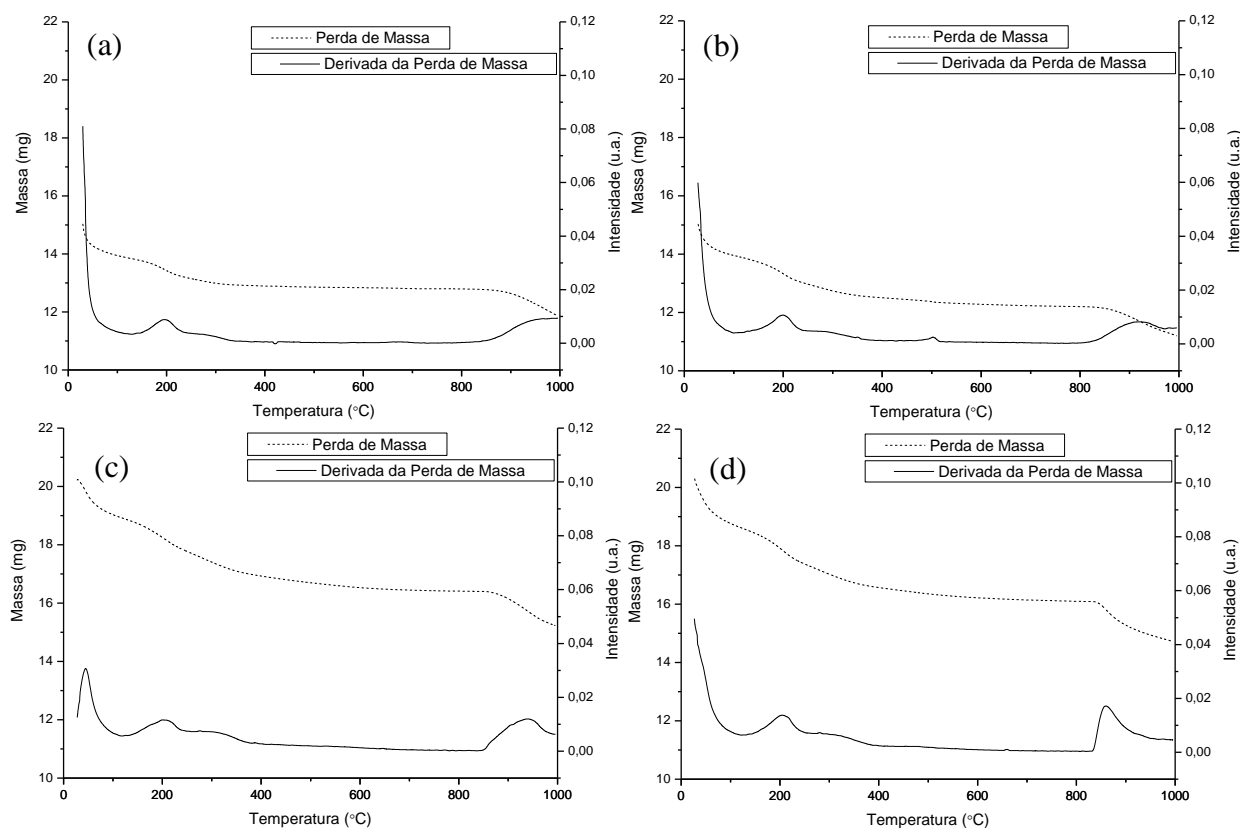


Figura 5.6 – Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos CoMo/ x AyZ: (a) CoMo/0A100Z; (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.

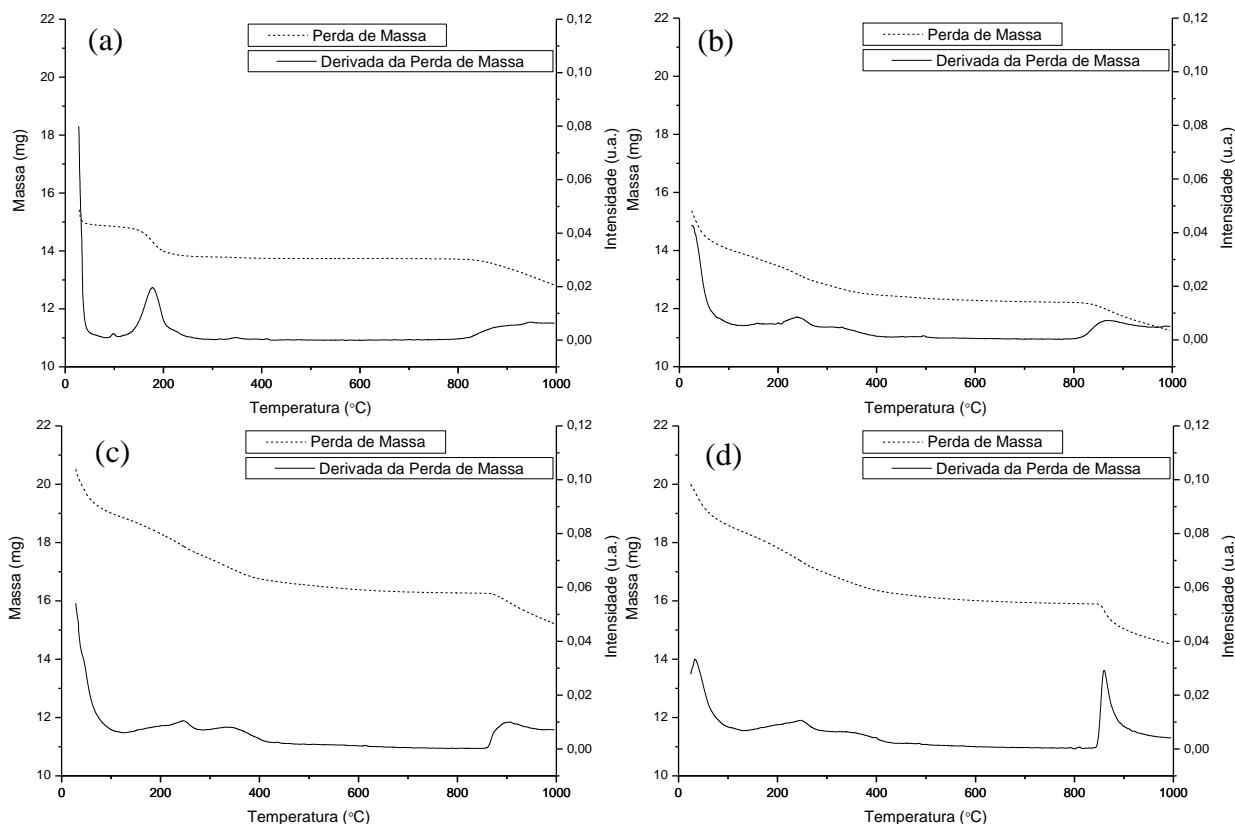


Figura 5.7 – Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos NiMo/ x AyZ: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.

5.2.3. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X em ângulos de 5 a 80 °(2 θ) dos sólidos Me/ x AlyZr estão apresentados nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10. A partir dessas Figuras pode-se observar que após a calcinação dos sais impregnados, os suportes mantiveram suas fases características (Figura 5.2), porém, ocorrendo um decréscimo na intensidade das reflexões dos raios X. Esse decréscimo é atribuído ao efeito dos tratamentos químicos/térmicos e, também, ao fato do Mo ser um forte absorvente de raios X (SAMPIERI et al., 2005).

Das Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 não é possível identificar a presença de picos de difração referentes a MoO₃, apesar do seu alto teor nos sólidos (Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5) e nem dos óxidos de Co ou Ni, ou outras fases referentes a esses metais (CoMoO₄ e NiMoO₄).

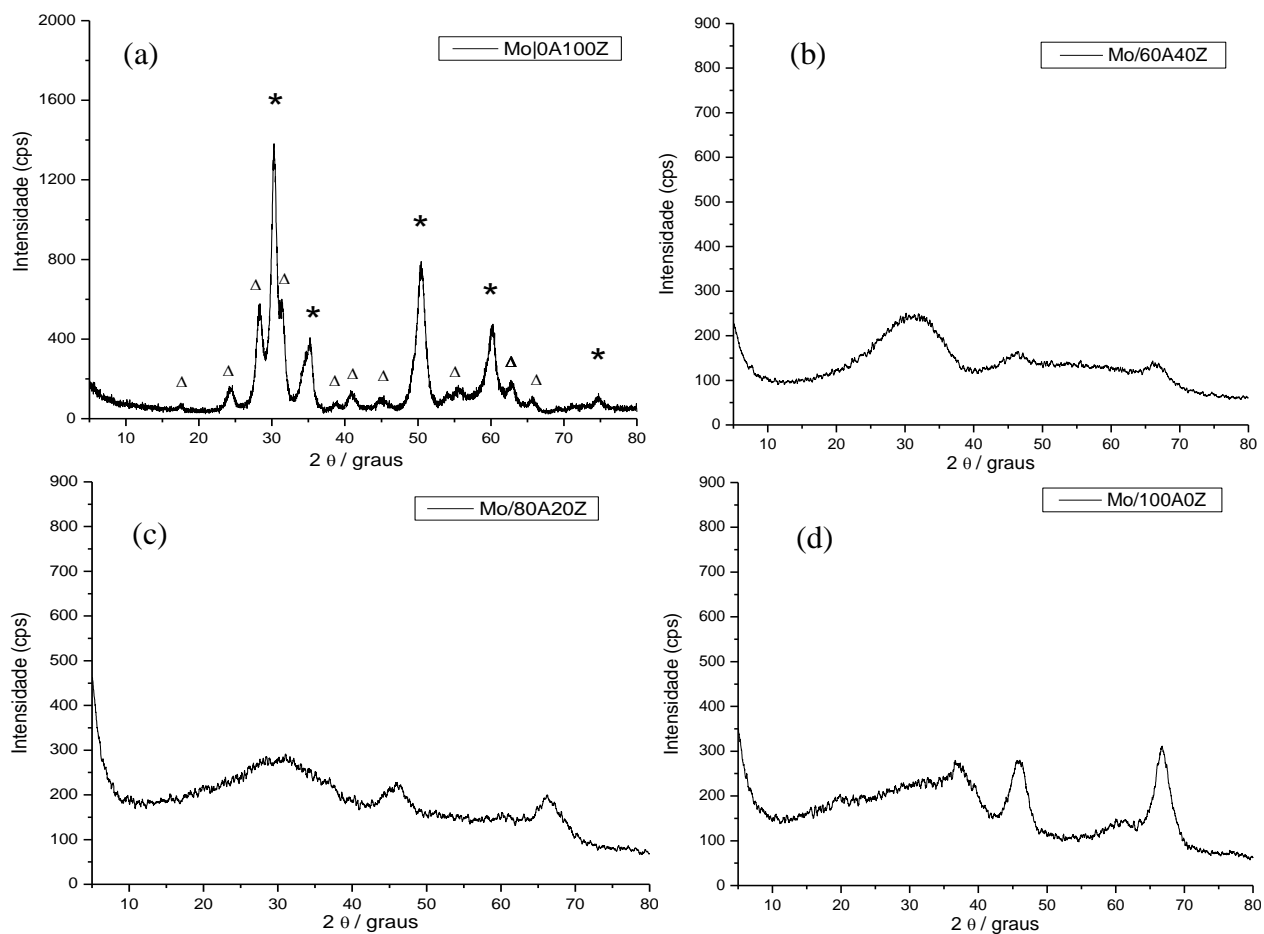


Figura 5.8 – Difratomogramas dos sólidos $\text{Mo}/x\text{A}_y\text{Z}$: (a) $\text{Mo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{Mo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{Mo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{Mo}/100\text{A}0\text{Z}$. (Δ) fase monoclinica, (*) fase tetragonal.

A ausência de picos de difração dos óxidos metálicos precursores dos catalisadores de HDS é uma evidência de que as respectivas fases metálicas estão altamente dispersas sobre a superfície dos diferentes suportes, com tamanhos de cristalitos amorfos à difração de raios X.

Segundo BERGWERFF et al. (2006), MoO_3 e outros óxidos metálicos suportados resultam numa dispersão em monocamada, devido à tendência da fase ativa se espalhar sobre a superfície do suporte a temperaturas elevadas. Dessa forma, uma sobrecamada contendo a fase MoO_x amorfa é formada na superfície do suporte e a energia livre do sistema minimizada.

A interação entre a superfície do suporte e o metal pode ser melhor elucidada pela análise do potencial Zeta. Nota-se que com o aumento da incorporação de Zr no suporte há uma diminuição no ponto de carga zero (PCZ) (Figura 5.4). Os suportes 100A0Z, 80A20Z e 60A40 apresentam ponto de carga zero em torno de 8,5 e 9,0. Como já mencionado e, segundo Prada Silvy et al. (1995), o PCZ é o ponto onde a carga da superfície do suporte é nula. De acordo com

a metodologia empregada neste trabalho, antes da impregnação das espécies de Mo estas eram dissolvidas em uma solução aquosa com pH igual a 9,0. Portanto, se observa que neste valor de pH as espécies de Mo estão praticamente na mesma faixa onde os suportes (100A0Z, 80A20Z e 60A40Z) apresentam ponto de carga zero, podendo então, se adsorverem na superfície do suporte sem influência de efeitos de repulsão ou atração, ocasionando melhor dispersão dos óxidos precursores da fase ativa.

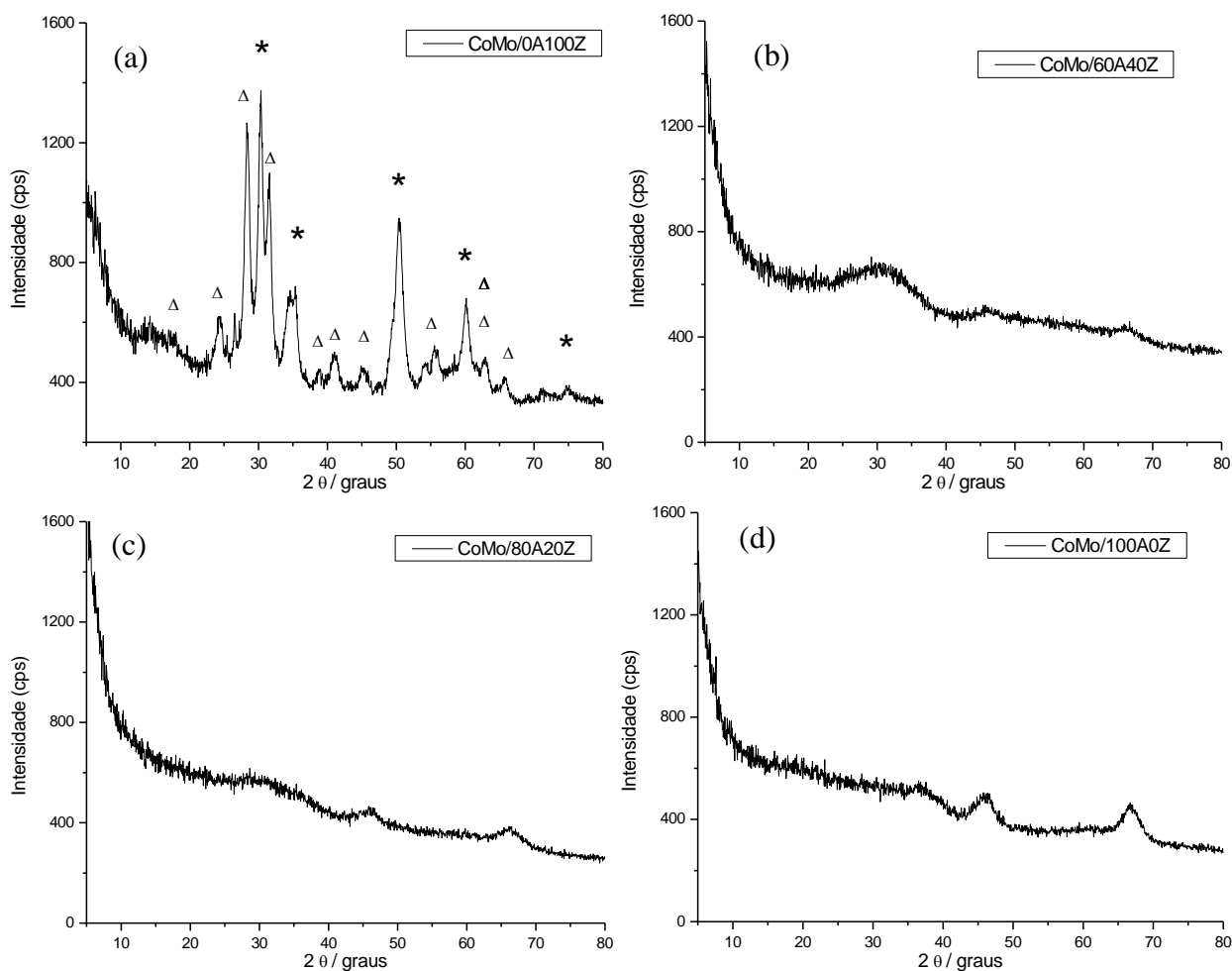


Figura 5.9 – Difratoogramas dos sólidos $\text{CoMo}/x\text{A}y\text{Z}$: (a) $\text{CoMo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{CoMo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{CoMo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{CoMo}/100\text{A}0\text{Z}$. (Δ) fase monoclinica, (*) fase tetragonal.

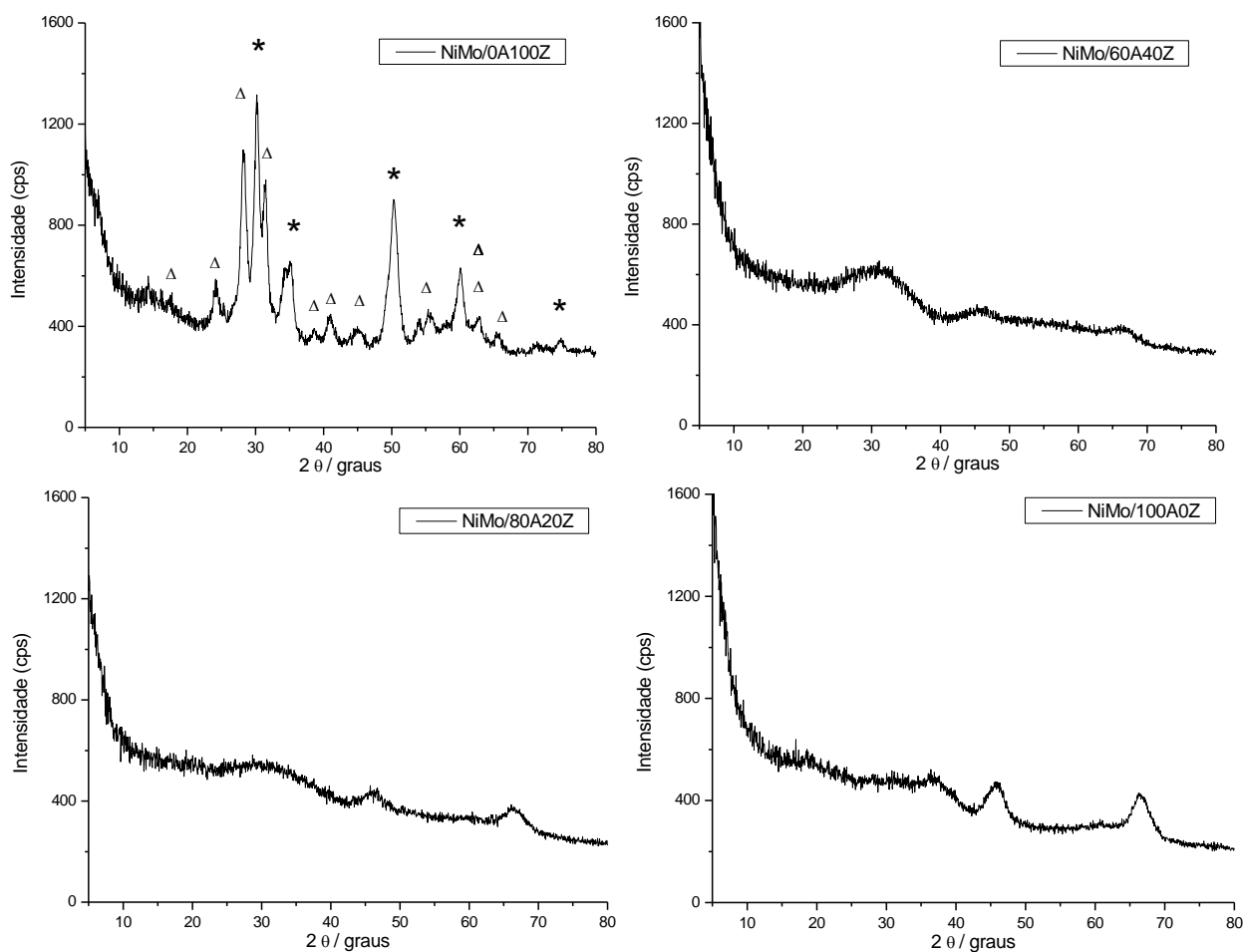


Figura 5.10 – Difratomogramas dos sólidos NiMo/ x AyZ: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z. (Δ) fase monoclinica, (*) fase tetragonal.

5.2.4. Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

Nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos sólidos Me/ x AyZ. Pode-se observar dessas Figuras que os materiais preparados apresentaram altos valores de volume adsorvido, com isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos (CIOLA, 1981 e SOLDATOV, RIPMEESTER, 2005 e SARKAR et al., 2008) e com histereses, de acordo com a IUPAC, do tipo H3 para os materiais Mo/0A100Z, CoMo/0A100Z e NiMo/0A100Z (Figuras 5.11a, 5.12a e 5.13a) e do tipo H2 para as demais amostras (Figuras 5.11b;c;d, 5.12b;c;d e 5.13b;c;d). Segundo DUMEIGNIL et al. (2003), as

histereses dos tipos H2 e H3 apresentadas pelas isotermas são típicas de poros cilíndricos e boca de garrafa (“*Ink bottle*”), respectivamente.

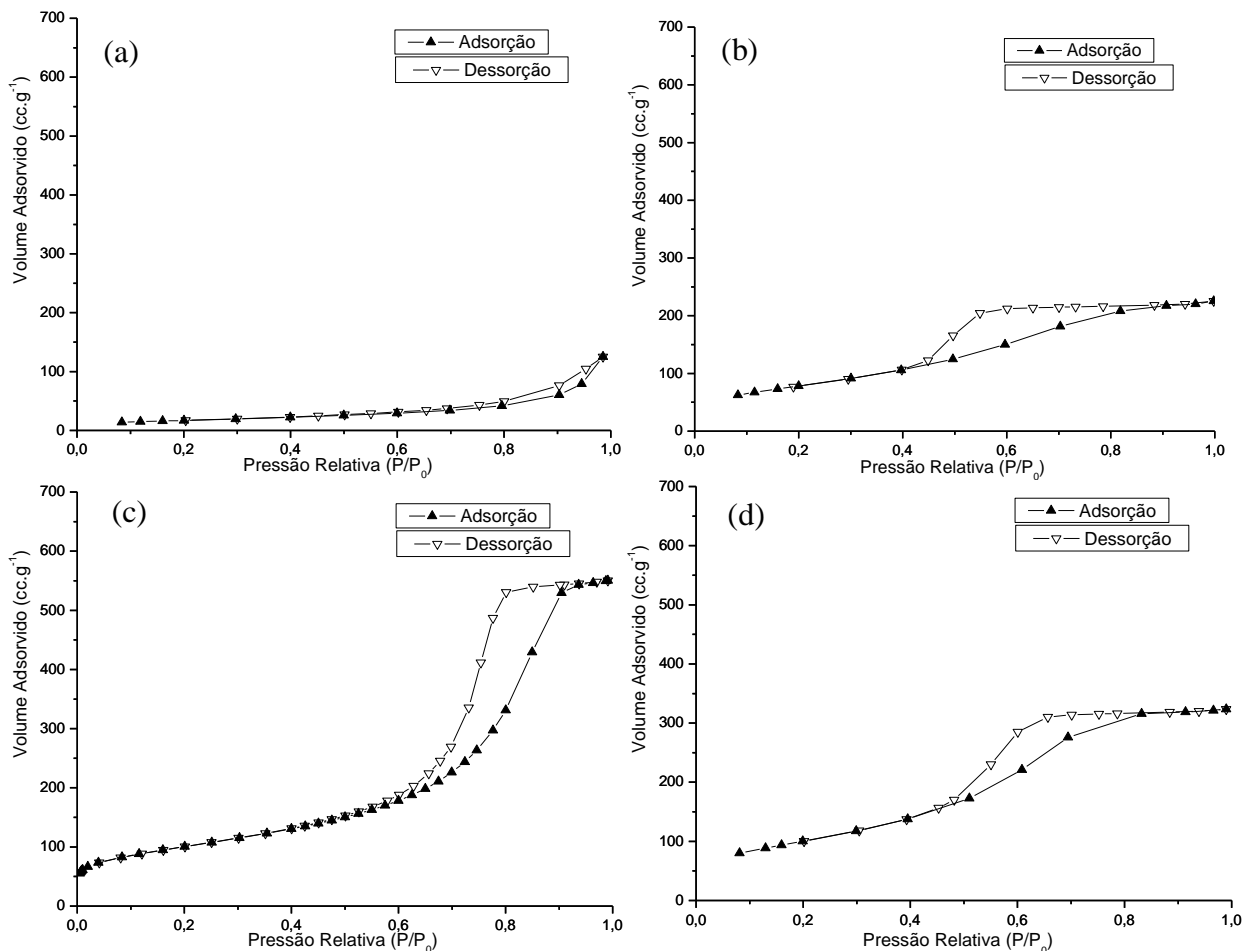


Figura 5.11 – Isotermas de adsorção/dessorção dos sólidos Mo/ x AyZ: (a) Mo/0A100Z; (b) Mo/60A40Z; (c) Mo/80A20Z; (d) Mo/100A0Z.

Os dados de fisissorção de N₂ mostraram uma tendência à redução da área superficial dos suportes e do diâmetro médio de poros (Tabela 5.6) após a incorporação dos metais precursores dos catalisadores. Como se pode observar dessa tabela há uma significativa redução da área específica (variando entre 5 e 30 %) para a maioria dos suportes impregnados com o sal de Mo quando comparado aos suportes não impregnados. Quando se adicionaram as espécies de Co ou Ni, a redução foi mais pronunciada. Essa redução está relacionada à variação da densidade do sólido sofrida pela introdução das fases metálicas e, também, à obstrução parcial dos poros pelas espécies metálicas suportadas (DUMEIGNIL et al., 2003), o que impede a difusão das moléculas de N₂ e sua adsorção no interior do sistema poroso.

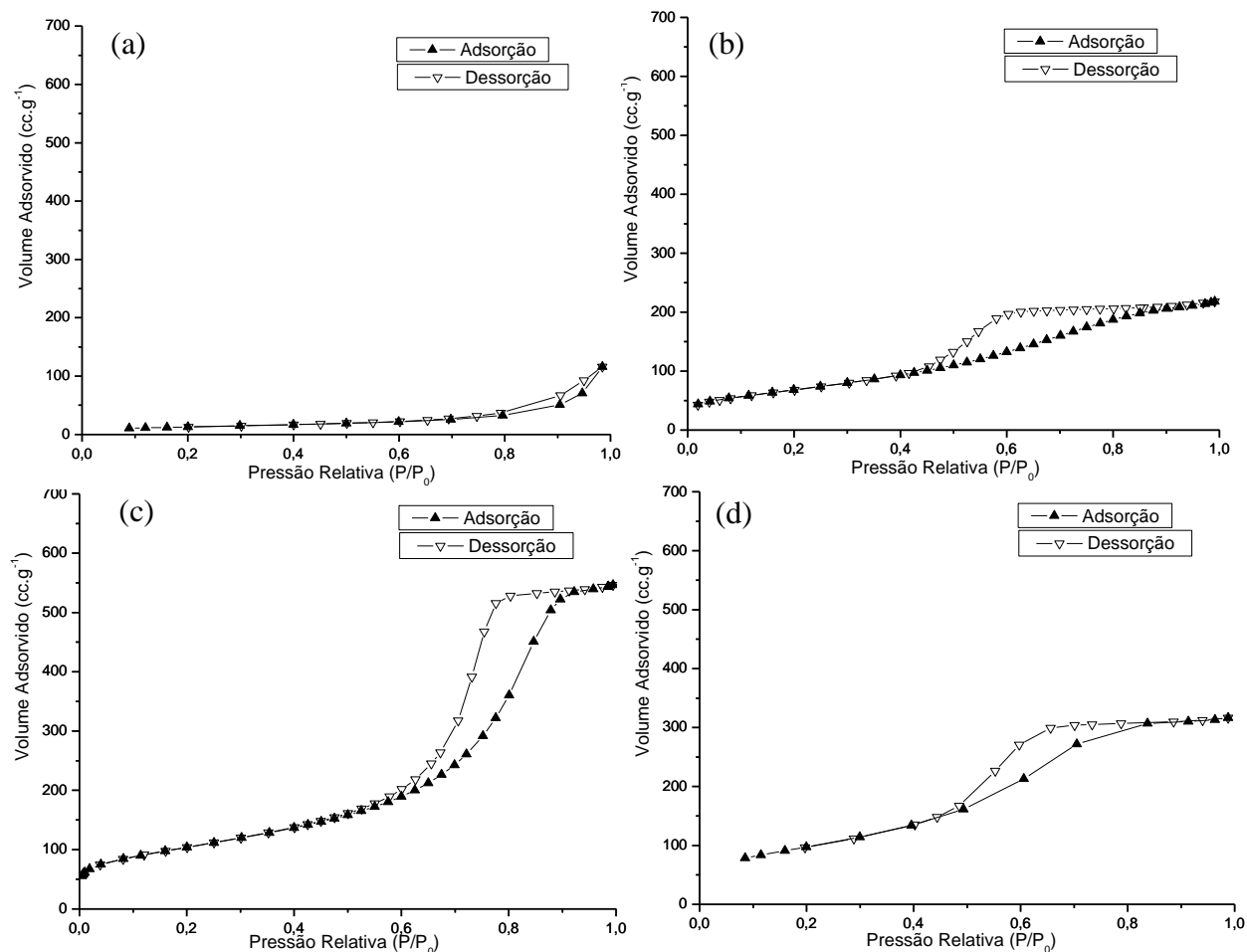


Figura 5.12 – Isothermas de adsorção/dessorção dos sólidos CoMo/ x A y Z: (a) CoMo/0A100Z; (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.

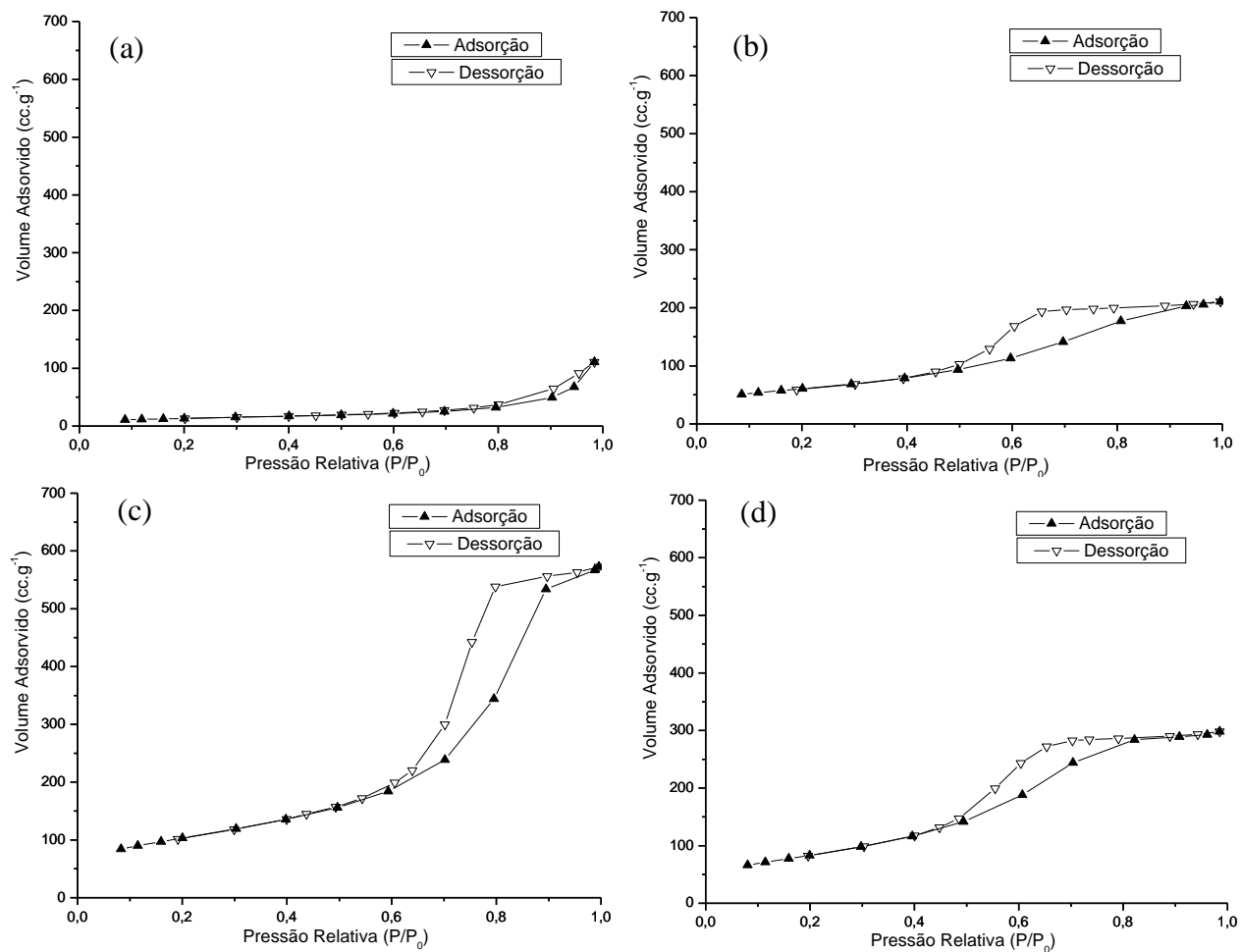


Figura 5.13 – Isothermas de adsorção/dessorção dos sólidos NiMo/ x A y Z: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.

Tabela 5.6 – Características texturais dos suportes $x\text{AyZ}$ e sólidos $\text{Me}/x\text{AyZ}$

Amostra	d_{BJH} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_t ($\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ganho/Perda da Área S_{BET} (%) ^(a)
0A100Z (ZrO ₂)	14,0	82	0,21	-
60A40Z	8,7	310	0,72	-
80A20Z	9,0	368	1,18	-
100A0Z ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	7,0	451	1,20	-
Mo/0A100Z	7,3	62	0,20	- 24,0
Mo/60A40Z	3,7	287	0,37	- 7,5
Mo/80A20Z	7,1	359	0,86	0
Mo/100A0Z	4,1	367	0,51	- 23,0
CoMo/0A100Z	13,1	47	0,18	- 43,0
CoMo/60A40Z	4,0	249	0,33	- 20,0
CoMo/80A20Z	6,6	374	0,85	+ 5,0
CoMo/100A0Z	4,1	357	0,50	- 21,0
NiMo/0A100Z	12,9	48	0,17	- 41,0
NiMo/60A40Z	4,6	216	0,33	-30,0
NiMo/80A20Z	6,9	375	0,90	+ 5,3
NiMo/100A0Z	4,2	305	0,47	- 32,0

d_{BJH} – Diâmetro médio de poros

S_{BET} – Área superficial

V_t – Volume total de poros

(a) Porcentagem em relação ao suporte preparado (sem adição dos óxidos precursores dos catalisadores).

5.2.5. Redução com H₂ a Temperatura Programada

As análises por redução com hidrogênio a temperatura programada (Figuras 5.14, 5.15 e 5.16) mostraram a redutibilidade dos sólidos $\text{Me}/x\text{AyZ}$. Dessas figuras se observa que o consumo de hidrogênio correspondente à redução de espécies de Mo ocorre em duas etapas principais (reações 5.3 e 5.4). Duas abordagens para a interpretação da redução do Mo podem ser descritas. Na primeira, cada etapa corresponde à redução total de uma espécie, então, duas etapas referem-se a duas espécies diferentes (Kaluza et al., 2007). Na outra abordagem, a mais freqüentemente utilizada, o consumo de H₂ a temperaturas menores corresponde à redução de espécies poliméricas de Mo⁶⁺ octaédrico para Mo⁴⁺ e o consumo de H₂ a temperaturas maiores à redução de espécies poliméricas de Mo⁴⁺ octaédrico para Mo⁰ (GUTIERREZ et al. 2006 e 2007 e 2008 e

KALUZA et al. 2007). Considerando essa última abordagem, o consumo de hidrogênio que ocorre na faixa entre 400 e 600 °C (Figuras 5.14, 5.15 e 5.16) referem-se à redução de espécies octaédricas de Mo^{6+} a Mo^{4+} e o consumo de H_2 a temperaturas maiores que 600 °C refere-se à redução de espécies de Mo^{4+} a Mo^0 . É possível observar, também, das Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 a influência da incorporação de Zr no suporte onde, a maiores concentrações de Zr ocorre uma diminuição na temperatura de redução das espécies de Mo. Na Tabela 5.7 se apresentam as temperaturas de consumo máximo de H_2 e consumo de hidrogênio dessas espécies.



Nos perfis de RTP- H_2 dos sólidos contendo Mo e Co ou Ni, (Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente), não foi possível atribuir evento de consumo de hidrogênio à redução de espécies de Co ou Ni em temperaturas menores que 300 °C, o que sugere a ocorrência de forma consecutiva da redução dessas espécies com a redução das espécies de Mo^{6+} , visto que espécies de Co e Ni foram verificadas pela análise de fluorescência de raios X (item 5.2.1). Na literatura (ZEPEDA et al., 2006), para a redução de cobalto, se apresentam um mecanismo de redução em dois estágios: Co_2O_3 para CoO (primeiro estágio) e deste último para Co^0 (segundo estágio). Para o NiO a redução para Ni^0 ocorre em uma única etapa.

Na literatura são encontradas, também, outras atribuições referentes à redução das espécies de Ni e Co. HERRERA et al. (2005) e WANG et al (2002), sugerem que o primeiro pico de redução (região de Mo^{6+} a Mo^{4+}) está associado, também, à redução de NiMoO_4 ou CoMoO_4 , o que evidencia a interação do Ni e/ou Co com as espécies de Mo. As reações 5.4 e 5.5 descrevem a redução desses molibdatos com posterior redução do MoO_3 (reações 5.3 e 5.4):



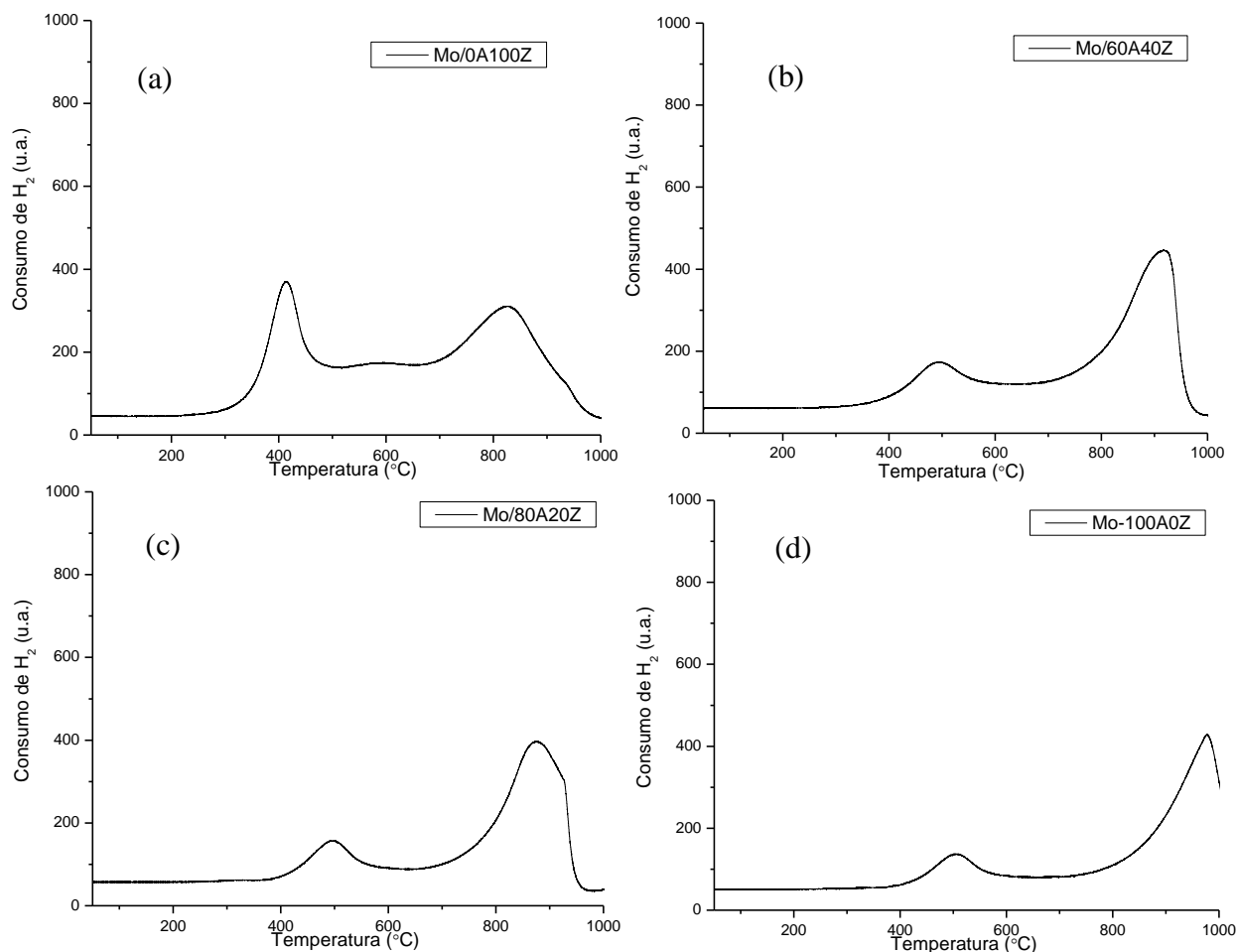


Figura 5.14 – Perfis de RTP-H₂ dos sólidos Mo/*x*AyZ: (a) Mo/0A100Z; (b) Mo/60A40Z; (c) Mo/80A20Z; (d) Mo/100A0Z.

Das Figuras 5.15 e 5.16 pode-se observar que a presença das espécies de Co ou Ni provoca uma diminuição da temperatura de redução das espécies de Mo. Resultado esse condizente com dados da literatura (MANCERA et al. 2005). Essa diminuição é mais notória nos sólidos contendo Ni (Figura 5.16).

Como já discutido no item 2.4.4., a diminuição da temperatura de redução facilita a sulfetação dos óxidos metálicos. Zepeda et al. (2006), verificaram que houve uma relação direta entre a redutibilidade dos precursores óxidos e a atividade para HDS do DBT dos catalisadores sulfetados. Segundo esses autores, quanto menor foi a temperatura de redução das espécies metálicas suportadas mais facilmente ocorreu a sulfetação, o que resultou em maior atividade para o HDS.

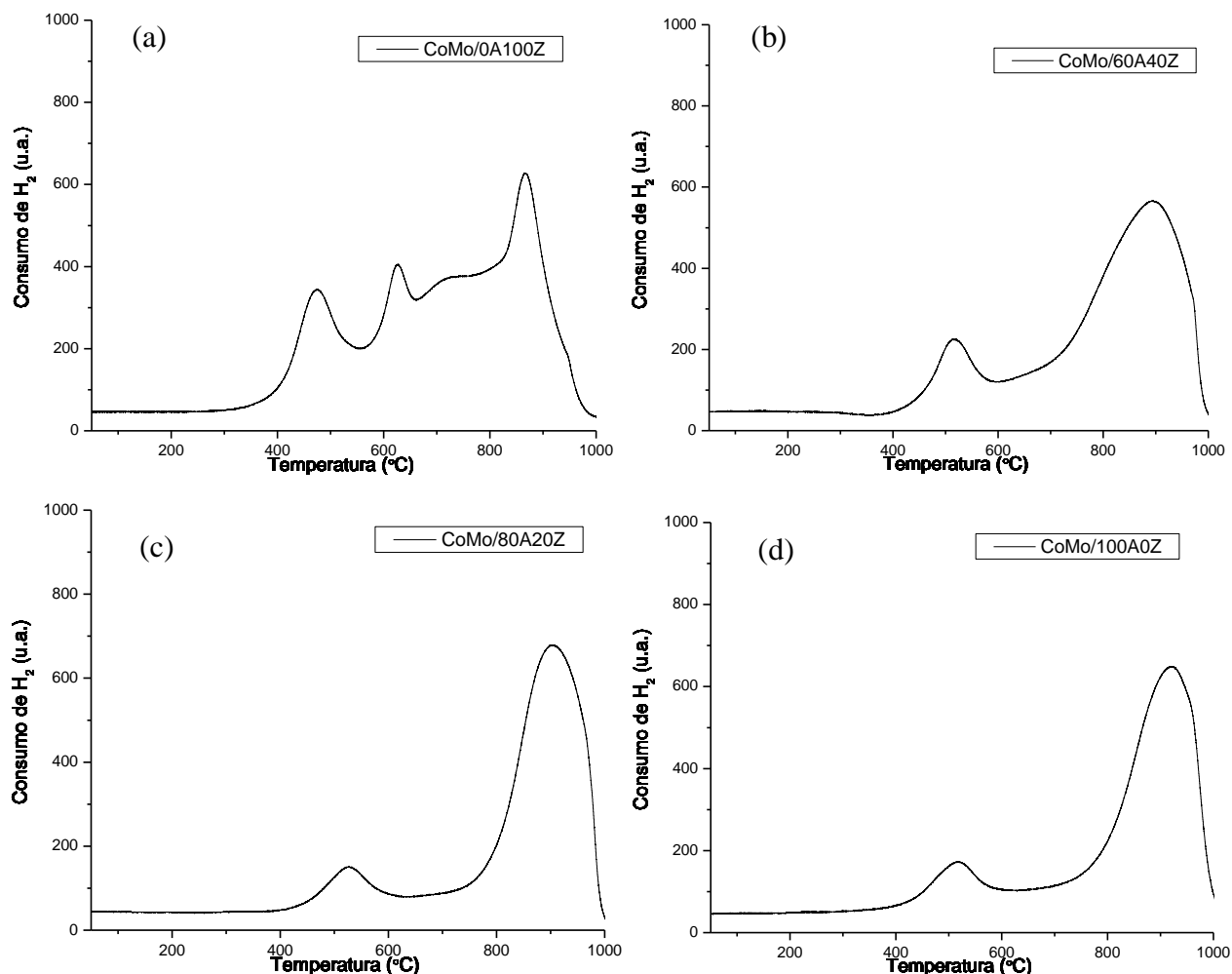


Figura 5.15 – Perfis de RTP-H₂ dos sólidos CoMo/*x*AyZ: (a) CoMo/0A100Z; (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.

Segundo TOPSOE et al. 2005, as estruturas do tipo I de menor atividade, foram propostas como sendo incompletamente sulfetadas e apresentando alguma interação (Mo-O-Al) com o suporte. Segundo esses autores, a interação que ocorre entre o estado calcinado de Mo e os grupos OH da superfície do suporte leva à formação em monocamada com ligações de oxigênio, as quais são difíceis de sulfetar completamente e, conseqüentemente, resultou em sítios com menor atividade catalítica. Assim, um suporte que apresenta menor interação com o metal favorecerá a formação de estruturas do tipo II, que são mais facilmente ativadas e, por conseguinte, apresentam maior atividade catalítica.

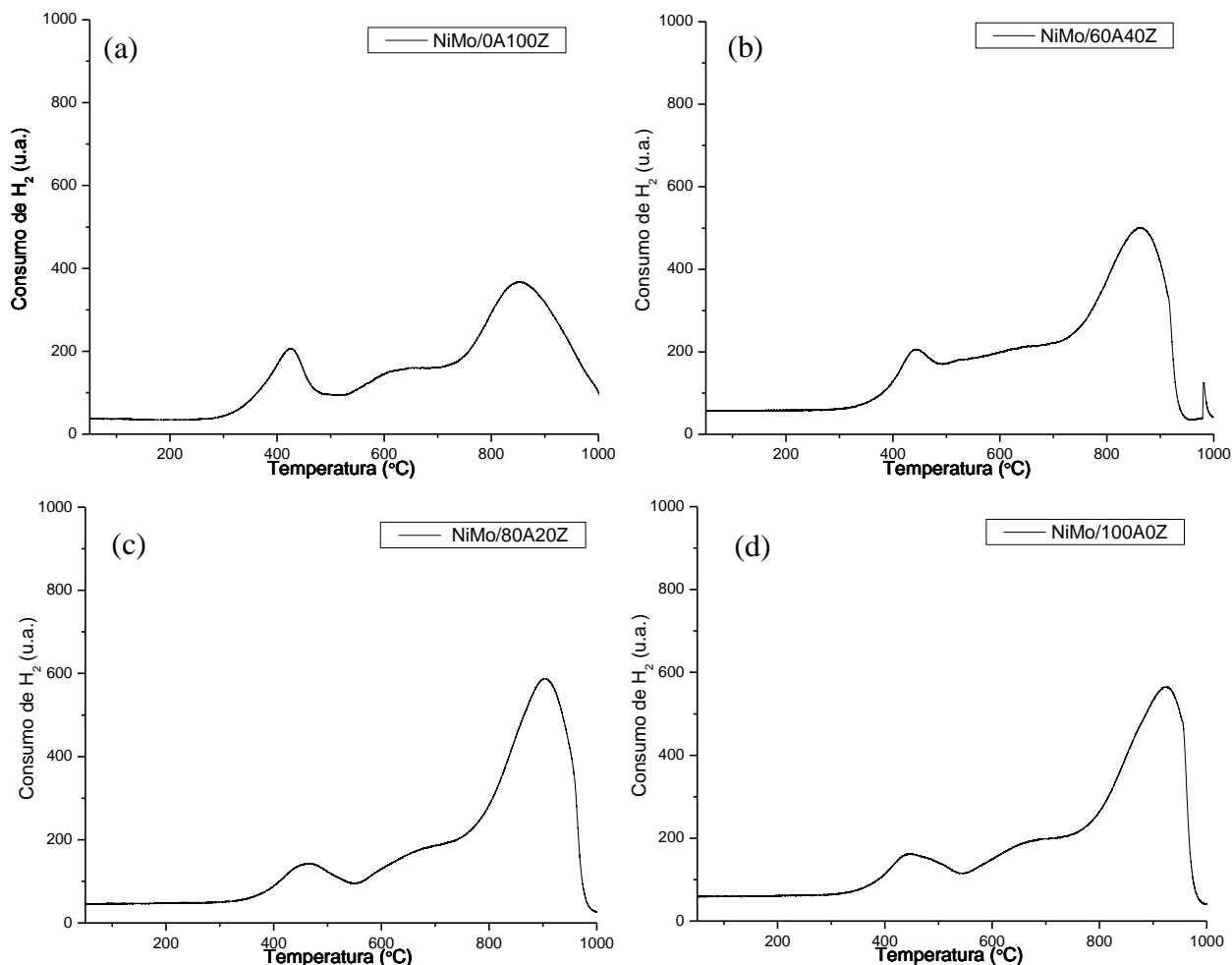


Figura 5.16 – Perfis de RTP-H₂ dos sólidos NiMo/xAyZ: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.

Ao se observar os dados da Tabela 5.7 se verifica, coerentemente, que o consumo total de hidrogênio aumenta quando as espécies de Co ou Ni são incorporadas ao suporte. Da Tabela 5.7 é possível verificar, também, que há um consumo maior de H₂ nos suportes contendo Zr. Esse resultado sugere uma menor interação da zircônia com as espécies metálicas.

Tabela 5.7 – Temperatura de consumo máximo de H₂ na redução do MoO₃ dos sólidos Me/xAyZ.

Óxido precursor do catalisador	Temperatura de Redução (°C)		Consumo de H ₂ (μmol.g _{cat} ⁻¹)
	Mo ⁶⁺ → Mo ⁴⁺	Mo ⁴⁺ → Mo ⁰	Total
Mo/0A100Z	411	825	104,9
Mo/60A40Z	493	916	80,9
Mo/80A20Z	491	892	63,0
Mo/100A0Z	500	976	61,3
CoMo/0A100Z	473	864	137,3
CoMo/60A40Z	512	891	133,8
CoMo/80A20Z	525	894	121,3
CoMo/100A0Z	515	918	121,0
NiMo/0A100Z	422	853	108,0
NiMo/60A40Z	445	863	115,7
NiMo/80A20Z	468	906	113,7
NiMo/100A0Z	457	920	101,6

5.2.6. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS – UV_{vis})

As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam os perfis de DRS-UV_{vis} entre 200 e 800 nm para os sólidos Me/xAyZ. Como se verifica da Figura 5.17 os espectros de DRS dos sólidos Mo/xAyZ apresentam bandas de absorção entre 200 e 400 nm. Espectros DRS-UV_{vis} de óxido de Mo suportado apresentam geralmente bandas entre 200 e 400 nm, as quais correspondem ao íon Mo⁶⁺ com configuração eletrônica *d*⁰, e que se originam da transição do elétron do nível de valência para o nível de condução, fenômeno esse que é atribuído à transferência de carga metal-ligante: O²⁻ → Mo⁶⁺ (FOURNIER et al., 1989; HIGASHIMOTO et al., 2005 e DUAN et al., 2006). FOURNIER et al. (1989) atribuem as bandas de absorção em 200 nm e entre 250 – 280 nm a espécies de Mo⁺⁶ em coordenação tetraédrica e as bandas entre 300-400 nm são atribuídas à absorção da ligação de espécies Mo-O-Mo com coordenação hexagonal. Esses autores observaram que com o aumento do tamanho do “cluster” de Mo em catalisadores suportados, ocorre um alargamento e deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda. Por

outro lado, notaram um afinamento e deslocamento das mesmas bandas para menores comprimentos de onda com o aumento da dispersão de Mo.

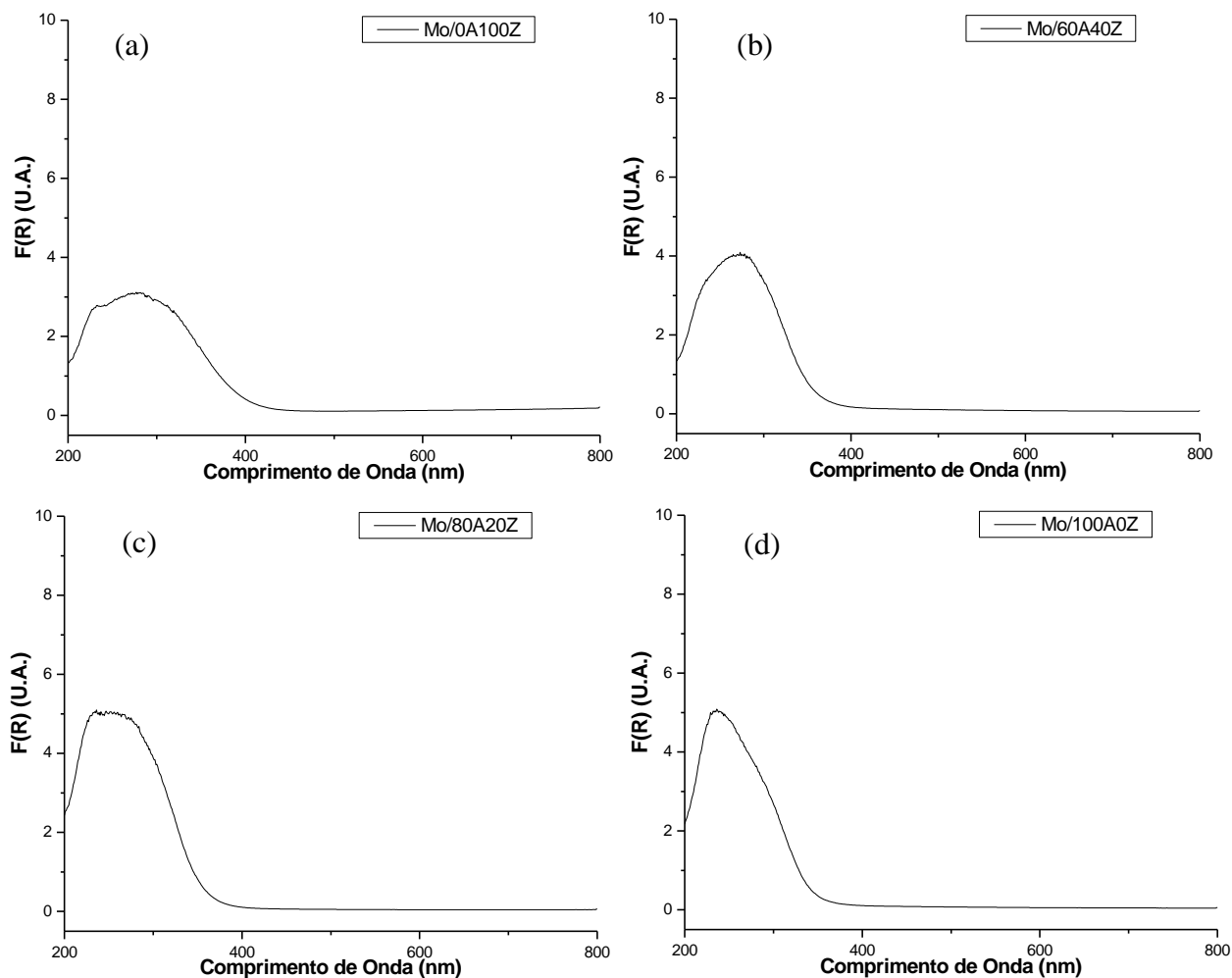


Figura 5.17 – Espectros de DRS-UV_{vis} dos sólidos Mo/*x*A_yZ: (a) Mo/0A100Z; (b) Mo/60A40Z; (c) Mo/80A20Z; (d) Mo/100A0Z.

Os suportes *x*A_yZ contendo CoMo ou NiMo (Figuras 5.18 e 5.19, respectivamente), apresentam as bandas correspondentes às espécies de Mo e outras referentes a Co ou Ni. No caso dos materiais contendo Co pode-se observar a presença de bandas de absorção entre 500 e 700 nm, as quais foram atribuídas, segundo MANCERA et al. (2005), a Co²⁺ tetraédricamente coordenado, associado à fase espinélio (CoAl₂O₄), e na forma de Co²⁺ hexacoordenado com geometria octaédrica (normalmente relacionado à bandas entre 400 e 700 nm). No caso dos catalisadores contendo Ni, a banda em torno de 390 nm e a entre 600 e 800 nm apresentam absorção que pode ser atribuída ao Ni²⁺ hexacoordenado (SALERNO et al., 2004).

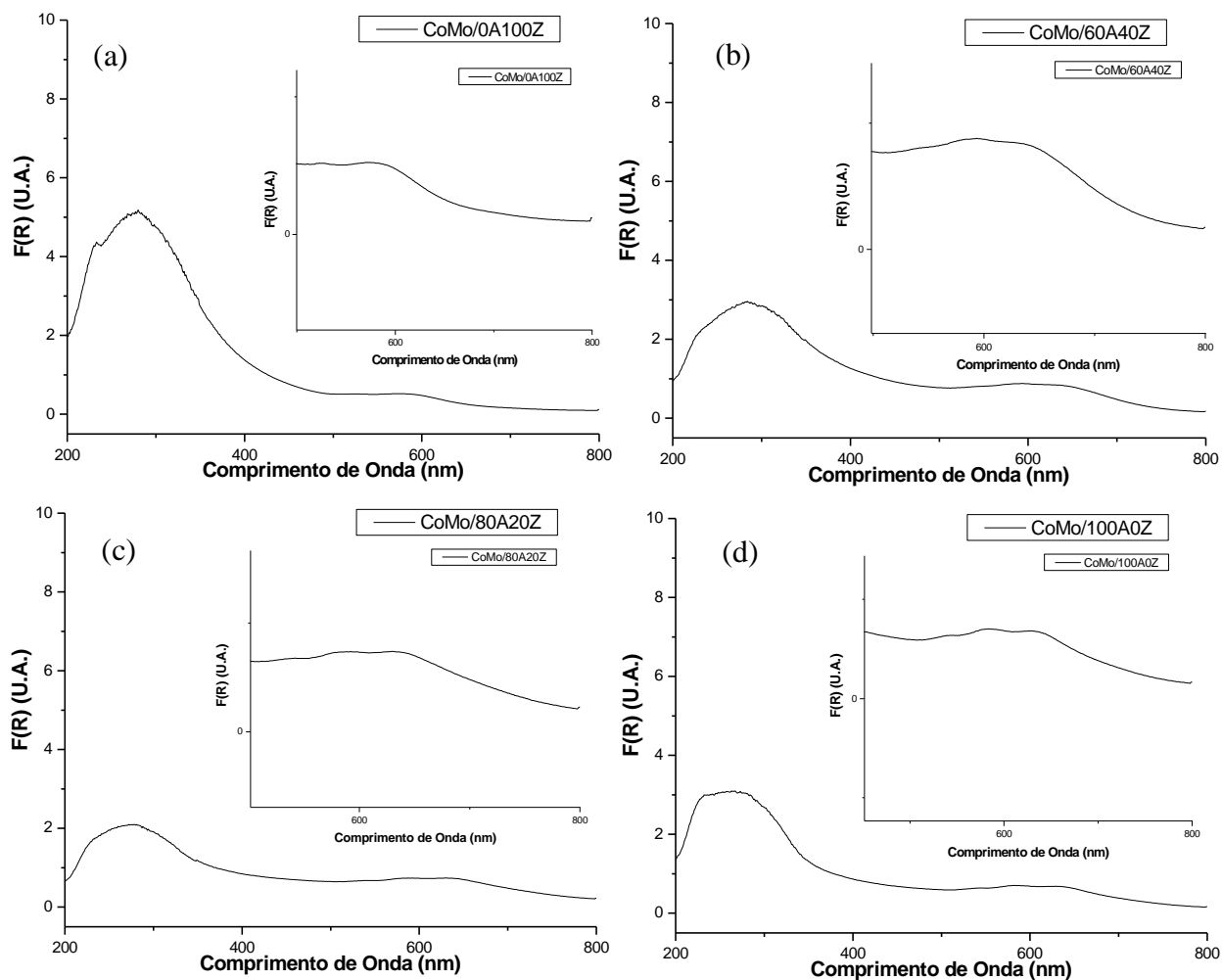


Figura 5.18 – Espectros de DRS-UV_{vis} dos sólidos CoMo/xAyZ: (a) CoMo/0A100Z; (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.

Com essa análise buscou-se determinar o estado de coordenação do Mo e analisar qualitativamente a dispersão das espécies de Mo, determinando-se o grau de agregação das espécies de Mo (número de vizinhos de um “cluster” de Mo).

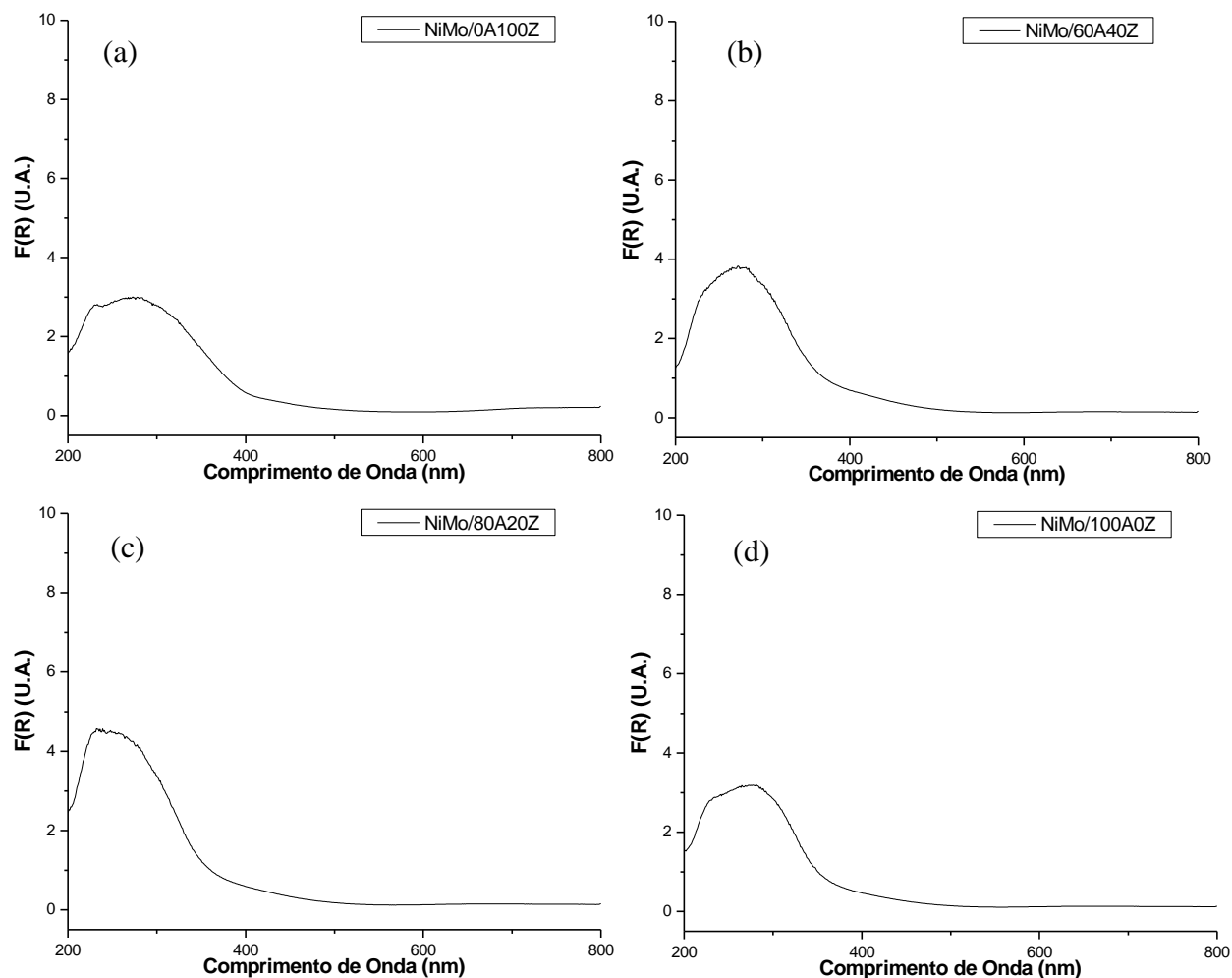


Figura 5.19 – Espectros de DRS-UV_{vis} dos sólidos NiMo/xAyZ: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.

De acordo com o proposto por WEBER (1995), a análise DRS-UV_{vis} permite obter a energia da borda de absorção das espécies de Mo. Esse autor correlacionou a energia da borda de absorção das bandas dos espectros de DRS com o número médio de vizinhos das espécies de Mo. O método consiste em aplicar os resultados de DRS para construir um gráfico $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^2 \times hv$, onde $F(R_{\infty})$ é a função Kubelka-Munk e hv a energia do fóton incidente. Assim, pode-se determinar a interseção da reta tangente ao ponto de inflexão das curvas na região de menor energia com o eixo das abcissas, obtendo-se a energia da borda de absorção das bandas, conforme apresentado na Figura 5.20. WEBER (1995), observou que as espécies de Mo apresentaram valores para a energia de borda conforme apresentado na Tabela 5.8.

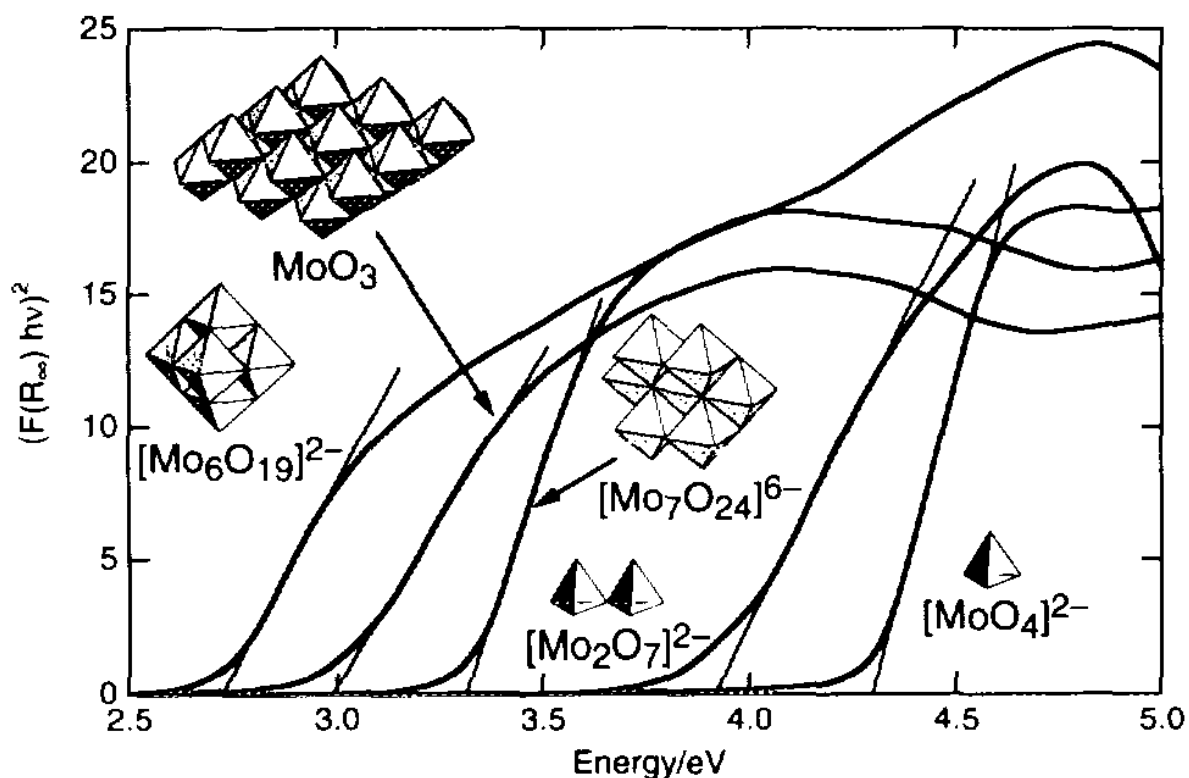


Figura 5.20 – Bordas de absorção no UV visível de compostos padrões: (tetrabutilamonio)₂Mo₆O₁₉, MoO₃, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, (tetrabutilamonio)₂Mo₂O₇, Na₂MoO₄ (WEBER, 1995).

Tabela 5.8 – Valores de energia de borda de absorção para as espécies de Mo (WEBER, 1995).

Espécie de Mo	Energia de borda de absorção (eV)
Mo ₆ O ₁₉ ²⁻	2,7 – 2,8
MoO ₃	2,9 - 3,0
Mo ₇ O ₂₄ ²⁻	3,2 – 3,3
Mo ₂ O ₇ ²⁻	3,8 – 3,9
MoO ₄ ²⁻	4,2 - 4,3

Os resultados de DRS-UV_{vis} dos sólidos Me/xAyZ tratados conforme sugerido por WEBER (1995), $[F(R_{\infty}) \cdot hv]^2 \times hv$, estão apresentados nas Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 e na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores de energia de borda de absorção no UV_{vis} do Mo para os sólidos Me/xAyZ.

Óxido Precursor do Catalisador	Energia da Borda de Absorção (eV)
Mo/0A100Z	3,37
Mo/60A40Z	3,68
Mo/80A20Z	3,71
Mo/100A0Z	3,89
CoMo/0A100Z	3,38
CoMo/60A40Z	3,28
CoMo/80A20Z	3,42
CoMo/100A0Z	3,54
NiMo/0A100Z	3,32
NiMo/60A40Z	3,49
NiMo/80A20Z	3,67
NiMo/100A0Z	3,60

Observa-se da Tabela 5.9 que com o aumento do teor de alumínio no suporte provoca um aumento das energias de absorção. Para os demais materiais contendo Co ou Ni o valor de energia de borda de absorção é semelhante à dos monometálicos, porém, se observa que há um ligeiro decréscimo na energia de borda. Verifica-se de maneira geral, que os materiais preparados apresentam valores de energia de borda de absorção no UV_{vis} próximo ao valor médio de 3,5 eV, o que, conforme resultados de WEBER (1995) (Tabela 5.8), indicaria que as espécies de Mo encontram-se numa boa proporção formando dímeros $(Mo_2O_7)^{2-}$ (onde o molibdênio se encontra em coordenação tetraédrica).

Após a avaliação desses resultados é possível concluir que a impregnação do sal de Mo com ajuste de pH da solução em 9 resultou numa adequada dispersão minimizando a formação de espécies de Mo com alto grau de polimerização.

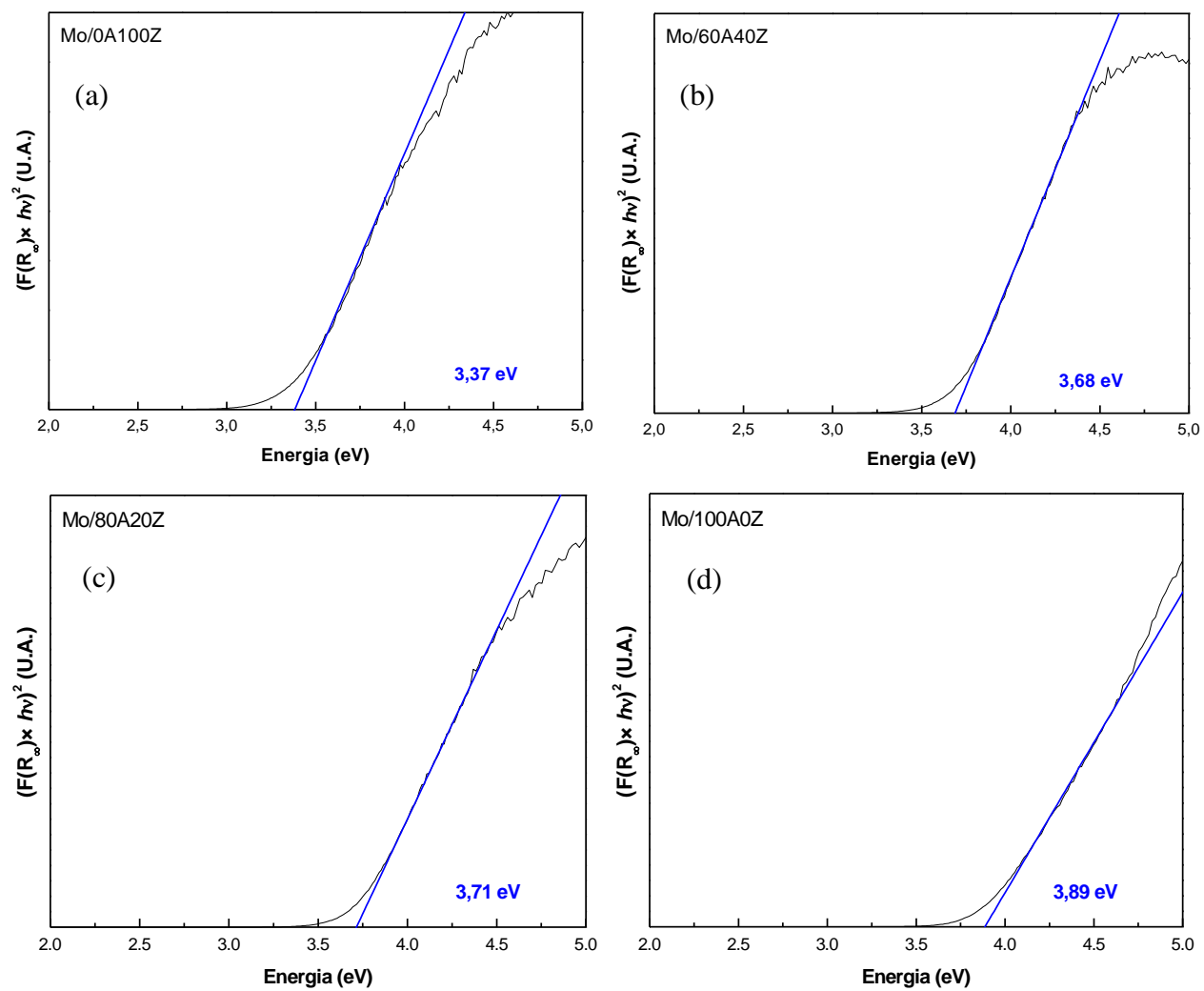


Figura 5.21 – Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos Mo/xAyZ: (a) Mo/0A100Z; (b) Mo/60A40Z; (c) Mo/80A20Z; (d) Mo/100A0Z.

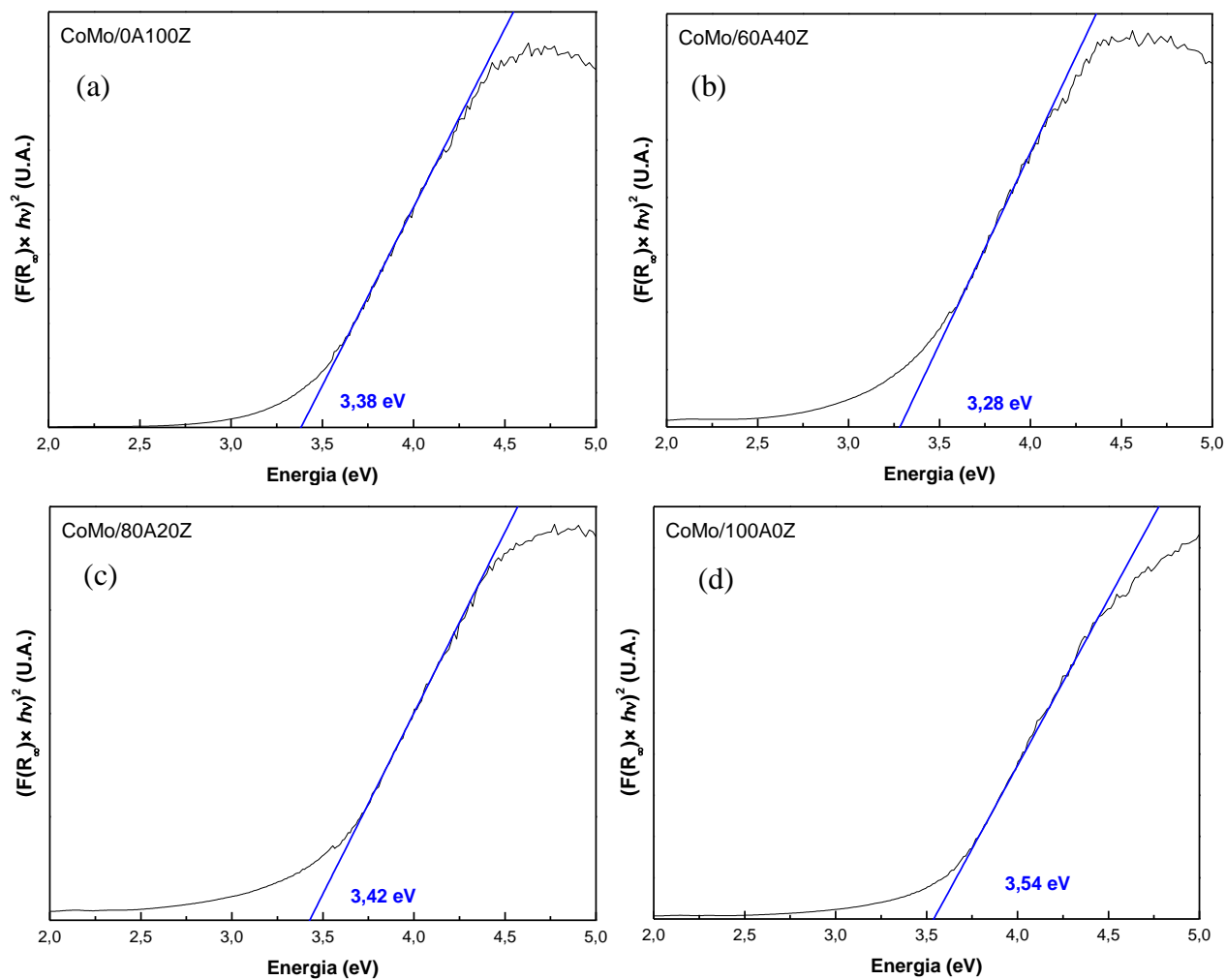


Figura 5.22 – Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos CoMo/ x A y Z: (a) CoMo/0A100Z; (b) CoMo/60A40Z; (c) CoMo/80A20Z; (d) CoMo/100A0Z.

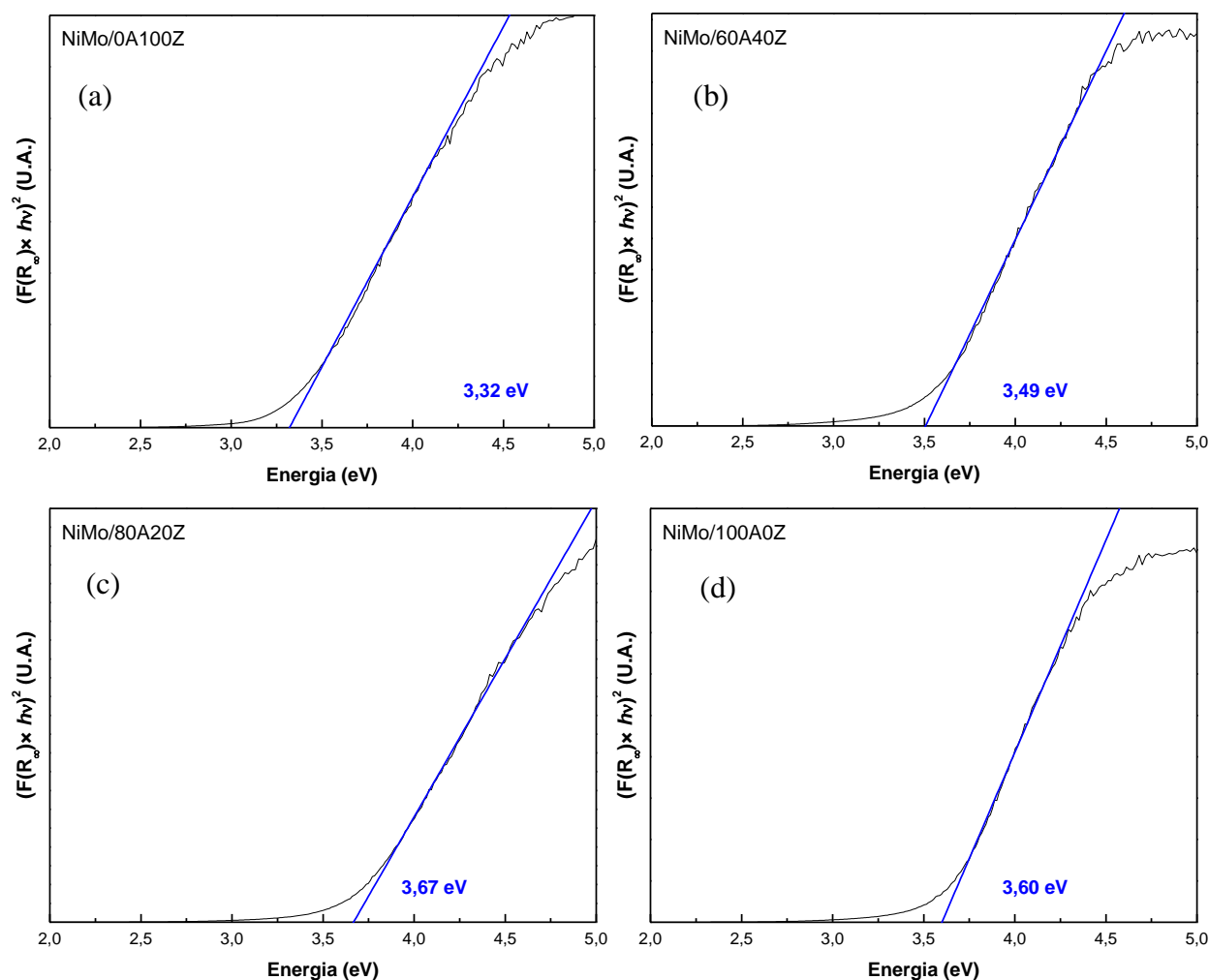


Figura 5.23 – Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos NiMo/ x AyZ: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.

5.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma importante técnica de caracterização para os suportes e fases metálicas dispersas. Na análise realizada, teve-se a disposição, também, a difração de elétrons em área selecionada (DEAS). Para a aplicação desta análise foi escolhida como amostra padrão o material NiMo/80A20Z, o qual foi escolhido por ter apresentado um bom desempenho catalítico na reação de HDS de tiofeno, como será apresentado

no **item 5.4.1**. As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam as imagens obtidos em campo claro e campo escuro em escala de 200 nm.

Ao se analisar a região selecionada nessas figuras não foi possível distinguir as fases referentes à Al_2O_3 , ZrO_2 , MoO_3 ou NiO , o que indica que essas espécies, assim como observado por difração de raios X (item 5.2.3), estão nanometricamente distribuídas, não sendo possível a sua identificação nas condições em que a análise foi realizada.

A Figura 5.26 apresenta uma imagem de MET com aumento de escala. Na Figura 5.26b, a imagem apresenta um indicativo da presença de fases distintas (destacadas por setas), porém, não foi possível fazer qualquer atribuição de nenhuma das fases em estudo.

A Figura 5.27 apresenta a imagem da difração de elétrons realizada na região selecionada da Figura 5.24, que resultou em halos referentes às espécies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sistema cúbico), ZrO_2 (sistema tetragonal e monoclinico) e $\alpha\text{-NiMoO}_4$ (sistema ortorrômbico). A partir desses halos foi possível identificar através dos cálculos das distâncias interplanares referentes a cada sistema cristalino (Tabela 4.3). A fase cúbica da alumina está representada na Figura 5.27 pelo halo mais externo da difração de elétrons, com um valor de $1/d_{hkl}$ igual a 0,72. As fases monoclinicas e tetragonal da zircônia correspondem aos halos mais internos, os que apresentam valores de $1/d_{hkl}$ iguais a 0,34 e 0,32, respectivamente. O halo referente à fase $\alpha\text{-NiMoO}_4$ corresponde, também, a um valor de $1/d_{hkl}$ igual a 0,32.

A presença da fase $\alpha\text{-NiMoO}_4$ (precursora da fase ativa para a reação de HDS), confirma a presença de Mo e Ni no material (não observados por DRX), conforme verificado, também, pelas análises de redução com H_2 à temperatura programada e FRX.

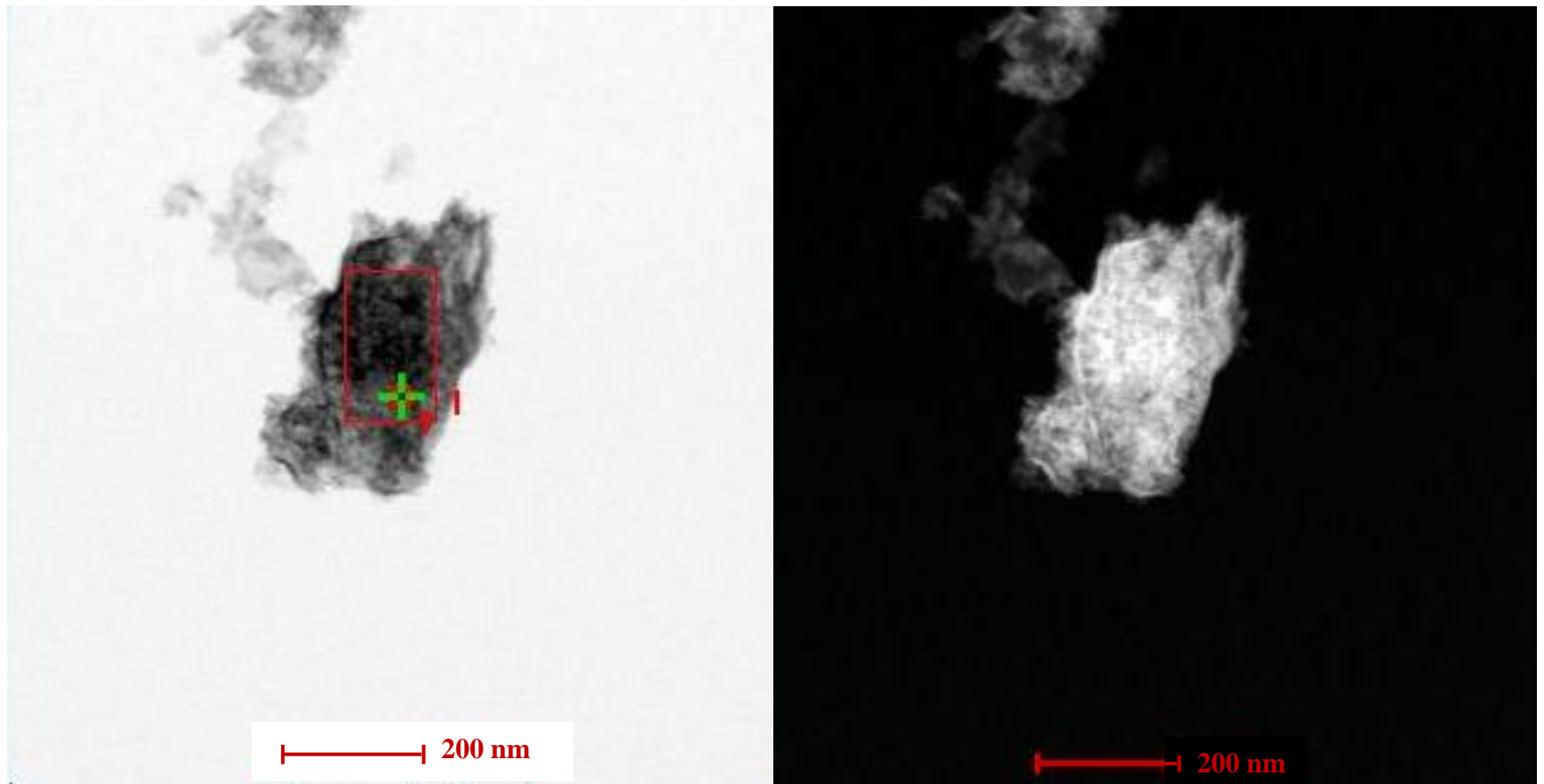


Figura 5.24 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) do sólido NiMo/80A20Z (escala 200 nm).

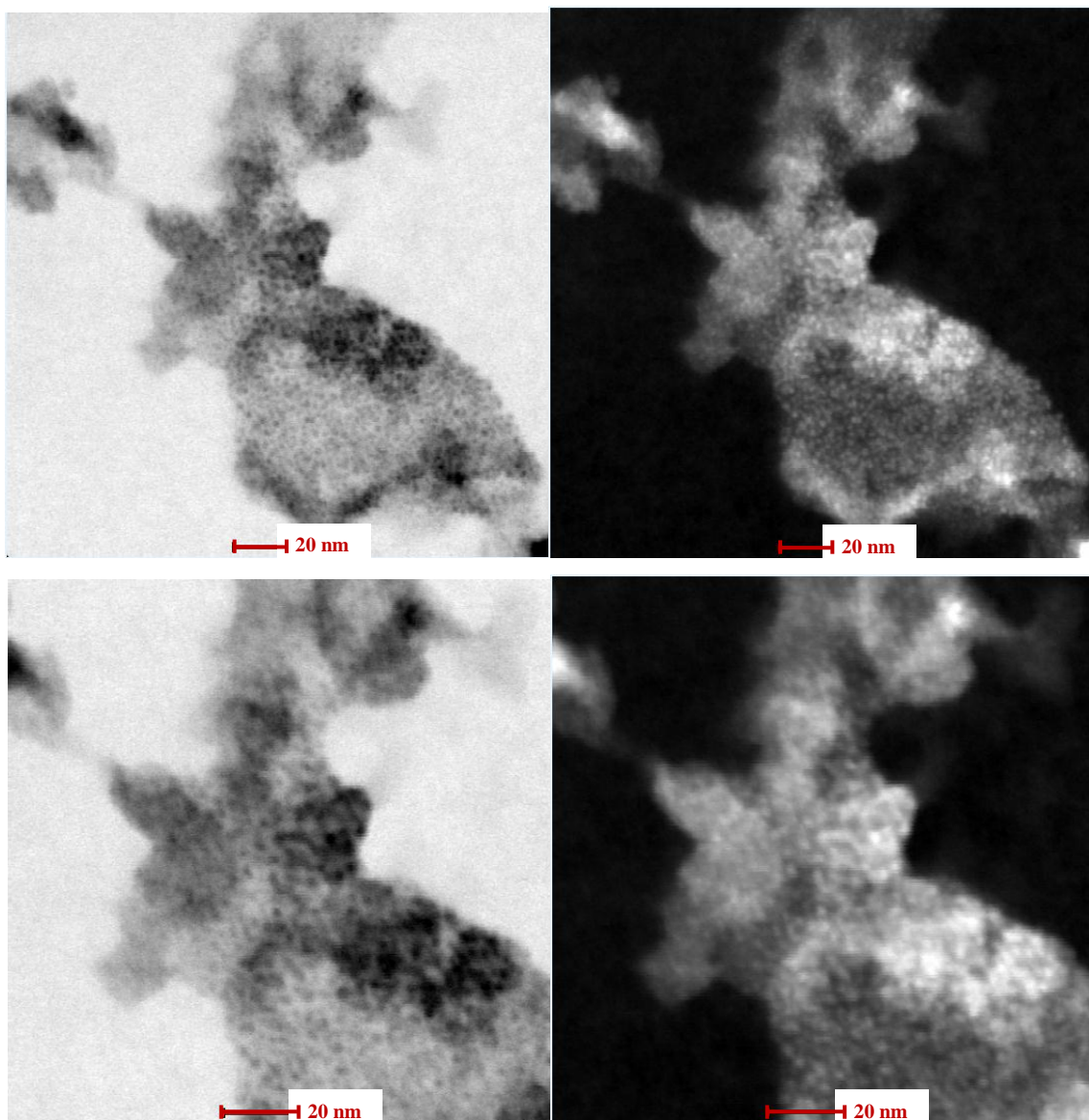


Figura 5.25 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) do sólido NiMo/80A20Z (escala 20 nm).

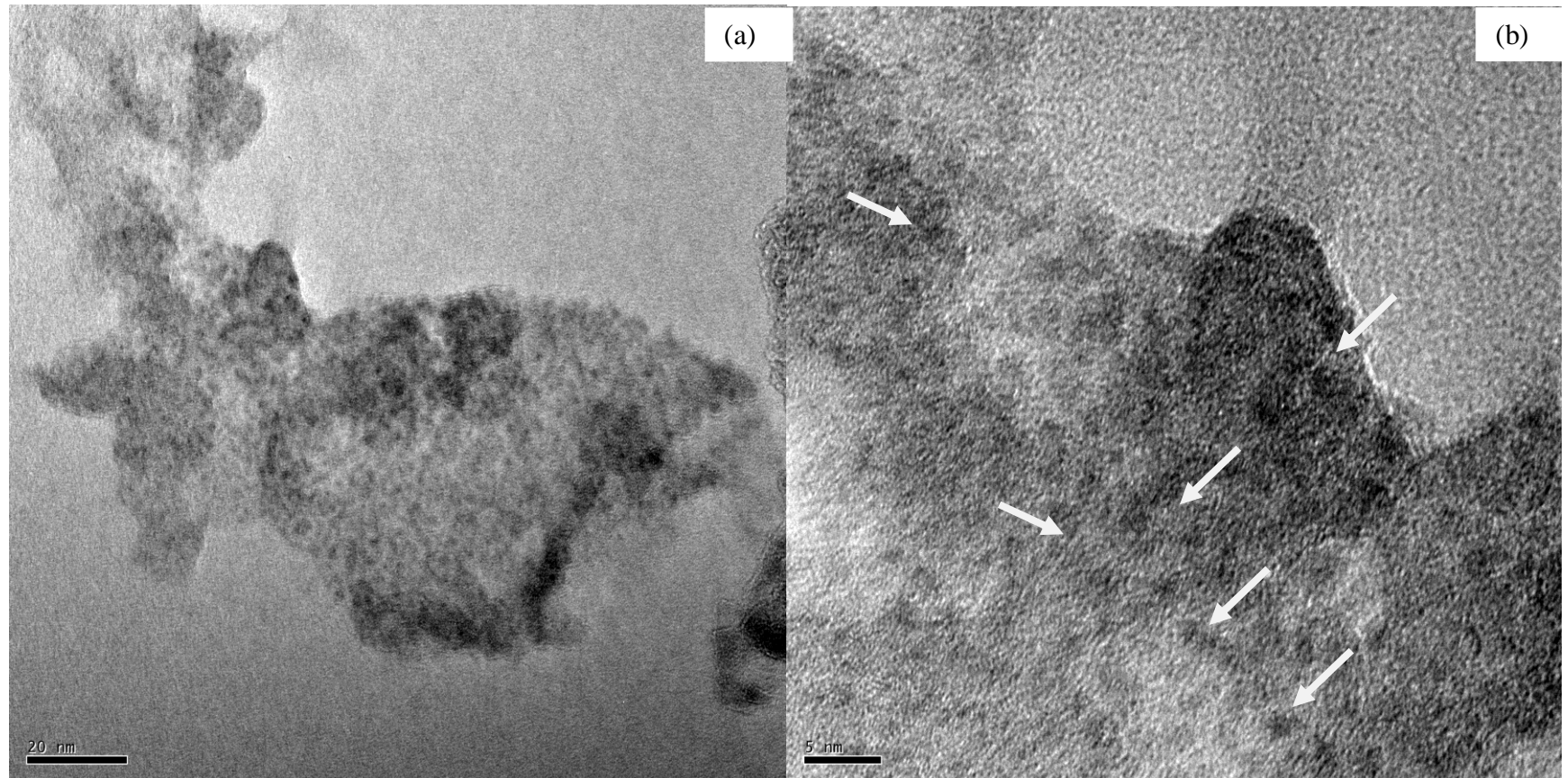


Figura 5.26 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido NiMo/80A20Z: (a) escala de 20 nm e (b) escala de 5 nm.

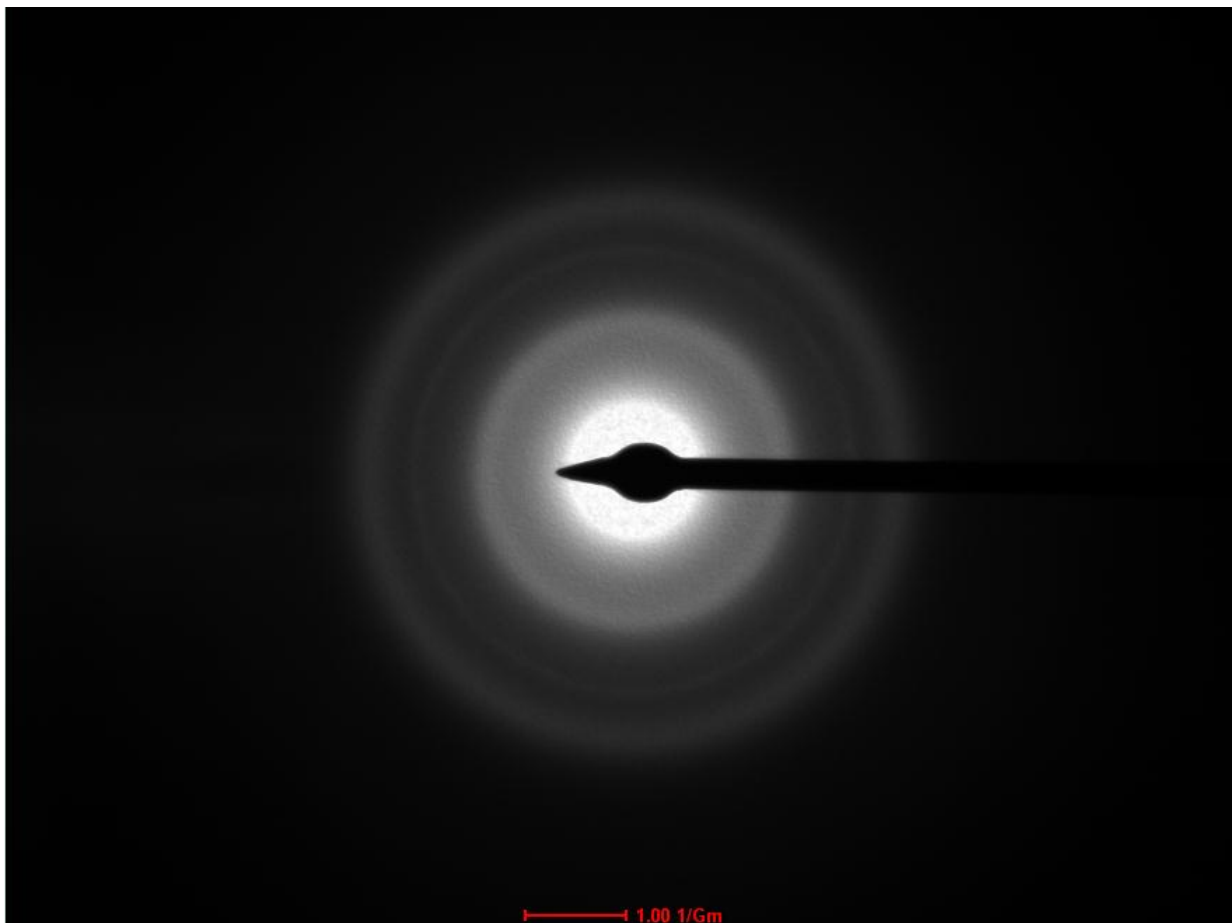


Figura 5.27 – Imagem resultante da difração de elétrons em área selecionada realizada do sólido NiMo/80A20Z.

A técnica de mapeamento por EDS foi utilizada para verificar a distribuição das espécies presentes na amostra NiMo/80A20Z. A Figura 5.28 apresenta a imagem da área selecionada para o mapeamento e a Figura 5.29 a imagem do resultado. Da Figura 5.29 é possível observar que na área observada ocorrem ligeiros gradientes de concentração das espécies analisadas, o que resulta num indicativo de adequada distribuição na dimensão analisada. O mapeamento resultante para o alumínio (Figura 5.29a) é coerente com o teor de Al na amostra, a qual apresenta notoriamente maior concentração de pontos claros.

Os resultados da análise por MET da amostra NiMo/80A20Z apresentados devem ser considerados como um esforço na busca por obter informações desse material em escala manométrica. As imagens e dados obtidos devem ser considerados exploratórios e por conseguinte não conclusivos, o que indica a necessidade de continuidade desses estudos.

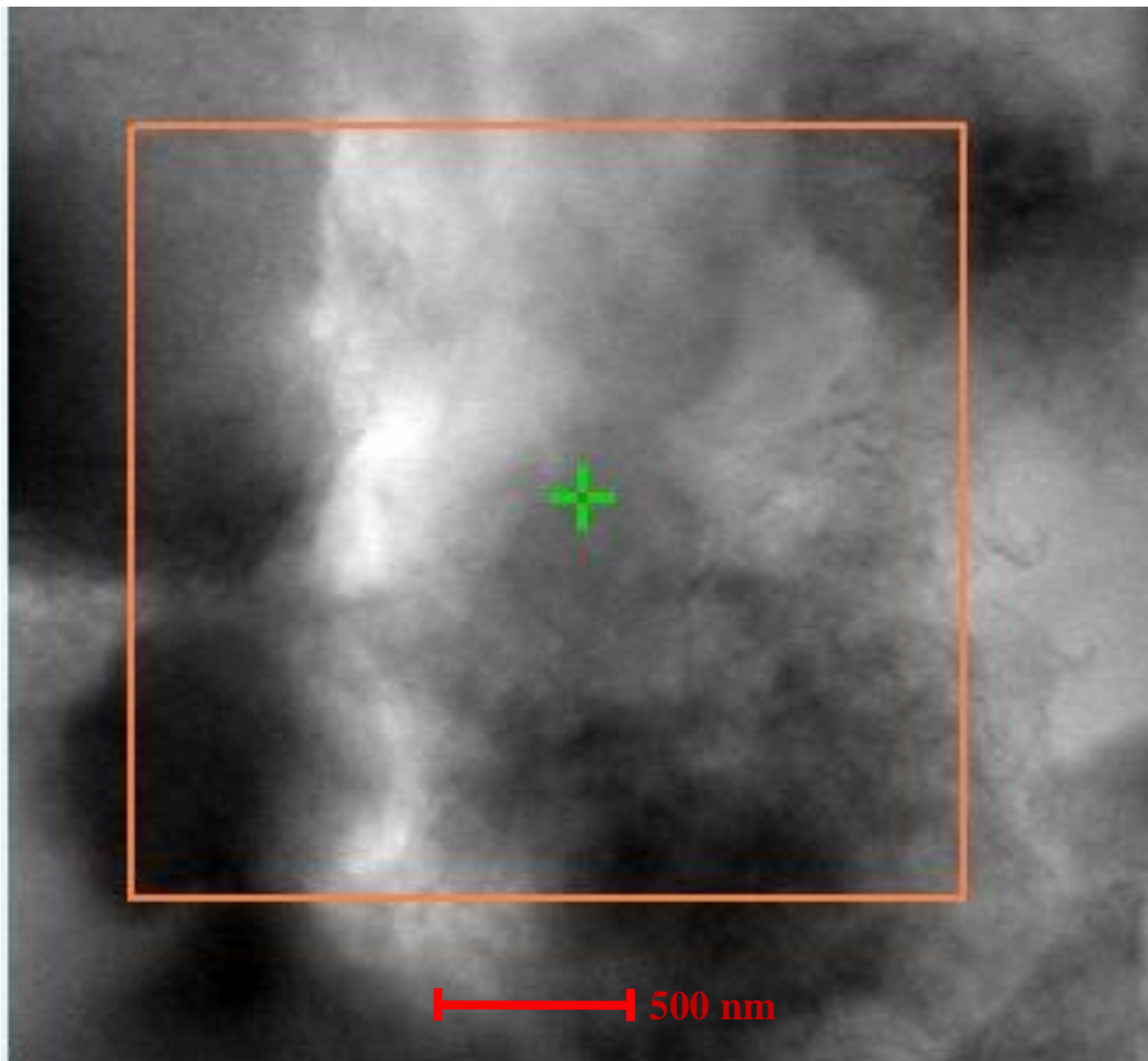


Figura 5.28 – Região selecionada para análise de mapeamento por EDS do sólido NiMo/80A20Z.

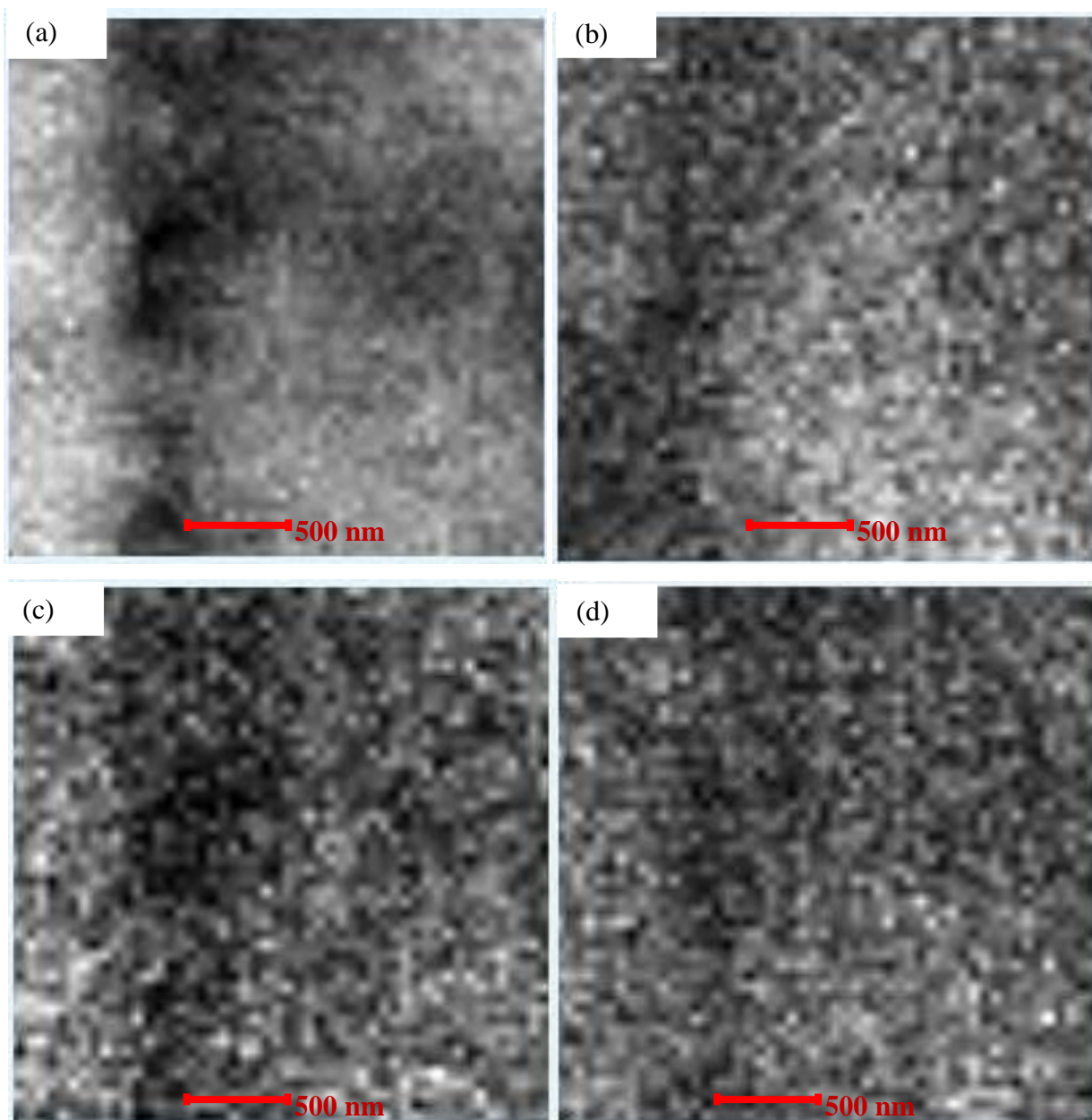


Figura 5.29 – Imagens resultantes do mapeamento por EDS resultante da análise do sólido NiMo/80A20Z: (a) Al, (b) Ni, (c) Zr e (d) Mo. Pontos claros representam o elemento considerado.

5.3. Óxidos de Mo, Co ou Ni Suportados em γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂, cujos Sais Precusores foram Incorporados *In Situ*

5.3.1. Fluorescência de Raios X

Os sólidos Me-*x*AyZ foram analisados por fluorescência de raios X, sendo os resultados apresentados nas Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12. Como se verifica de maneira geral dessas Tabelas, os valores de Al, Zr, Mo, Co e Ni estão próximos aos valores nominais (Tabela 5.10, 5.11 e 5.12) utilizados na síntese. O maior desvio do valor nominal ocorreu na determinação do Al₂O₃ que deve ser atribuído, como no caso da preparação desses materiais por impregnação (**item 5.2.1**), a erro sistemático no procedimento de preparação da solução do sal de Mo.

Como observado na preparação dos suportes puros (**item 5.1.1**), verificou-se, também, a presença de Háfio (Hf) o qual se encontra como impureza no iso-propóxido de zircônio utilizado.

Tabela 5.10 – Composição química dos sólidos Mo-*x*AyZ.

Amostra	Teor metálico nominal % em massa				Teor metálico (análise química) % em massa			
	MoO ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *	MoO ₃	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *
Mo-100A0Z	12	100	0	0	9,0	100	0	0
Mo-80A20Z	12	80	20	0	9,8	77,9	21,5	0,6
Mo-60A40Z	12	60	40	0	10,3	58,5	40,2	1,3
Mo-0A100Z	12	0	100	0	11,2	0	97,2	2,8

*Hf – Háfio

Tabela 5.11 – Composição química dos sólidos CoMo-*x*AyZ.

Amostra	Teor metálico nominal % em massa					Teor metálico (análise química) % em massa				
	MoO ₃	CoO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *	MoO ₃	CoO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *
CoMo-100A0Z	12	3	100	0	0	11,3	3,2	100	0	0
CoMo-80A20Z	12	3	80	20	0	11,1	3,0	79,4	20,0	0,6
CoMo-60A40Z	12	3	60	40	0	11,9	2,9	55,9	42,8	1,3
CoMo-0A100Z	12	3	0	100	0	12,7	2,7	0	97,1	2,9

*Hf - Háfio

Tabela 5.12 – Composição química dos sólidos NiMo-*x*AyZ.

Amostra	Teor metálico nominal % em massa					Teor metálico (análise química) % em massa				
	MoO ₃	NiO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *	MoO ₃	NiO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂ *
NiMo-100A0Z	12	3	100	0	0	8,7	3,1	100	0	0
NiMo-80A20Z	12	3	80	20	0	11,3	3,0	77,0	22,4	0,6
NiMo-60A40Z	12	3	60	40	0	11,7	2,9	56,0	42,7	1,3
NiMo-0A100Z	12	3	0	100	0	12,2	2,6	0	97,1	2,9

*Hf - Háfênio

5.3.2. Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica dos sólidos Me-*x*AlyZr (Figura 5.30, 5.31 e 5.32) foi realizada em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 1000 °C e resultou em perdas de massa em torno de 27-30 % para Me-60A40Z e 40-45 % para Me-80A20Z e Me-100A0Z. Nessas figuras, a perda de massa que ocorre abaixo de 150 °C corresponde à água fisissorvida e entre 150 – 500 °C à dessorção da água ligada quimicamente, eliminação do solvente residual e à decomposição dos sais de molibdênio, níquel e cobalto para formação de seus respectivos óxidos.

No caso das amostras contendo a fase γ -Al₂O₃ total ou parcial deve levar-se em consideração que até 500 °C que ocorre, em paralelo aos outros eventos, a desidroxilação durante a transição da fase boehmita para γ -alumina (RINALDI e SCHUCHARDT, 2004). Da mesma forma e como já observado no **item 5.2.2**, deve levar-se em consideração que para as amostras contendo Zr ocorre perda de massa em temperaturas entre 300 e 500 °C, que está associada à formação da ZrO₂ polimorfa. A temperaturas superiores a 800 °C se verifica a ocorrência de perda de massa que pode ser atribuída à formação de aluminatos e/ou zirconatos de Mo, Co ou Ni.

As diferentes perdas de massa observadas nas curvas TG dos diferentes sólidos podem ser melhor evidenciadas através dos eventos que surgem derivando as respectivas curvas TG (Figura 5.30, 5.31 e 5.32)

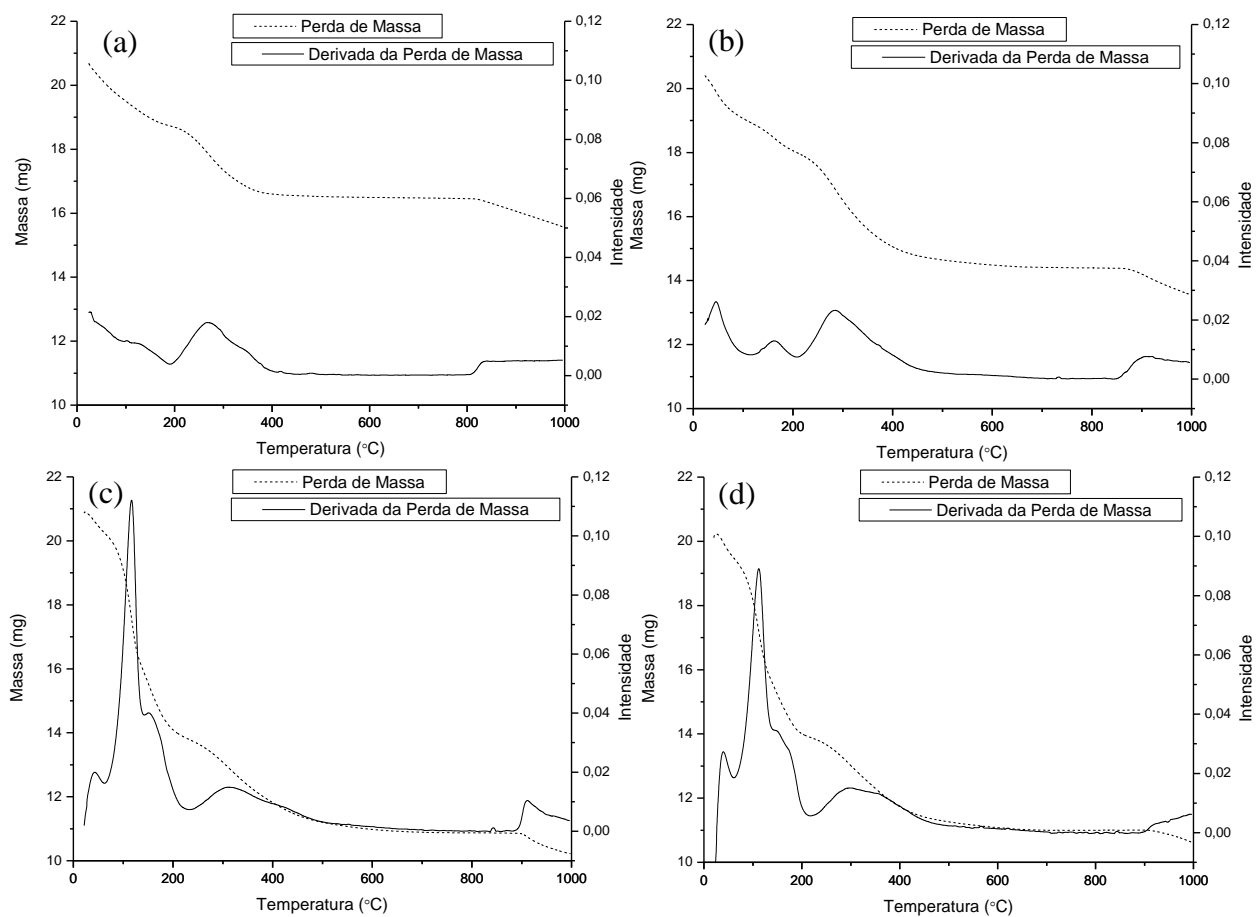


Figura 5.30 – Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos Mo- x AyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.

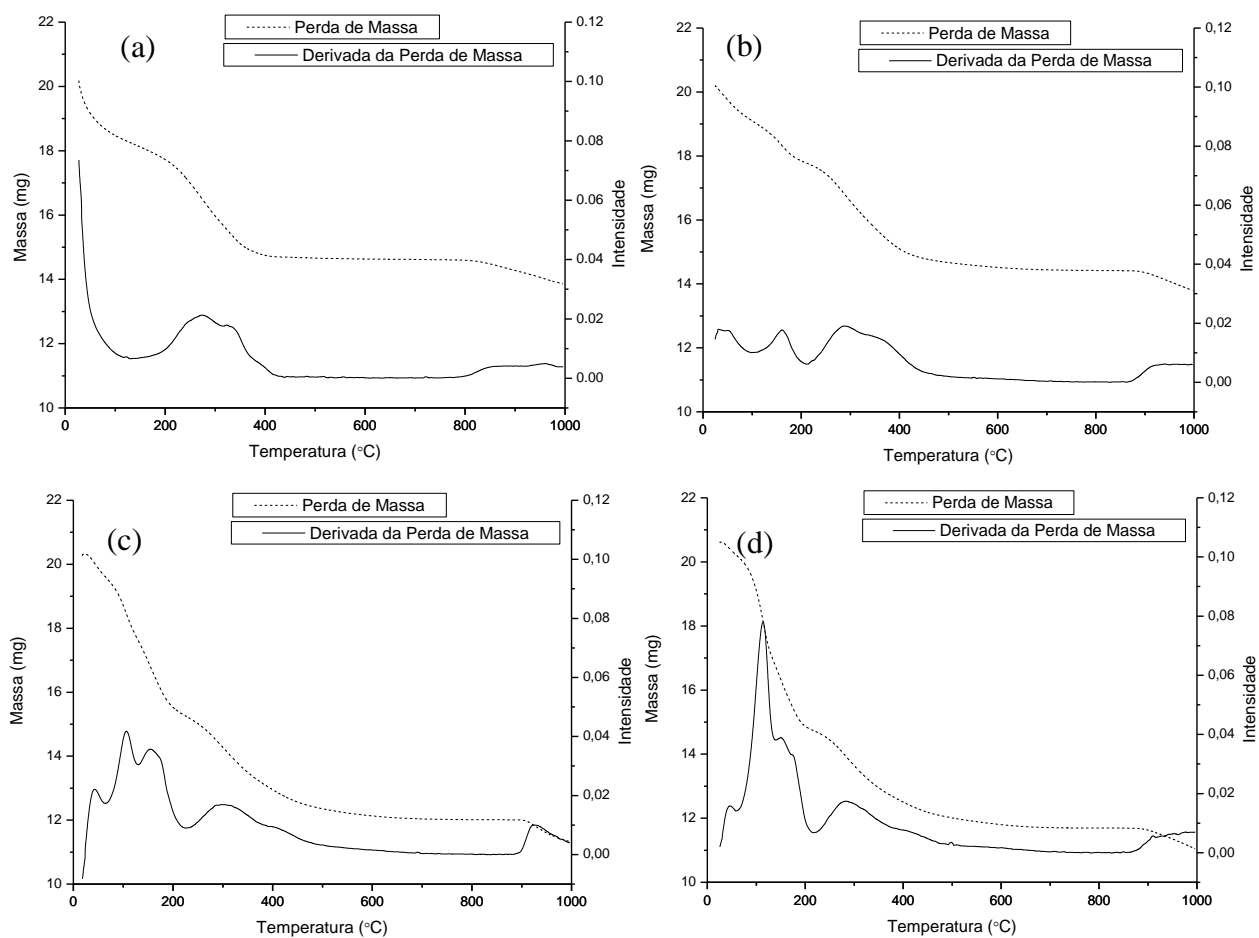


Figura 5.31 – Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos $\text{CoMo-}x\text{AyZ}$: (a) CoMo-0A100Z ; (b) CoMo-60A40Z ; (c) CoMo-80A20Z ; (d) CoMo-100A0Z .

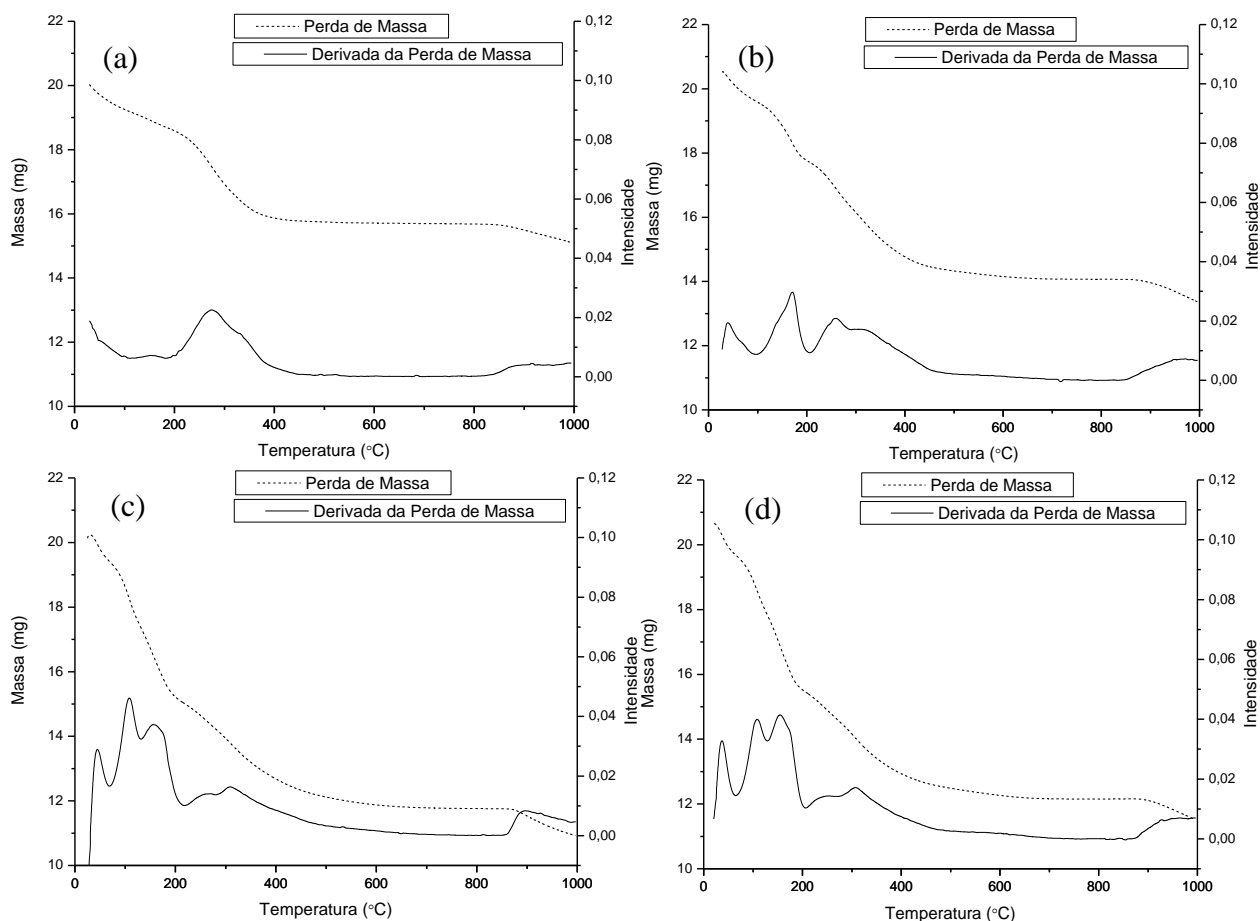


Figura 5.32 – Termogravimetria (TG/DTG) dos sólidos NiMo- x AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.

Com base nesses resultados, o processo de calcinação dos géis contendo os sais precursores dos óxidos de Mo, Co ou Ni foi realizado durante 5 horas a 500 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹ e fluxo de ar de 140 cm³.min⁻¹.

5.3.3. Difração de Raios X

As análises por difração de raios X dos sólidos Me- x AyZ realizadas entre 5 e 80 °(2 θ) (Figuras 5.33, 5.34 e 5.35) evidenciaram a presença das fases dos óxidos de alumínio e zircônio. Igualmente como observado para os metais Mo, Co e Ni incorporados via impregnação sobre os suportes em estudo (Figura 5.8, 5.9 e 5.10), na preparação *in situ* não há evidências nos

difratogramas de reflexões referentes às fases cristalinas dos respectivos óxidos. Isto sugere que essas espécies metálicas precursoras do catalisador sulfetado estão bem distribuídas e formadas por pequenos cristalitos amorfos à difração de raios X (DUAN et al., 2007). Quando se comparam os difratogramas dos sólidos preparados via impregnação (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10), com aqueles preparados *in situ* (Figuras 5.33, 5.34 e 5.35), verifica-se que essas últimas amostras apresentam difratogramas melhor resolvidos, indicativo desse de melhor distribuição das espécies metálicas nos respectivos suportes, o que ocasiona menor interferência à difração de raios X.

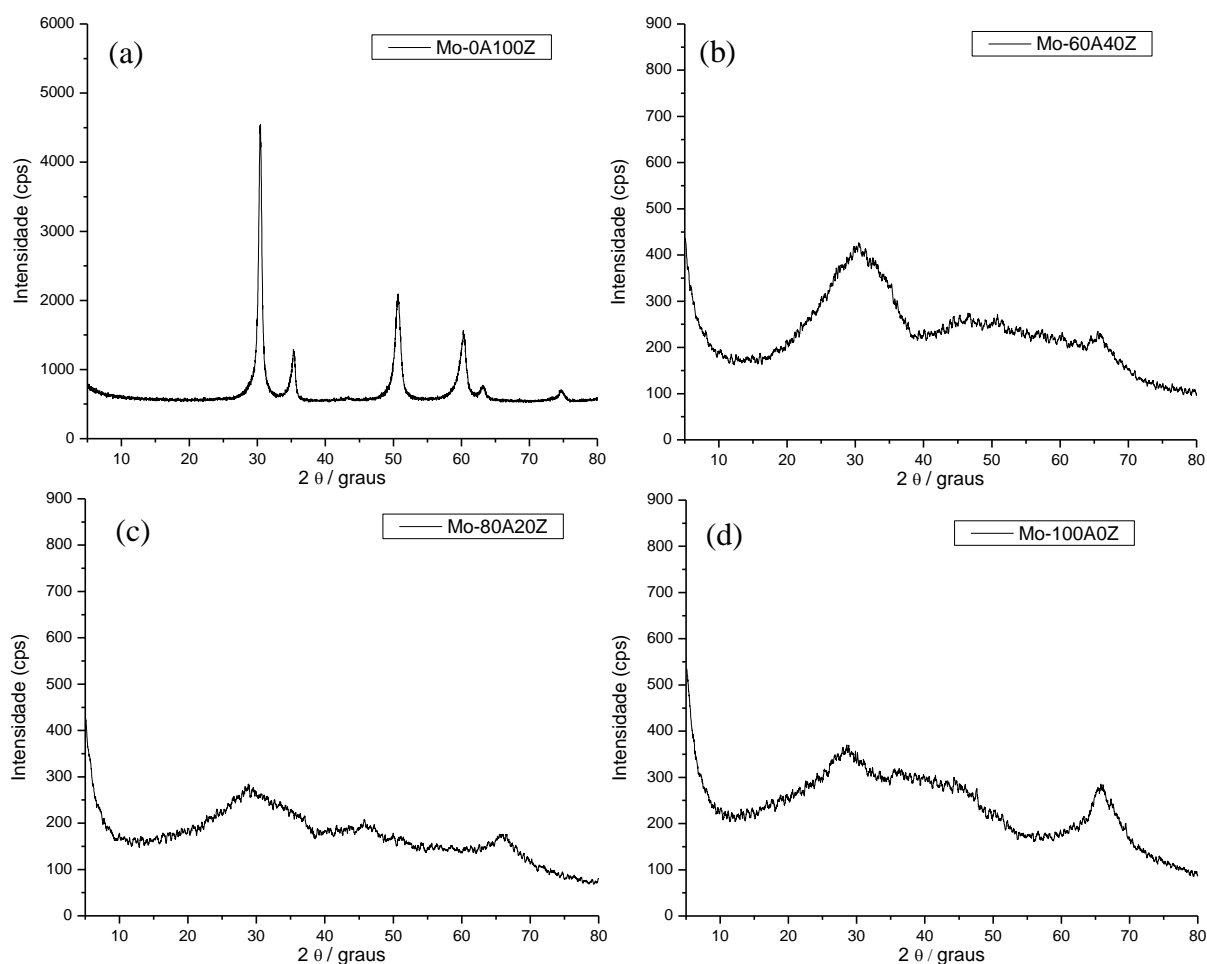


Figura 5.33 – Difratogramas sólidos Mo- x A y Z: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.

Das Figuras 5.33a, 5.34a e 5.35a, verifica-se que a incorporação das espécies metálicas *in situ* na zircônia favoreceu a formação da ZrO₂ de fase tetragonal, não se observando picos de

difração referentes à fase monoclinica. A zircônia de fase tetragonal é um suporte atrativo devido às suas propriedades ácidos e básicas (REZAEI et al. 2007).

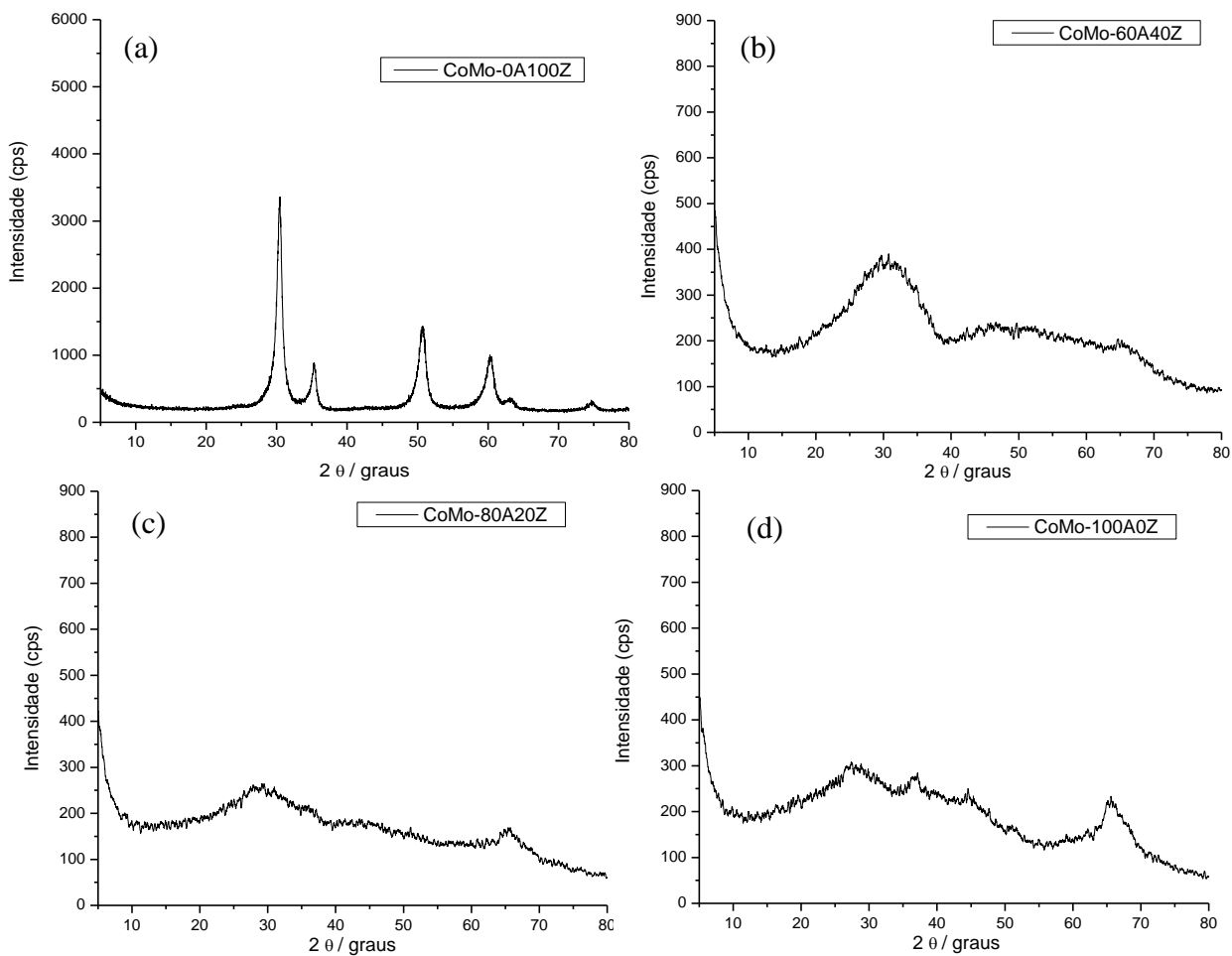


Figura 5.34 – Difratomogramas dos sólidos CoMo- x A y Z: (a) CoMo-0A100Z; (b) CoMo-60A40Z; (c) CoMo-80A20Z; (d) CoMo-100A0Z.

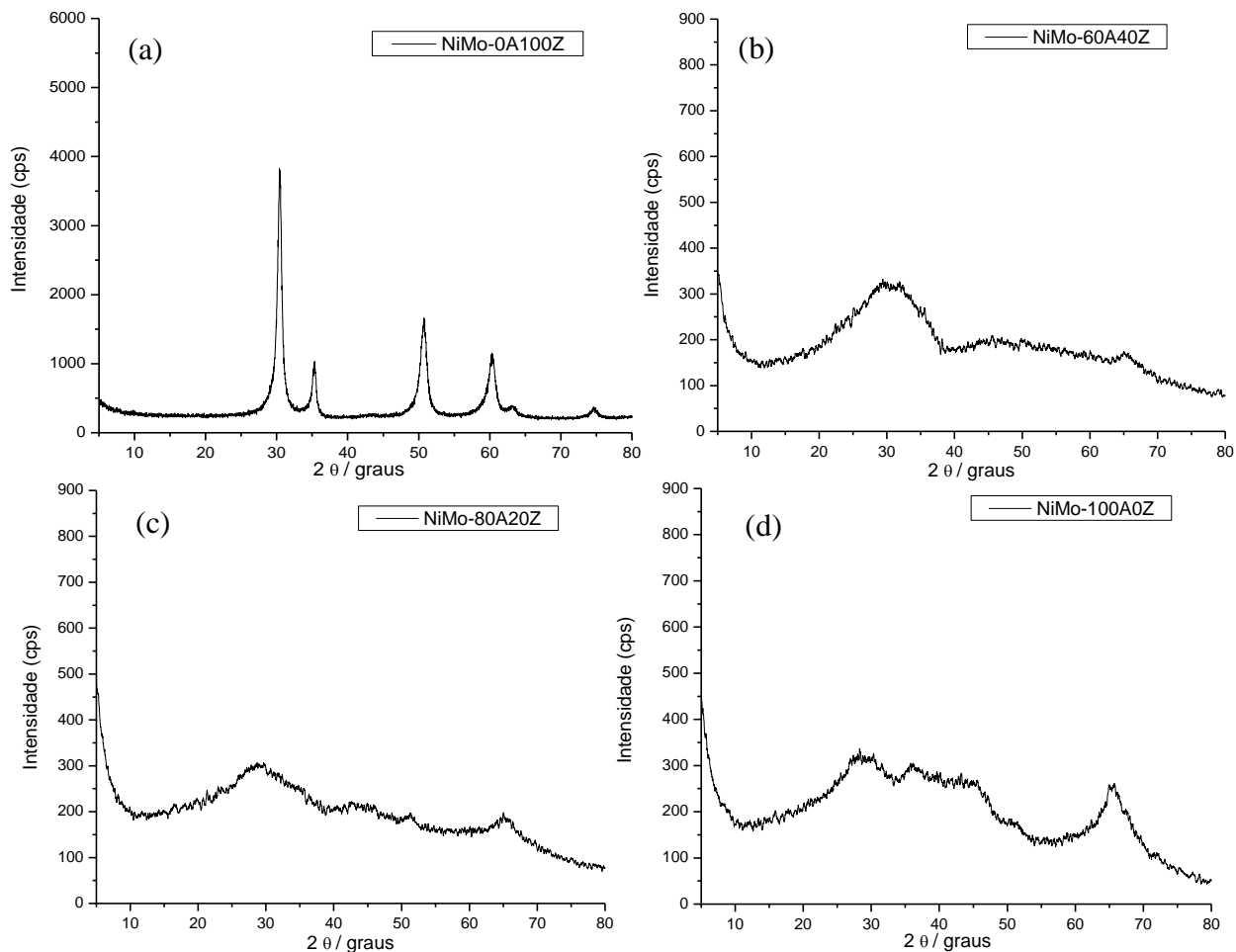


Figura 5.35 – Difratomogramas dos sólidos $\text{NiMo-}x\text{AyZ}$: (a) NiMo-0A100Z ; (b) NiMo-60A40Z ; (c) NiMo-80A20Z ; (d) NiMo-100A0Z .

5.3.4. Medidas de Adsorção / Dessorção de N_2

Nas Figuras 5.36, 5.37 e 5.38, são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e na Tabela 5.13 as propriedades texturais, tais como: área superficial (S_{BET}), diâmetro médio de poros (d_{BJH}) e volume total de poros (V_t).

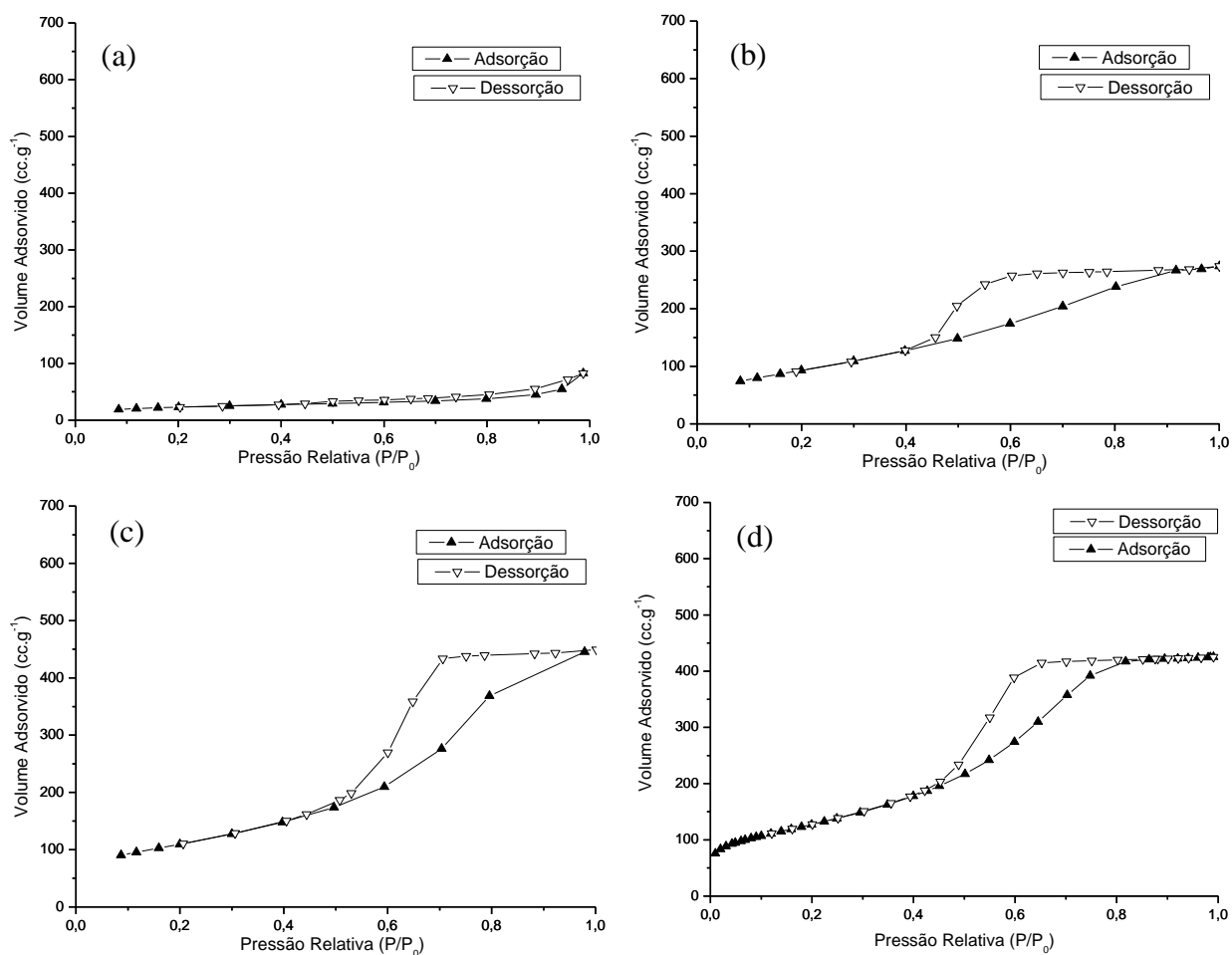


Figura 5.36 – Isothermas de adsorção/dessorção dos sólidos $\text{Mo-}x\text{AyZ}$: (a) Mo-0A100Z ; (b) Mo-60A40Z ; (c) Mo-80A20Z ; (d) Mo-100A0Z .

Das Figuras 5.36, 5.37 e 5.38 pode-se observar que os materiais Me-80A20Z apresentaram isothermas do tipo IV, típica de materiais mesoporosos (CIOLA, 1981 e SOLDATOV, RIPMEESTER, 2005 e SARKAR et al., 2008), com histereses, de acordo com a IUPAC, do tipo H3 para os materiais Mo-0A100Z , CoMo-0A100Z e NiMo-0A00Z (Figuras 5.36a, 5.37a e 5.38a) e do tipo H2 para os demais (Figuras 5.36b;c;d, 5.37b;c;d e 5.38b;c;d). Como já comentado no **item 5.2.4**, a histerese do tipo H2 é típica de poros cilíndricos e a do tipo H3 típica de poros tipo boca de garrafa (“*Ink bottle*”).

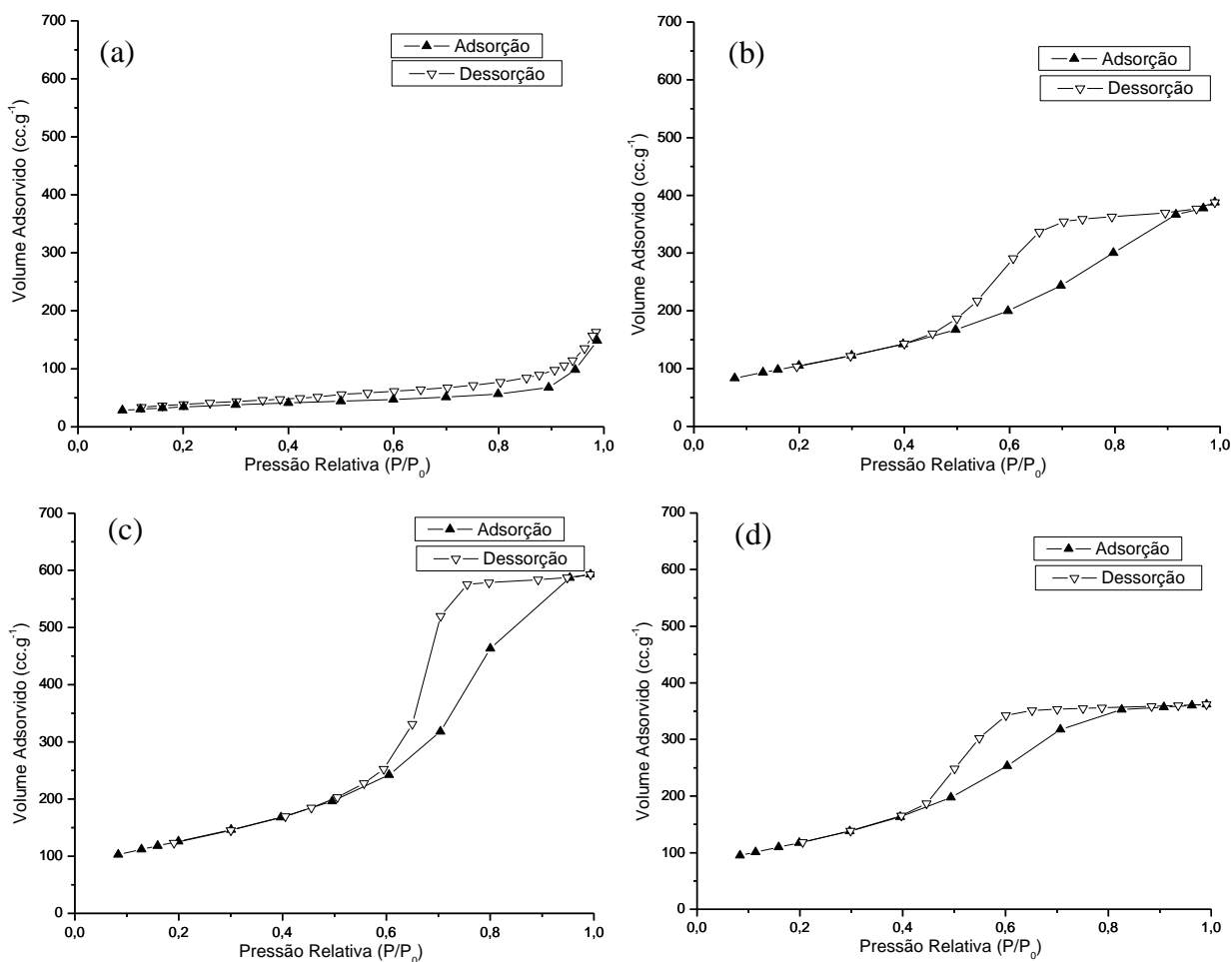


Figura 5.37 – Isothermas de adsorção/dessorção dos sólidos $\text{CoMo-}x\text{AyZ}$: (a) CoMo-0A100Z ; (b) CoMo-60A40Z ; (c) CoMo-80A20Z ; (d) CoMo-100A0Z .

Das isothermas de adsorção/dessorção de N_2 , é possível verificar a variação do volume adsorvidos conforme se modificam os teores de Al e Zr, o qual aumenta conforme se aumenta o teor de Al na ordem: $0\text{A}100\text{Z} < 60\text{A}40\text{Z} < 80\text{A}20\text{Z} < 100\text{A}0\text{Z}$.

Conforme dados da Tabela 5.13, os materiais preparados apresentaram, além de alta área superficial, alto diâmetro médio de poros e (d_{BJH}) e volume de poros (V_t), os quais variam de acordo com o teor de Al e Zr. Em comparação aos suportes puros, na Tabela 5.13 é possível verificar que os sólidos com incorporação dos metais *in situ* apresentaram valores das áreas S_{BET} iguais ou superiores, resultado esse que reforça a idéia da boa distribuição das espécies metálicas pela sua incorporação *in situ* não interferindo na difusão de N_2 durante a análise.

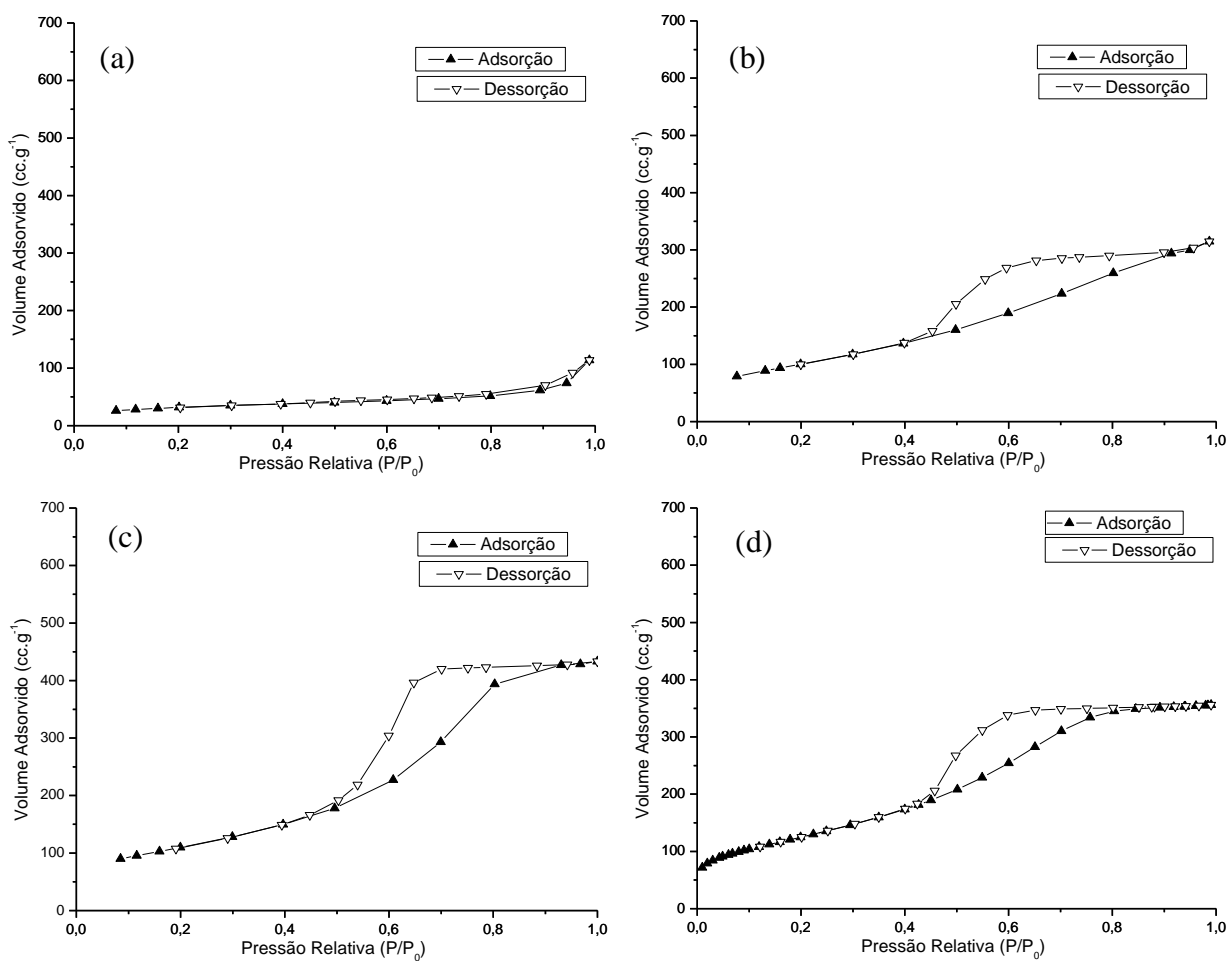


Figura 5.38 – Isothermas de adsorção/dessorção dos sólidos NiMo- x AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.

Tabela 5.13 – Características texturais dos suportes $x\text{AyZ}$ e sólidos $\text{Me-}x\text{AyZ}$.

Amostra	d_{BJH} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_t ($\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ganho/Perda da Área S_{BET} (%) ^(a)
0A100Z (ZrO ₂)	14,0	82	0,21	-
60A40Z	8,7	310	0,72	-
80A20Z	9,0	368	1,18	-
100A0Z ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	7,0	451	1,20	-
Mo-0A100Z	8,0	83	0,13	+1
Mo-60A40Z	3,7	342	0,44	+10
Mo-80A20Z	4,8	397	0,70	+8
Mo-100A0Z	4,0	488	0,67	+8
CoMo-0A100Z	7,6	137	0,27	+67
CoMo-60Al40Zr	4,5	384	0,62	+24
CoMo-80Al20Zr	5,6	357	0,93	-3
CoMo-100Al0Zr	3,7	428	0,58	-5
NiMo-0A100Z	9,1	114	0,18	+39
NiMo-60A40Z	4,1	367	0,50	+18
NiMo-80A20Z	4,5	399	0,69	+8
NiMo-100A0Z	3,7	459	0,55	+2

d_{BJH} – Diâmetro médio de poros

S_{BET} – Área superficial

V_t – Volume total de poros

^(a) Porcentagem em relação ao suporte preparado, sem adição dos óxidos precursores dos catalisadores.

5.3.5. Redução com H₂ a Temperatura Programada

Os perfis de RTP-H₂ dos sólidos $\text{Me-}x\text{AyZ}$, se apresentam nas Figuras 5.39, 5.40 e 5.41. Nessas figuras se observam picos principais de consumo de hidrogênio que correspondem à redução da espécie de Mo (reações 5.3 e 5.4). Como discutido no **item 5.2.5**, o consumo de hidrogênio que ocorre entre 400 e 600 °C é atribuído à redução de espécies octaédricas de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ e o consumo a temperaturas maiores que 600 °C), à redução de espécies de Mo⁴⁺ a Mo⁰. Das Figuras 5.40 a 5.42 é possível observar, também, das a influência das espécies de Zr na redutibilidade do Mo, onde, as amostras com maiores teores desse metal conduziram a uma diminuição na temperatura de redução das espécies de Mo⁶⁺, conforme se apresenta na Tabela 5.14.

Nos perfis de RTP-H₂ dos sólidos Me-xAyZ contendo Co ou Ni (Figuras 5.40 e 5.41, respectivamente), não foi possível observar a presença de eventos específicos de consumo de hidrogênio relacionados à redução dessas espécies (reações 5.5 e 5.6). Isso sugere que a redução das espécies de Ni ou Co deve ocorrer de forma paralela à redução do Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺. Dos perfis discutidos, observa-se, também, o efeito da presença Co ou Ni na redução das espécies de Mo, as quais, como é conhecido, promovem uma diminuição da temperatura de redução das espécies de Mo (KLIMOVA et al., 2003)., os perfis de RTP-H₂ de catalisadores de Mo promovidos e não promovidos apresentam modificação na redução de Mo, onde os promovidos apresentam redução a temperaturas inferiores, apresentando um indício, juntamente com dados de DRX, de que essas espécies estão bem dispersas no suporte.

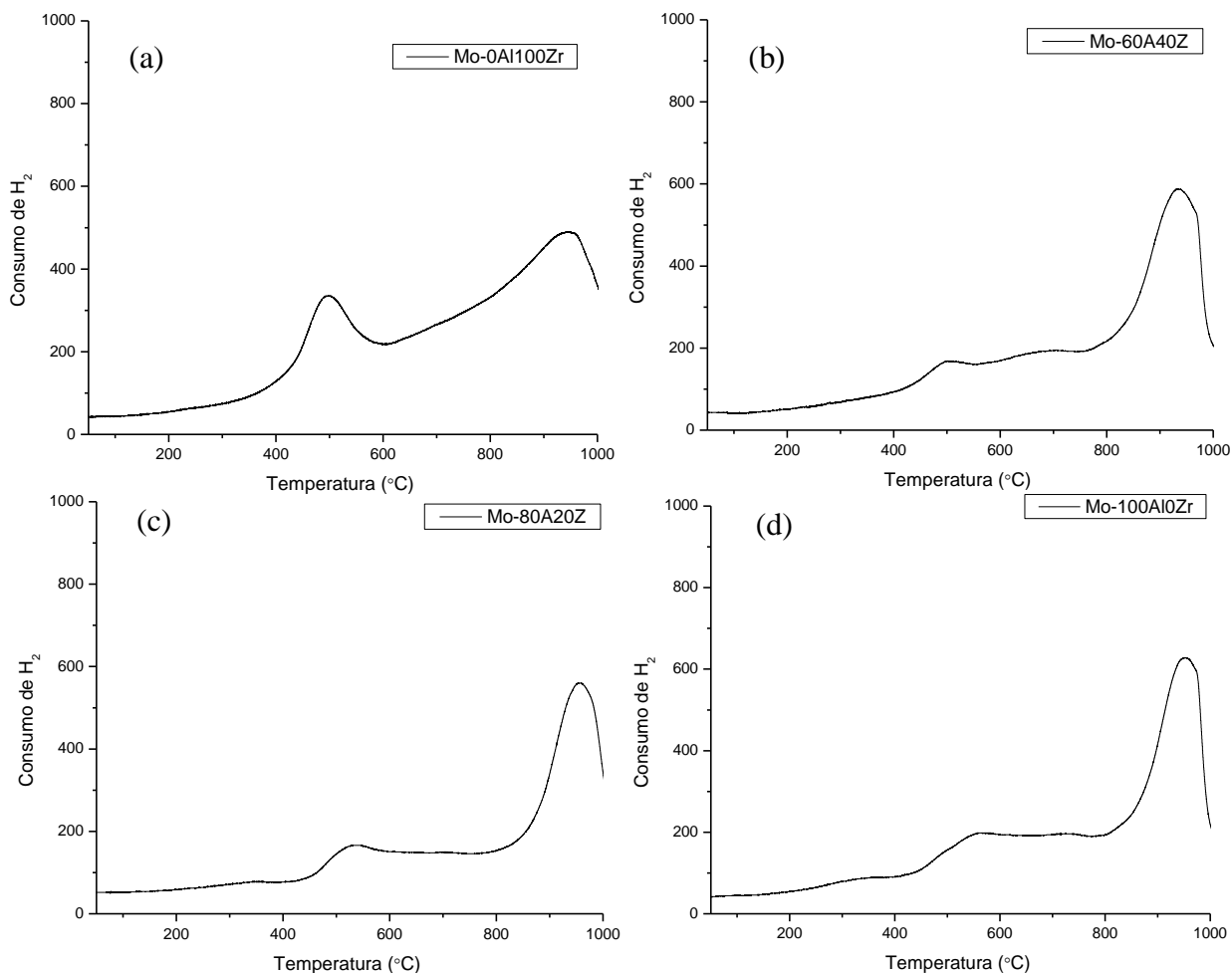


Figura 5.39 – Perfis de RTP-H₂ dos sólidos Mo-xAyZ: (a) Mo-0Al100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100Al0Z.

Dos perfis de redução é possível observar, também, que o consumo de H_2 das espécies de Mo ocorre a temperaturas menores quando comparado à redução dessas mesmas espécies suportadas via impregnação. Este fato é mais uma evidência de que a metodologia de incorporação *in situ* favorece a dispersão das espécies de Mo, Co e Ni no suporte, como já sugerido na discussão dos resultados das análises por DRX e adsorção de N_2 .

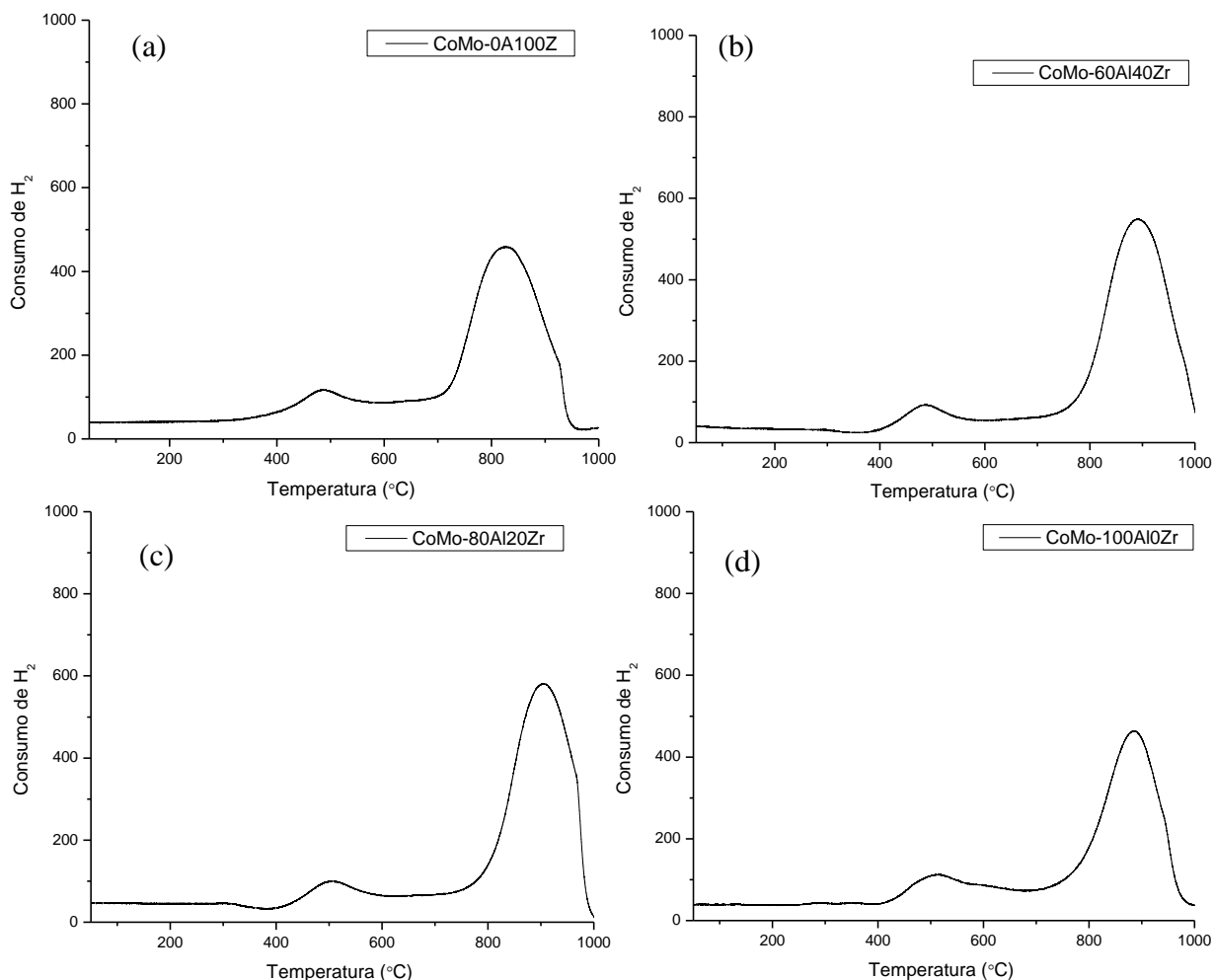


Figura 5.40 – Perfis de RTP- H_2 dos sólidos $CoMo-xAyZ$: (a) $CoMo-0Al100Z$; (b) $CoMo-60Al40Zr$; (c) $CoMo-80Al20Zr$; (d) $CoMo-100Al0Zr$.

A Tabela 5.14 apresenta, além da temperatura de consumo máximo de H_2 na redução das espécies de Mo, o consumo total de H_2 para as espécies de Mo, Co e Ni presentes nos sólidos $Me-xAyZ$. Através desses dados é possível verificar, assim como para os materiais preparados por impregnação, que ocorre um maior consumo de H_2 nos suportes contendo Zr, que foi atribuído a uma menor interação desse material com as espécies metálicas.

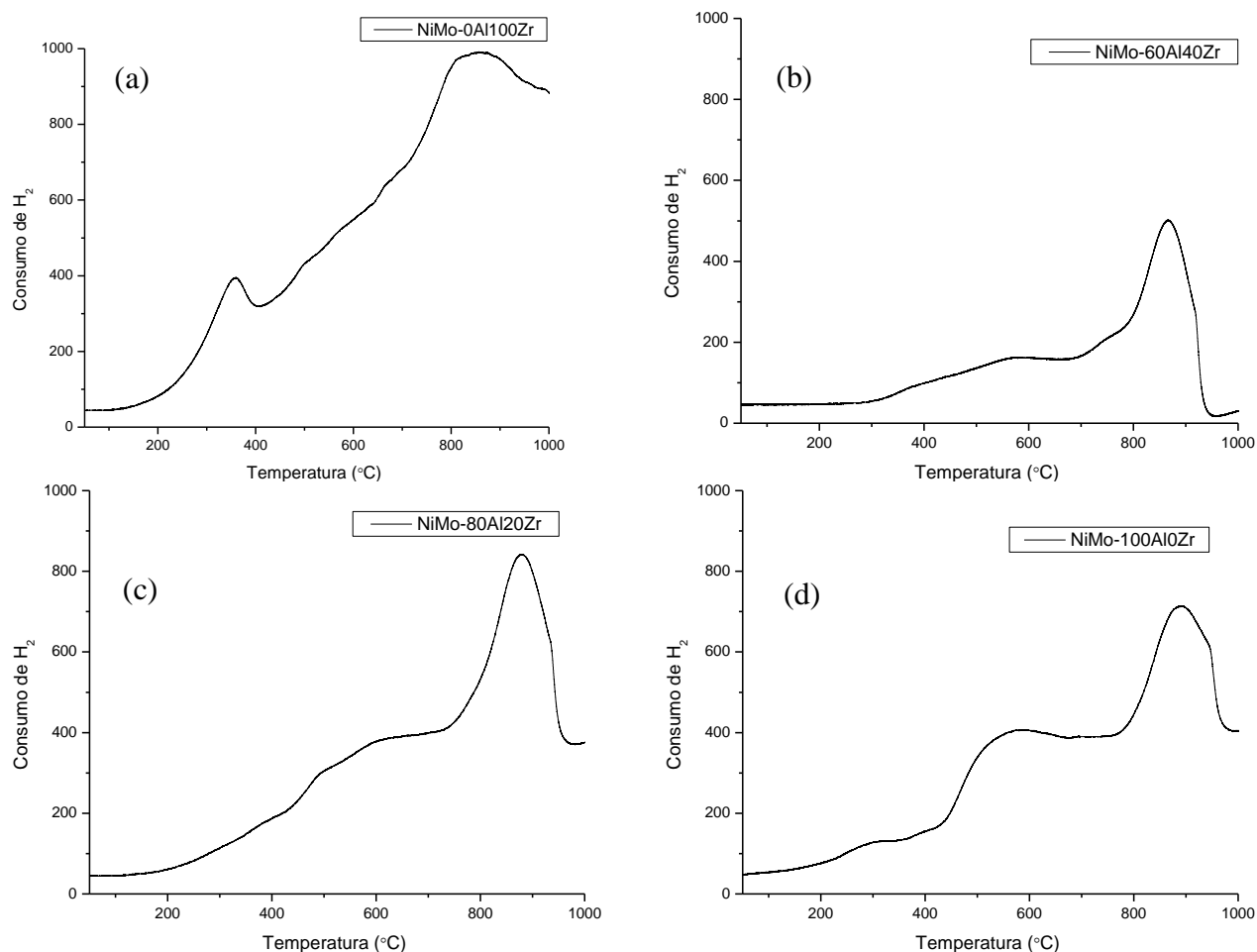


Figura 5.41 – Perfis de RTP-H₂ dos sólidos NiMo-*x*Al_{*y*}Z: (a) NiMo-0Al100Z; (b) NiMo-60Al40Z; (c) NiMo-80Al20Z; (d) NiMo-100Al0Z.

Tabela 5.14 – Temperatura de consumo máximo de H₂ na redução do MoO₃ dos sólidos Me-*x*Al_{*y*}Z.

Óxido precursor do catalisador	Temperatura de Redução (°C)		Consumo de H ₂ (μmol.g _{cat} ⁻¹)
	Mo ⁶⁺ → Mo ⁴⁺	Mo ⁴⁺ → Mo ⁰	Total
Mo-0Al100Z	498	943	108,6
Mo-60Al40Z	497	935	95,7
Mo-80Al20Z	530	953	89,0
Mo-100Al0Z	558	950	95,3
CoMo-0Al100Z	442	842	100,6
CoMo-60Al40Z	484	888	96,1
CoMo-80Al20Z	506	902	95,1
CoMo-100Al0Z	516	887	68,5
NiMo-0Al100Z	357	810	105,1
NiMo-60Al40Z	392	865	104,3
NiMo-80Al20Z	395	877	117,1
NiMo-100Al0Z	416	890	99,5

5.3.6. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS – UV_{vis})

As Figuras 5.42, 5.43 e 5.44 apresentam os espectros de DRS-UV_{vis} entre 200 e 800 nm para os sólidos Me-*x*AyZ.

Os espectros de DRS-UV_{vis} dos sólidos Mo-*x*AyZ (Figura 5.42) apresentaram bandas entre 200 e 400 nm. HIGASHIMOTO et al. (2005) e DUAN et al. (2006), atribuem as bandas de absorção em 200 nm e entre 250 – 280 nm a espécies de Mo⁺⁶ em coordenação tetraédrica e as bandas ente 300-400 nm à absorção da ligação de espécies Mo-O-Mo hexacoordenadas com estruturas poliméricas de baixa interação com o suporte.

Os suportes *x*AyZ contendo CoMo ou NiMo (Figuras 5.43 e 5.44, respectivamente), apresentam bandas semelhantes às contendo somente Mo. No caso dos materiais contendo Co e Mo pode-se observar, assim como foi observado para os mesmos materiais preparados por impregnação, a presença de bandas de adsorção entre 500 e 700, as quais foram atribuídas, segundo MANCERA et al. (2005), a espécies de Co tetraédricamente coordenadas, associadas à fase espinélio (aluminato ou zirconato de cobalto), e na forma de Co hexacoordenado (normalmente relacionado a bandas entre 400 e 700 nm). No caso dos sólidos contendo Ni, a banda em torno de 390 nm e a entre 600 e 800 nm correspondem a absorção que é atribuída ao Ni⁺² em geometria octaédrica (SALERNO et al., 2004).

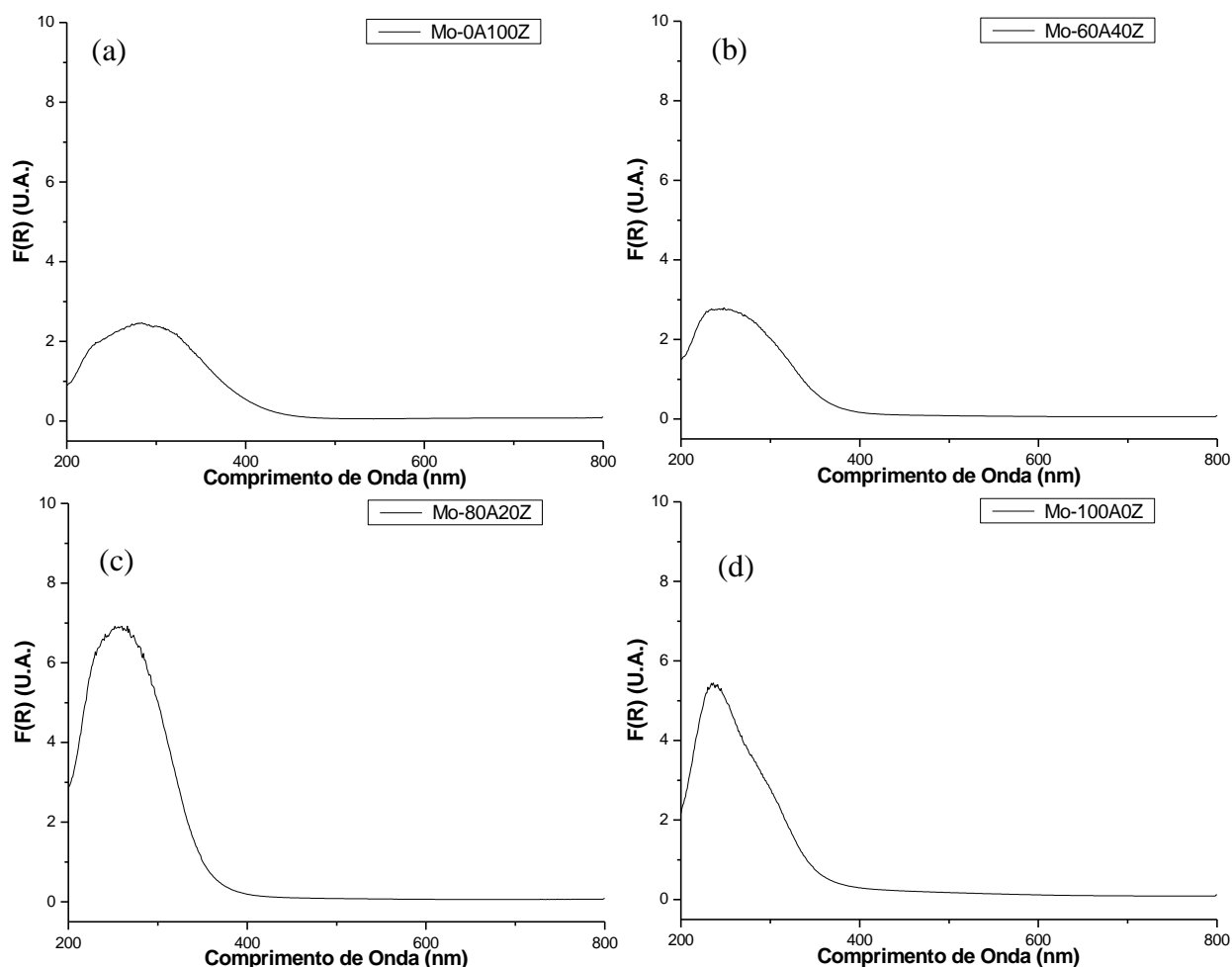


Figura 5.42 – Espectros de DRS-UV_{vis} dos sólidos Mo-*x*AyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.

Através da análise por DRS-UV_{vis} buscou-se determinar a coordenação do Mo e analisar qualitativamente a dispersão das espécies de Mo, determinando-se o grau de agregação das espécies de Mo (número de vizinhos de um “cluster” de Mo). Como discutido no **item 5.2.6**, através da análise de DRS-UV_{vis}, pode-se obter a energia da borda de absorção das espécies de Mo, de acordo como foi proposto por WEBER (1995). Os resultados dessa análise se apresentam nas Figuras 5.45, 5.46 e 5.47 e na Tabela 5.15.

Da mesma forma como observado para os sólidos contendo metais incorporados por impregnação, os dados da Tabela 5.15 mostram que, de maneira geral, os sólidos preparados *in situ* apresentam valores de energia de borda de absorção no UV_{vis} próximo ao valor médio de 3,6 eV, o que, conforme resultados de WEBER (1995) (Tabela 5.8), indicaria que as espécies de Mo

encontram-se numa boa proporção formando dímeros de Mo (Mo_2O_7)²⁻ (onde o molibdênio se encontra em coordenação tetraédrica).

Após a avaliação desses resultados é possível concluir que a impregnação do sal de Mo com ajuste de pH da solução em 9 resultou numa adequada dispersão minimizando a formação de espécies de Mo com alto grau de polimerização.

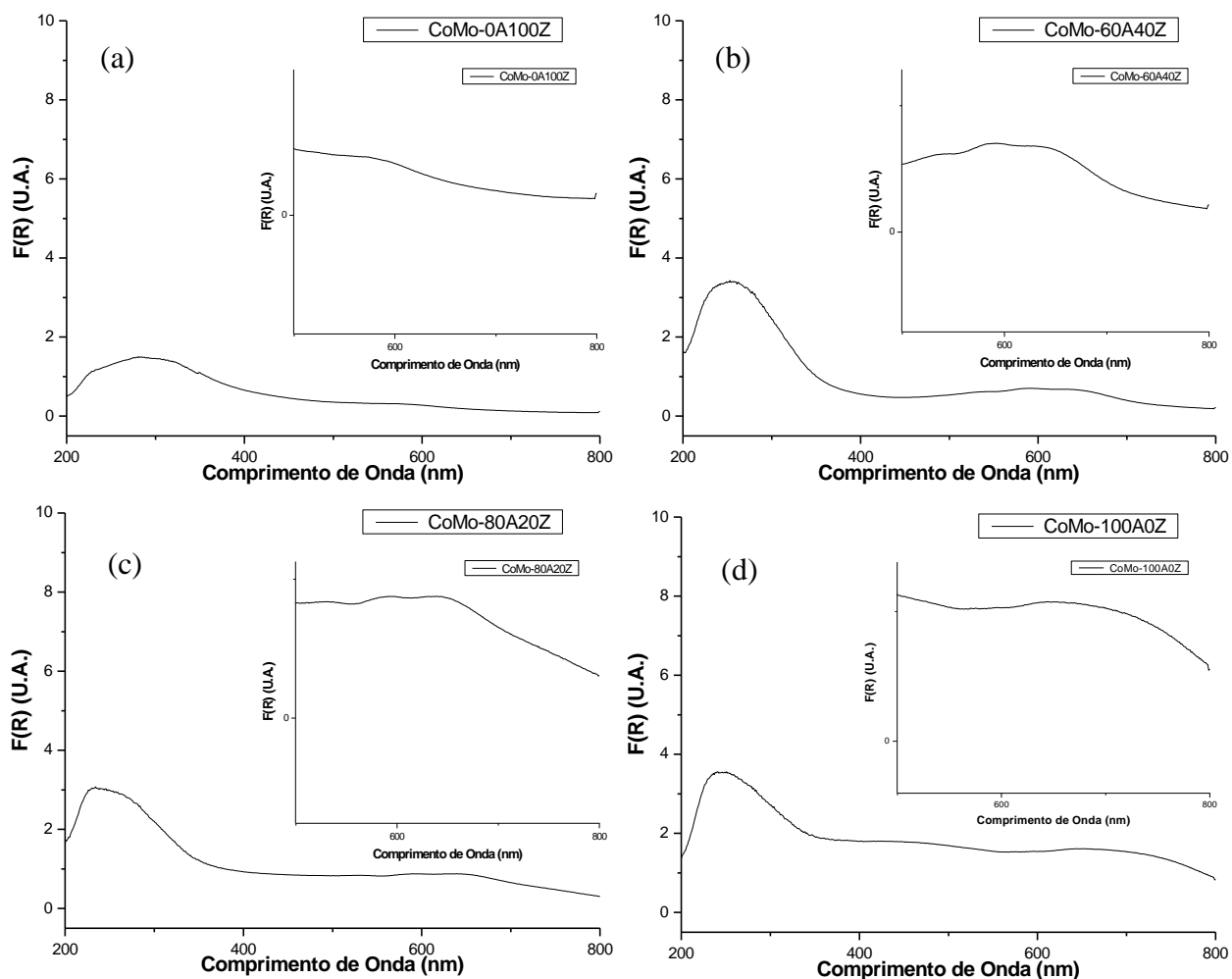


Figura 5.43 – Espectros de DRS-UV_{vis} dos sólidos CoMo-xAyZ: (a) CoMo-0A100Z; (b) CoMo-60A40Z; (c) CoMo-80A20Z; (d) CoMo-100A0Z.

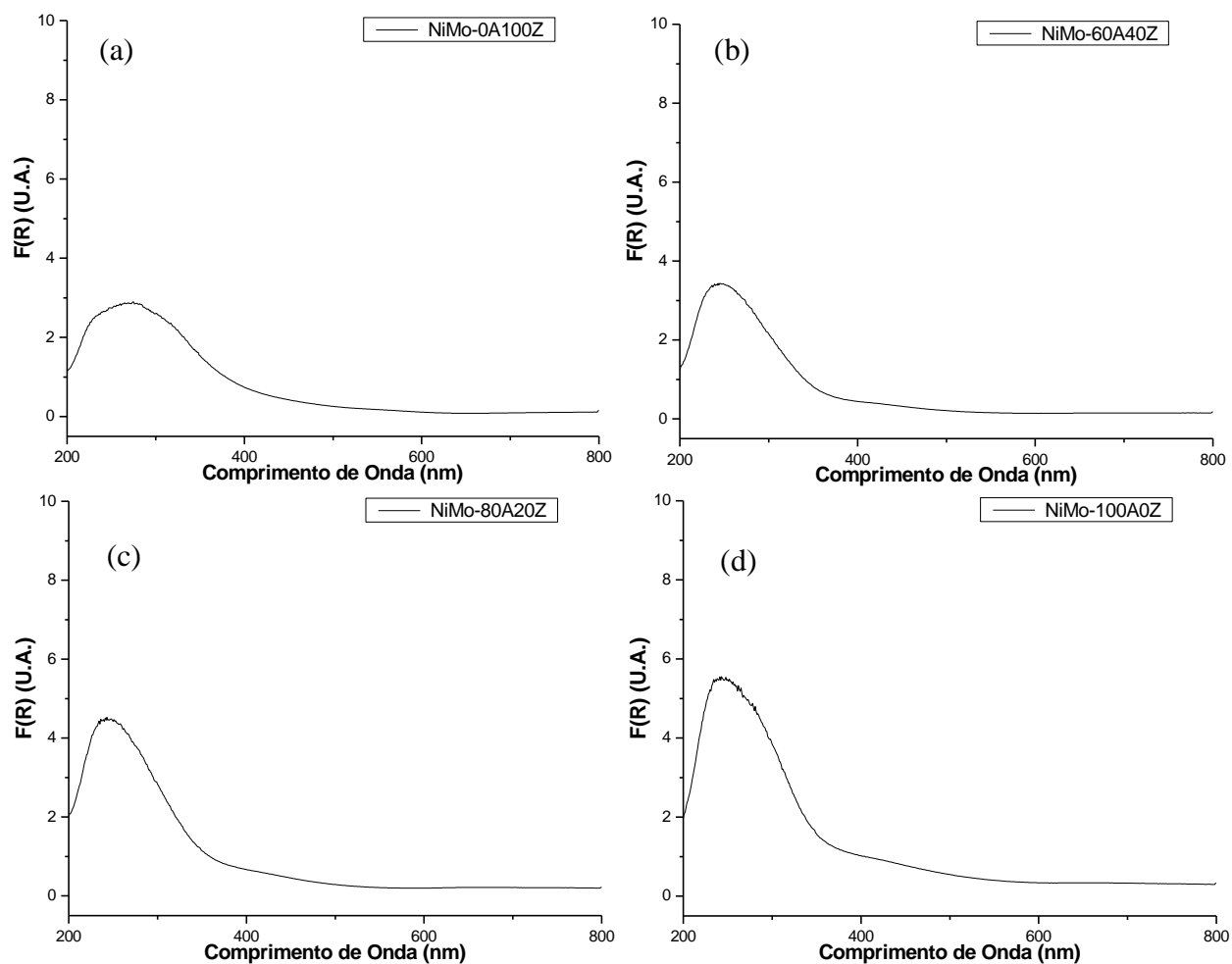


Figura 5.44 – Espectros de DRS-UV_{vis} dos sólidos NiMo-*x*AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.

Tabela 5.15 – Valores de energia de borda de absorção no UV_{vis} do Mo para os sólidos Me-*x*AyZ

Óxido Precursor do Catalisador	Energia da Borda de Absorção (eV)
Mo-0A100Z	3,32
Mo-60A40Z	3,67
Mo-80A20Z	3,76
Mo-100A0Z	4,16
CoMo-0A100Z	3,21
CoMo-60A40Z	3,73
CoMo-80A20Z	3,67
CoMo-100A0Z	3,46
NiMo-0A100Z	3,37
NiMo-60A40Z	3,81
NiMo-80A20Z	3,86
NiMo-100A0Z	3,71

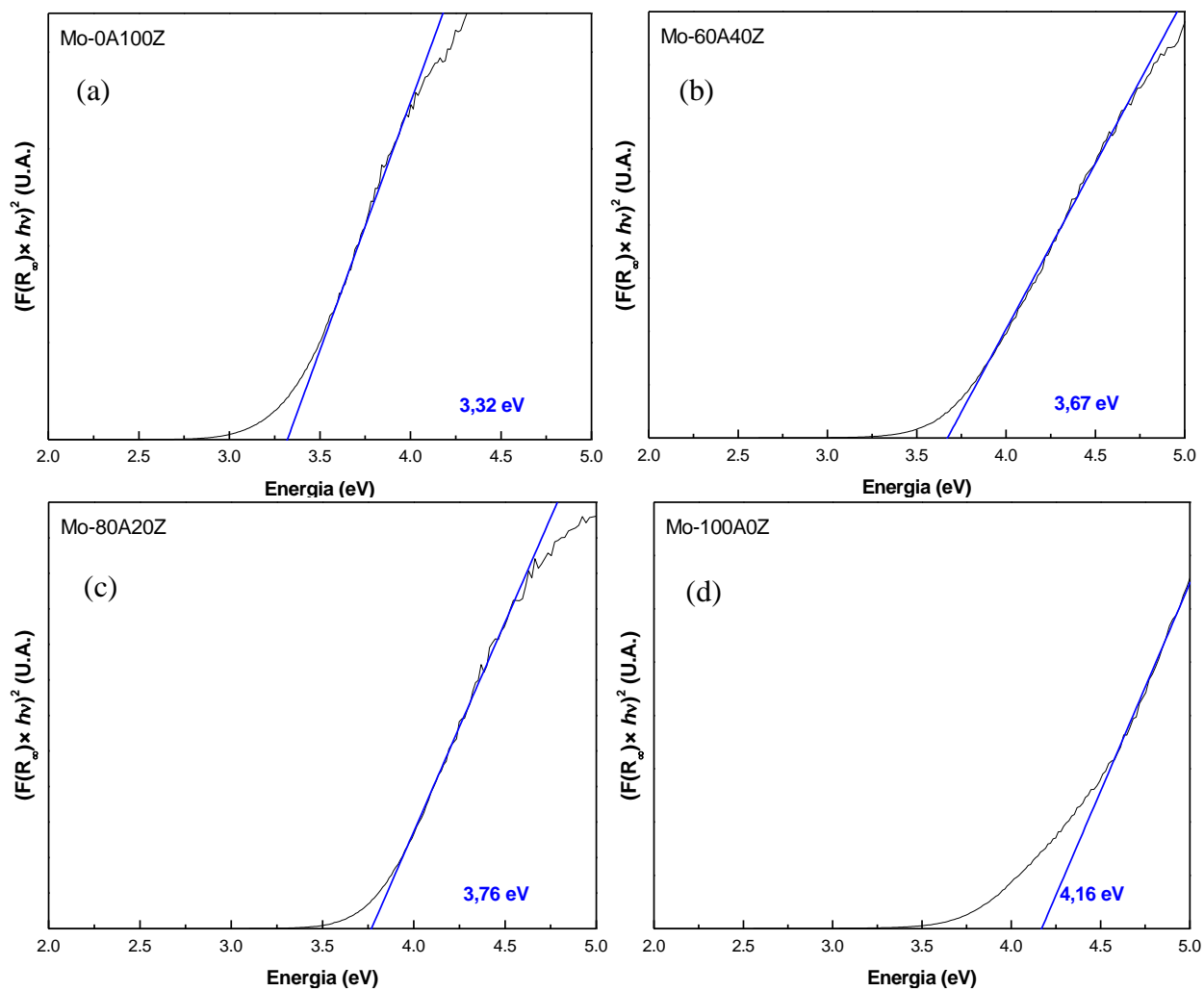


Figura 5.45 – Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos Mo- x A y Z: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.

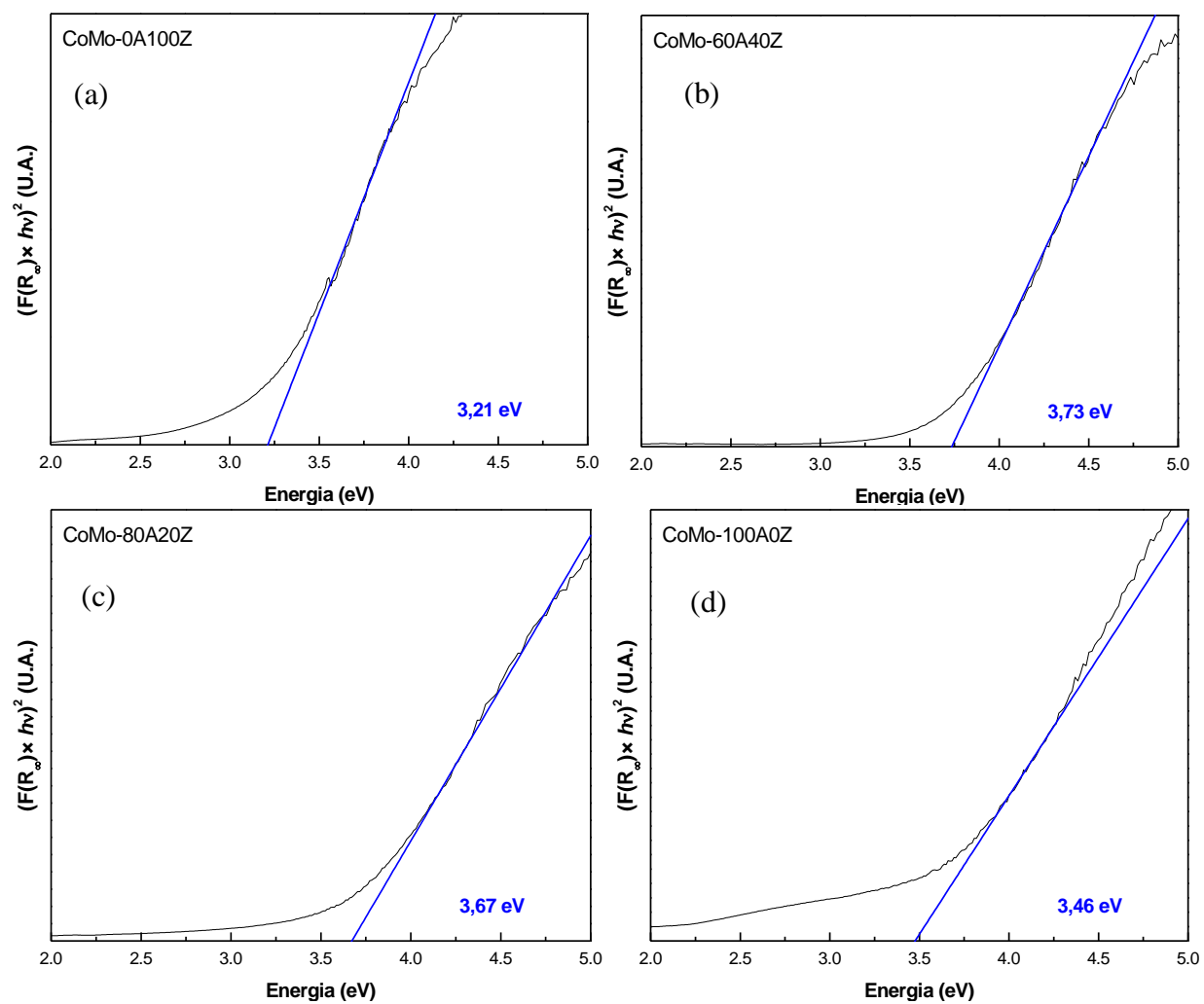


Figura 5.46 – Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos $\text{CoMo-}x\text{AyZ}$: (a) CoMo-0A100Z ; (b) CoMo-60A40Z ; (c) CoMo-80A20Z ; (d) CoMo-100A0Z .

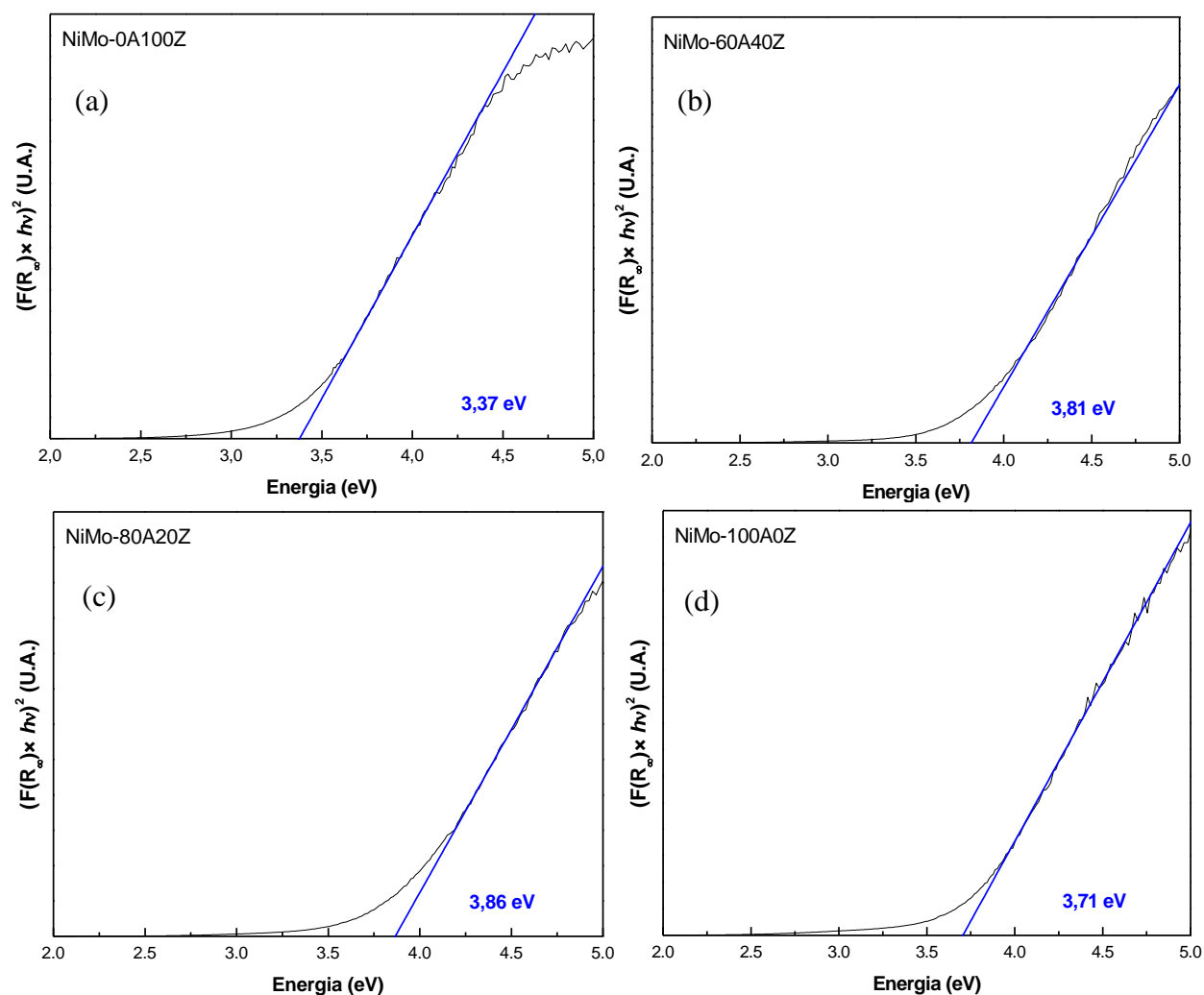


Figura 5.47 – Energia da borda de absorção de Mo dos sólidos NiMo- x AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.

5.3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A Figura 5.48 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e campo escuro dos óxidos de Mo e Ni precursores do catalisador suportado em alumina-zircônia (NiMo-80A20Z). Essa amostra foi escolhida de forma a poder realizar uma comparação com a amostra NiMo/80A20Z analisada por MET (**item 5.2.7**). Dessa figura não é possível distinguir fases referentes aos óxidos de Al, Zr, Mo ou Ni indicando que essas espécies estão presentes na forma de pequenos cristalitos altamente distribuídos.

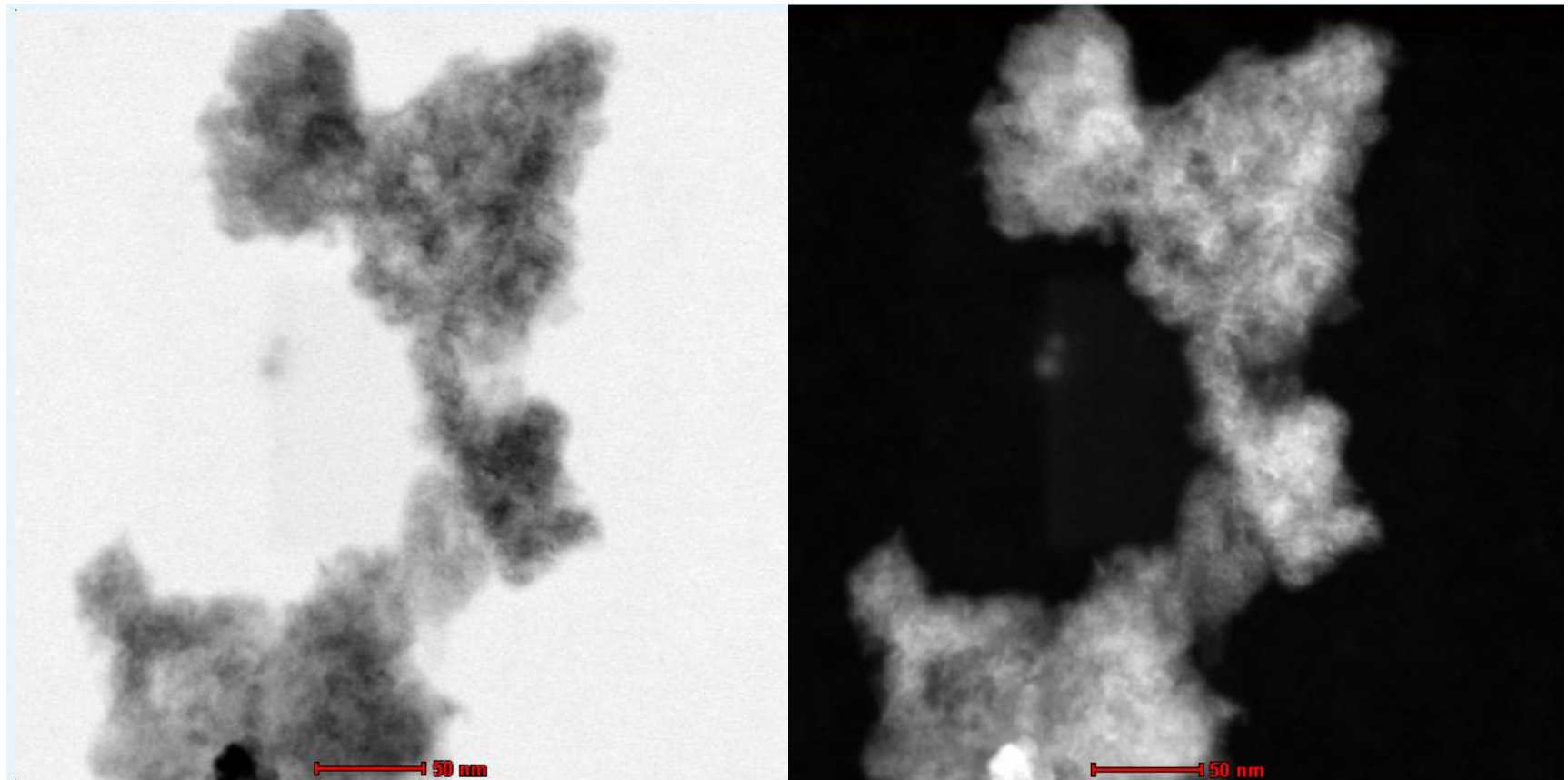


Figura 5.48 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro (esquerda) e campo escuro (direita) do sólido NiMo-80A20Z (escala 50 nm).

A Figura 5.49 apresenta imagens de MET com mudança de escala de 50 até 5 nm. Dessa figura, mesmo em escalas menores, não é possível diferenciar qualquer fase componente do sólido analisado.

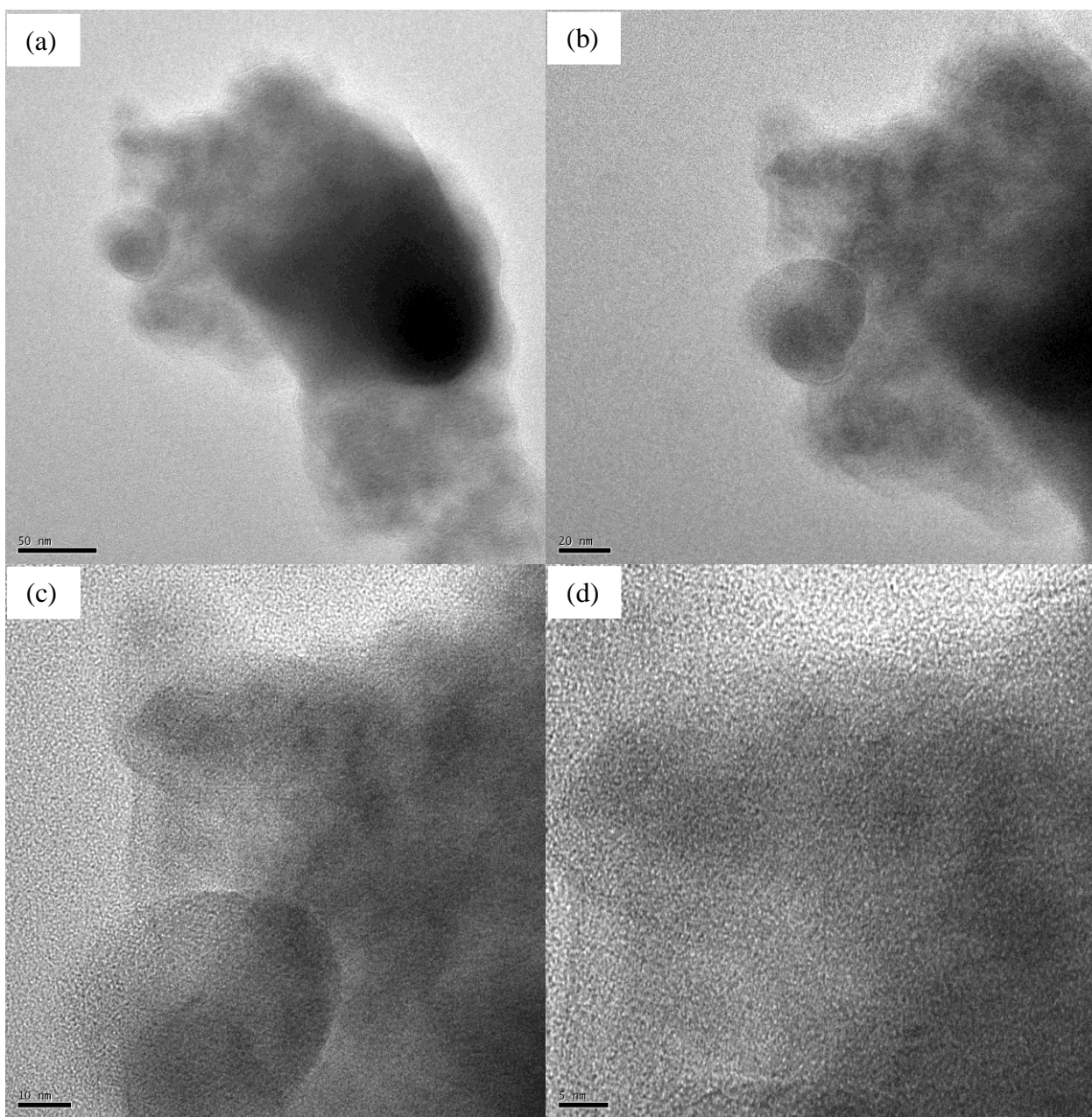


Figura 5.49 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido NiMo-80A20Z: escala (a) 50 nm, (b) 20 nm, (c) 10 nm e (d) 5 nm.

Na Figura 5.50 se apresenta uma imagem da difração de elétrons realizada na região selecionada da Figura 5.52. É possível observar da Figura 5.50 a presença de halos referentes a

materiais de natureza amorfa, como observado, também, para o sólido NiMo/80A20Z (item 5.2.7). Pelos cálculos das distâncias interplanares referentes a cada sistema, a partir dessa imagem, podem-se atribuir os respectivos halos à presença das fases γ -Al₂O₃ cúbica, ZrO₂ tetragonal e ao sistema ortorrômbico da fase α -NiMoO₄, sendo o halo mais externo referente à fase da alumina.

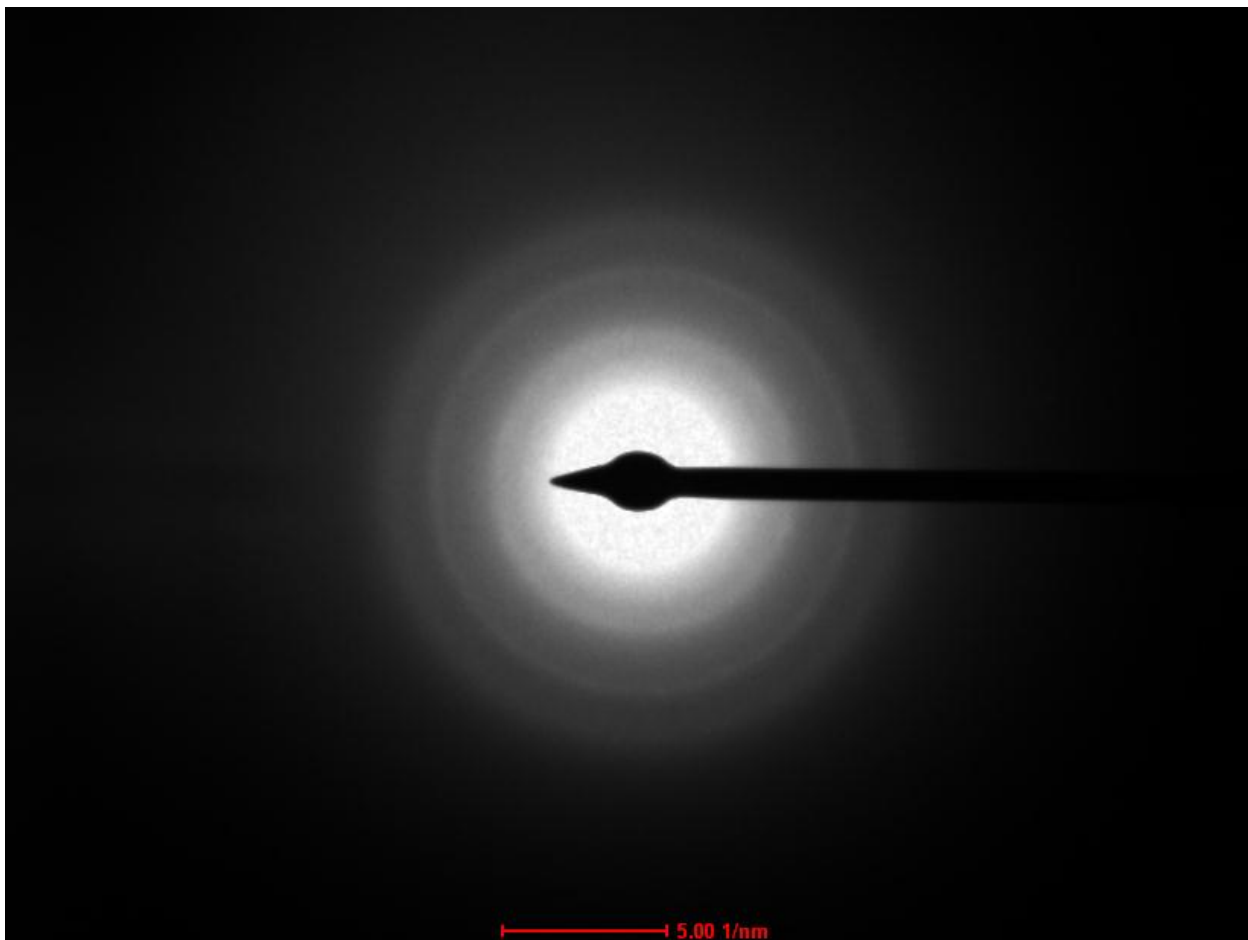


Figura 5.50 – Imagem resultante da difração de elétrons em área selecionada realizada no sólido NiMo-80A20Z.

A análise de mapeamento por EDS do sólido NiMo-80A20Z permitiu avaliar a dispersão das espécies de Mo, Ni, Zr e Al no material. Na Figura 5.51 estão apresentados os mapeamentos de cada espécie da região selecionada na Figura 5.52.

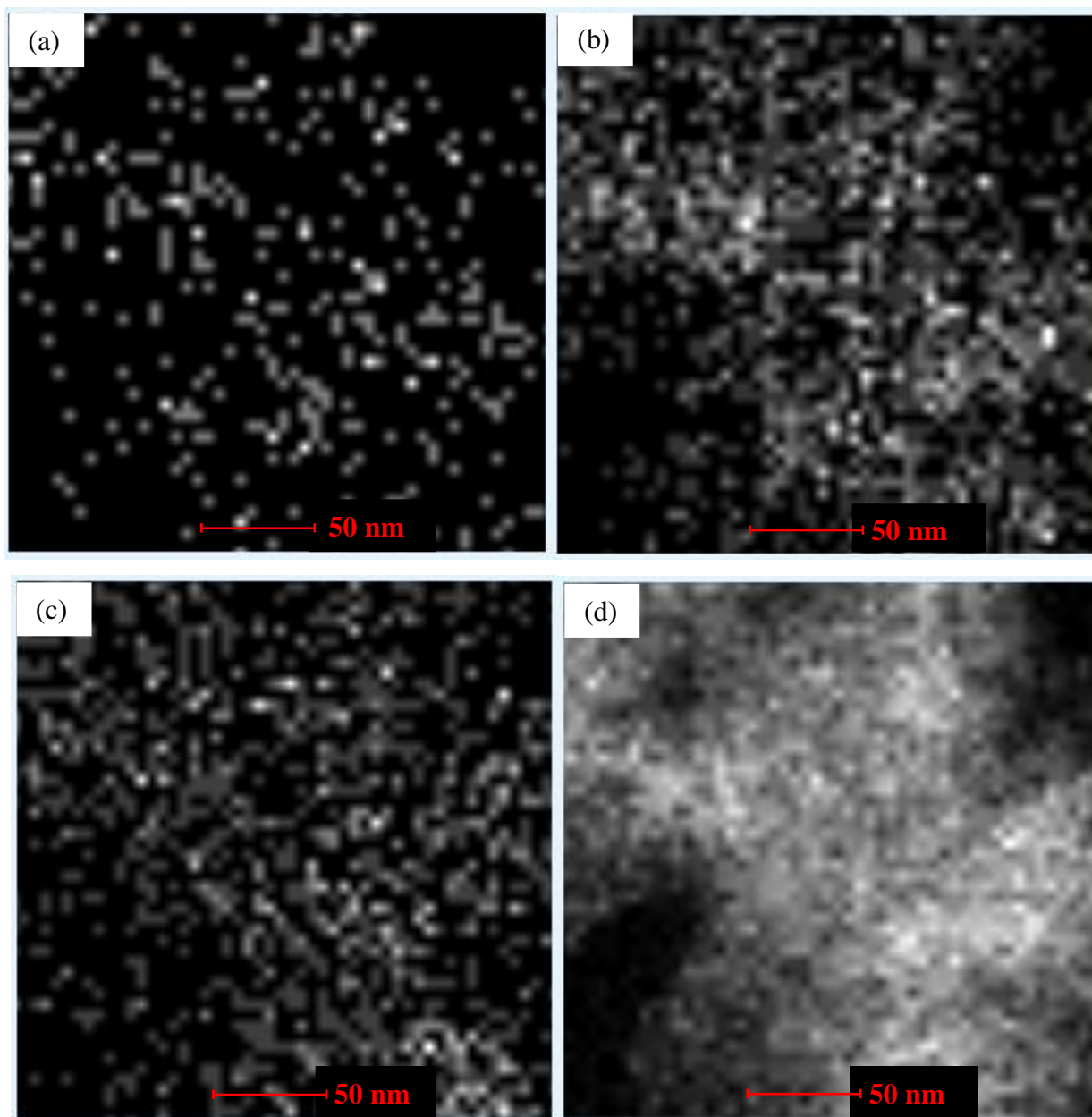


Figura 5.51 – Imagens resultantes da análise de mapeamento por EDS realizado no sólido NiMo-80A20Z: (a) Mo, (b) Zr, (c) Ni e (d) Al. Pontos claros representam o elemento considerado.

A partir da Figura 5.51 pode-se observar que as espécies que compõem o sólido analisado estão bem distribuídas (pontos claros) apresentando, coerentemente, maior concentração a imagem correspondente a distribuição de átomos de Al (Figura 5.51d). O mapeamento para Mo, Zr e Ni estão apresentados na Figura (a), (b) e (c) evidenciando que essas espécies também se encontram bem dispersas. O óxido precursor do catalisador NiMo-80A20Z, quando comparado

ao mesmo material de fase ativa incorporado por impregnação, apresentou que as espécies estão melhor distribuídas de forma homogênea.

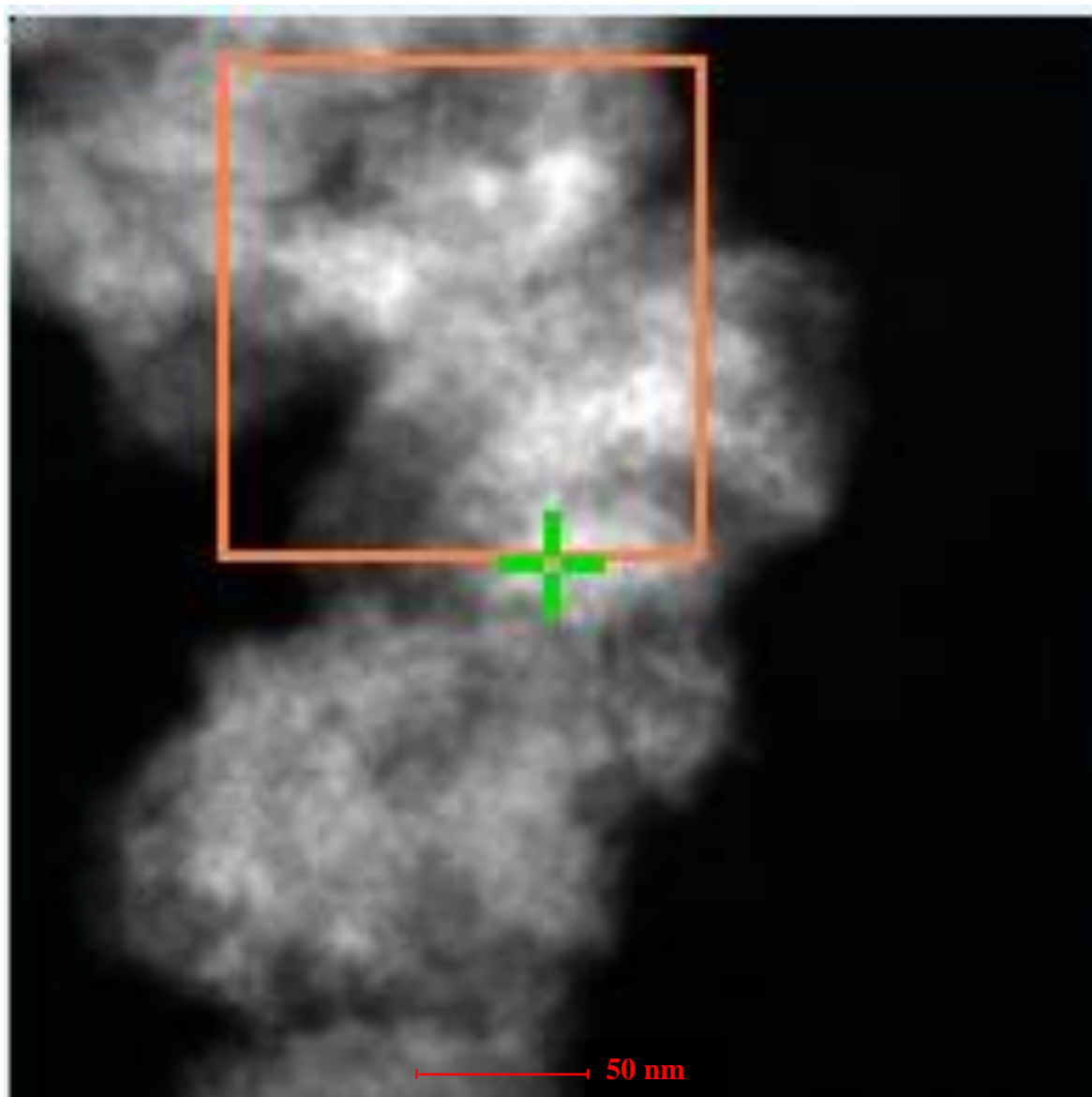


Figura 5.52 – Região selecionada para análise de difração de elétrons e de mapeamento por EDS do sólido NiMo-80A20Z.

Da mesma forma como ocorreu com o sólido NiMo/80A20Z, os resultados da análise por MET da amostra NiMo-80A20Z apresentados devem ser considerados como um esforço na busca por obter informações desse material em escala manométrica. As imagens e dados obtidos devem

ser considerados exploratórios e por conseguinte não conclusivos, o que indica a necessidade de continuidade desses estudos.

5.4. Avaliação Catalítica

5.4.7. Catalisadores Me/xAyZ.

A preparação dos catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo, incorporados via impregnação nos suportes xAyZ e sua avaliação na reação de HDS do tiofeno foi realizada conforme descrito no **item 4.6**.

Nas Figuras 5.53, 5.54 e 5.55 e Tabelas 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam-se os dados de conversão do tiofeno em função da temperatura. Nessas figuras estão apresentados, também, os dados de seletividade a produtos isentos de enxofre.

Na Figura 5.53 e Tabela 5.16 observa-se que os catalisadores à base de Mo apresentaram conversões de tiofeno menores que 2 %, com máximo de 1,7 % a 300 °C para o catalisador contendo Mo impregnado sobre o suporte 80A20Z. Observa-se, também, que a medida que aumenta o teor de alumínio no suporte há um aumento na conversão de tiofeno.

Em relação à seletividade a produtos contendo somente carbono e isentos de enxofre (Figura 5.53) é possível observar que com o aumento da temperatura há um ligeiro aumento na formação de n-butano, proveniente da hidrogenação de butenos. Da Figura 5.53 é possível observar, também, a influência do suporte na seletividade, onde, a 300 °C por exemplo, pode-se verificar valores distintos para a produção de buteno-1, n-butano, trans-buteno-2 e cis-buteno-2 com o aumento do teor de alumínio no suporte. Quando há um aumento no teor de alumínio no suporte se observa uma diminuição na produção de buteno-1 e n-butano; conseqüentemente ocorre um aumento na formação de trans-buteno-2 e cis-buteno-2.

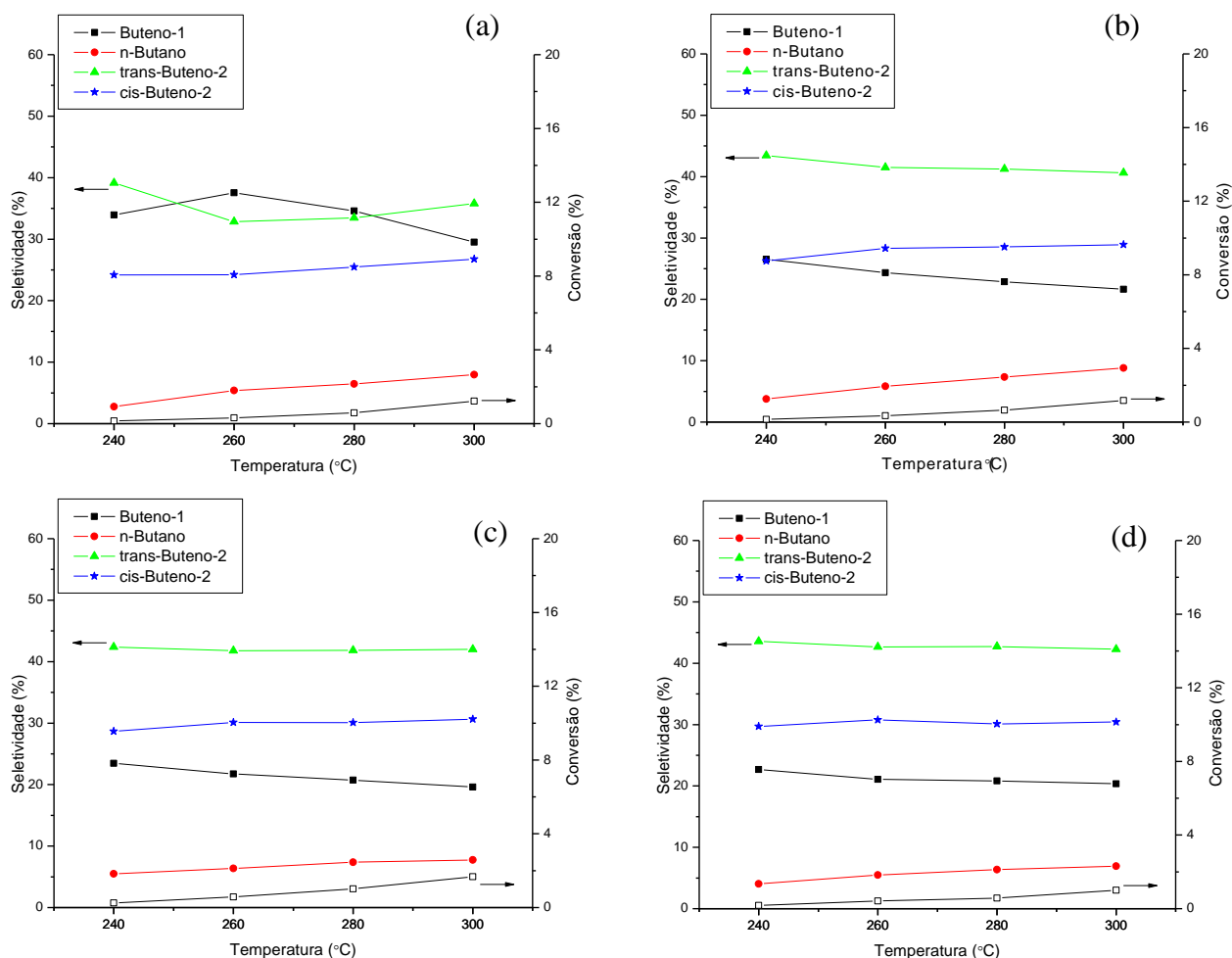


Figura 5.53 – Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores Mo/xAyZ: (a) Mo/0A100Z; (b) Mo/60A40Z; (c) Mo/80A20Z; (d) Mo/100A0Z.

Muitas teorias e modelos são apresentadas na literatura para se elucidar os mecanismos via hidrogenólise ou dessulfurização direta de enxofre e hidrogenação (SULLIVAN e EKERDT, 1998). NEUROCK et al. (2007) apresentam um mecanismo geral via hidrogenação para o HDS do tiofeno. O ciclo geral desta reação está descrito na Figura 2.10 e envolve a adsorção do tiofeno e hidrogênio, hidrogenação do tiofeno para dihidrotiofeno, ativação da ligação carbono-enxofre e etapas de remoção de enxofre. Porém, este ciclo é bastante geral e os mecanismos que controlam cada uma dessas etapas ainda não estão bem elucidados.

Tabela 5.16 – Conversão do tiofeno sobre os catalisadores Mo/xAyZ.

Catalisador	Conversão (%)			
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
Mo/0A100Z	0,2	0,3	0,6	1,2
Mo/60A40Z	0,2	0,4	0,7	1,2
Mo/80A20Z	0,3	0,6	1,0	1,7
Mo/100A0Z	0,2	0,4	0,6	1,0

WANG et al. (2001) propuseram um outro mecanismo geral via hidrogenólise para HDS do tiofeno sobre catalisadores CoMo e Mo suportados (Figuras 2.11 e 2.12, respectivamente). Segundo a análise desses autores, a ligação entre Mo–S é muito forte (no caso do catalisador não promovido) e mais difícil de romper que Co–S. Por consequência desse fator, a taxa de reação de HDS para o catalisador à base de Mo é mais baixa que para catalisadores CoMo. Portanto, o rompimento da ligação Co – S ou Mo – S seja, talvez, a etapa limitante no processo de HDS.

Das Figuras 5.54 e 5.55 e Tabelas 5.17 e 5.18, observa-se que os catalisadores à base de Mo contendo Co ou Ni apresentam conversões de tiofeno superiores aos monometálicos (Tabela 5.16) ratificando o caráter promotor desses metais no processo de dessulfurização, fato esse já evidenciado por outros autores (ERGOROVA e PRINS, 2004 e HERRERA et al., 2005, GARG et al., 2008). Observa-se também que, com o aumento do teor de alumínio no suporte ocorre uma tendência ao aumento da conversão do tiofeno, chegando a um máximo de atividade para os catalisadores suportados sobre o suporte 80A20Z. Este resultado pode estar relacionado a alta distribuição das espécies metálicas ativas e ao fato de que com a incorporação da zircônia houve uma diminuição da temperatura de redução do Mo, como verificado nas análises de RTP-H₂.

Nas Figuras 5.54 e 5.55, da mesma forma como ocorreu nos catalisadores à base de Mo, se observa que os catalisadores bimetálicos apresentaram como produtos: buteno-1, n-butano, trans-buteno-2 e cis-buteno-2. Porém, contrariamente aos dados apresentados para os catalisadores à base de Mo, nos catalisadores bimetálicos o aumento do teor de alumínio no suporte levou a um aumento da formação de n-butano e uma diminuição da formação de trans-buteno-2.

Como já descrito, a taxa de reação de HDS sobre catalisador à base de Mo é menor, devido à ligação mais forte entre os átomos Mo–S do que a existente entre os átomos Co–S ou Ni–S nos catalisadores à base de NiMo ou CoMo (WANG et. al., 2001). Entretanto, como explicado no **item 2.4.4**, maiores evidências sobre esse efeito promotor são explicadas através do

modelo envolvendo a associação estrutural entre as fases metálicas, denominada “CoMoS” ou “NiMoS” (EIJSBOUTS, 1997 e TOPSOE et al., 2005), onde o Co (ou Ni) atômicamente disperso nas bordas da estrutura MoS_2 , é o principal responsável pela atividade catalítica. Por outro lado, o modelo envolvendo somente o efeito de contato pode apresentar, também, evidências sobre o efeito promotor, no qual ao ocorrer uma estreita interação entre as fases, os metais do grupo VIII geram uma situação de “*spillover*” das espécies de hidrogênio (H_{SO}), as quais migram da fase doadora (CoS_x ou NiS_x) para a fase receptora MoS_2 , criando ou modificando o sítio catalítico ativo (DELMON, 1979; EIJSBOUTS, 1997; GRANGE e VANHAEREN, 1997 e ESCALONA et al., 2006).

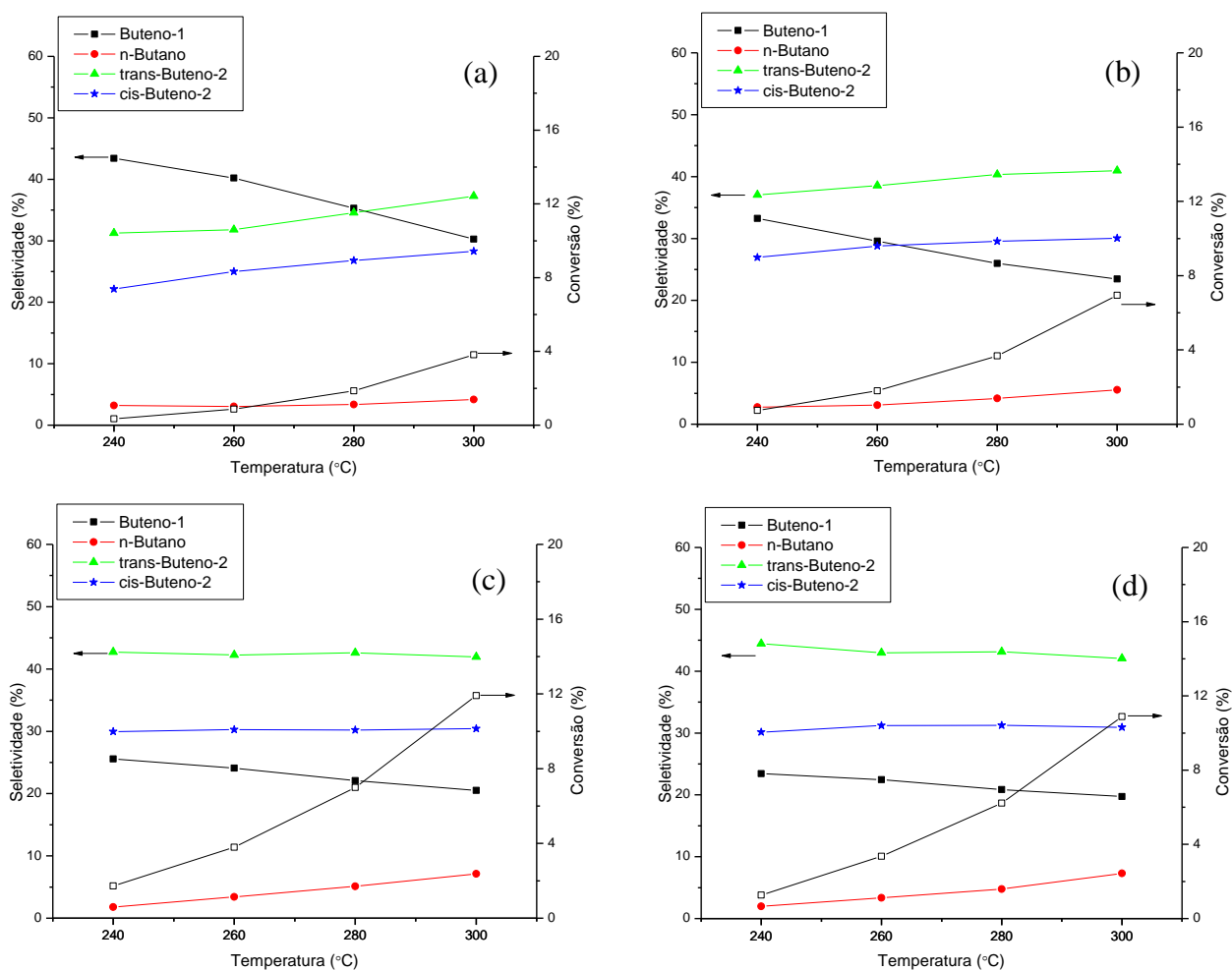


Figura 5.54 – Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores $\text{CoMo}/x\text{AyZ}$: (a) $\text{CoMo}/0\text{A}100\text{Z}$; (b) $\text{CoMo}/60\text{A}40\text{Z}$; (c) $\text{CoMo}/80\text{A}20\text{Z}$; (d) $\text{CoMo}/100\text{A}0\text{Z}$.

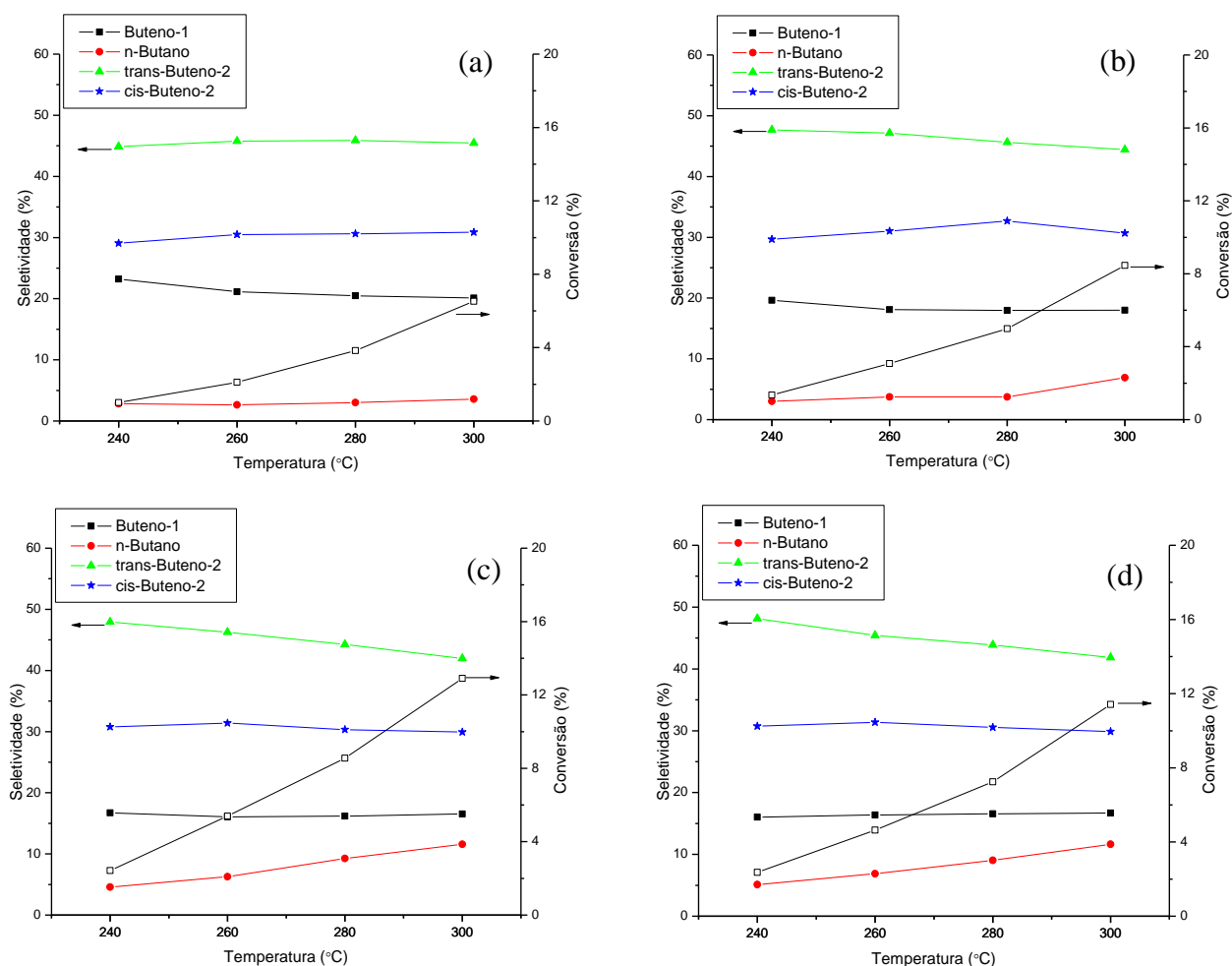


Figura 5.55 – Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores NiMo/ x AyZ: (a) NiMo/0A100Z; (b) NiMo/60A40Z; (c) NiMo/80A20Z; (d) NiMo/100A0Z.

Tabela 5.17 – Conversão do tiofeno sobre os catalisadores CoMo/ x AyZ.

Catalisador	Conversão (%)			
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
CoMo/0A100Z	0,3	0,9	1,9	3,8
CoMo/60A40Z	0,7	1,8	3,7	6,9
CoMo/80A20Z	1,7	3,8	7,0	11,9
CoMo/100A0Z	1,3	3,4	6,2	10,9

O efeito promotor do Ni e Co pode ser atribuído, também, à maior redutibilidade das espécies de cobalto e níquel (Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente) em relação à redução das espécies de molibdênio (Figura 5.14) e, o Co ou Ni, por sua vez, promovem a redução de Mo em menores temperaturas, conseqüentemente, o processo de sulfetação do Mo ocorre mais

facilmente com a subsequente geração de um maior número de sítios catalíticos ativos, o que resulta em maior atividade para HDS (GRANGE, 1980 e ZEPEDA et al., 2006).

Tabela 5.18 – Conversão do tiofeno sobre os catalisadores NiMo/*x*AyZ..

Catalisador	Conversão (%)			
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
NiMo/0A100Z	1,0	2,1	3,8	6,5
NiMo/60A40Z	1,4	3,1	5,0	8,5
NiMo/80A20Z	2,4	5,4	8,6	12,9
NiMo/100A0Z	2,4	4,6	7,3	11,4

Nas Tabelas 5.19, 5.20 e 5.21 são apresentados os valores de taxa de reação e energia de ativação aparente para os catalisadores à base de Mo, CoMo e NiMo suportados em *x*AyZ, respectivamente. A taxa de reação foi calculada pela média aritmética das taxas obtidas a cada 10 minutos durante o tempo de reação (50 minutos) em cada temperatura de avaliação (240 °C, 260°C, 280°C e 300°C). Observou-se, durante os experimentos, que a conversão do tiofeno se mantinha constante ao longo dos 50 minutos de reação, indicando que os catalisadores não desativavam. Os dados de energia de ativação aparente da reação foram calculados para cada catalisador, através do gráfico $\ln(-r_a)$ vs. $1/T$ (Figura 5.56).

Como observado pelos dados de conversão do tiofeno, a taxa de reação aumenta conforme se aumentou a temperatura de reação e, também, conforme ocorre um aumento no teor de alumínio no suporte. Os catalisadores preparados, quando comparados com o catalisador de referência, apresentaram valores de conversão do tiofeno menores, porém, quando se compararam os dados de taxa de reação se observou que o catalisador deste estudo apresentou maior conversão (NiMo/80A20Z), apresentou um valor da taxa de reação similar ao catalisador de referência (ver Anexo 1).

Tabela 5.19 – Taxa de reação e energia de ativação aparente ($E_{a_{ap}}$) para a reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores Mo/*x*AyZ.

Catalisador	Taxa de reação ($\times 10^{-5}$.mol de tiofeno.g _{Mo} ⁻¹ .s ⁻¹)				$E_{a_{ap}} \times 10^4$ (J.mol ⁻¹)
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C	
Mo/0A100Z	1	3	5	10	8,0
Mo/60A40Z	1	3	5	10	7,7
Mo/80A20Z	2	5	8	14	6,7
Mo/100A0Z	2	4	5	9	6,9

Tabela 5.20 – Taxa de reação e Energia de ativação aparente ($E_{a_{ap}}$) para a reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores CoMo/xAyZ.

Catalisador	Taxa de reação ($\times 10^{-5}$.mol de tiofeno.g _{Mo} ⁻¹ .s ⁻¹)				$E_{a_{ap}} \times 10^4$ (J.mol ⁻¹)
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C	
CoMo/0A100Z	3	8	16	34	9,9
CoMo/60A40Z	5	14	29	55	9,1
CoMo/80A20Z	15	33	61	105	7,3
CoMo/100A0Z	11	30	55	97	7,5

Tabela 5.21 – Taxa de reação e Energia de ativação aparente ($E_{a_{ap}}$) para a reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores NiMo/xAyZ.

Catalisador	Taxa de reação ($\times 10^{-5}$.mol de tiofeno.g _{Mo} ⁻¹ .s ⁻¹)				$E_{a_{ap}} \times 10^4$ (J.mol ⁻¹)
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C	
NiMo/0A100Z	9	19	34	58	7,6
NiMo/60A40Z	9	22	35	60	6,4
NiMo/80A20Z	22	48	75	114	5,5
NiMo/100A0Z	21	42	66	104	5,7

Na Figura 5.57 está apresentada a análise de estabilidade do catalisador NiMo/80A20Z que apresentou melhor desempenho catalítico. Apesar deste catalisador ser bastante ativo para a reação de HDS do tiofeno, este não se apresentou estável durante 25 horas de reação, apresentando um decréscimo na conversão do tiofeno de 13,2 para 11,4 %.

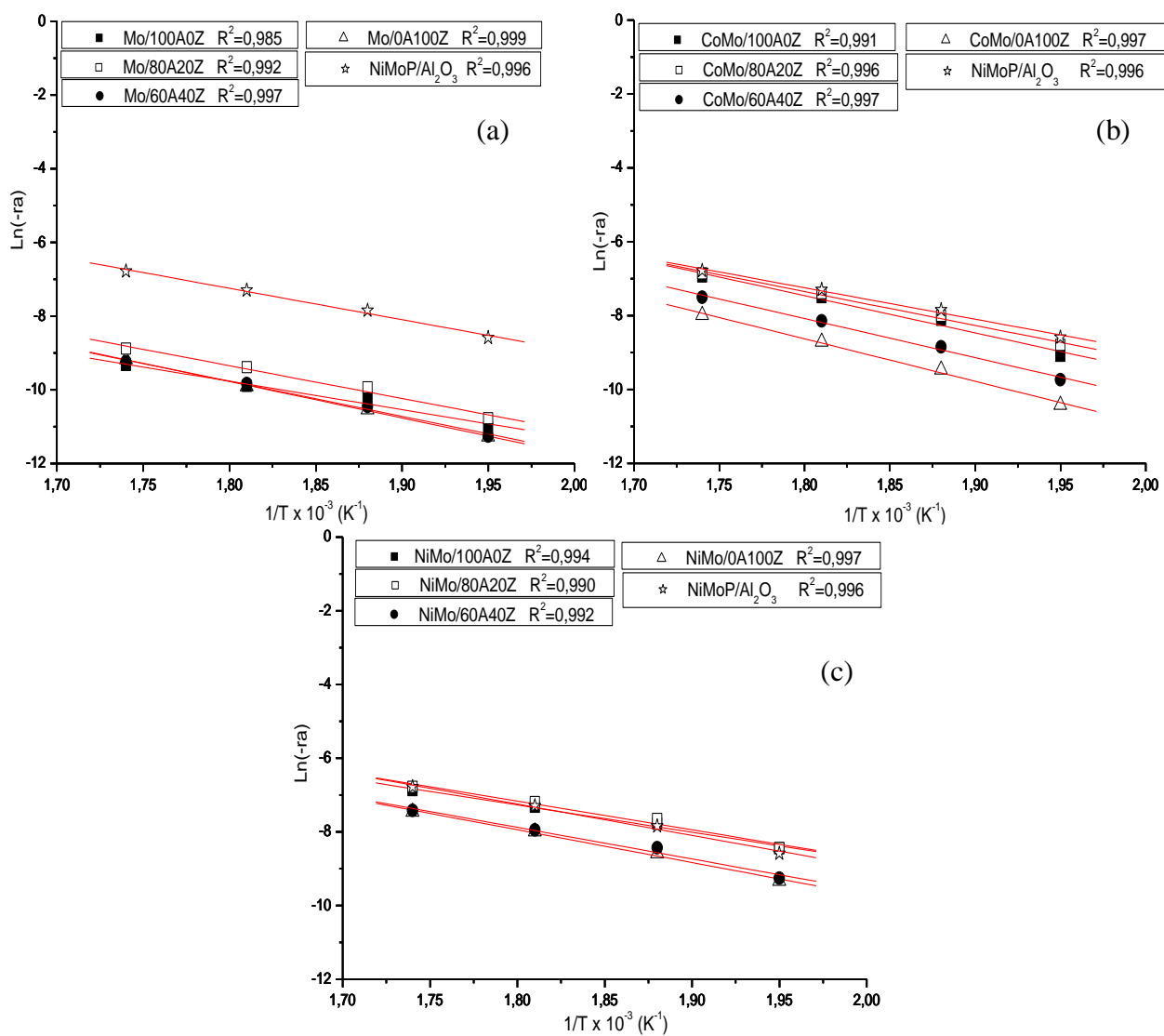


Figura 5.56 – Taxa de reação versus inverso da temperatura para a reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores Me/xAyZ: (a) Mo; (b) CoMo; (c) NiMo.

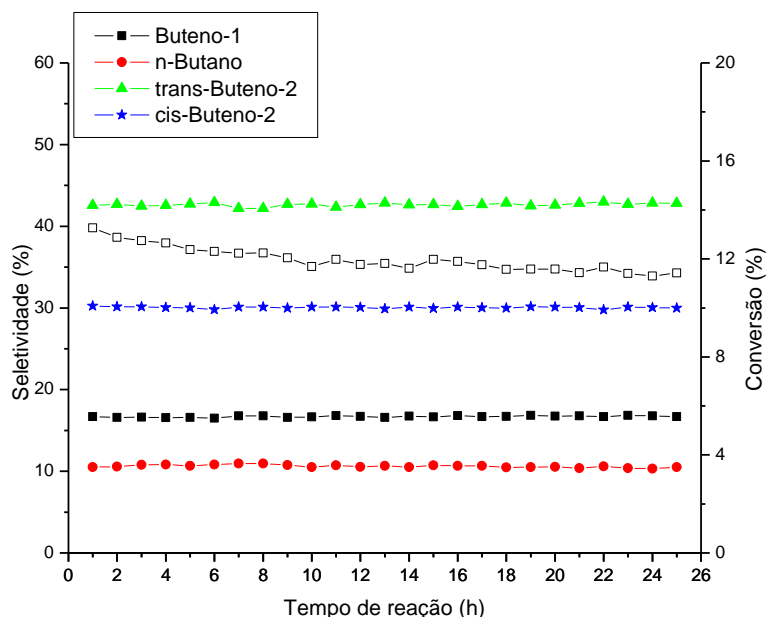


Figura 5.57 – Conversão do tiofeno e seletividade sobre o catalisador NiMo/80A20Z na temperatura de 300 °C.

5.4.8. Catalisadores Me-xAyZ.

A preparação dos catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo incorporados no meio de síntese dos suportes $x\text{AyZ}$ e sua avaliação na reação de HDS do tiofeno foi realizada conforme descrito no **item 4.6**.

Nas Figuras 5.58, 5.59 e 5.60 e Tabelas 5.22, 5.23 e 5.24 apresentam-se os dados de conversão do tiofeno em função da temperatura. Nessas figuras estão apresentados, também, os dados de seletividade a produtos isentos de enxofre.

Da Figura 5.58 e Tabela 5.22 observa-se que os catalisadores à base de Mo apresentaram conversões de tiofeno de no máximo 1 %, que ocorreu na temperatura de 300 °C. Observa-se, também, que com o aumento do teor de alumínio no suporte ocorre um aumento na conversão do tiofeno.

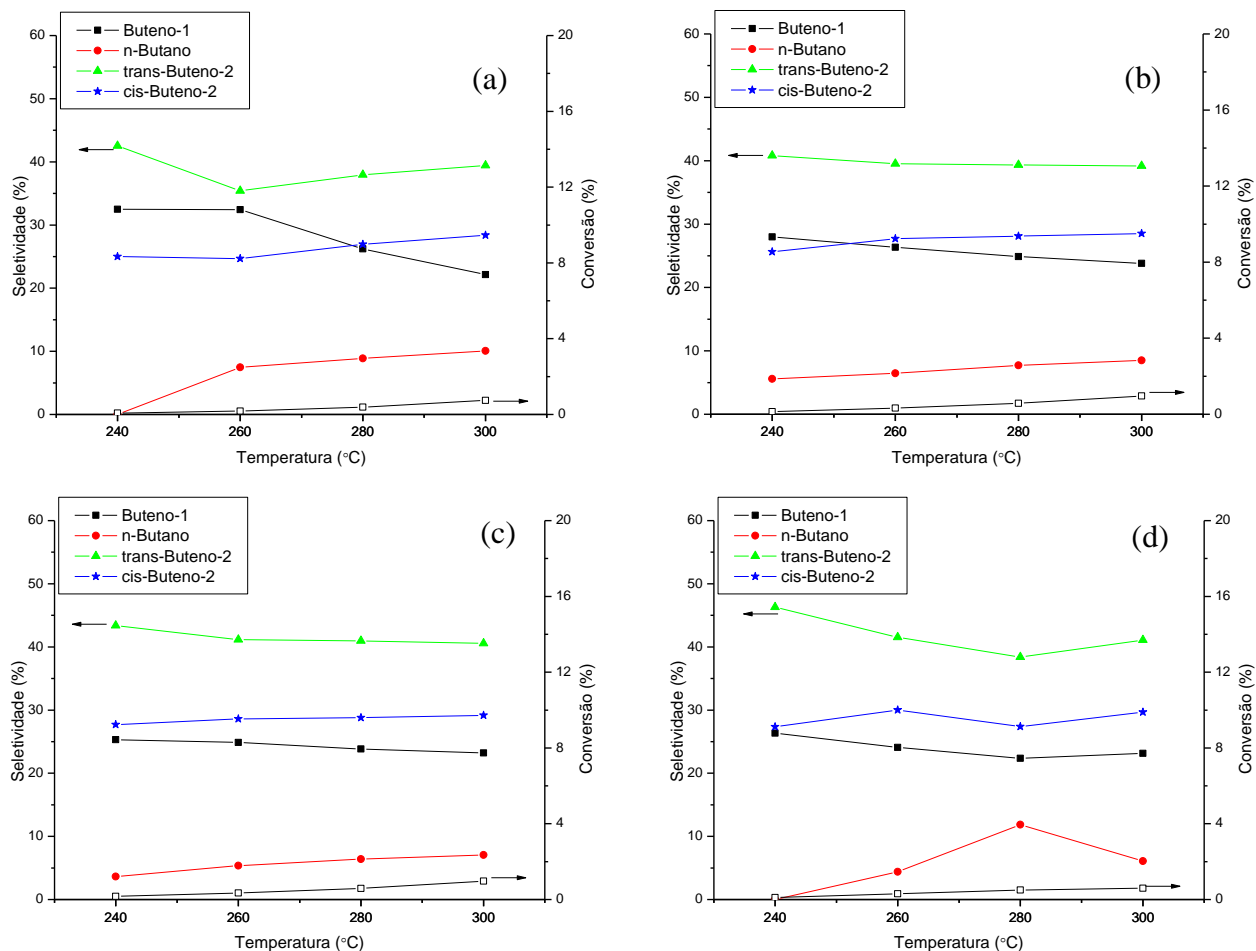


Figura 5.58 – Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores Mo-xAyZ: (a) Mo-0A100Z; (b) Mo-60A40Z; (c) Mo-80A20Z; (d) Mo-100A0Z.

Em relação à seletividade a produtos contendo somente carbono e isentos de enxofre (Figura 5.58) é possível observar que com o aumento da temperatura há um aumento na formação de n-butano, proveniente da hidrogenação de butenos. Da Figura 5.58 é possível observar, também, a influência dos suportes na seletividade, pois ao se analisar os valores de seletividade sobre os catalisadores a 300 °C se observa que esses materiais apresentam valores distintos para a produção de buteno-1, n-butano, trans-buteno-2 e cis-buteno-2 quando ocorre um aumento do teor de alumínio no suporte, ocorrendo com esse aumento uma ligeira diminuição na produção n-butano e, conseqüentemente, um aumento na formação de produtos olefínicos (buteno-1, trans-buteno-2 e cis-buteno-2).

Das Figuras 5.59 e 5.60 e Tabelas 5.23 e 5.24, observa-se que os catalisadores à base de Mo contendo Co ou Ni apresentam conversões de tiofeno superiores aos monometálicos

contendo somente Mo (Tabela 5.22) ratificando o caráter promotor desses metais no processo de dessulfurização, fato esse já observado para os catalisadores bimetálicos obtidos por impregnação nos suportes $x\text{AyZ}$ e, como já comentado, evidenciado, também, por outros autores (ERGOROVA e PRINS, 2004; HERRERA et al., 2005 e GARG et al., 2008). Das Figuras 5.59 e 5.60, observa-se, também, que conforme aumenta o teor de alumínio no suporte ocorre um aumento na conversão do tiofeno, chegando a um máximo de atividade para os catalisadores incorporados *in situ* no suporte 80A20Z. Esse resultado foi semelhante ao verificado com os catalisadores preparados por impregnação (item 5.4.1), o que corrobora o efeito promotor da zircônia na preparação de catalisadores para HDS.

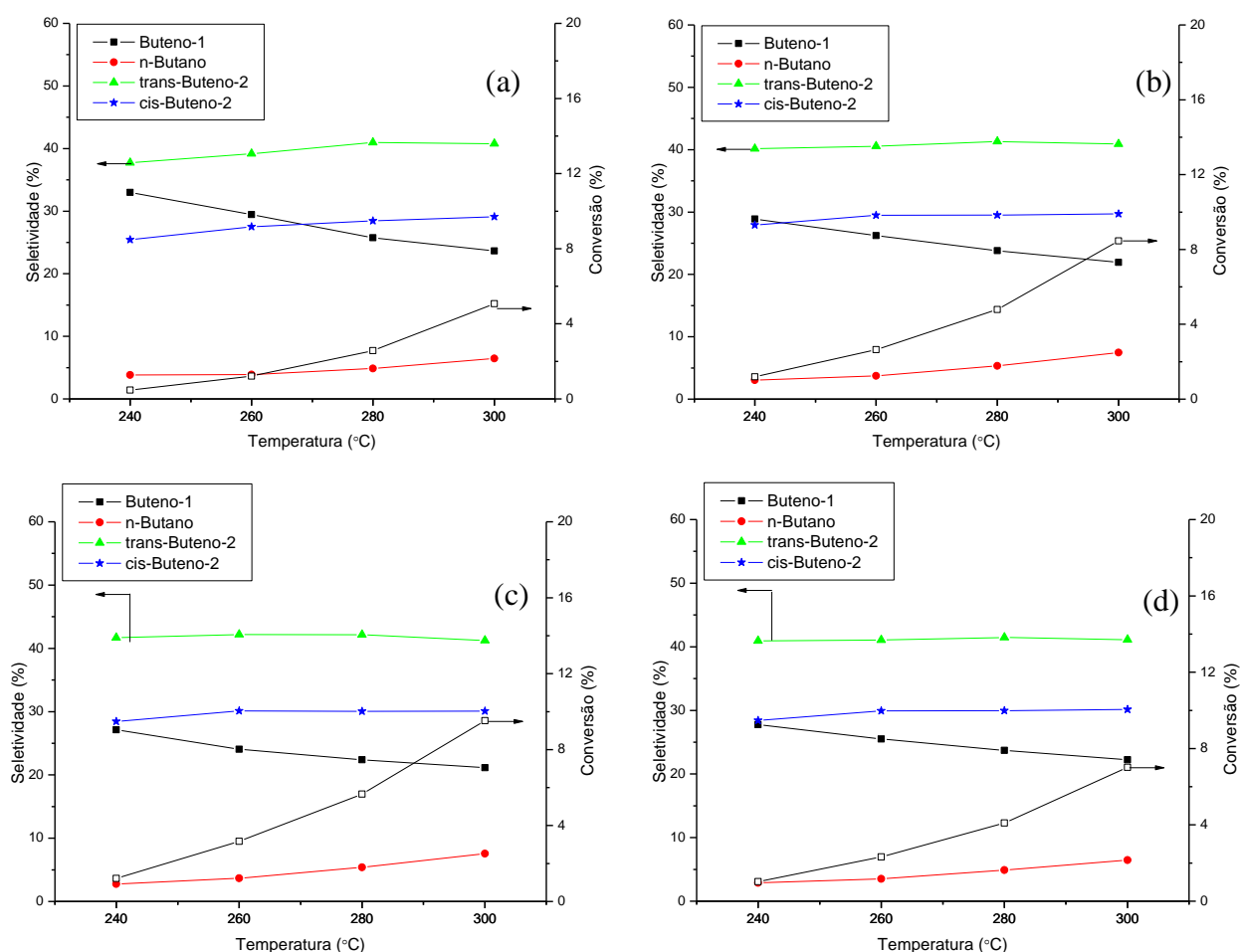


Figura 5.59 – Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores $\text{CoMo-}x\text{AyZ}$: (a) CoMo-0A100Z ; (b) CoMo-60A40Z ; (c) CoMo-80A20Z ; (d) CoMo-100A0Z .

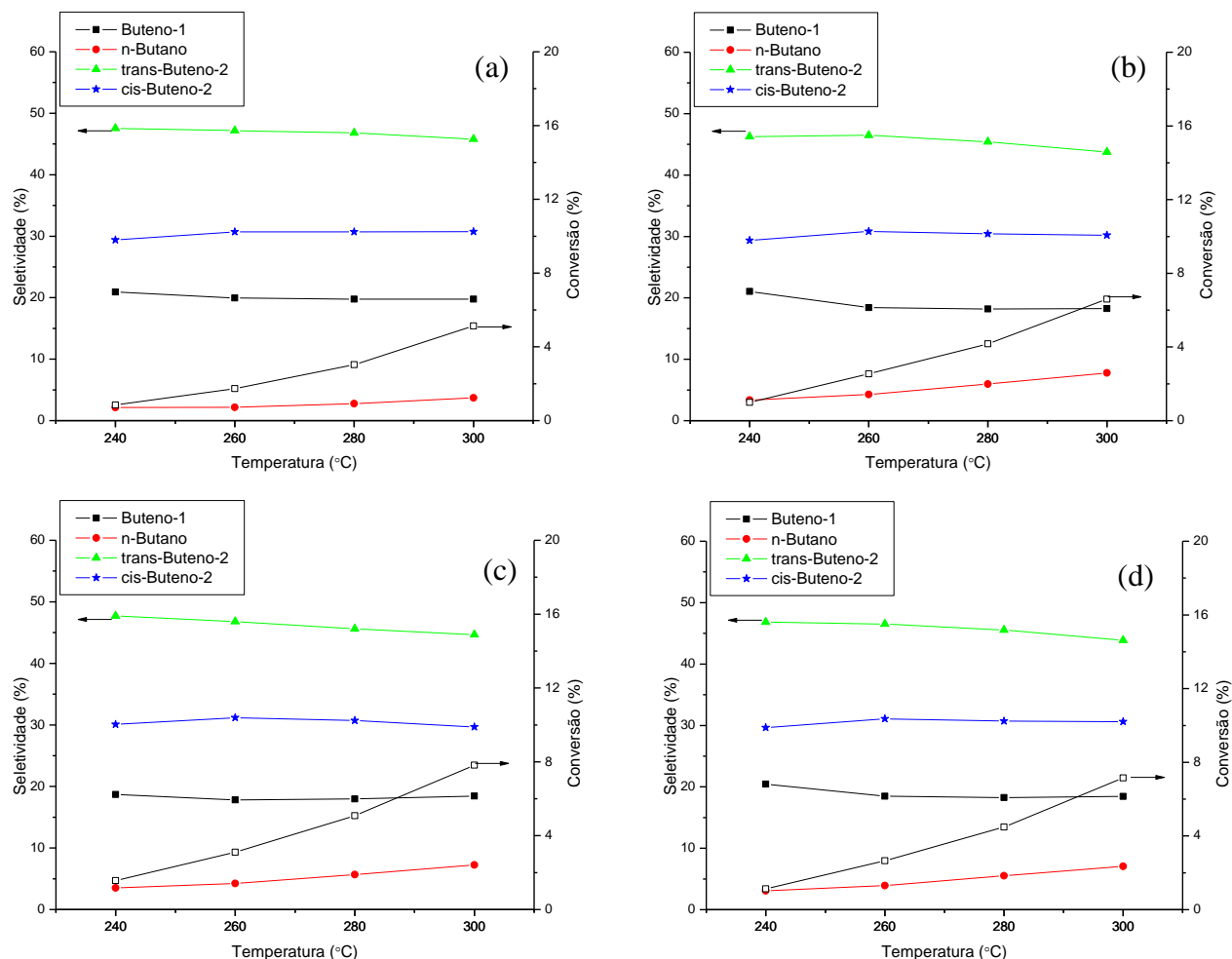


Figura 5.60 – Conversão do tiofeno e seletividade sobre os catalisadores NiMo- x AyZ: (a) NiMo-0A100Z; (b) NiMo-60A40Z; (c) NiMo-80A20Z; (d) NiMo-100A0Z.

Ao se comparar os resultados de atividade dos catalisadores incorporados *in situ*, via impregnação e um catalisador de referência se verifica que este último apresentou maior conversão do tiofeno (Figura A8, Anexo 2). Alguns fatores devem ser considerados para entender como a superfície dos materiais incorporados *in situ* se encontram: (a) segundo DAMYANOVA et al. (2002) nem todo o molibdênio é convertido de Mo^{6+} para Mo^{4+} durante o processo de sulfetação sugerindo que há, pelo menos, dois tipos de espécies de molibdênio presentes na superfície do catalisador; (b) nem todo molibdênio está exposto na superfície do catalisador, podendo estar ocluído no suporte, portanto, inacessíveis ao H_2S e impossibilitando de serem sulfetados; (c) somente parte do molibdênio esteja formando as fases $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ e $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$; (d) as espécies de Mo^{6+} , que interagem com o suporte podem formar espécies diferentes do que o MoS_2 , as que podem não possuir o mesmo efeito catalítico.

Alguns autores sugerem que a fase tetraédrica de Mo^{6+} em $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ é reduzida somente para Mo^{5+} depois de 12 horas de sulfetação (ZINGG et al., 1980). Esses autores observaram, também, que cerca de 50 % do Mo^{6+} presente no catalisador MoO_3 -Alumina é convertido para Mo^{4+} e o restante convertido para Mo^{5+} através da sulfetação com 10 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 450 °C.

Tabela 5.22 – Conversão do tiofeno sobre os catalisadores Mo-xAyZ.

Catalisador	Conversão (%)			
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
Mo-0A100Z	0,1	0,2	0,4	0,7
Mo-60A40Z	0,1	0,3	0,6	1,0
Mo-80A20Z	0,2	0,4	0,6	1,0
Mo-100A0Z	0,1	0,3	0,5	0,6

Tabela 5.23 – Conversão do tiofeno sobre os catalisadores CoMo-xAyZ.

Catalisador	Conversão (%)			
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
CoMo-0A100Z	0,5	1,2	2,6	5,1
CoMo-60A40Z	1,2	2,6	4,8	8,5
CoMo-80A20Z	1,2	3,2	5,7	9,5
CoMo-100A0Z	1,0	2,3	4,1	7,0

Tabela 5.24 – Conversão do tiofeno sobre os catalisadores NiMo-xAyZ.

Catalisador	Conversão (%)			
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
NiMo-0A100Z	0,9	1,7	3,0	5,1
NiMo-60A40Z	1,0	2,5	4,2	6,6
NiMo-80A20Z	1,6	3,1	5,1	7,8
NiMo-100A0Z	1,1	2,7	4,5	7,2

Ao se comparar a conversão dos catalisadores por grama de Mo se observa da Figura A9 (Anexo 2), novamente o efeito do suporte na atividade catalítica. Os catalisadores incorporados *in situ* no suporte 80A20Z apresentaram, de maneira geral, maior conversão na reação de HDS do tiofeno. Dessa figura, observa-se também, que os catalisadores CoMo e NiMo impregnados sobre o suporte 80A20Z e o catalisador CoMo incorporado *in situ* nesse mesmo suporte apresentam valores de conversão do tiofeno maiores que o catalisador de referência (Figura A8, Anexo 2).

Sugerindo então, que a metodologia de preparação desses materiais foi eficiente para se obter catalisadores com alta atividade na reação de HDS.

Nas Tabelas 5.25, 5.26 e 5.27 estão apresentados os valores de taxa de reação e energia de ativação aparente para os catalisadores à base de Mo, CoMo e NiMo suportados *in situ* em $x\text{AyZ}$, respectivamente. Os dados de energia de ativação aparente da reação calculados para cada catalisador estão apresentados na Figura 5.61.

Como observado pelos dados de conversão do tiofeno, a taxa de reação aumenta conforme se aumenta a temperatura de reação e, também, conforme ocorre um aumento do teor de alumínio no suporte, com um máximo para os suportes 80A20Z. Como comentado os catalisadores preparados *in situ*, quando comparados com os catalisadores à base de Mo, CoMo e NiMo impregnados e o catalisador de referência, apresentaram valores de conversão do tiofeno menores. Porém, ao se analisar os dados da taxa de reação observa-se que o catalisador incorporado *in situ* que apresentou maior conversão do tiofeno (CoMo-80A20Z), apresenta taxa de reação similar aos catalisadores NiMo/80A20Z e de referência (106×10^{-5} , 114×10^{-5} e $113 \times 10^{-5} \text{ mol.g}_{\text{Mo}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente). Além de ser bastante ativo para a reação de HDS do tiofeno, o catalisador CoMo-80A20Z se apresentou estável (estabilidade maior que o incorporado por impregnação, NiMo/80A20Z) durante 25 horas de reação, conforme mostrado pela Figura 5.62.

Tabela 5.26 – Taxa de reação e energia de ativação aparente ($E_{a\text{ap}}$) para a reação de HDS do tiofeno sobre os Mo- $x\text{AyZ}$.

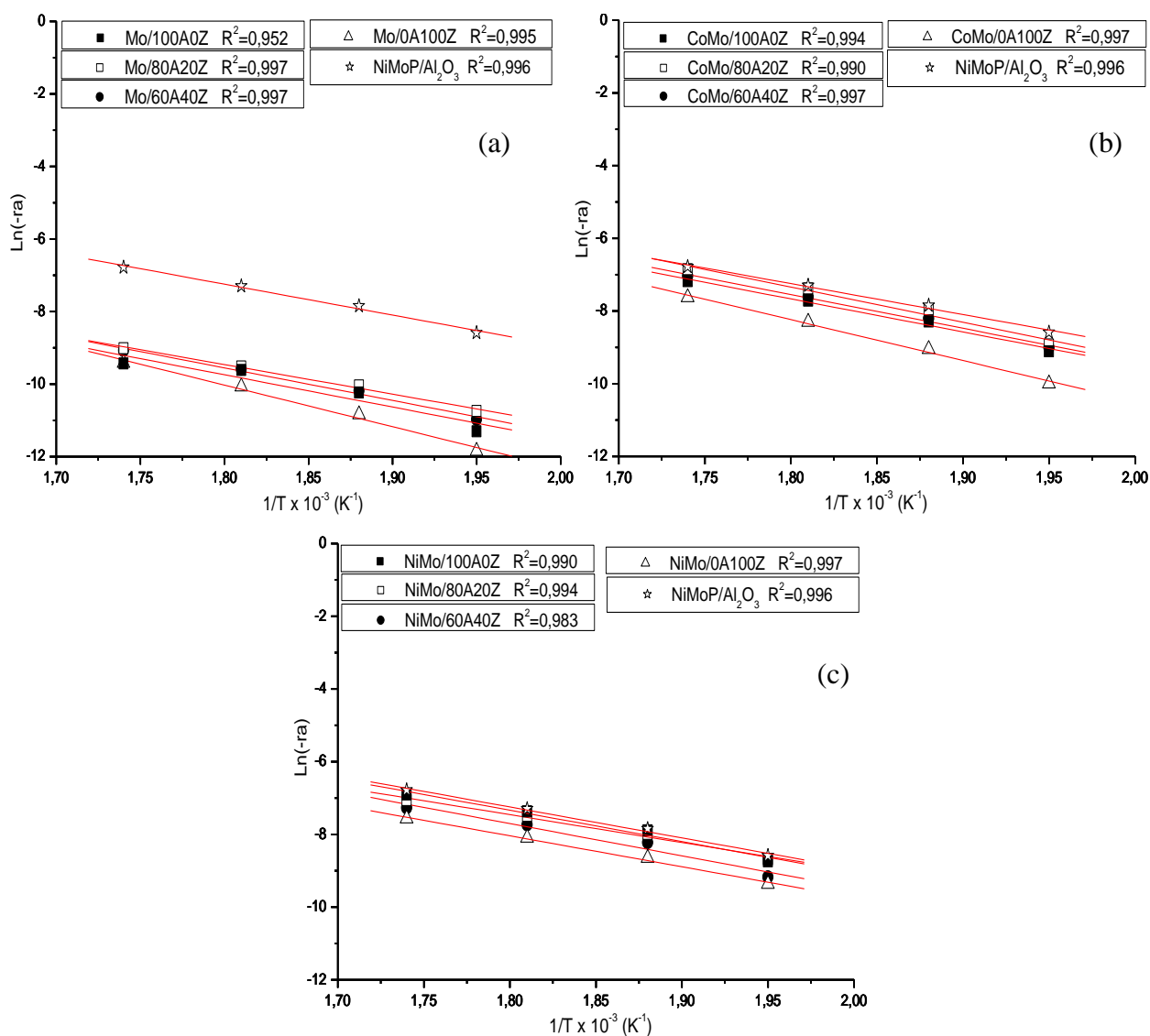
Catalisador	Taxa de reação ($\times 10^{-5} \cdot \text{mol de tiofeno.g}_{\text{Mo}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)				$E_{a\text{ap}} \times 10^4$ (J.mol^{-1})
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C	
Mo-0A100Z	1	2	4	8	9,0
Mo-60A40Z	2	4	7	11	7,0
Mo-80A20Z	2	4	7	12	7,0
Mo-100A0Z	1	4	7	8	7,6

Tabela 5.27 – Taxa de reação e energia de ativação aparente ($E_{a\text{ap}}$) para a reação de HDS do tiofeno sobre os CoMo- $x\text{AyZ}$.

Catalisador	Taxa de reação ($\times 10^{-5} \cdot \text{mol de tiofeno.g}_{\text{Mo}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)				$E_{a\text{ap}} \times 10^4$ (J.mol^{-1})
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C	
CoMo-0A100Z	5	12	25	49	9,6
CoMo-60A40Z	12	27	49	88	7,4
CoMo-80A20Z	13	35	62	106	7,0
CoMo-100A0Z	11	25	44	76	7,8

Tabela 5.28 – Taxa de reação e energia de ativação aparente ($E_{a,ap}$) para a reação de HDS do tiofeno sobre os NiMo- x AyZ.

Catalisador	Taxa de reação ($\times 10^{-5}$.mol de tiofeno.g _{Mo} ⁻¹ .s ⁻¹)				$E_{a,ap} \times 10^4$ (J.mol ⁻¹)
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C	
NiMo-0A100Z	8	17	30	51	7,3
NiMo-60A40Z	10	27	44	70	6,1
NiMo-80A20Z	17	34	56	86	5,9
NiMo-100A0Z	16	38	63	100	6,3

**Figura 5.61** – Taxa de reação versus inverso da temperatura para a reação de HDS do tiofeno sobre os catadores Me- x AyZ: (a) Mo; (b) CoMo; (c) NiMo.

A partir dos dados apresentados e discutidos, pode-se concluir que os catalisadores incorporados *in situ* ou por impregnação nos suportes preparados via sol-gel são altamente ativos na reação de HDS do tiofeno. É importante destacar o comportamento dos catalisadores incorporados *in situ*, os que apresentam atividades bastante semelhantes aos preparados via impregnação tradicional, fato esse altamente relevante sob aspectos comerciais pelo fato de se diminuir etapas na preparação com a consequente diminuição do tempo de preparo dos custos envolvidos com mão de obra e consumo de energia.

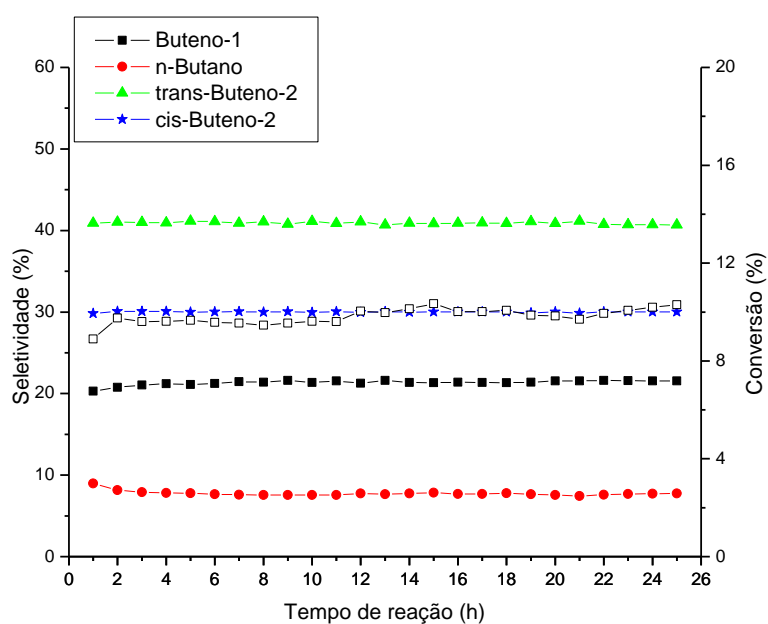


Figura 5.62 – Conversão do tiofeno e seletividade sobre o catalisador CoMo-80A20Z na temperatura de 300 °C.

Capítulo 6

Conclusões

A síntese sol-gel de alumina, zircônia e alumina-zircônia possibilitou a obtenção de suportes possuindo alta área superficial específica, os que permitiram a preparação via impregnação convencional ou *in situ* de catalisadores à base de Mo, CoMo e NiMo. Análises de DRX e DRS-UV-Vis mostraram que a zircônia foi bem distribuída na rede da alumina e que as espécies de Mo, Co ou Ni foram altamente dispersas no diferentes suportes.

Resultados de RTP-H₂ e de atividade na reação de HDS do tiofeno sobre esses catalisadores mostraram que a incorporação da zircônia na alumina em teores em torno de 20% teve um efeito promotor na atividade dos catalisadores, o qual se somou ao conhecido caráter promotor do Co e do Ni em reações de HDS.

Foi evidente que a atividade do Mo foi afetada pela natureza do metal promotor e pelas propriedades texturais e físico-químicas dos diferentes suportes, fatores esses envolvidos fortemente no mecanismo de HDS. Os principais produtos do HDS do tiofeno sobre os catalisadores estudados foram buteno-1, n-butano, trans-buteno-2 e cis-buteno-2, resultado que corroborou a natureza altamente seletiva de catalisadores à base de Mo.

Pelos valores próximos da taxa específica de reação de HDS do tiofeno sobre espécies de Mo, CoMo ou NiMo, incorporadas por impregnação ou *in situ*, conclui-se que esse último procedimento conduziu a catalisadores com propriedades similares aos preparados por impregnação tradicional. Esse resultado é altamente atraente do ponto de vista comercial, visto que elimina várias etapas no processo de preparação do catalisador e, conseqüentemente, diminuindo-se o tempo de preparação e os custos de mão de obra e energia.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Tendo em vista os resultados obtidos, listam-se a seguir sugestões para estudos futuros:

- Verificar o teor de Mo, Co e Ni nos suportes utilizados neste trabalho;
- Sintetizar catalisadores à base de Mo, CoMo e/ou NiMo incorporados em óxidos mistos do tipo $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$;
- Sintetizar catalisadores à base de Mo, CoMo e/ou NiMo incorporados no suporte por impregnação ou *in situ* introduzindo Pt, Pd, P, Ti e Cs como aditivo;
- Avaliar a atividade e seletividade dos diferentes catalisadores descritos acima no HDS de hidrocarbonetos sulfurados como o tiofeno, dibenzotiofeno ou 4,6–imetil-dibenzotiofeno.

Referências Bibliográficas

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - <http://www.anp.gov.br>, Acesso em: Fevereiro de 2009.

Acid deposition in the United Kingdom, 1992-1994, 4th report of the review group on acid rain, AEA Technology pic, 1997, p. 129

ALSTRUP I., CHORKENDORFF I., CANDIA R., CLAUSEN B. S., TOPSOE H., J. Catal., 77 (1982) 397.

AMENOMIYA T., Appl. Catal. 30, 57 (1987).

AOSHIMA A., WISE H., J. Catal., 34 (1974) 145.

BABICH, I. V., MOULIJN, J. A., Fuel 82. (2003) 607-631.

BASHA, S. J., SASIREKHA, N. R., MAHESWARI, R., SHANTHI, K., Appl. Catal. A: Gen. 308 (2006) 91–98.

BARRET E. P., JOYNER L. G. HALENDA P. P., J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 373.

BEJ S. K., MAITY S. K., TURAGA U. T., Energy & Fuels. 18, No. 5, 2004.

BERGWERFF J. A., JANSEN M., LELIVELD B. R. G., VISSER, T., JONG K. P., WECKHUYSEN B. M., J. Catal. 243 (2006) 292–302.

BOUWENS S. M. A. M., KONINGSBERGER D. C., De BEER V. H. J., PRINS R., Bull. Soc. Chim. Belg., 96 (1987) 951.

BOUWENS S. M. A. M., PRINS R., V. H. J., KONINGSBERBERGER D. C., J. Phys. Chem., 94 (1990) 3711.

BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. Materials Chemistry and Physics. Sol-Gel Science, v. 26, p. 211-212, 1990.

BRUCE L., MATHEWS J. F., Appl. Catal. 4, 353 (1982).

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. J., Adsorption of Gases in Mutimolecular Layers., J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

BRUNET, S., MEY, D., PÉROT, G., BOUCHY, C., DIEHL, F., Appl. Catal. A: Gen. 278 (2005) 143–172.

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

CESQUINI, R. G. Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação. (Dissertação). Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 58 p., 2004.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: Outubro de 2005.

CESQUINI R. G., SILVA J. M. S., WOITISKI C. B., MANDELLI D., RINALDI R., SCHUCHARDT U., Adv. Synth. Catal, 344 (2002) 991.

CHIANELLI R. R., DAAGE M., Adv. Catal., 40 (1994) 178.

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

CHUAH G. K., JAENICKE S., PONG B. K., *J. Catal.* 175 (1998) 80.

CIOLA, R., *Fundamentos da Catálise*. 1° ed., Editora USP, São Paulo, 1981.

CLAUSEN B. S., MCRUP S., TOPSOE H., CANDIA R., *J. Phys. Colloq.*, 37 (1976) C6-249.

CLANSEN B. S., TOPSOE H., VIYARDSSEN V. I. J., MCRUP S., in D. Barb and D. Tadm (Eds.), *Proc. International Conference on Mossbauer Spectroscopy*, Vol. 1, 1977, p. 155.

COULIER L., De BEER V. H. J., VAN VEEN J. A. R., NIEMANTSYERDRIET J. W., *Top. Catal.* 13 (2000) 99.

DATYE, A. K., SRINIVASAN, S., ALLARD, L. F., PEDEN, C. H. F., BRENNER, J. R., THOMPSON, L. T., *J. Catal.* 158 (1996) 204.

DELMON B., *C.R. Acad. Sc., sér. C*, 289 (1979) 173.

DELMON B., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88 (1979) 279.

DELMON B., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 13 (1980) 203.

DELMON B., *Appl. Catal. A*, 113 (1994) 121.

DELMON B., *Heterog. Chem. Rev.*, 1 (1994) 219.

DHAR, G. M., MASSOTH, F.E., SHABTAI, J., *J. Catal.* 85 (1994) 44.

DHAR, G. M., SRINIVAS, B. N., RANA, M. S., KUMAR, M, MAITY, S. K., *Catal. Today*. 86 (2003) 45–60.

DHAR G. M., *Catal. Today* 130 (2008) 302–308.

DÍAZ, I., MOHINO, F., PARIENTE, J. P., SASTRE, E., *Appl. Catal. A: Gen.* 205 (2001) 19–30.

DUAN A., WAN G., ZHAO Z., XU C., ZHENG Y., ZHANG Y., DOU T., BAO X., CHUNG K., *Catal. Today* 119 (2007) 13–18

DUMEIGNIL, F., SATO, K., IMAMURA, M., MATSUBAYASHI, N., PAYEN, E., SHIMADA, H., *Appl. Catal. A: Gen.* 241 (2003) 319–329.

DUMEIGNIL, F., SATO, K., IMAMURA, M., MATSUBAYASHI, N., PAYEN, E., SHIMADA, H., *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 135–145.

EGOROVA M. e PRINS R., *J. Catal.* 225 (2004) 417–427.

EIJSBOUTS S., *Appl. Catal. A: Gen.* 158 (1997) 53-92.

ESCALONA, N., GARCÍA, R., LAGOS, G., NAVARRETE, C., BAEZA, P., GIL-LLAMBÍAS, F., J., *Catal. Comm.* 7 (2006) 1053–1056.

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

FOURNIER, M., LOUIS, C., CHE, M., CHAQUIN, P., MASURE, D., *J. Catal.*, v.119 (1989) 400-414.

GIANNETTO, G., *Zeólitas: Características, Propriedades y aplicaciones industriales*. 1. ed., Caracas, Ed. EdiT – Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170 p. ISBN 980-00-0392-4.

GARG S., SONI K., MITHU G., KUMAR M., GUPTA J. K., SHARMA L. D.,

GRANGE, P., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 21 (1980) 135-181.

GRANGE, P., VANHAEREN, X., *Catal. Today*. 36 (1997) 375-391.

GUINIER, A., *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. San Francisco, Editora W. H. Freeman and Company, 1963.

GUINET, M., RIBEIRO, F. R., *Zeólitos, um nanomundo a serviço da catálise*. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

GUTIÉRREZ O. Y., FUENTES G. A., SALCEDO C., KLIMOVA T., *Catal. Today*. 116 (2006) 485–497.

HAGENBACH G., COURTY P., DELMON B., *J. Catal.*, 31(1973) 264.

HANPRASOPWATTANA, A., Sault, A. G., Datye, A.K., *ACS Div. Petrol. Preprints*. 43 (1) (1998) 90.

HARRIS S., CHIANELLI R. R., *J. Catal.*, 98 (1986) 17.

HERRERA, J. M., REYES, J., ROQUERO, P., KLIMOVA, T., *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 283-291.

HIGASHIMOTO, S., HU, Y., TSUMURA, R., IINO, K., MATSUOKA, M., YAMASHITA, H., SHUL, Y. G., CHE, M., ANPO, M., *J. Catal.* 235 (2005) 272–278.

INAMURA K., PRINS R., *J. Catal.*, 147 (1994) 515.

“IUPAC” *Manual of symbols and Terminology*. Appt. 2, Part 1, *Colloid and Surface Chemistry*., *Pure & Appl. Chem.* 31 (1972) 578.

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

KLIMOVA, T., CASADOS, D. S., RAMÍREZ, J., *Catal. Today*. 43 (1998) 135-146.

KLIMOVA, T., CALDERÓN, M., RAMÍREZ, J., *Appl. Catal. A: Gen.* 240 (2003) 29–40.

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

KOHL A., RIESENFELD F., 'Gas Purification', 4th edn, Gulf Publishing Company, Houston, 1985.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULLI, J. C.; BECK, J. S., *Nature*. 359, (1992) 710-12.

LADDRIERE J., GOBELES S., DELANNAY E., DELMON B., *Radioanal. Nucl. Chem.*, 109 (1987) 203.

Le PAGE J. I., “Catalyse de contact. Conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels”, (Technip, Paris), 1978, 441.

LEBIHAN, L., MAUCHAUSSI, C., DUHAMEL, L., GRIMBLLOT, J., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2, 837-842 (1994).

LEDOUX M. J., MICHAUX O., AGOSTINI G., PANISSOD P., *J. Catal.*, 96 (1985) 189.

LEE S., SPEIGHT J. G., LOYALKA S. K., *Handbook of Alternative Fuel Technologies*, CRC Press- Francis & Taylor, 2007.

LIPSCH J. M. J. G., SCHUIT G. C. A., *J. Catal.*, 15 (1969) 179.

LU D., LEE B., KONDO J. N., DOMEN K., *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 (2004) 203–208.

MAGYAR, S., HANCSÓK, J., KALLO, D., *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1151–1164.

MAITY, S. K., RANA, M. S., SRINIVAS, B. N., BEJ, S. K., DHAR, G. M., RAO, T. S. R. P., J. *Mol. Catal. A* 153 (2000) 127.

MANCERA, P. T., RAMÍREZ, J., CUEVAS, R., ALEJANDRE, A. G., MURRIETA, F., LUNA, R., *Catalysis Today*. 107–108 (2005) 551–558.

MOHAN S. RANA A., CAPITAINE E. M. R., LEYVA C., ANCHEYTA J., *Fuel* 86 (2007) 1254–1262.

OLIVAS A. , ZEPEDA T. A., *Catal. Today* 143 (2009) 120–125

OKAMOTO Y., NAKAMOTO H., SHIMOKAWA J., TERANISHI S., *J. Catal.*, 50 (1977) 447.

OKAMOTO Y., OCHIAI K., KAWANO M., KOBAYASHI K., KUBOTA T., *Appl. Catal. A: Gen.* 226 (2002) 115–127.

PECORARO T. A. e CHIANELLI R. R., *J. Catal.* 67, 430 (1981).

PRADA SILVY R., LOPEZ F., ROMERO Y., REYES E., LEÓN V., GALIASSO R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (1995) 281-290.

PRATT K. C., SANDERS J. V., CHRITOV V., *J. Catal.* 124 (1990) 416.

PRINS R., De BEER V. H. J., e SOMORJAI G. A., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989) 1.

QUESADA D. E., CASTELLON E. R., LÓPEZ A. J., *Micropor. Mesopor. Mater.* 99 (2007) 268–278.

RAO K. S., RAMAKRISHNA H., DHAR G. M., J. Catal. 133 (1992) 146.

REDDY B. M., CHARY K. V. R., RAO B. R., SUBRAHMANYAM V. S., SUNANDANA C. S., NAG N. K., Polyhedron 5 (12) (1986) 191.

Revista TN petróleo n° 57 - http://www.tnpetroleo.com.br/download.php/revista/download/i/33/nome/TN57_Artigos.pdf, Acesso em Julho de 2009.

RINALDI, R., SCHUCHARDT, U., J. Catal. 227 (2004) 109–116.

SALERNO, P., MENDIOROZ, S., AGUDO, A. L., Applied Catalysis A: General. 259 (2004) 17–28.

SANTOS V., ZENI M., BERGMANN C. P., HOHEMBERGER J. M., Rev. Adv. Mater. Sci. 17(2008) 62-70.

SARKAR A., PRAMANIK S., ACHARIVA A., PRAMANIK P., Micropor. Mesopor. Mater. 115 (2008) 426–431.

SARKAR D., MOHAPATRA D., RAY S., BHATTACHARYYA S., ADAK S., MITRA N., Ceram. Inter. 33 (2007) 1275–1282.

SCHIUT G. C. A., GATES B. C., AIChE J., 19 (1973) 417.

SOLDATOV, D. V., and RIPMEESTER, J. A., Stud. Surf. Sci. Catal., 156 (2005) 35-54.

SPEIGHT, J. G., The Desulfurization of Heavy Oils and Residua, 2nd edition. Marcel Dekker Inc., New York, 2000.

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.

SONG, C., *Catal. Today*. 86 (2003) 211-263.

TOPSOE H., CLAUSEN B. S., CANDIA R., WIVEL C., MCRUP S., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (1981) 1190.

TOPSOE H., BONNELLE J. E., DELMON B., DEROUANE E., (Eds.), *Surf. Sci. Catal. by Non-Metals*, D. Reidel, 1983, p. 329.

TOPSOE N. Y., TOPSOE H., *J. Catal.*, 84 (1983) 386.

TOPSOE N. Y., TOPSOE H., SORENSEN O., CLAUSEN B. S., CANDIA R., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 727.

TOPSOE H., CLAUSEN B. S., TOPSOE N-Y., HYLDTOFT J., NORSKOV J.K., *Am.Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* 38, 638 (1993).

TOPSOE H., CLAUSEN B. S., MASSOTH F. E., *Hydrotreating catalysis*. Springer, Berlin, 1996.

TOPSOE, H., HINNEMANN, B., NORSKOV, J. K., LAURITSEN, J. V., BESENBACHER,

F., HANSEN, P. L., HYTOFT, G., EGEBERG, R. G., KNUDSEN, K. G., *Catal. Today*. 107–108 (2005) 12–22.

VISSENS J. P. R., De BEER V. H. J., PRINS R., *J. Chem. Soc., Farad. I. Trans.*, 83 (1987) 2145.

VORRHOEVE R. J. H., STRUIVER J. C. M., *J. Catal.*, 23 (1971) 243.

VRINAT M., HAMON D., BREYSSE M., DURAND B., Des COURIERES T., Catal. Today 20 (1994) 273).

WEBER, R. S., J. Catal., v. 151 (1995) 470-474.

WIVEL C., CANDIA R., CLAUSEN B. S., MCRUP S., J. Catal., 68 (1981) 453.

YAMAGUCHI, T., Catal. Today, 20 (1994) 199.

ZINGG D. S., L. E. MAKOVSKY, R. E. TISCHER, F. R. BROWN, D. M. HERCULES, J. Phys. Chem. 84 (1980) 2898.

Apêndice 1

1. Metodologia de Preparação

Para a síntese dos suportes foi realizado um estudo com o objetivo de verificar a influência do teor de complexante (1,3-Butanodiol) e otimizar o método de síntese obtendo-se materiais puros (100A0Z, 0A100Z) ou mistos (80A20Z) de alta área superficial, diâmetro médio e alto volume de poros.

A metodologia descrita por Lebihan et al. usa: **1 X : 3,5 2-Butanol : 4,6 1,3-Butanodiol : 10 H₂O**. Neste estudo foi preparada uma mistura com composição molar: **1 X : 8,5 2-Butanol : Y 1,3-Butanodiol : 10 H₂O** (onde X representa a fonte precursora de alumínio e/ou zircônio, que foram tri-sec-butóxido de alumínio (TSBA) e propóxido de zircônio (PZr) e Y a concentração molar de Butanodiol).

Por dados de difração de raios X (Figura A1 e A2) pode-se observar que os materiais preparados apresentaram picos característicos da estrutura da γ -Al₂O₃.

Da Figura A3 verifica-se claramente a influência do teor do complexante no meio da síntese. Quando se adicionou uma quantidade maior de butanodiol, obteve-se que há uma mistura de fases referente à estrutura da zircônia (monoclínica e tetragonal) com uma tendência de maior formação da fase tetragonal (Figuras A3 a e b, respectivamente) e, quando o teor molar foi igual a 10 (Figura A3 c) ocorreu somente a formação da zircônia com estrutura tetragonal.

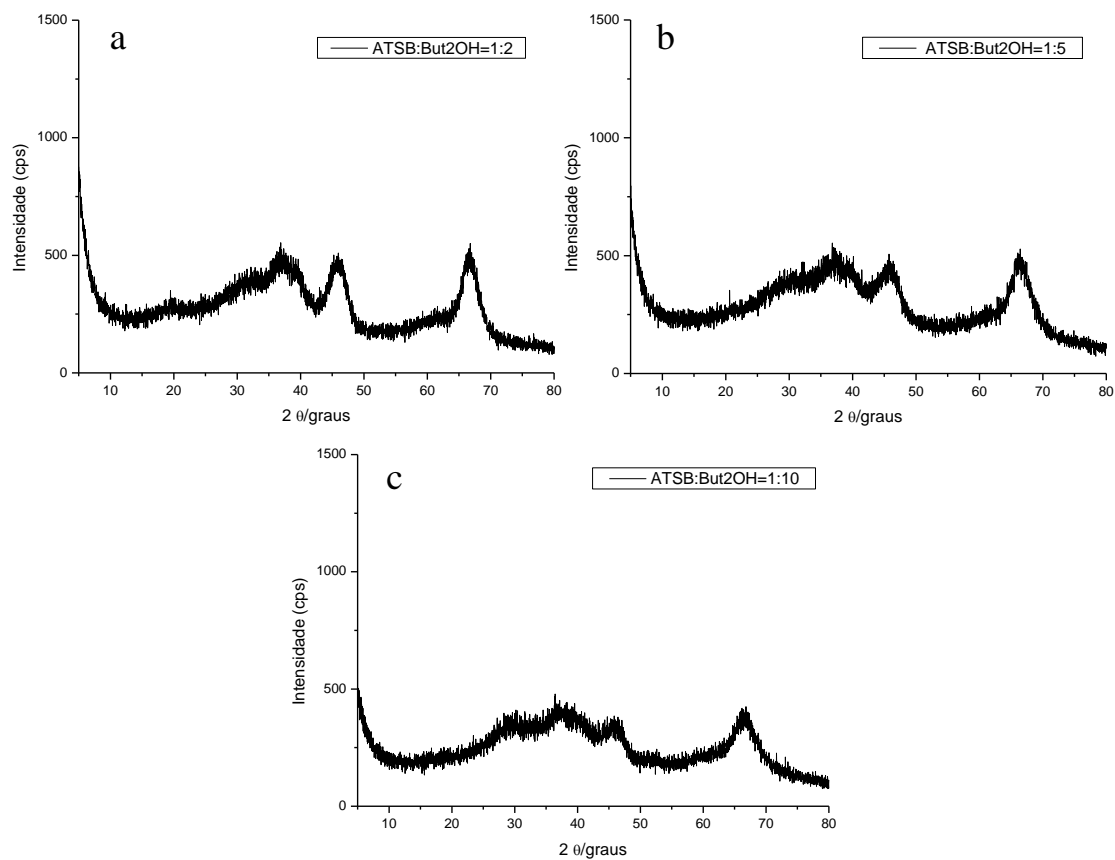


Figura A1 – Difratoogramas de raios X do suporte 100A0Z.

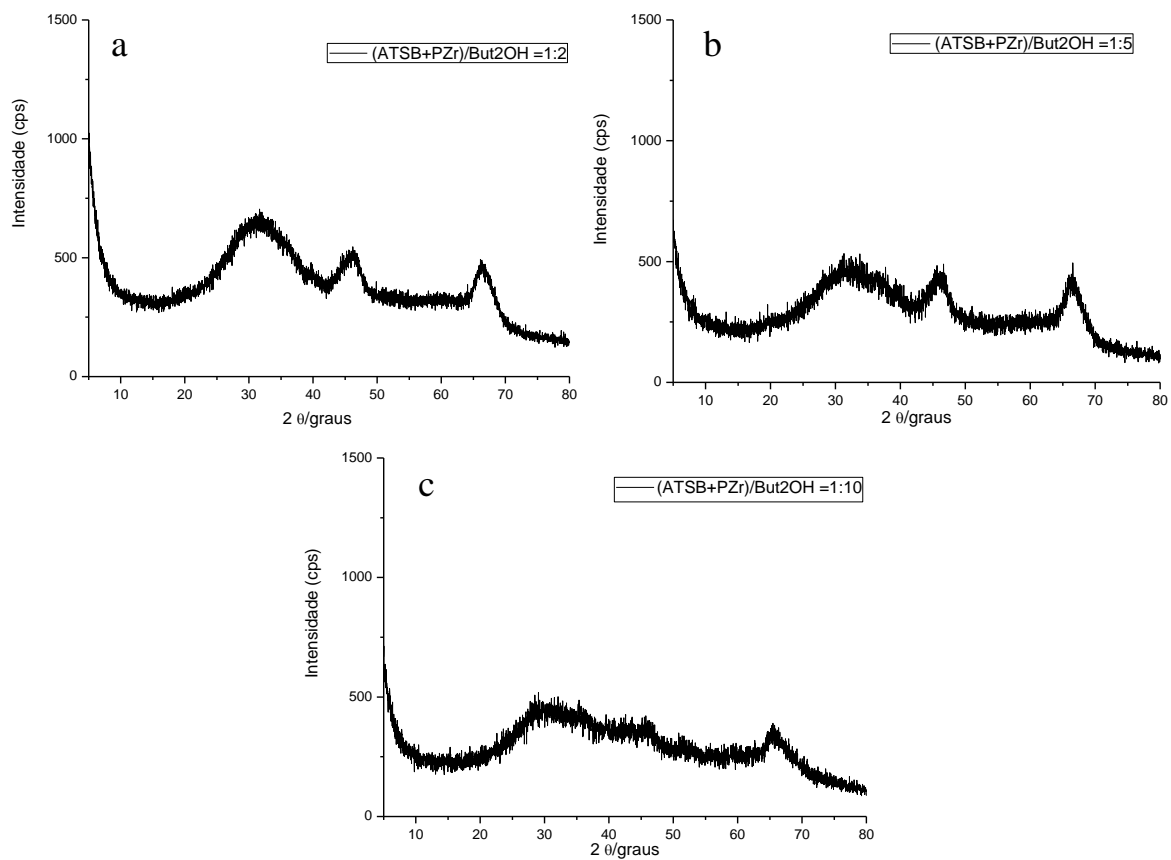


Figura A2 – Difratoqramas de raios X do suporte 80A20Z.

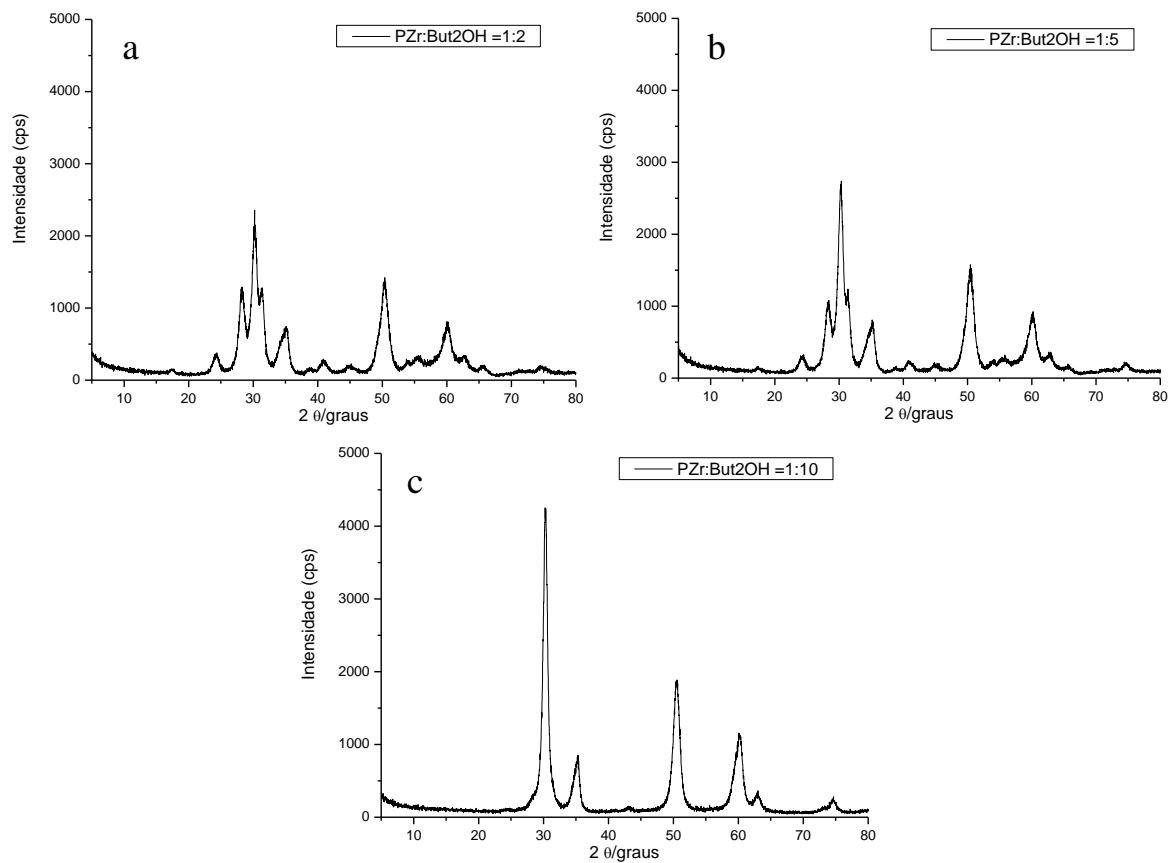


Figura A3 – Difratoogramas de raios X do suporte 0A100Z.

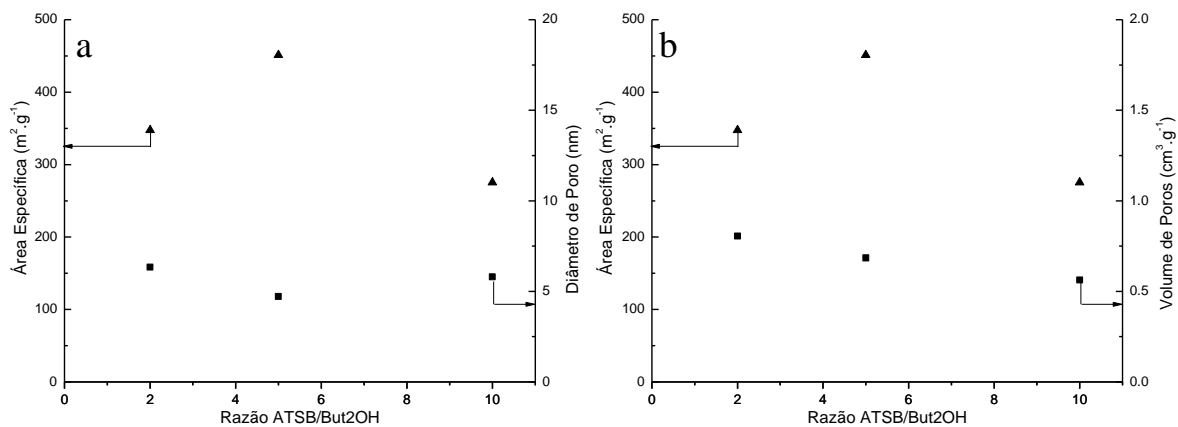


Figura A4 – Características texturais do suporte 100A0Z.

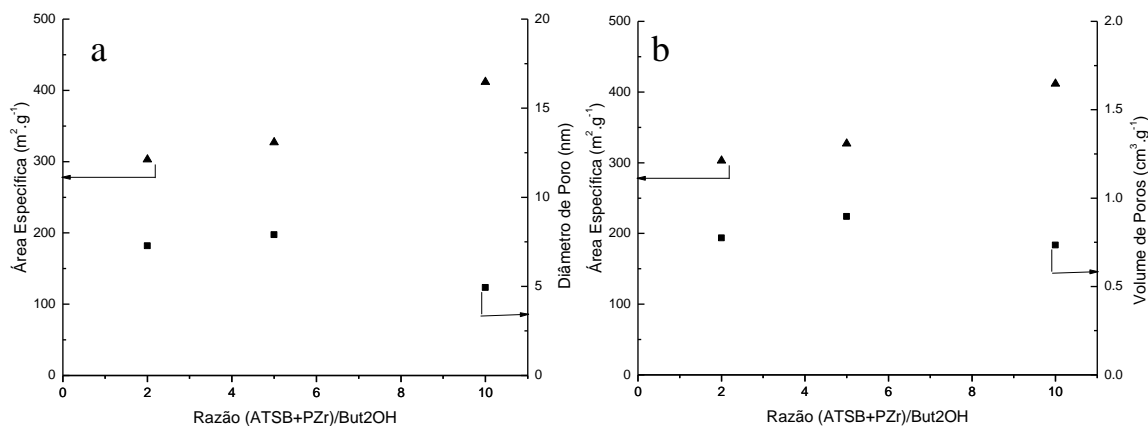


Figura A5 – Características texturais do suporte 80A20Z.

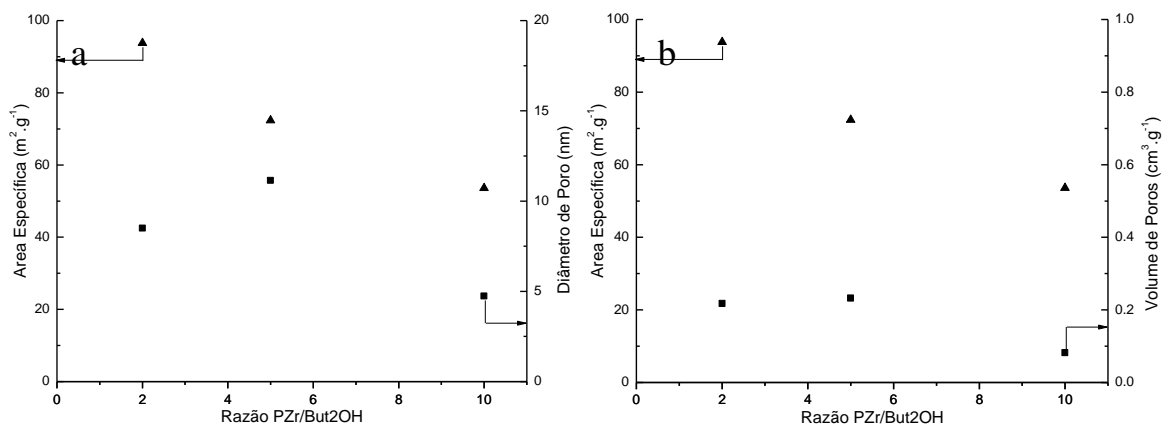


Figura A6 – Características texturais do suporte 0A100Z.

Apêndice 2

1. Fluorescência de Raios X

Tabela A1 – Composição química do catalisador de referência.

Amostra	Teor metálico (análise química) (% em massa)			
	MoO ₃	NiO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ (Al)
Referência	18,8	5,1	6,1	70(67,4)

2. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS – UV_{vis})

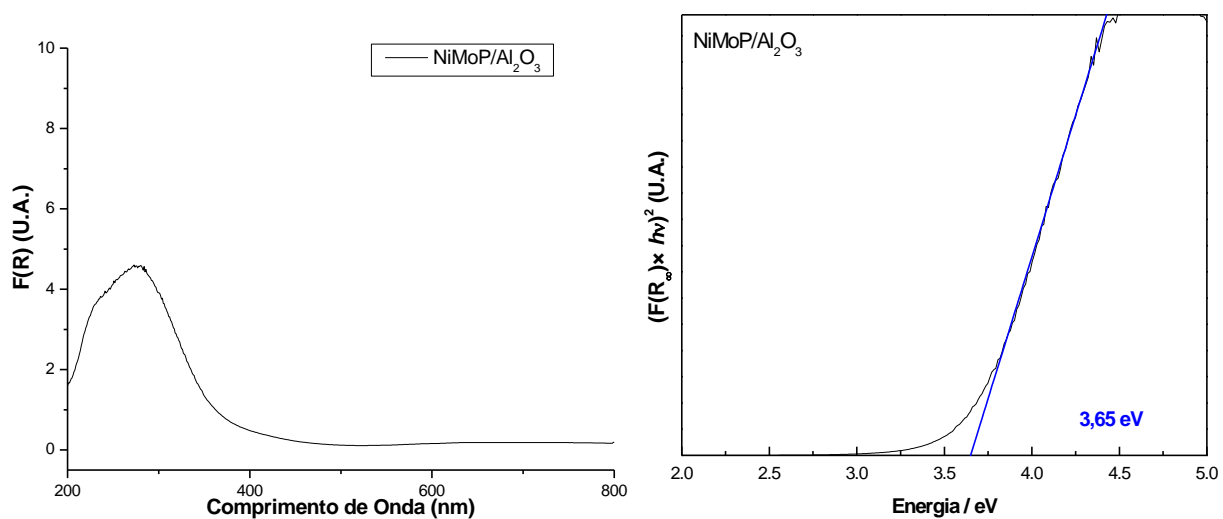


Figura A7 - DRS-UV_{vis} e energia da borda de absorção do catalisador de referência.

3. Avaliação Catalítica

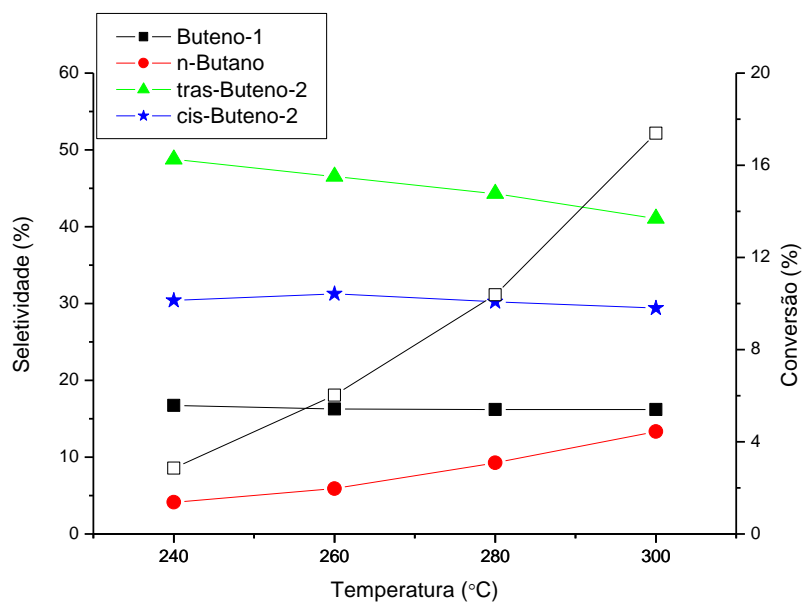


Figura A8 - Conversão do tiofeno e seletividade sobre o catalisador de referência.

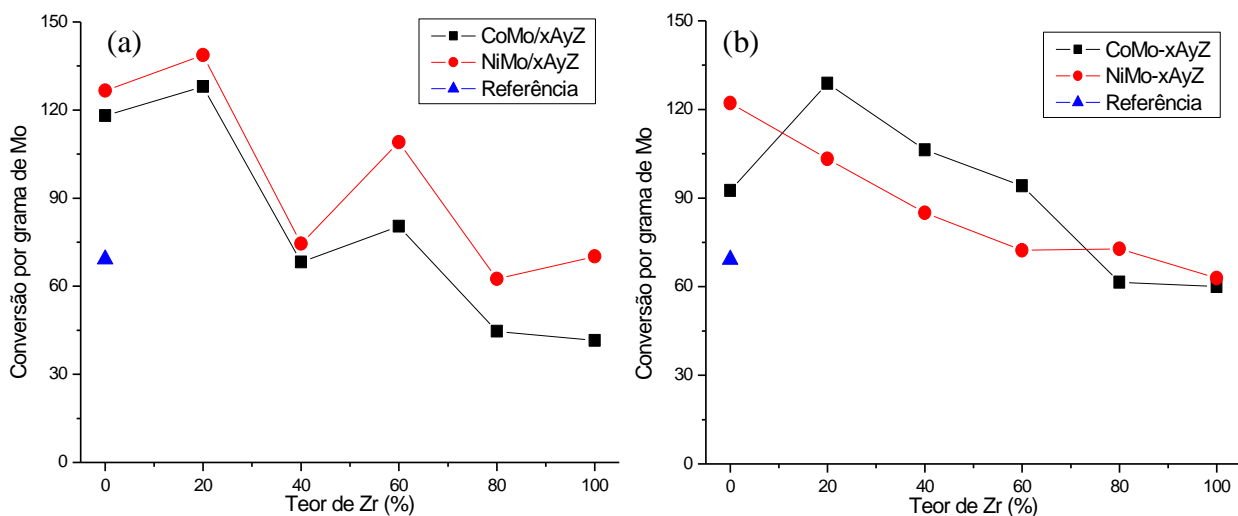


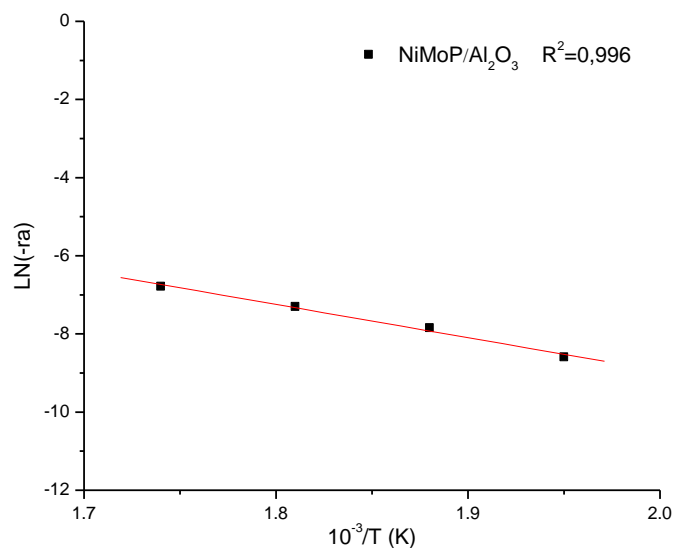
Figura A9 – Conversão do tiofeno por grama de Mo: (a) catalisadores incorporados por impregnação e (b) catalisadores incorporados *in situ*.

Tabela A2 – Conversão do tiofeno sobre o catalisador de referência.

Catalisador	Conversão (%)			
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
NiMoP/Al ₂ O ₃	2,9	6,0	10,4	17,4

Tabela A3 – Taxa de reação e energia de ativação aparente ($E_{a,ap}$) para a reação de HDS do tiofeno sobre o catalisador de referência.

Catalisador	Taxa de Reação ($\times 10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)				$E_{a,ap} \times 10^4$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C	
NiMoP/ Al ₂ O ₃	19	39	68	113	6,7

**Figura A10** – Taxa de reação versus inverso da temperatura para a reação de HDS do tiofeno sobre o catalisador de referência.