

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

**Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-
titânia ou sílica-zircônia promovidos por Co ou Ni –
Avaliação do método de preparação e da composição
do suporte na atividade para HDS.**

Alano Vieira da Silva Neto

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta - González

**São Carlos – SP – Brasil
Abril 2012**

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

**Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-
titânia ou sílica-zircônia promovidos por Co ou Ni –
Avaliação do método de preparação e da composição
do suporte na atividade para HDS.**

Alano Vieira da Silva Neto

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta - González

**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.**

**São Carlos – SP – Brasil
Abril 2012**

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

S586cm

Silva Neto, Alano Vieira da.

Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-titânia ou sílica-zircônia promovidos por Co ou Ni : avaliação do método de preparação e da composição do suporte na atividade para HDS / Alano Vieira da Silva Neto. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

127 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Engenharia química. 2. Hidrodessulfurização. 3. Tiofeno. 4. Sol-gel. 5. Sílica. 6. Óxidos mistos. I. Título.

CDD: 660 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ALANO VIEIRA DA SILVA NETO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 30 DE ABRIL DE 2012.

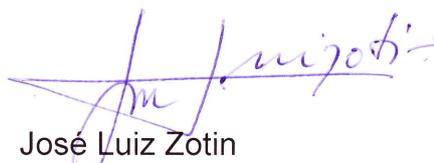
BANCA EXAMINADORA:



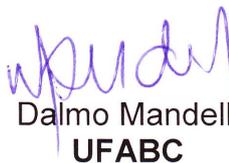
Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador / UFSCar



Patrícia Pommé Confessori Sartoratto
UFG



José Luiz Zotin
Petrobras



Dalmo Mandelli
UFABC



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar

Dedicatória

A Deus, primeiramente, a minha Mãe Valdete e Meu irmão Fabiano

Agradecimentos

Primeiramente Agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado me guiando e me dando sabedoria para o término do doutorado.

À minha mãe Valdete pela orientação pela amizade, companheirismo e incentivo em toda a minha vida

Ao meu irmão Fabiano pela amizade e amor.

Ao professor Dr. Ernesto, pela oportunidade e orientação na realização deste doutorado.

Ao Programa de pós-graduação do Departamento de Engenharia química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade e infraestrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

Em especial aos meus amigos da (reações especiais) Alexandre, Cristiane, Deise, Kele, pela ajuda e amizade.

Aos amigos do LabCat, André Sato, Thiago, Eduardo, Fabrício, Diana, Cinthia, Silmara pela boas conversas e discussões durante o café.

Aos professores do departamento de engenharia química pelos grandes ensinamentos.

Ao professor Victor L.S. Teixeira pela disposição e por possibilitar a realização dos ensaios catalíticos.

Aos técnicos de Laboratório Espanhol e Rômulo pelas as análises

Aos membros participantes da banca de defesa

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa de estudos

Resumo

Catalisadores de hidrodessulfurização (HDS) contendo Mo, NiMo ou CoMo foram suportados sobre sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia. Esses suportes foram sintetizados via sol-gel, utilizando ácido cítrico como agente formador de poros e complexante dos metais Ti e Zr. A incorporação dos sais precursores das fases ativas foi realizada durante a preparação sol-gel dos diferentes suportes (adição *in situ*) ou por impregnação utilizando ácido cítrico como agente quelante. Os catalisadores na forma de óxidos foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica, espectroscopia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), termodessorção programada de amônia (TPD-NH₃), espectroscopia no infravermelho médio (FTIR), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD), adsorção/dessorção de nitrogênio, espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível (DRS_{UV-Vis}), redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂) e avaliados de 240 a 300°C no HDS do tiofeno utilizado como molécula modelo. Os suportes e catalisadores apresentaram área superficial específica e volume de poros altos como resultado da utilização de ácido cítrico na preparação das respectivas misturas sol-gel. Dados de DRX evidenciaram que o ácido cítrico promoveu uma alta dispersão de Ti e Zr na rede da sílica, não se verificando a formação de fases separadas relacionadas a esses metais. Os difratogramas dos catalisadores não apresentaram picos de difração referentes aos óxidos ou outras espécies de Mo, Co ou Ni, comportamento que foi atribuído a uma alta dispersão dessas espécies nos diferentes suportes, que foi confirmada por DRS_{UV-Vis} e RTP-H₂. A reação de HDS do tiofeno sobre os catalisadores NiMo e CoMo, mostrou que os primeiros apresentaram maior atividade, sendo os mais ativos os suportados *in situ* sobre sílica ou sílica-zircônia. Esse resultado foi atribuído à maior interação do Ni com o Mo, que permitiu um maior grau de redutibilidade das espécies desse último metal, facilitando o posterior processo de sulfetação e, conseqüentemente, favorecendo a formação da fase “NiMoS”, apontada como a principal responsável pela atividade do catalisador no processo de HDS. A menor atividade dos catalisadores suportados em SiO₂-TiO₂ *in situ* foi relacionada à formação de fases separadas dos sulfetos de Mo e de Ni ou Co, que são menos ativas na reação de HDS.

Abstract

Hydrodesulfurization (HDS) catalysts containing Mo, NiMo or CoMo were supported on silica, silica-titania and silica-zirconia. These supports were synthesized by the sol-gel method, using citric acid as an agent to pore formation and to complex Ti and Zr. The incorporation of the precursor salts of the active phases was done during the sol-gel preparation of the different supports (*in situ* addition) or by impregnation using citric acid as chelating agent. The catalysts in the oxide form were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed desorption of NH_3 (TPD- NH_3), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA), N_2 adsorption/desorption, diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy ($\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$), temperature-programmed reduction with H_2 (TPR- H_2) and evaluated from 240 to 300°C in the HDS of thiophene used a model molecule. Supports and catalysts showed high specific surface area and pore volume as result of the use of citric acid in the preparation of the respective sol-gel mixtures. From XRD data was evident that the citric acid promoted a high dispersion of Ti and Zr in the silica framework, because was not observed XRD peaks related to separated phases of those metals. The XRD patterns of the catalysts did not show diffraction peaks related to other species or oxides of Mo, Co or Ni, behavior that was attributed to the high dispersion of these metal species in the different supports that was confirmed by $\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$ and H_2 -TPR. The HDS reaction of thiophene on NiMo and CoMo catalysts showed a higher activity for the first ones, which were more active when supported on silica or silica-zirconia. This result was attributed to the higher interaction of Ni with Mo, which generated a higher degree of reducibility of the Mo species, facilitating the subsequent sulphidation process and consequently favoring the formation of the “NiMoS” phase, which is indicated as the main responsible of the catalyst activity in the HDS process. The lower activity of the catalysts supported *in situ* on $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, was related to the formation of separated phases of Mo and Ni or Co sulfides, which are less active to the HDS reaction.

Sumário

Resumo	<i>i</i>
Abstract	<i>ii</i>
Sumário	<i>iii</i>
Lista de Figuras	<i>vi</i>
Lista de Esquemas	<i>x</i>
Lista de Tabelas	<i>xi</i>
Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	4
Revisão bibliográfica	4
2.1. Poluição atmosférica por compostos sulfurados e nitrogenados	4
2.2. Petróleo e refino	7
2.3. Processo de hidrotratamento (HDT)	8
2.4. Processos de retirada de enxofre	10
2.5. Hidrodessulfurização (HDS)	12
2.6. Estrutura dos catalisadores para hidrodessulfurização (HDS)	15
2.6.1. Fase ativa dos catalisadores de HDS	15
2.6.2. Teorias sobre a estrutura dos catalisadores de HDS	16
2.6.3. Sítios ativos e mecanismos em HDS	19
2.6.4. Suportes para catalisadores de HDS	24
2.7. Preparação dos catalisadores para HDS	35
2.8. Aspectos gerais do processo sol-gel	41
Capítulo 3	46
Análise crítica do estado da arte e objetivos	46
Capítulo 4	48
Materiais e Métodos	48
4.1. Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores	48
4.2. Preparação dos suportes	49
4.2.1 Preparação do suporte de sílica	49
4.2.2. Preparação dos suportes de sílica-titânia e sílica-zircônia	49
4.3. Preparação dos catalisadores pelo método sol-gel <i>in situ</i>	50

4.3.1	Preparação do catalisador de molibdênio suportado em sílica mesoporosa (Mo-Si).....	50
4.3.2.	Preparação dos catalisadores bimetálicos de molibdênio/níquel e molibdênio/cobalto, suportados em sílica mesoporosa (CoMo-Si e NiMo-Si).....	51
4.3.3.	Preparação do catalisador de molibdênio suportado em sílica-titânia mesoporosa (Mo-SiTi).	51
4.3.4.	Preparação dos catalisadores bimetálicos de molibdênio/níquel e molibdênio/cobalto, suportado em sílica-titânia mesoporosa (CoMo-SiTi e NiMo-SiTi).	52
4.3.5.	Preparação do catalisador de molibdênio suportado em sílica-zircônia mesoporosa (Mo-SiZr).....	52
4.3.6.	Preparação dos catalisadores bimetálicos de molibdênio/níquel e molibdênio/cobalto, suportado em sílica-zircônia mesoporosa (NiMo-SiZr e CoMo-SiZr).	53
4.4.	Preparação dos catalisadores pelo método de impregnação.	54
4.4.1	Preparação dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia por impregnação, utilizando ácido cítrico como agente quelante.	54
4.5.	Caracterização.....	57
4.5.1.	Análise química.....	57
4.5.2.	Difratometria de raios X.	57
4.5.3.	Termodessorção programada de amônia (TPD-NH ₃).....	58
4.5.4.	Espectroscopia na região do infravermelho médio.	59
4.5.5.	Análises Térmicas.....	59
4.5.6.	Área superficial específica e volume médio de poros.....	61
4.5.7.	Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS _{UV-Vis}).....	61
4.5.8.	Redução com hidrogênio a temperatura programada.....	62
4.5.9.	Avaliação catalítica	62
Capítulo 5	65
Resultados e Discussões	65
5.1.	Análise química.....	65
5.2.	Difratometria de raios X	66

5.3. Termodesorção programada de amônia (TPD-NH ₃)	69
5.4. Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD)	70
5.5. Espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR)	75
5.6. Área superficial específica	82
5.7. Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS _{UV-Vis}).....	89
5.8. Redução com hidrogênio à temperatura programada.....	98
5.9. Avaliação catalítica	107
Capítulo 6.....	115
Conclusões.....	115
Capítulo 7.....	116
Sugestões para trabalhos futuro	116
Capítulo 8.....	117
Referências Bibliográficas.....	117

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos orgânicos de enxofre.	11
Figura 2 - Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do processo para remover enxofre.	12
Figura 3 - Representação esquemática do modelo do controle remoto proposto por Delmon.	17
Figura 4 - Imagens de STM revelando os arranjos atômicos dos catalisadores de HDS: (A) MoS ₂ , (B) Ni-Mo-S, (C) Co-Mo-S com suas respectivas representação do modelo proposto para uma estrutura de monocamada.	18
Figura 5 - Representação esquemática do ciclo catalítico para o HDS de hidrocarbonetos sulfurados (etano tiol) pela vacância de enxofre em MoS ₂	19
Figura 6 - Representação dos sítios Brim, associados às reações de hidrogenação e dos sítios tradicionais, associados às reações de hidrogenólise.	20
Figura 7 - Ciclo catalítico geral para o mecanismo de hidrogenação para ocorrência de hidrodessulfurização do tiofeno.	21
Figura 8 - Mecanismo de HDS para catalisadores à base de CoMo.	22
Figura 9 - Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo.	23
Figura 10 - Esquema geral da reação de HDS do tiofeno.	24
Figura 11 - Classificação geral dos suportes com potencial para a remoção de tiofeno, benzotiofeno e seus derivados.	25
Figura 12 - Estrutura de poros hexagonal, MCM-41, SBA-15 e HMS.	26
Figura 13 - Comparação da atividade HDS em função da composição do suporte (coluna branca) 8 % de Mo (coluna preta) 3% de Co e 8% de Mo (coluna quadriculada) 3% de Ni e 8 % de Mo.	32
Figura 14 - Comparação da atividade para HDS em função da composição do suporte (coluna branca) 6 % de Mo; (coluna preta) 3% de Co e 6% de Mo; (coluna cinza) 3% de Ni e 6% de Mo; (coluna quadriculada) catalisador comercial.	33
Figura 15 - Estrutura do (a) [Mo ₄ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ O ₁₁] ⁴⁻ e (b) Co ₂ [Mo ₄ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ O ₁₁] ⁴⁻	39
Figura 16 - Difractogramas de raios X dos suportes de sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, cujos os géis foram calcinados a 550°C.	66
Figura 17 - Difractogramas de raios X dos óxidos de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre sílica (a) <i>in situ</i> ou por (b) impregnação.	67

Figura 18 - Difrátogramas dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica-titânia e sílica-zircônia preparados <i>in situ</i> (esquerda) e por impregnação (direita).	68
Figura 19 - Perfis de dessorção de amônia para os suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia.....	69
Figura 20 - Curvas de TGA e DTA (a) ácido cítrico e dos suportes (b) SiO ₂ , (c) SiO ₂ -TiO ₂ e (d) SiO ₂ -ZrO ₂ preparados pelo método sol-gel.....	71
Figura 21 - Curvas de ATG e ATD dos géis precursores (a) Mo-Si, (b) NiMo-Si e (c) CoMo-Si preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i>	72
Figura 22 - Curvas de ATG e ATD dos géis precursores dos catalisadores (a) Mo-SiTi, (b) NiMo-SiTi e (c) CoMo-SiTi preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i>	74
Figura 23 - Curvas de ATG e ATD dos géis precursores dos dos catalisadores (a) Mo-SiZr, (b) NiMo-SiZr e (c) CoMo-SiZr preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i>	75
Figura 24 - Espectros FTIR: (a) do gel do respectivo suporte (b) após a calcinação a 550°C.	75
Figura 25 - Espectros FTIR dos suportes constituídos por óxidos mistos com razão Si/M =10 e 5 (M=Ti, Zr) preparados pelo método sol-gel calcinados a 550°C.	77
Figura 26 - Espectros FTIR dos géis precursores dos óxidos suportados em: (a) SiO ₂ , (b) SiO ₂ -TiO ₂ e (c) SiO ₂ -ZrO ₂ preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i> não calcinados.	78
Figura 27 - Espectros FTIR dos sais precursores dos óxidos suportados em: (a) SiO ₂ , (b) SiO ₂ -TiO ₂ e (c) SiO ₂ -ZrO ₂ preparados por impregnação com ácido cítrico não calcinados.	79
Figura 28 - Espectros FTIR dos óxidos suportados em: (a) SiO ₂ , (b) SiO ₂ -TiO ₂ , (c) SiO ₂ -ZrO ₂ preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i> (d) do MoO ₃ mássico e suportado em sílica com 12 e 24 % e calcinados a 550°C.	81
Figura 29 - Espectros FTIR dos óxidos suportados em: (a) SiO ₂ , (b) SiO ₂ -TiO ₂ e (c) SiO ₂ -ZrO ₂ preparados por impregnação com ácido cítrico e calcinados a 550°C.	82
Figura 30 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção (b) curvas de distribuição de tamanho de poro dos suportes calcinados a 550°C	83
Figura 31 - Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados (esquerda) <i>in situ</i> e (direita) impregnação.	87

Figura 32 - Curvas de distribuição de diâmetro e volume de poros dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo, suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados <i>in situ</i> (esquerda) e impregnação (direita) e calcinados a 550°C.	88
Figura 33 - Espectros de DRS_{UV-Vis} dos suportes de sílica-zircônia e sílica-titânia calcinados a 550°C.....	90
Figura 34 - Espectro de DRS_{UV-Vis} do óxido de molibdênio preparado pela calcinação do heptamolibdato de amônio a 550°C por 2,5 h.	91
Figura 35 - Espectros de DRS_{UV-Vis} dos catalisadores de Mo na forma de óxido suportados em sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, preparados <i>in situ</i> (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C.....	91
Figura 36 - Espectros deconvoluidos de DRS_{UV-Vis} dos catalisadores de NiMo na forma de óxido suportados em sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, preparados <i>in situ</i> (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C.	93
Figura 37 - Espectros deconvoluidos de DRS_{UV-Vis} dos catalisadores de CoMo na forma de óxido suportados em sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, preparados <i>in situ</i> (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C.	94
Figura 38 - Espectro no ultravioleta visível dos catalisadores bimetálicos Co:Mo/SiO ₂ com diferentes razões de Co :Mo (1:3 e 3:4), monometálicos Co/SiO ₂ e α -CoMoO ₄ incluso para comparação.	95
Figura 39 - Bordas de absorção no UV visível de compostos padrões: (tetrabutilamonio) ₂ Mo ₆ O ₁₉ , MoO ₃ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ , (tetrabutilamonio) ₂ Mo ₂ O ₇ , Na ₂ MoO ₄	96
Figura 40 - Perfil de redução do MoO ₃ mássico preparado pela a calcinação do heptamolibdato de amônio a 550°C.	99
Figura 41 - Perfis de redução do óxido de Mo suportado em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i> (esquerda) e impregnação (direita).	100
Figura 42 - Perfis de redução do óxido de NiMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i> (esquerda) e impregnação (direita).	101
Figura 43 - Perfis de redução do óxidos de CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados pelo método sol-gel <i>in situ</i> (esquerda) e por impregnação (direita).	104

Figura 44 - Conversão do tiofeno em função da temperatura dos catalisadores de NiMo e CoMo suportadas <i>in situ</i> (esquerda) ou por impregnação (direita).	107
Figura 45 - Seletividade sobre os catalisadores NiMo suportados preparados <i>in situ</i> (esquerda) e impregnados (direita).	108
Figura 46 - Seletividade sobre os catalisadores CoMo suportados preparados <i>in situ</i> (esquerda) e impregnados (direita).	109
Figura 47 - Mecanismo de reação global para a hidrodessulfurização do tiofeno. .	110
Figura 48 - Taxa de reação por grama de Mo dos catalisadores NiMo e CoMo suportados <i>in situ</i> ou impregnados, bem como a taxa de reação de um catalisador de referência NiMoP/Al ₂ O ₃	110
Figura 49 - Tendências periódicas para HDS do tiofeno/mmol de catalisadores ...	112
Figura 50 - Esquema das possíveis espécies formadas nos catalisadores sulfetados.	113

Lista de esquemas.

Esquema 1 - Preparação dos suportes de sílica, sílica-titânia e sílica zircônia.....	53
Esquema 2 - Preparação dos catalisadores suportados em sílica, sílica-titânia e sílica zircônia <i>in situ</i>	54
Esquema 3 - Preparação dos catalisadores suportados em sílica, sílica-titânia e sílica zircônia por impregnação.....	54

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Compostos organossulfurados típicos e suas reações de HDS.	14
Tabela 2 - Resultados de área superficial BET e atividade catalítica dos catalisadores Mo, NiMo, CoMo	27
Tabela 3 – Resultados dos ensaios catalíticos da reação de HDS do DBT.....	28
Tabela 4 – Conversão do 4,6-DMDBT e razão dos mecanismos de reação HID/DDS	29
Tabela 5 – Efeito da porcentagem de NiMo e CoMo no HDS do tiofeno.	31
Tabela 6 – Efeito do método de preparação nas propriedades físicas dos suportes..	33
Tabela 7 – Distribuição dos Produtos da reação de HDS do DBT.....	34
Tabela 8 – Resumo dos catalisadores preparados e sua nomenclatura.	56
Tabela 9 – Teor de óxido de molibdênio, níquel e cobalto nos catalisadores de óxidos suportados.	65
Tabela 10 - Análise química por EDX dos suportes de sílica-titânia e sílica-zircônia.	66
Tabela 11 - Valores de amônia desorvida das amostras de sílica e dos óxidos mistos.....	70
Tabela 12 - Porcentagens de perda de massa determinadas pelas curvas de TG dos géis dos suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia dos géis precursores dos catalisadores preparados via sol-gel e do ácido cítrico.	73
Tabela 13 – Área superficial específica (BET) e volume e tamanho de poros (BJH) dos suportes.....	83
Tabela 14 – Área superficial específica e volume e diâmetro médio de poros das amostras de óxidos suportados preparados por <i>in situ</i> ou impregnação.	85
Tabela 15 - Valores de energia de borda de absorção para as espécies de Mo.	97
Tabela 16 - Valores de energia de borda de absorção no UV _{vis} do Mo para as mostras de Mo, NiMo e CoMo suportados.	97
Tabela 17 - Temperatura de redução e o consumo de H ₂ na redução das amostras de Mo suportados.....	100
Tabela 18 - Temperaturas de redução e o consumo de H ₂ dos óxidos NiMo suportados preparados <i>in situ</i> e por impregnação.	103
Tabela 19 - Temperaturas de redução e o consumo de H ₂ dos óxidos CoMo suportados preparados <i>in situ</i> e por impregnação.	106

Tabela 20 - Conversão do tiofeno sobre os catalisadores NiMo e CoMo sulfetados suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia.	107
--	-----

Capítulo 1

Introdução

Durante os últimos anos, os problemas ambientais têm recebido muita atenção de pesquisadores do mundo inteiro. O dióxido de enxofre, resultante da reação do enxofre com o oxigênio durante a queima de combustíveis, é um dos principais poluentes do ar. Quando combinado com a umidade da atmosfera, causa o conhecido fenômeno denominado a chuva ácida. Portanto, o controle da poluição do ar em termos de retirada do enxofre de combustíveis derivado do petróleo e o estudo para o desenvolvimento de tecnologias eficazes de controle destas emissões de gases têm um papel estratégico (KOPAÇ, 1999).

A nova legislação mundial exigirá reduções significativas no teor de enxofre de combustíveis de transporte. No Brasil, a Resolução 315/2002 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu novos limites de emissões para veículos a diesel, produzido 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 de enxofre máximo de 50 ppm). Em 11 de novembro de 2008, através da resolução CONAMA nº. 403 ficou estabelecida uma nova fase, a qual estabeleceu 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. Por exemplo, no Brasil, a especificação atual para o diesel é de 50 ppm de enxofre (Portaria ANP 32, 2007).

Atualmente, as refinarias apresentam a necessidade de mudança para atender essas especificações e a qualidade do produto, aproveitando as tecnologias existentes e desenvolvendo continuamente tecnologias avançadas (BABICH e MOULIJN, 2003)

Da produção total das refinarias de petróleo, de 75 a 80% correspondem a combustíveis do tipo gasolina e diesel, onde a gasolina é obtida pela destilação direta do produto do processo de FCC (craqueamento catalítico

fluido, do inglês, (Fluid Catalytic Craking), e o diesel da destilação direta do óleo leve de reciclo do FCC (BABICH e MOULIJN, 2003).

A hidrodessulfurização (HDS) é o método convencional através do qual o enxofre contido em organocompostos, derivados do petróleo, como tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos são reduzidos a H_2S (GRANGE e VANHAEREN, 1997). A hidrodessulfurização faz parte do refino, processo esse implantado em refinarias para minimizar os teores de enxofre, nitrogênio, oxigênio e outros compostos. O hidrorefino (HDR) consiste no tratamento com hidrogênio de frações de petróleo leves, médias ou pesadas em presença de um catalisador e sob condições operacionais definidas (temperatura, pressão, tipo de carga e catalisador).

Os processos de HDR, o hidrotreatamento (HDT) e a hidroconversão (HCC), são classificados com base nas reações desejadas. Em particular nos processos HDT os tratamentos se referem à hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodearomatização (HDA), hidrodemetalização (HDM).

Os catalisadores mais utilizados na indústria para a reação de HDS são constituídos por sulfetos de molibdênio ou tungstênio ou sulfetos bimetálicos, como molibdênio níquel, molibdênio cobalto, tungstênio níquel e tungstênio cobalto, suportados em alumina. O catalisador de molibdênio cobalto mais adequado na reação de HDS e o catalisador de molibdênio níquel para cargas com altos teores de olefinas e aromáticos e com teor de nitrogênio significativo (SONG, 2003).

De forma geral, o enxofre nos combustíveis apresenta-se na forma de mercaptanas, como o metil mercaptano (CH_3SH), sulfetos, dissulfetos, polissulfetos, tiofenos (C_4H_4S) e gás sulfídrico (H_2S). O óleo diesel que não sofreu hidrotreatamento possui tipicamente 1 % m/m de enxofre e pode causar corrosão em equipamentos e tubulações, poluição atmosférica após sua queima, desativação de outros catalisadores de processos de refino e controle de emissões, implicando em grande prejuízo para indústrias (Macaud, Milenkovic *et al.*, 2000). As consequências se estenderiam também durante a queima, pois um alto teor de enxofre no diesel implicaria na liberação à atmosfera de compostos, como COS (sulfeto de carbonila), CS_2 (dissulfeto de carbono), $(CH_3)_2S$ (dimetilssulfeto), H_2S , SO_2 e SO_4^{2-} . O SO_2 tem uma vida média na atmosfera de 2 a 4 dias e reage fotoquimicamente ou cataliticamente com outros componentes para produzir SO_3 , H_2SO_4 e seus sais, os

quais estão associados à acidificação dos solos, recursos hídricos e degradação de monumentos. Além disso, o SO_2 se dissolve na secreção úmida do aparelho respiratório, causando desde irritação até danos mais graves ao tecido pulmonar, sendo a concentração máxima recomendada pela OMS de $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ (LYRA, 2008).

Dentro deste contexto, vários estudos vêm sendo realizados para produzir combustíveis mais limpos através da utilização de catalisadores mais ativos e com maior estabilidade.

Na introdução da fase ativa nos catalisadores, muitas estratégias vêm sendo utilizadas, como a utilização de agentes quelantes que promovem a formação das fases ativas “CoMoS” e “NiMoS” (INAMURA *et al.*, 1997), ou a preparação de suportes com melhores propriedades, que ajudam a dispersar a fase ativa tais como: óxidos mistos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) (DHAR *et al.*, 2003) e materiais mesoporosos ordenados, como as sílicas hexagonais SBA-15 (LIZAMA e KLIMOVA, 2009), MCM-41 e HMS (ZEPEDA *et al.*, 2006), modificados com Al, Ti ou Zr.

Óxidos mistos do tipo $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ apresentam-se como materiais de alto interesse por possuírem propriedades ácidas que favorecem a dispersão da fase ativa e promovem a hidrogenação de compostos mais refratários, difíceis de serem hidrossulfurizados. (RANA *et al.*, 2003; 2004).

O método sol-gel aplicado à preparação de suportes de catalisadores para HDS, é atrativo para a síntese de materiais com alta área superficial específica e resistência mecânica (BARRERA *et al.*, 2004a., 2004b; DUAN *et al.*, 2009).

No contexto apresentado, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de se estudar o efeito da dispersão dos óxidos de (Mo, NiMo, CoMo), precursores da fase ativa para a reação de HDS, sobre os suportes de SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ preparados pelo método sol-gel. Os sais precursores de Mo, Ni ou Co foram suportados por impregnação utilizando ácido cítrico como agente quelante ou pela adição *in situ* dos sais durante a preparação sol-gel do suporte.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1. Poluição atmosférica por compostos sulfurados e nitrogenados

A poluição ambiental caracteriza-se pela presença de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos em quantidade superior à capacidade do meio ambiente de absorvê-los num curto tempo. As diferentes formas de poluição afetam a composição e o equilíbrio da atmosfera, das águas, do solo e do subsolo, interferem na cadeia alimentar, alteram os mecanismos naturais de proteção do planeta, prejudicam as espécies animais e vegetais existentes e podem ameaçar sua reprodução. O homem tem transformado profundamente a natureza, destruindo espécies animais e vegetais, desviando cursos de rios, cortando montanhas, drenando pântanos e amontoando toneladas de detritos no ar, na água e no solo. A saúde e o bem-estar do homem estão diretamente relacionados com a qualidade do meio ambiente, isto é, com suas condições físicas, químicas e biológicas. A poluição atmosférica caracteriza-se basicamente pela presença de gases tóxicos e partículas sólidas no ar. As principais causas desse fenômeno são a emissão de resíduos por certos tipos de indústrias (siderúrgicas, petroquímicas, de cimento, etc.) e a queima de carvão e derivados de petróleo em usinas, automóveis e sistemas de aquecimento doméstico. O ar poluído penetra nos pulmões, ocasionando o aparecimento de várias doenças, em especial do aparelho respiratório, como a bronquite crônica, a asma e até o câncer pulmonar. Em centros urbanos muito poluídos, como São Paulo ou Cidade do México, esses distúrbios tendem a se agravar no inverno, quando ocorre o fenômeno conhecido como inversão térmica, uma camada de ar frio que forma uma redoma na alta atmosfera e aprisiona o ar mais quente, impedindo a dispersão dos poluentes.

A proteção da atmosfera é uma questão ambiental de primeira importância na definição de políticas comunitárias, afetando setores tão diversos como o de energia, de transportes e ordenamento territorial. A emissão de gases provocada pelo setor de transportes tem uma acentuada preocupação devido a sua

acelerada taxa de crescimento. A demanda por combustíveis de transporte tem aumentado significativamente na maioria dos países durante as últimas duas décadas.

Nas grandes cidades, por exemplo, cerca de 40% da poluição do ar resulta da queima de gasolina e óleo diesel pelos veículos automotores, responsáveis pela emissão de monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), derivados de hidrocarbonetos (HC) e chumbo. Esse panorama tem levado a uma crescente atenção mundial direcionada ao processamento químico dos combustíveis, relacionado à eficiência térmica e a aspectos ambientais que incluem a minimização de emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa.

O teor de enxofre nos combustíveis é uma preocupação ambiental porque o enxofre é convertido a SO_x durante a combustão, que contribui não somente na geração de chuva ácida, mas também, envenena o conversor catalítico no tratamento da emissão de exaustão. O teor de enxofre é expresso geralmente como porcentagem em massa (% m/m) ou partes por milhão em massa (ppm m/m) de enxofre total no combustível, visto que há muitos compostos diferentes contendo enxofre (CERUTTI 2007).

Mudanças drásticas aconteceram em muitos países a respeito dos regulamentos relacionados ao teor de enxofre nos combustíveis de transporte na década passada. Segundo Song e Ma, (2003), o teor de enxofre máximo no combustível diesel de rodovia nos Estados Unidos foi reduzido através de regulamentos, de aproximadamente 2000 – 5000 ppm na década de 80 para 500 ppm a partir do dia 01 de outubro de 1993. Na Europa Ocidental, o valor limite máximo de enxofre aplicável a todos os combustíveis líquidos, incluindo o óleo diesel, variou de 3000 ppm em 1989 a 2000 ppm a partir de 01 de outubro de 1994, e mais adiante foi reduzido a 500 ppm em 01 de outubro 1996. O teor de enxofre do diesel no Japão foi reduzido através de regulamento de 4000 a 2000 ppm em 1993, e em 1997 para 500 ppm. Regulamentos do governo canadense exigem que todos os combustíveis vendidos devem conter não mais que 500 ppm de enxofre desde janeiro de 1998. Foi previsto a redução para 15 ppm de enxofre para o diesel a partir de 2011.

Em janeiro de 2001, Os Estados Unidos por meio da Agencia de Proteção Ambiental (EPA), em janeiro de 2001, anunciou novas regras que exigiram uma redução de 97% no teor de enxofre do combustível diesel de estrada, ou seja, 15 ppm, a partir de junho de 2006. Pelo mesmo regulamento, o teor máximo de enxofre na gasolina é de 30 ppm, em média, a partir de 01 de janeiro de 2006 (Song e Ma, 2003).

O Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores – PROCONVE com origem na Resolução CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 18/1986 foi criado com o objetivo de viabilizar um programa nacional, técnica e economicamente viável. Este programa veio ao encontro da preocupação mundial para o desenvolvimento sustentável, justificando as legislações de emissões mais restritivas, no que diz respeito à poluição gerada por veículos e objetivando a melhoria tecnológica dos mesmos e dos combustíveis. O PROCONVE tem por objetivo estabelecer a regulamentação sobre a redução dos níveis de emissões dos poluentes em veículos automotores, é promover a evolução tecnológica da indústria automotiva a partir da resolução nº 18/1986 do CONAMA, foram publicadas outras resoluções complementares dentre as quais as resoluções nº. 08/93 e 315/02, que definiram novos critérios e metas de redução de poluentes atmosféricos por veículos automotores.

A Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis – ANP, considerando os futuros limites de emissões veiculares estipulados pela Resolução CONAMA nº. 315/2002 e as disposições previstas no PROCONVE, através de consultas publicas, estabeleceu com as partes envolvidas as especificações dos combustíveis automotivos. A especificação, em 2001 para a gasolina foi de 1000 ppm de enxofre (Portaria ANP 309, 2001) sendo que, as próximas especificações foram propostas para serem implementadas em duas fases: a primeira de 400 ppm na gasolina comum em 2007 e a segunda, de 50 ppm em 2009. A resolução ANP nº. 15, de 17-7-2006 estabeleceu a nova especificação de enxofre para a comercialização do óleo diesel metropolitano e óleo diesel interior de 500 e 2000 ppm, respectivamente, revogando a portaria ANP no. 310/2001 que estabelecia um limite máximo de 2000 ppm e 3500 ppm, respectivamente. Foram sugeridas especificações mais rigorosas para o diesel de 50 ppm a partir de 2009 e 10 ppm para 2013 (IV Conferencia Internacional de Emissões Veiculares da AFEEVAS,

junho de 2005). Assim, a nova Resolução da ANP nº 32/2007, limita a quantidade de enxofre em 50 ppm. Em 11 de novembro de 2008, por meio da resolução do CONAMA nº. 403, foi estabelecida uma nova fase que define que a partir de 1º de janeiro de 2013, 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. No entanto, a distribuição e venda do óleo diesel S-50 só foi possível no início de 2012, devido a não adequação da logística para suprimento do novo produto em todo o País.

O problema da remoção de enxofre em combustíveis vem se tornando mais sério devido não somente ao limite das especificações cada vez mais baixo de teor de enxofre nos produtos combustíveis. O resultado do refino, que por sua vez define o nível de dessulfurização atingido depende também da qualidade do petróleo processado.

2.2. Petróleo e refino

O petróleo bruto consiste em uma mistura de hidrocarbonetos com uma composição complexa apresentando quatro famílias de compostos: hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos, aromáticos e moléculas contendo átomos de nitrogênio, enxofre, oxigênio ou metais na sua composição. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem. No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados.

Os principais combustíveis utilizados são derivados do refino do petróleo, destacando a gasolina e o óleo diesel.

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção de derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas frações são então processadas através de outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as

frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis (JONES e PUJADÓ, 2006).

Os esquemas de refino variam de uma refinaria para outra, não só pelos pontos acima expostos, como também pelo fato do mercado de uma dada região modificar-se com o tempo. Além disso, a constante evolução na tecnologia dos processos faz com que surjam alguns de alta eficiência e rentabilidade, enquanto outros, de menor eficiência ou de maiores custos operacionais entram em obsolescência. Isto faz com que os processos de refino não sejam estáticos e definitivos, e sim dinâmicos, uma vez observado um horizonte de médio e longo prazo (JONES e PUJADÓ, 2006).

Para minimizar o teor de enxofre e nitrogênio nos combustíveis, as refinarias implantaram um conjunto de tratamentos chamado de hidrorrefino (HDR), que consiste no tratamento com hidrogênio de frações de petróleo leves, médias ou pesadas em presença de um catalisador. O hidrotreatamento é um dos processos do hidrorrefino, sendo um dos processos de tratamento mais importantes do petróleo na remoção de compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais e na hidrogenação de insaturados para estabilização das correntes e atendimento das especificações finais do produto (teor de enxofre, número de cetano, densidade, viscosidade, etc.), sem alterar significativamente o perfil de destilação de cada corrente.

2.3. Processo de hidrotreatamento (HDT)

No processo de hidrotreatamento (HDT) ocorre à remoção de substâncias indesejáveis presentes nas frações de petróleo através de reações seletivas com hidrogênio, realizadas dentro de um reator sob condições de temperatura relativamente alta e pressões moderadas. Estas substâncias indesejáveis incluem enxofre, nitrogênio, olefinas e aromáticos. O hidrotreatamento é utilizado para diminuir a emissão na atmosfera de enxofre, nitrogênio e de organometálicos presentes nos combustíveis. O HDT também é aplicado em outras correntes de petróleo, para prepará-las com alimentação de outros produtos, onde a presença de impurezas possa representar um veneno para os catalisadores, como no caso da reforma catalítica, onde o enxofre promove a desativação do catalisador. (JONES E PUJADÓ, 2006). O processo de HDT tem a sua origem no trabalho de

hidrogenação feito por Sabatier e Sanders, que em 1891 observaram que os hidrocarbonetos insaturados podem ser hidrogenados na fase de vapor empregando um catalisador de níquel. Em 1904, Ipatieff tornou as reações de hidrogenação mais viáveis ao empregar elevadas pressões de hidrogênio (JONES e PUJADÓ, 2006).

Em 1930 foi construída a primeira instalação comercial de hidrorrefino pela *Standard Oil Company of Louisiana*, em Baton Rouge nos Estados Unidos. Embora o processo de hidrotratamento tenha despertado um grande interesse na indústria de petróleo, o seu uso comercial foi restrito devido ao elevado custo do hidrogênio.

Os objetivos e aplicações mais comuns dos processos de hidrotratamento são listados a seguir.

- Nafta – remover enxofre, nitrogênio ou qualquer metal que possa envenenar o metal nobre do catalisador responsável pela reforma catalítica; especificação do teor de enxofre na gasolina;
- Querosene e diesel – remover enxofre, olefinas insaturadas e alguns aromáticos, resultando em propriedades das correntes (ponto de fumo do querosene e número de cetano do diesel) e proporcionar uma maior estabilidade de armazenagem;
- Óleo lubrificante – melhorar o índice de viscosidade, a coloração e a estabilidade do produto para estocagem;
- Alimentação do FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) – Melhorar os rendimentos de FCC, reduzir o uso de catalisadores e os níveis das emissões liberadas nas chaminés;
- Resíduos – diminuir os teores de enxofre em combustíveis a fim de facilitar conversões e/ou pré-tratamentos das correntes.

As reações de hidrotratamento a seguir podem ocorrer, dependendo das impurezas presentes na alimentação.

- Remoção de enxofre, chamada de dessulfurização ou hidrodessulfurização (HDS); os compostos organosulfurados são convertidos em H_2S ;
- Remoção de nitrogênio, chamada de desnitração ou hidrodessnitrogenação (HDN); os compostos nitrogenados são convertidos em amônia;

- Saturação de aromáticos, também conhecida como hidrodearomatização (HDA), sendo convertidos em compostos naftênicos;
- Remoção de compostos organometálicos, conhecida de hidrodessulfurização (HDM), onde são convertidos nos seus respectivos sulfetos metálicos;
- Remoção de oxigênio, em que ocorre a formação de água;
- Saturação de olefinas, onde compostos orgânicos contendo dupla ligação são convertidos nos seus homólogos saturados;
- Remoção de halogenetos, que são convertidos em halogenetos de hidrogênio.

Enxofre, nitrogênio e compostos organometálicos estão sempre presentes e em quantidades variáveis, dependendo da fração de alimentação. Por exemplo, a nafta contém quantidades extremamente baixas de compostos organometálicos, enquanto os resíduos atmosféricos contêm uma alta porcentagem de enxofre. Alguns petróleos contêm muito mais compostos organometálicos que outros, por exemplo, a maioria do petróleo do Oriente Médio possui mais enxofre do que os provenientes da Indonésia ou da África do Norte. A mesma regra pode ser aplicada para os compostos nitrogenados (JONES e PUJADÓ, 2006).

2.4. Processos de retirada de enxofre

Os processos de dessulfurização podem ser classificados por: (1) pelo destino dos compostos organosulfurados durante a dessulfurização, (2) pelo papel do hidrogênio na reação ou (3) pela natureza do processo utilizado químico ou físico (BABICH e MOULIJN, 2003).

O primeiro processo (1) é baseado na forma em que os compostos organosulfurados são transformados, este processo pode ser dividido em três grupos dependendo como os compostos orgânicos de enxofre são decompostos, separados da refinaria sem sofrer decomposição, ou separados e então decompostos, como mostra a Figura 1. Quando os compostos de enxofre são decompostos, os produtos de enxofre sólidos ou gasosos são formados e parte do hidrocarboneto é recuperada e permanece nas correntes da refinaria. O processo de hidrodessulfurização (HDS) convencional é o exemplo mais típico desse tipo de processo. Para o segundo grupo quando os compostos orgânicos de enxofre são simplesmente separados das

correntes da refinaria. Alguns processos deste tipo transformam primeiramente os compostos orgânicos de enxofre em outros compostos que são mais fáceis de separar das correntes da refinaria. Quando as correntes são dessulfurizadas por separação, algum produto desejado pode ser perdido e a eliminação das moléculas orgânicas de enxofre retidas é ainda um problema. No terceiro processo, quando os compostos orgânicos de enxofre são separados das correntes e decompostos simultaneamente em uma única unidade do reator ou em uma série de equipamentos de reação e separação. Os processos descritos quando combinados fornecem a base para muitas tecnologias atualmente, possuem grande aplicação industrial, que podem produzir combustíveis com teores ultrabaixos de enxofre.

Figura 1 - Classificação dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos orgânicos de enxofre.



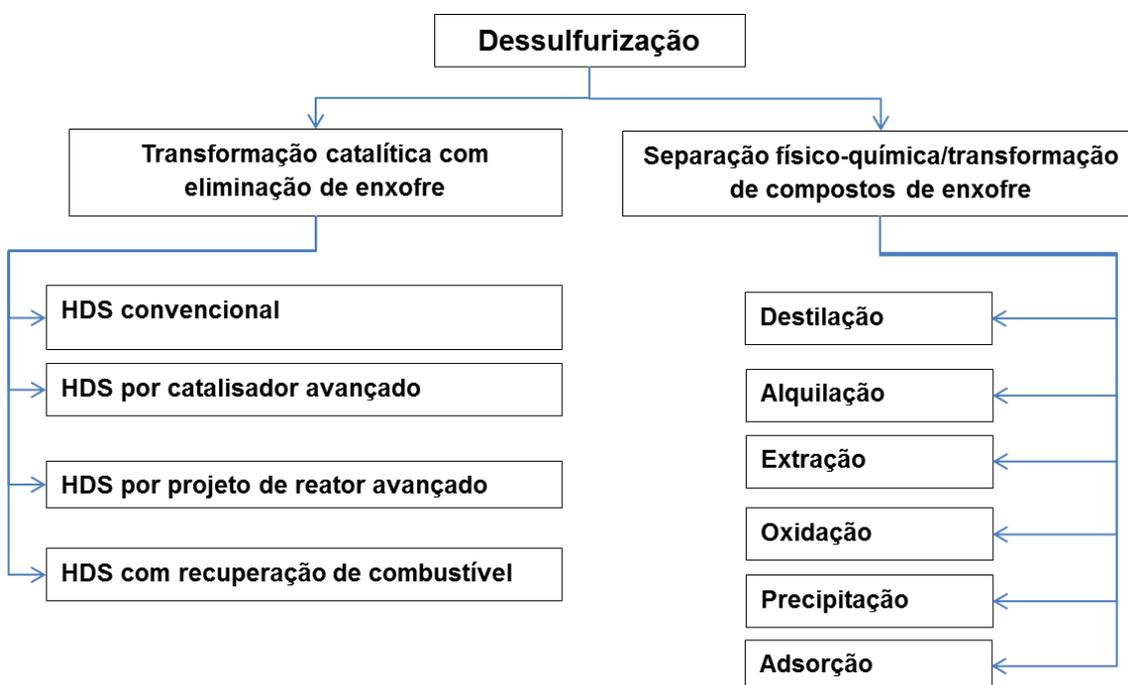
Fonte: Adaptado de Babich e Moulijn, (2003).

Os processos de dessulfurização podem ser classificados dependendo da função do hidrogênio na remoção do enxofre (2), sendo divididos em dois grupos, HDS e não HDS. Nos processos que utilizam o hidrogênio (HDS), este é usado para decompor os compostos orgânicos de enxofre e eliminar o enxofre das correntes da refinaria. Os processos baseados em HDS são o HDS convencional e o HDS avançado. Já os processos que não utilizam o hidrogênio são o deslocamento do ponto de ebulição por alquilação, a dessulfurização via extração, a dessulfurização por precipitação, a dessulfurização por de óxidoção seletiva e a dessulfurização por adsorção em sólidos adsorventes.

O terceiro tipo de classificação de processo de dessulfurização se baseia na natureza do processo físico-químico usado para a remoção do enxofre (3).

As tecnologias mais desenvolvidas e comercializadas são aquelas que convertem cataliticamente compostos orgânicos de enxofre com eliminação de enxofre (Figura 2). Tais tecnologias catalíticas de conversão incluem o hidrotreatamento convencional, o hidrotreatamento com catalisadores avançados e/ou projeto do reator, e uma combinação do hidrotreatamento com alguns processos químicos adicionais para manter as especificações do combustível. (BABICH E MOULIJN, 2003).

Figura 2 - Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do processo para remover enxofre.



Fonte: Adaptado de Babich e Moulijn, (2003).

2.5. Hidrodessulfurização (HDS)

O processo catalítico de hidrodessulfurização (HDS), de frações do petróleo em refinarias é realizado em temperaturas e pressões parciais de hidrogênio elevadas o qual converte compostos organosulfurados em sulfeto de hidrogênio (H₂S).

Os compostos organosulfurados estão presentes em quase todas as frações de destilado do petróleo. As frações que contêm relativamente mais enxofre apresentam um maior ponto de ebulição devido ao alto peso molecular dos

compostos contendo enxofre. Portanto, um amplo espectro de compostos contendo enxofre deve ser considerado do ponto de vista da sua reatividade em processos de hidrodessulfurização. A Tabela 1 mostra compostos organossulfurados mais comuns, como mercaptanas, sulfetos, disulfetos, tiofenos, benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT) e seus derivados, com o mecanismo proposto para remoção de enxofre.

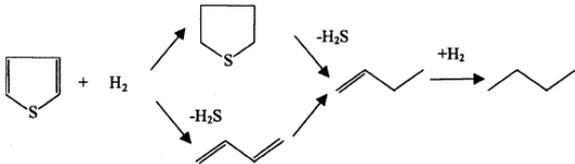
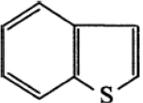
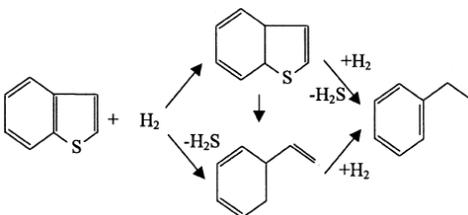
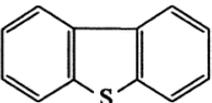
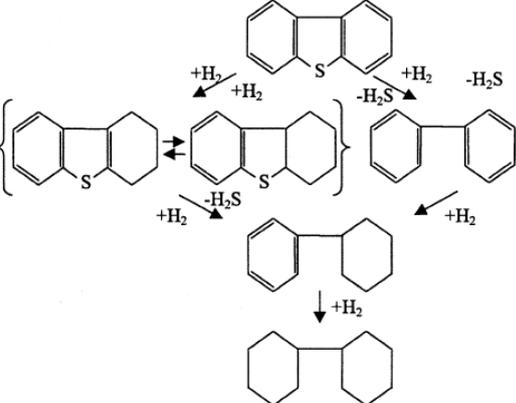
A reatividade dos compostos organossulfurados varia dependendo da sua estrutura bem como do local do átomo de enxofre na molécula. A fração de petróleo de baixo ponto de ebulição contém principalmente dos compostos organossulfurados alifáticos, como mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. Estes compostos são muito reativos, sendo facilmente removidos dos combustíveis por processos convencionais de hidrodessulfurização.

Para frações de petróleo com maior ponto de ebulição, como nafta, diesel e frações de nafta do processo de FCC leve, os compostos organossulfurados são predominantemente constituídos de anéis de tiofenos. Estes compostos, incluindo tiofenos, benzotiofenos e seus derivados alquilados são mais difíceis de serem convertidos via hidrodessulfurização que mercaptanas e sulfetos (BABICH E MOULIJN, 2003).

O processo de HDS de compostos tiofênicos pode ocorrer por dois caminhos de reação, como mostra a Tabela 1. No primeiro caminho, o átomo de enxofre é diretamente removido da molécula organossulfurada, via hidrogenólise. Um segundo caminho ocorre quando o anel aromático é hidrogenado e o átomo de enxofre é removido subsequentemente. As duas vias podem ocorrer paralelamente, envolvendo diferentes sítios ativos da superfície dos catalisadores (BABICH E MOULIJN, 2003).

O processo de hidrodessulfurização é capaz de remover grande parte dos compostos sulfurados. Porém, as moléculas que necessitam ser removidas para se obter níveis de enxofre no óleo diesel em concentrações abaixo de 50 ppm são os chamados dialquildibenzotiofenos. A posição dos grupamentos alquila nas moléculas derivadas de DBT apresentam um papel importante na reatividade dessas moléculas (GATES e TOPSØE, 1997; BATAILLE *et al.*, 2000; BEJ *et al.*, 2004).

Tabela 1 – Compostos organossulfurados típicos e suas reações de HDS.

Tipos de compostos	Estrutura química	Esquema de Reação de Hidrodessulfurização
Mercaptanas Sulfetos Dissulfetos	R-S-H R ¹ -S-R ² R ¹ -S-S-R ²	R-S-H + H ₂ → R-H + H ₂ S R ¹ -S-R ² + H ₂ → R ¹ -H + R ² -H + H ₂ S R ¹ -S-S-R ² + H ₂ → R ¹ -H + R ² -H + H ₂ S
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		

Fonte: Adaptado de Babich e Moulijn, (2003).

A literatura afirma, em relação à reatividade das moléculas, que os grupos metila na molécula do dibenzotiofeno diminuem a reatividade, pois estes impedem estericamente à adsorção do composto sulfurado na superfície do catalisador. O 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) é o composto que apresenta a menor reatividade em comparação ao DBT, além de ser menos reativo que o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) (Landau, 1997).

É possível representar, de um modo geral, a ordem de facilidade de dessulfurização de alguns DBT alquil-substituídos como:



2.6. Estrutura dos catalisadores para hidrodessulfurização (HDS)

2.6.1. Fase ativa dos catalisadores de HDS

Os catalisadores tradicionais de HDS consistem de sulfetos ou misturas de sulfetos de metais de transição, suportados em γ -alumina.

Em suas formulações, o sulfeto de metal de transição do grupo VI-B (Mo ou W) pode ser combinado aos pares, com um metal do grupo VIII (Ni ou Co). A faixa típica de teores dos metais é de 12 a 24 % de óxido de molibdênio ou tungstênio e de 3 a 5 % de óxido de níquel ou cobalto formado pares de NiMo, CoMo, NiW ou CoW.

Geralmente os catalisadores são preparados pela impregnação de sais dos metais ativos sobre o suporte e calcinados para a formação dos óxidos puros (Mo, W) ou óxidos mistos (NiMo, NiW, CoW e CoMo). Os catalisadores de HDS são ativados, pois os metais na forma de óxido não apresentam atividade, esta ativação consiste na transformação do óxido (precursora) na fase ativa sulfetada, em um processo denominado sulfetação. O processo é constituído por reações de redução/sulfetação, em atmosfera redutora, na presença de hidrogênio e gás sulfídrico, ou através do próprio enxofre contido na carga de alimentação, representada pelas equações 2.1 a 2.4. Deve ser notado que estas reações consideram a presença dos óxidos de forma individual. Nos catalisadores bimetalicos, onde se espera uma boa interação entre o molibdênio e os promotores formando sulfetos mistos, as reações provavelmente são outras (JONES e PUJADÓ, 2006; PACHECO 2008).



Os catalisadores de CoMo são tradicionalmente mais utilizados quando o objetivo principal é a hidrodessulfurização de cargas oriundas do fracionamento em destilação atmosférica. Para cargas advindas de processos de craqueamento térmico catalítico, contendo elevados teores de compostos insaturados ou de compostos nitrogenados, os catalisadores de NiMo usualmente apresentam melhor

desempenho, sendo este efeito potencializando em reações realizadas sob pressões elevadas (JONES e PUJADÓ, 2006).

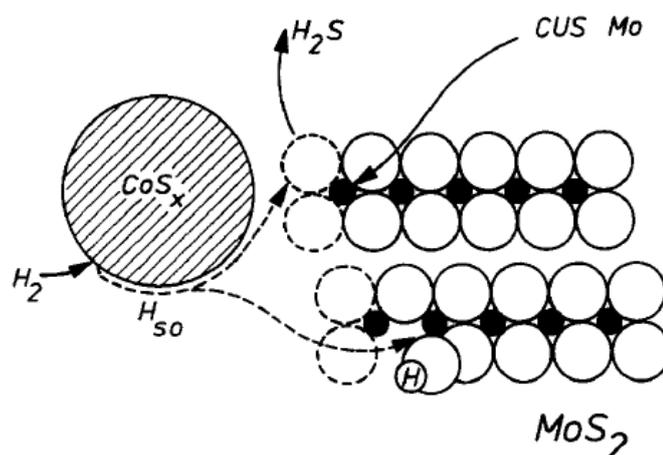
2.6.2. Teorias sobre a estrutura dos catalisadores de HDS

Existem na literatura diversas propostas de modelos para representação e elucidação da estrutura da fase ativa dos catalisadores de HDS. Grange e Vanhaeren, (1997) apontam a existência de mais de dezessete modelos distintos relatados na literatura. As diferentes propostas têm como objetivo elucidar a interação do suporte com os catalisadores de HDS e a sinergia entre os metais dos grupos VI (Mo, W) e VIII (Co, Ni) que formam a fase ativa. Atualmente, o debate reside sobre dois modelos principais: o modelo proposto por Topsoe *et al.* (1981; 2007), no qual a fase ativa seria constituída por associações estruturais de sulfetos mistos de Mo e Co ou Ni, denominada fase “CoMoS” ou “NiMoS”; e o modelo proposto pelo grupo do professor Delmon (KARROUA, M.; GRANGE, P.; DELMON, *et al.*, 1989; LI e DELMON, 1997), baseado na sinergia entre duas fases formadas por dois sulfetos distintos (MoS_2 e Co_9S_8 ou Ni_3S_2), denominado de teoria do “controle remoto” (GRANGE e VANHAEREN, 1997; VRINAT *et al.*, 2005). Outra alternativa para a explicação da alta atividade dos catalisadores bimetálicos é a teoria de densidade eletrônica proposta por Harris e Chianelli, (1986).

De acordo com o modelo de Delmon, o aumento da atividade e seletividade do sulfeto de molibdênio na presença do sulfeto de cobalto é o resultado da sinergia de contato entre as duas fases distintas durante as reações catalíticas. O controle remoto, para a ativação das fases ativas localizadas nos cristaltos hexagonais de MoS_2 (ou WS_2) para a reação, são as fases dos sulfetos Co_9S_8 ou Ni_3S_2 , onde promovem a adsorção e dissociação do hidrogênio (“*Spillover*”) no processo denominado de ativação do hidrogênio. O spillover do hidrogênio dissociado sobre o MoS_2 , no qual se encontra adsorvida a molécula de hidrocarboneto, torna-o ativo cataliticamente, favorecendo as reações de hidrogenólise e hidrogenação. A teoria do controle remoto admite que, em função do estado de redução do cátion de molibdênio (ou tungstênio), dois tipos de sítios ativos podem ser formados pela ação do spillover de hidrogênio: um responsável pelas reações de hidrogenação (“*CUS Mo - Coordinatively unsaturated sites*” - vacâncias aniônicas) e outro pelas reações de hidrogenólise (MoSH na vizinhança de “*CUS*

Mo”), conforme representado esquematicamente na Figura 3 (GRANGE e VANHAEREN, 1997).

Figura 3 - Representação esquemática do modelo do controle remoto proposto por Delmon.



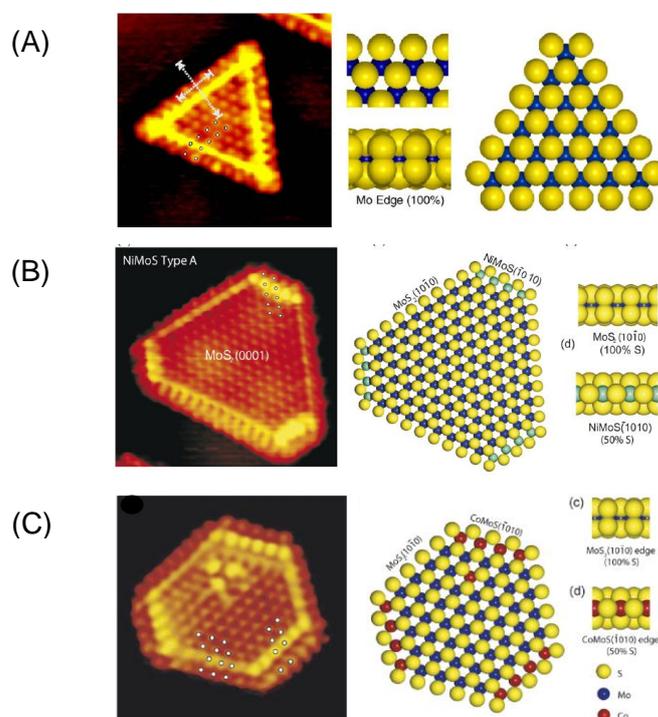
Fonte: Adaptado de GRANGE e VANHAEREN, (1997).

O modelo chamado de “CoMoS” e “NiMoS”, o mais aceito atualmente, sugere que a fase “CoMoS” (“NiMoS”), que contém o Co ou Ni disperso nas extremidades das lamelas da estrutura MoS_2 , é a principal responsável pela atividade catalítica (TOPSØE *et al.* 1981; 2007; WIVEL *et al.* 1981; LAURITSEN *et al.*, 2007). De acordo com Eijsbouts (1997), estas formas de sulfetos mistos podem se apresentar, dependendo do método de preparação e do processo de ativação dos catalisadores, pode ocorrer a formação de duas formas distintas de fases ativas nos catalisadores, chamadas fases ativas do tipo I e tipo II. As fases ativas do tipo I possuem baixa coordenação de S com Mo e Co (ou Ni) e a alta dispersão do MoS_2 , formando espécies com alta interação com o suporte (Mo-O-Al), conferindo aos catalisadores, um menor atividade intrínseca, devido forte interação entre o Mo e o suporte, não permitindo a sulfetação completa. As fases ativas do tipo II possuem uma maior atividade intrínseca, com uma alta coordenação do S com o Mo e Co (ou Ni), com fraca interação com o suporte, permitindo uma sulfetação completa e maior atividade catalítica. Inicialmente, as fases ativas do tipo II eram obtidas através da condução das reações de sulfetação em temperaturas mais elevadas, o que não era adequado, pois acabava por resultar também em sinterização e perda de atividade. Posteriormente, outros métodos mais adequados à formação destes sítios foram

desenvolvidos, como por exemplo, a adição de agentes quelantes (EIJSBOUTS, 1997).

Aplicação de modernas técnicas de microscopia de tunelamento com varredura (“scanning tunneling microscopy” - STM) permitiram a observação e a confirmação da estrutura em nível atômico dos catalisadores de HDS, reforçando a teoria da existência das sulfetos mistos “CoMoS” e “NiMoS”, conforme pode ser observado na Figura 4 (LAURITSEN *et al.*, 2001; 2007).

Figura 4 – Imagens de STM revelando os arranjos atômicos dos catalisadores de HDS: (A) MoS₂, (B) Ni-Mo-S, (C) Co-Mo-S com suas respectivas representação do modelo proposto para uma estrutura de nomocamada.



Fonte: adaptado de Lauritsen *et al.* (2007)

Harris e Chianelli, (1986) explicam o efeito dos promotores para a alta atividade dos catalisadores bimetálicos CoMo ou NiMo com base no sinergismo de contato das duas fases de sulfetos de Co ou Ni com o Mo, o que resulta em uma transferência de elétrons dos promotores Co ou Ni para o Mo. Este aumento de densidade eletrônica nos orbitais *d* do Mo muda a ocupação dos orbitais ocupados de alta energia (HOMO) nos clusters de sulfeto de Mo enfraquecendo a ligação metal-enxofre e favorecendo a geração de vacâncias de enxofre responsáveis pela alta atividade dos catalisadores bimetálicos. Norskov *et al.*, (1992) sugeriram que

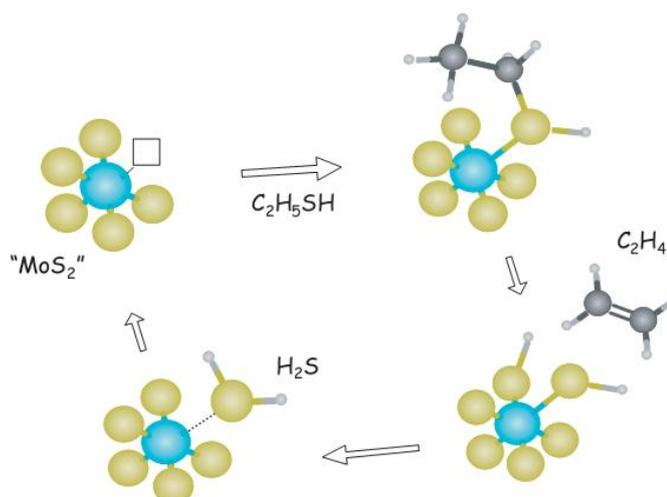
uma baixa energia de ligação metal-enxofre tem como resultado a geração de um grande número de vacâncias de enxofre, que é a base para uma alta atividade na reação de HDS.

2.6.3. Sítios ativos e mecanismos em HDS.

A atividade dos catalisadores de HDS é fundamentada na existência de vacâncias aniônicas de enxofre situadas predominantemente nas bordas dos cristalitos das fases ativas MoS_2 ou WS_2 , como apresentado na Figura 5. Em decorrência da existência destas vacâncias, os íons metálicos coordenativamente insaturados se expõem à superfície possibilitando que moléculas com alta densidade eletrônica se adsorvam para sofrer reação (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2003).

É interessante ressaltar que sítios ativos de diferentes naturezas atuam nestes catalisadores. Alguns deles são responsáveis pela ruptura das ligações C-S (hidrogenólise) e outros pela hidrogenação de ligações duplas e de estruturas aromáticas presentes nas moléculas. De acordo com Kasztelan *et al.*, (1990), a distribuição destes sítios estaria relacionada com o grau de vacâncias em torno do átomo de molibdênio.

Figura 5 - Representação esquemática do ciclo catalítico para o HDS de hidrocarbonetos sulfurados (etano tiol) pela vacância de enxofre em MoS_2 .

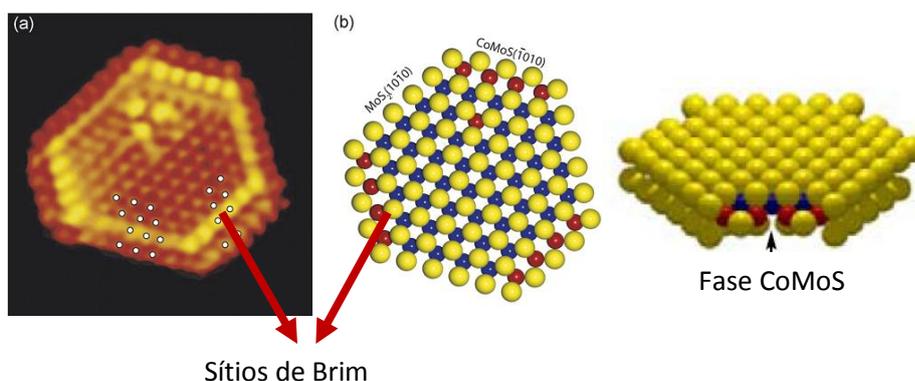


Fonte: adaptado de Chorkendorff e Niemantsverdriet, (2003).

Por meio das várias teorias sobre as estruturas das fases ativas dos catalisadores de HDS obtiveram-se avanços no conhecimento acerca da origem dos

sítios ativos para as reações de hidrogenólise e hidrogenação. As técnicas de microscopia revelaram a presença de sítios com alta densidade eletrônica, com características metálicas, localizados nas às bordas das estruturas de MoS₂, “CoMoS” e “NiMoS”, os quais foram chamados de sítios “Brim”. Estes sítios metálicos, presentes nas bodas das estruturas das fases ativas do tipo I e tipo II seriam responsáveis pela hidrogenação nos catalisadores de HDS, enquanto as vacâncias de enxofre seriam responsáveis pelas reações de hidrogenólise, conforme representado esquematicamente na Figura 6 (LAURITSEN *et al.*, 2004; TOPSOE, 2007; STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S *et al.*, 2010).

Figura 6 - Representação dos sítios Brim, associados às reações de hidrogenação e dos sítios tradicionais, associados às reações de hidrogenólise.



Fonte: Adaptado de Lauritsen *et al.* (2007).

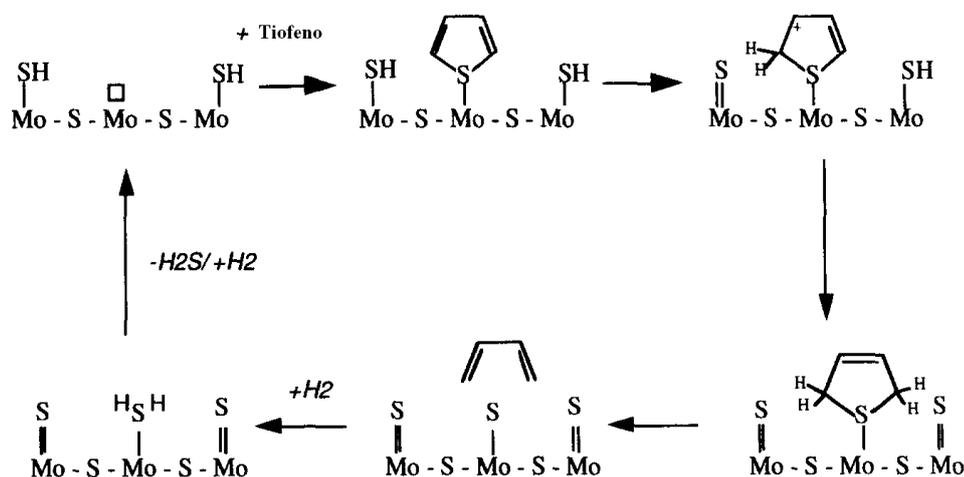
Apesar dos recentes avanços em estudos relacionados aos dois principais modelos de fase ativa para os catalisadores de HDS, ainda há alguma controvérsia quanto à elucidação do papel e da natureza dos sítios ativos nas reações de hidrogenólise e hidrogenação.

Estudos apontam que, as reações de hidrogenólise e hidrogenação ocorrem em sítios separados; ou seja, a reação na superfície envolve um sítio no qual o composto de enxofre e H₂S são adsorvidos e outro sítio no qual o hidrogênio é adsorvido (GIRGIS e GATES 1991). Outros autores apontam a existência de um único sítio ativo responsável pelas a hidrogenação e hidrogenólise, com base na observação de que a relação de seletividade entre as rotas de hidrogenação e dessulfurização direta manteve-se constante para catalisadores CoMo/Al₂O₃. De acordo com este mecanismo, o sítio ativo seria um átomo de molibdênio com baixa coordenação de enxofre, no qual o H₂ e o H₂S poderiam ser dissociados. Em função

da natureza dos grupos adjacentes ao átomo de enxofre ou de propriedades ácido-base do suporte, a reação pode ocorrer por uma das duas rotas (VRINAT *et al.*, 2005).

A Figura 7 mostra o ciclo geral de reação para a reação de HDS para o tiofeno apresentado por Neurock, (1997), que envolve a adsorção do tiofeno no átomo de molibdênio, hidrogenação do tiofeno para dihidrotiofeno, ativação da ligação carbono-enxofre e as 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.

Figura 7 – Ciclo catalítico geral para o mecanismo de hidrogenação para ocorrência de hidrodessulfurização do tiofeno.



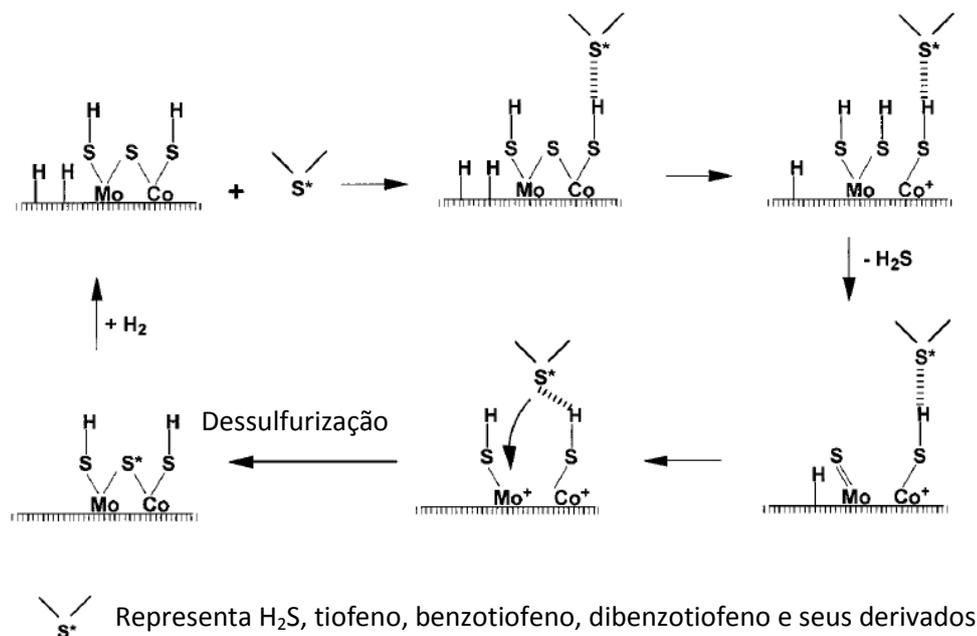
Fonte: Adaptado de Neurock, (1997).

Wang *et al.*, (2001), propuseram um mecanismo geral de hidrogenólise para a reação de HDS do tiofeno, DBT e DMBDT e seus derivados sobre catalisadores de CoMo e Mo suportados em MCM-41. O mecanismo proposto pelos autores são mostrados nas Figuras 8 e 9 para os catalisadores CoMo e Mo, respectivamente.

A Figura 8 mostra o mecanismo sobre o catalisador CoMo, segundo esse mecanismo, durante o processo de HDS o átomo de enxofre (S^*) (na forma de H_2S , Tiofeno, Benzotiofeno, DBT ou outros derivados) tende a unir-se na borda do átomo de Co pela ligação com hidrogênio. A ligação Co-S em ponte, que liga os átomos de Co e Mo (Co-S-Mo) é enfraquecida e, então, é quebrada pelo ataque da molécula que contém o átomo de enxofre. Com o rompimento da ligação Co-S, um

grupo SH é formado e reage com uma molécula de hidrogênio adsorvido, levando a formação de um cátion de Co na superfície. Os dois grupos SH ligados ao átomo de Mo são subseqüentemente clivadas para a liberação do átomo de enxofre do sítio ativo na forma de H₂S, levando a formação de uma dupla ligação do Mo com o S (Mo=S). Com a reação das espécies de hidrogênio absorvido, a dupla ligação se quebra levando a formação de grupos SH e o cátion de Mo. Logo, os dois cátions Mo⁺ e Co⁺ exercem forças atrativas sobre o átomo de enxofre nas moléculas contendo enxofre, extraindo o átomo de S* que liga os átomos de Co e Mo em ponte (Co-S-Mo). Conseqüentemente, a configuração química da superfície do catalisador recomeça, e uma molécula de gás de hidrogênio se adsorve na superfície da vacância gerada, quando uma nova molécula contendo enxofre se aproxima do sítio ativo, recomeçando um novo ciclo catalítico (WANG *et al.*, 2001).

Figura 8 – Mecanismo de HDS para catalisadores à base de CoMo

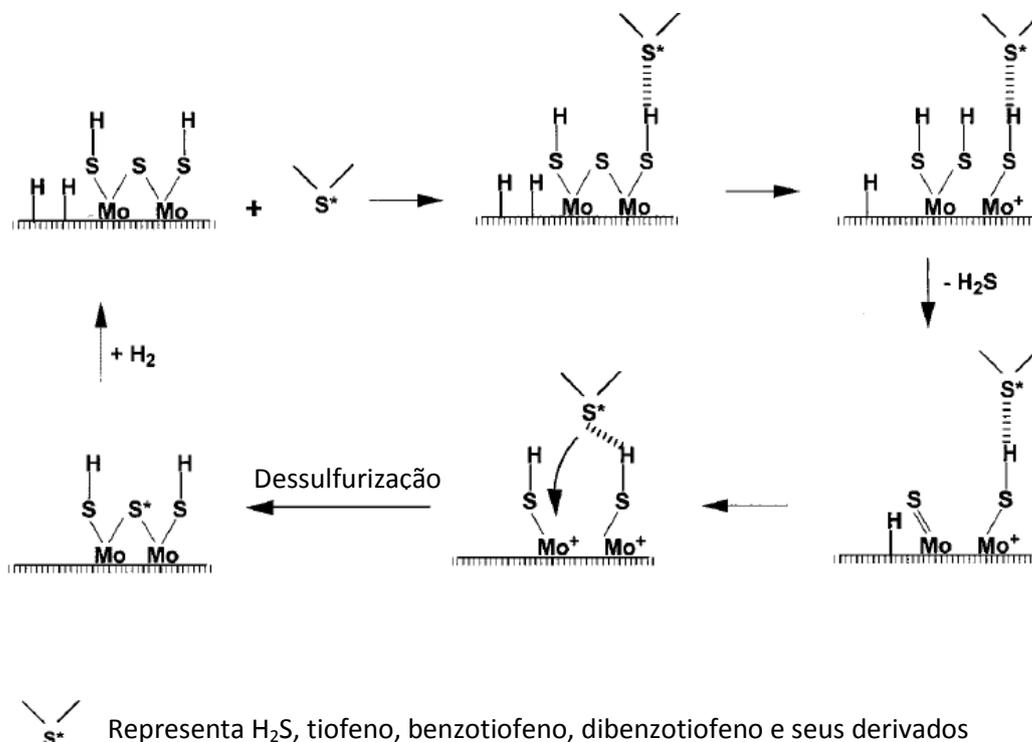


Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, (2001).

Para o ciclo de HDS sobre catalisador contendo somente Mo é mostrada na Figura 9, segue da mesma forma que no catalisador CoMo, com quebras e formação de ligações entre as bordas das estruturas hexagonais dos sulfetos de Mo e seus átomos de Mo vizinhos, porém, a ligação Mo-S nas bordas dos átomos de Mo é muito forte, mais difícil de romper que as ligações Co-S. Conseqüentemente, a taxa de reação de HDS sobre catalisador à base de Mo é

mais baixa que para catalisadores CoMo. Concluindo que, a quebra da ligação Co-S ou Mo-S, seja talvez a etapa limitante no processo de HDS.

Figura 9 – Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo.

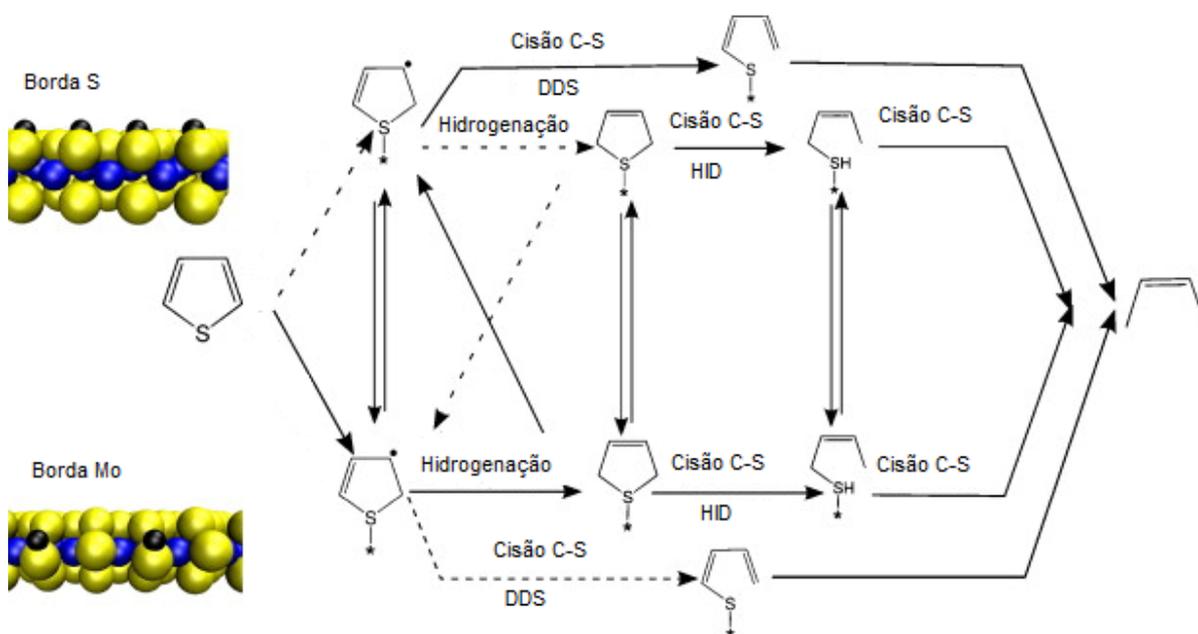


Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, (2001).

Besenbacher *et al.*, (2008), em estudos da reação de HDS de tiofeno utilizando catalisadores de NiMo e CoMo/ γ -Al₂O₃, mostraram através de técnicas de microscopia de varredura e tunelamento (STM) (*Scanning Tunnelling Microscopy*) e teoria de densidade funcional (DFT) (*Density Functional Theory*) a presença das fases ativas MoS₂, CoMoS e NiMoS na estrutura do catalisador. No estudo foi possível observar nas condições de STM, que as partículas de MoS₂ são capazes de hidrogenar o tiofeno a 2,5-hidrotiofeno. Sendo observado também, que nestes mesmos sítios pode ocorrer à quebra da ligação C-S formando o *cis*-2-butenotiol, indicando que estas bordas atuam tanto na hidrogenação quanto na cisão da ligação C-S.

A Figura 10 mostra um esquema geral da reação de HDS, apresentando na parte superior o equilíbrio reacional ocorrido nas bordas de S, na parte inferior a estrutura das bordas e as possíveis reações ocorridas.

Figura 10 – Esquema geral da reação de HDS do tiofeno



Fonte: Adaptado de Besenbacher *et al.* (2008).

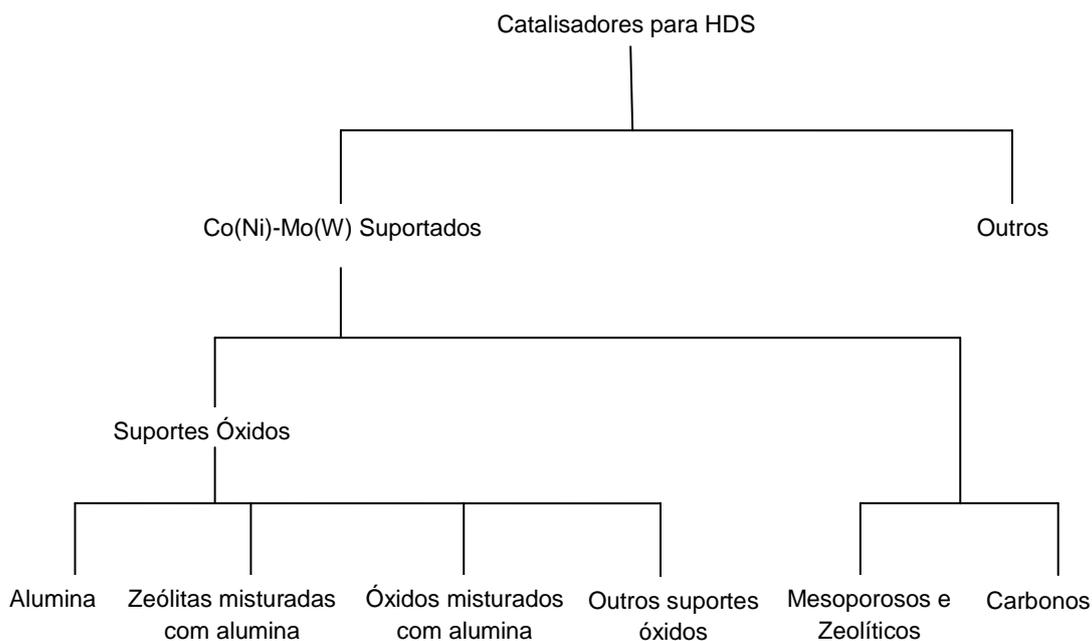
2.6.4. Suportes para catalisadores de HDS

O suporte tem um papel básico nos catalisadores de HDS, onde devem fornecer uma superfície específica elevada, na qual os componentes ativos encontram-se dispersos sob a forma de pequenas partículas. Além disso, o suporte deve fornecer resistência mecânica e estabilidade térmica, impedindo a sinterização. A γ -alumina tem sido tradicionalmente mais utilizada devido a possuir área superficial específica entre 200 a 400 m²/g e mesoporos entre 5 a 15 nm, volume de poros de 0,5 a 1,0 cm³/g e acidez classificada de fraca a moderada (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET 2003).

Entretanto, outros tipos de suportes vêm sendo estudados com a finalidade de aumentar a área superficial específica, melhorar a dispersão das fases ativas e com conseqüentemente a atividade e seletividade dos catalisadores. Dentre esses suportes destacam-se óxidos como a alumina, com propriedades texturais melhoradas preparadas pelo método sol-gel (DUMEIGNIL *et al.*, 2005), óxidos mistos como alumina-zircônia (DHAR *et al.*, 2003), zeólitas e sílica-alumina amorfa

(BREYSSE *et al.*, 2003), e materiais mesoporosos (WANG *et al.*, 2001; 2002; KLIMOVA *et al.*, 2004; ZEPEDA *et al.*, 2006). Um panorama de potenciais catalisadores para a remoção de DBT e 4,6-DMDBT é mostrado na Figura 11 (BEJ, S. K.; MAITY, S. K.; TURAGA, U. T, 2004).

Figura 11 – Classificação geral dos suportes com potencial para a remoção de tiofeno, benzotiofeno e seus derivados.



Fonte: Adaptado de Bej ,S. K; Maity, S. K; Turuga, U.T, (2004).

Vários materiais mesoporosos vêm sendo estudados como alternativa à γ -alumina, afim de aumentar a atividade na reação de HDS, tais como HMS (ZEPEDA *et al.*, 2008), MCM-41 (RIVERA-MUNOS *et al.*, 2003), SBA-15 (DHAR *et al.*, 2005). Em estudos mais recentes estes materiais vêm sendo modificados com Al, Ti e Zr, para aumentar a acidez do suporte, aumentando sua atividade na reação de HDS de compostos contendo enxofre mais refratários, como benzotiofeno e dibenzotiofeno e seus derivados. A substituição de Si por Al, Ti e Zr permite também uma maior dispersão das espécies de metal depositadas, Ni(Co), Mo(W) e por consequência modifica a atividade e seletividade para as reações de HDS, devido à formação de ligações Si-O-M (M= Al, Ti, Zr) apresentando maior acidez em comparação às ligações Si-O-Si (GUTIERREZ *et al.*, 2006; MONTESINOS-CASTELLANOS e ZEPEDA, 2008; RAYO *et al.*, 2009).

A MCM-41, SBA-15 e HMS, são sílicas mesoporosas com estruturas de poros ordenados com arranjo hexagonal, como mostra a Figura 12 (JONG 2009). Segundo Beck *et al.*, (1992), a MCM-41 pode ser sintetizada com diâmetro de poros de 2-10 nm e área superficial de 700-1000 m²/g ou maiores, dependendo do tipo de surfactante empregado na síntese. A variação no diâmetro deve-se ao mecanismo de formação de arranjo pseudo-hexagonal de poros através de um agente direcionador de estrutura denominada íons alquil – amônio (surfactante) de cadeia variável.

Figura 12 - Estrutura de poros hexagonal, MCM-41, SBA-15 e HMS



Fonte: Adaptado de JONG (2009).

A síntese da SBA-15 foi primeiramente reportada por Zhao *et al.*, (1998). Os resultados sugeriram que a SBA-15 apresenta mesoestrutura ordenada com estrutura hexagonal com distribuição uniforme de poros. A SBA-15 é um material preparado com Pluronic P123, um surfactante não iônico, e tratamento hidrotérmico em temperaturas de 40 a 100°C. Esse material apresenta uniformidade dos tamanhos dos poros entre 6.5 a 10 nm. A parede dos poros da SBA-156 foi calculada entre 3,1 a 4,8 nm, maior que as paredes da MCM-41, que resulta em uma alta estabilidade hidrotérmica. A SBA-15 apresenta uma área superficial de aproximadamente 990 m²g⁻¹ e volume de poros de até 2 cm³g⁻¹ (FUERTES, 2004).

Outra sílica hexagonal mesoporosa bem estudada como suporte de catalisadores para HDS é a sílica HMS (*hexagonal mesoporous silica*). A sílica mesoporosa hexagonal (HMS) é sintetizada por meio de uma rota via ligação de hidrogênio entre amina primária neutra e um precursor inorgânico neutro (TANEV e PINNAVAIA, 1995). Ela se distingue da MCM-41 devido à parede de poro mais fina, domínios menores com canais mais curtos e mesoporosidade mais elevada. Estas características da HMS podem prover canais de transporte mais eficientes para o

acesso de reagentes aos sítios ativos e mais canais de difusão para a remoção de produtos que a sua análoga MCM-41.

Dhar *et al.*, (2005), estudaram as propriedades físico químicas de catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em SBA-15. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente do heptamolibdato de amônio e do nitrato de níquel ou cobalto para os catalisadores bimetálicos é após secagem, foram calcinados a 500°C por 5 horas. Os catalisadores foram preparados variando a quantidade de Mo, Co e Ni. A Tabela 4 mostra as propriedades texturais dos catalisadores preparados, bem como o resultado da avaliação catalítica na reação de HDS do tiofeno e hidrogenação do cicloexeno, dos catalisadores suportados em SBA-15, alumina e sílica.

Tabela 2 - Resultados de área superficial BET e atividade catalítica dos catalisadores Mo, NiMo, CoMo.

Catalisadores	Área superficial BET (m ² /g)	Taxa de reação (mol/h/g cat) 10 ⁻³	
		HDS	HID
8% Mo/SBA-15	322	24,0	25,7
3%Co 8%Mo/SBA-15	222	49,1	41,2
3%Ni 8%Mo/SBA-15	212	39,6	32,5
8%Mo/ γ -Al ₂ O ₃	204	11,2	25,4
3%Co 8%Mo/ γ -Al ₂ O ₃	138	26,8	24,7
3%Ni 8%Mo/ γ -Al ₂ O ₃	141	19,1	29,1
8% Mo/SiO ₂	340	4,0	29,1
3%Co 4% Mo/SiO ₂	-	11,8	60,0
3%Ni 4% Mo/SiO ₂	-	10,6	69,7

Fonte: Adaptado de DHAR et al., (2005).

A maior atividade dos catalisadores com 8% de Mo se deve à formação de uma monocamada sobre o suporte, o que resulta da alta dispersão da fase ativa, consequentemente, aumentado a atividade dos catalisadores. Os autores concluíram que em concentrações acima de 8% de Mo nos catalisadores ocorre à formação de partículas maiores com menor dispersão no suporte de SBA-15, devido à formação de multicamadas de Mo sobre o suporte. A diferença de atividade comparada aos outros suportes se deve à diferença da interação das fases ativas

com a estrutura de poros da SBA-15, que favorece sua dispersão, em relação a alumina e a sílica.

A adição de óxidos de Zr e Ti na sílica tem sido, também, bem estudada. É bem conhecido que catalisadores suportados em sílica não apresentam bons resultados de atividade na reação de HDS, atribuído ao fato que a sílica não consegue dispersar bem as fases ativas. Com a adição de Zr e Ti, os catalisadores suportados nestes óxidos mistos apresentam uma maior atividade, devido à maior dispersão das fases ativas bem como ao aumento da acidez do suporte (RANA *et al.*, 2003; 2004; RANA *et al.*, 2005).

Zepeda *et al.*, (2006), estudaram catalisadores CoMoS suportados em HMS e em Ti-HMS, com 11% de MoO₃ e 3,8% de CoO na reação de HDS do dibenzotiofeno, que foi realizado em um reator *Parr* com 0,25 g de catalisador e 0,3 g de DBT dissolvido em 100 mL de *n*-hexadecano. Para fins de comparação foi utilizado um catalisador comercial (CoMo/Al₂O₃ com 14 % de MoO₃ e 4,2% de CoO). Antes da reação, os catalisadores foram sulfetados com uma mistura de H₂S/H₂ a 400°C por 2 horas. Os autores observaram por análise de raios X e por redução com H₂ à temperatura programada (RTP) que a adição de Ti aumentou a dispersão dos óxidos no suporte, não se observando picos de difração das respectivas fases cristalinas de MoO₃ e Co₃O₄ bem como da fase β-CoMoO₄. A adição de Ti na rede da HMS diminuiu também a temperatura de redução das espécies presentes nos catalisadores, devido a sua maior dispersão. A Tabela 5 mostra os resultados dos ensaios catalíticos de HDS do DBT.

Tabela 3 – Resultados dos ensaios catalíticos da reação de HDS do DBT

Catalisadores	Conv (%)	Conv/Metal ^b	Rota DDS Bp (%)	Rota HYD		DBT (%)	HID/DDS
				CHB(%)	DCH(%)		
CoMo/HMS	60,63	3,33	58,25	2,38	-	9,35	0,041
CoMo/Ti-HMS	91,01	4,09	79,49	9,62	1,9	8,97	0,145
Industrial	74,16	1,85	67,46	6,7	-	25,82	0,099

^a Condições da reação: T = 593 K; P = 5.5 MPa; 8 h tempo da reação.

^b Razão molar da quantidade de DBT convertido e a quantidade dos metais (Mmol DBT * Mmol Me₁; Me = (Co +Mo)).

Fonte: Adaptado de Zepeda *et al.*, (2006).

Zepeda *et al.*, (2006), observaram a seguinte ordem de atividade dos catalisadores: CoMo/TiHMS > CoMo/HMS > CoMo/Al₂O₃. Os autores atribuíram que a alta atividade do catalisador contendo Ti pode estar relacionada não só apenas a melhor dispersão da fase CoMo, mais também à alta concentração de íons Co²⁺

coordenados octaedricamente, induzida pela alta área superficial. A presença de Ti dentro da rede da HMS impede a formação de Co_2SiO_4 e de fases com alta interação com o suporte, que são difíceis de serem sulfetadas.

No estudo de catalisadores suportados em materiais mesoporosos, Gutiérrez et al. (2006), estudaram a atividade catalítica no HDS do 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) do catalisador NiMo suportado na SBA-15 modificada com Ti ou Zr. A SBA-15 modificada por Ti ou Zr foi preparada com diferentes teores de metal (até 19 % em massa para TiO_2 ou 22 % em massa para ZrO_2) e a impregnação da fase ativa realizada de forma a incorporar 12 % em massa de MoO_3 e 3 % em massa de NiO. Para efeito de comparação os autores prepararam um catalisador de referência com os mesmos teores de Mo e Ni em alumina. Os testes catalíticos foram realizados a 300 °C e a uma pressão de 7,3 MPa por 8 horas. Os autores evidenciaram que os catalisadores NiMo suportados na peneira molecular Ti(Zr)-SBA-15 apresentaram alta atividade no HDS do 4,6-DMDBT (Tabela 6). 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 . Os autores concluíram que, os catalisadores de alto desempenho para HDS do DMDBT podem ser preparados usando a peneira molecular SBA-15 modificada com TiO_2 ou ZrO_2 .

Tabela 4 – Conversão do 4,6-DMDBT e razão dos mecanismos de reação HID/DDS

Catalisadores	Conversão do 4,6-DMDBT (%)								Razão HID/DDS
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	
NiMo/SBA-15	8	14	23	30	36	43	50	56	7,4
NiMo/Ti-SBA-15(11)	9	20	31	40	49	59	67	74	8,1
NiMo/Ti-SBA-15(19)	13	26	38	50	63	75	82	88	9,8
NiMo/Zr-SBA-15(17)	11	21	33	46	57	69	77	84	9,7
NiMo/Zr-SBA-15(22)	15	29	44	60	72	82	87	92	10,0
NiMo/ γ - Al_2O_3	7	15	25	33	42	51	57	61	11,4

HID – Hidrogenação; DDS – dessulfurização direta.

Fonte: Adaptado de Gutiérrez et al., (2006).

Óxidos como TiO_2 , ZrO_2 vem sendo bem estudados como alternativa à alumina. Catalisadores suportados nestes óxidos apresentam alta atividade comparada a catalisadores suportados em alumina. Estes óxidos apresentam algumas desvantagens como, pouca estabilidade térmica, baixa área superficial e baixas propriedades mecânicas e maior custo. (MAITY *et al.*, 2000; 2001).

Com o objetivo de superar essas deficiências, óxidos mistos desses materiais têm sido estudados e usados como suporte de maneira a aproveitar as vantagens e características de cada um dos sistemas, tais como: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (FLEGO *et al.*, 2001; BREYSSE *et al.*, 2003; DHAR *et al.*, 2003).

De acordo com vários estudos, catalisadores suportados nestes óxidos mistos apresentam atividade similar ou superior aos catalisadores convencionais de HDS suportados em alumina. Um exemplo são os catalisadores de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde a sílica é adicionada a alumina como um promotor, para diminuir a interação dos óxidos de NiMo ou CoMo com o suporte de alumina, facilitando a sulfetação dos mesmos, bem como aumentando a acidez do suporte com a formação de ligações Al-O-Si, essa acidez aumenta a hidrogenação dos compostos sulfurados facilitando a retirada do enxofre, ocorrendo uma melhora na atividade dos catalisadores na reação de HDS (KUNISADA, CHOI *et al.*, 2004). Outros exemplos de uma maior atividade são os catalisadores suportados em óxidos mistos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde a presença destes óxidos na rede da alumina mudam suas propriedades físico-químicas, aumentando a atividade dos catalisadores na reação de HDS. No caso dos catalisadores suportados em óxidos mistos com Zr, as fases óxidas de Mo, NiMo e CoMo apresentam maior dispersão e, conseqüentemente, há um aumento da redutibilidade dos óxidos para a formação das fases ativas de seus respectivos sulfetos. O mesmo acontece com a adição de Ti a alumina, diminuindo a interação do Mo com o suporte facilitando a formação de catalisadores com fases ativas do tipo II com menor interação com o suporte, como discutido no item 2.6.2. (DAMYANOVA, S.; SPOJAKINA, A.; JIRATOVA, K, 1995; DHAR *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2010).

Dhar et al. (2003), avaliaram a atividade para HDS do tiofeno de catalisadores Mo, NiMo e CoMo suportados em vários tipos de óxidos e óxidos mistos. A Tabela 2 mostra que para SiO_2 a atividade para HDS não é muito

significativa e, para Al_2O_3 observa-se um grande efeito promotor do cobalto. Para os suportados em óxidos mistos, o efeito promotor do Co e Ni são similares, aumentando satisfatoriamente a taxa para HDS em relação ao catalisador contendo somente Mo suportado. Os autores concluíram que na maioria das vezes os catalisadores suportados em óxidos mistos apresentaram dados de atividade iguais ou melhores que os comerciais de NiMo ou CoMo suportados em alumina.

Tabela 5 – Efeito da porcentagem de NiMo e CoMo no HDS do tiofeno.

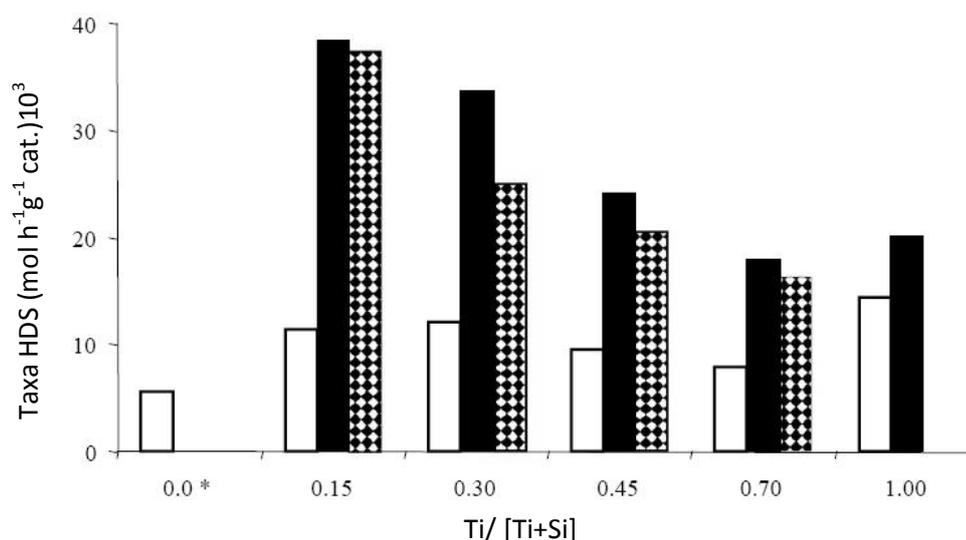
Suporte	Área específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Atividade Catalítica ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{cat} \cdot \text{X} 10^3$)		
		8% Mo	3% Co – 8% Mo	3% Ni – 8% Mo
		HDS	HDS	HDS
SiO_2	340	5,60	11,80	10,63
TS (12:88)*	312	11,39	38,40	37,42
TA (50:50)*	129	26,00	33,00	38,40
Al_2O_3	153	11,20	26,80	19,10
TiO_2	59	6,40	8,90	13,00
TZ (66:35)*		50,60		

(*) Proporção da adição do óxido do suporte. TS = $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$; TA = $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$; TZ = $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$.

Fonte: Adaptado de Dhar *et al.*, (2003)

Rana *et al.*, (2003), estudaram o efeito da variação da composição de óxidos mistos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, utilizado como suporte, para preparação de catalisadores de Mo, NiMo e CoMo para a reação de HDS do tiofeno e na reação de hidrogenação do ciclohexeno. Os autores observaram que o aumento do teor de Ti na sílica, resultou numa maior dispersão do óxido de molibdênio ocorrendo assim à formação de partículas menores desse óxido. Foi observado que os catalisadores suportados em $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, apresentaram maior atividade na reação de HDS que os catalisadores suportados em SiO_2 . A Figura 13 mostra a atividade dos catalisadores suportados em óxidos mistos, onde se pode notar que, com 15% de TiO_2 , a menor quantidade de Ti utilizada, gera aumento significativo na atividade catalítica. Este resultado indica que a mistura de TiO_2 com SiO_2 modifica a interação do titânio com o MoS_2 , devido à formação de morfologias mais favoráveis à formação das ligações entre o Co ou Ni nas bordas dos cristais de MoS_2 formando as fases ativas de CoMoS ou NiMoS.

Figura 13 – Comparação da atividade HDS em função da composição do suporte (coluna branca) 8 % de Mo (coluna preta) 3% de Co e 8% de Mo (coluna quadriculada) 3% de Ni e 8 % de Mo



Fonte: Adaptado de Rana *et al.*, (2003).

Em estudos de catalisadores de CoMo e NiMo suportados em ZrO₂-SiO₂ (RANA, *et al.*, 2004), estudaram as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica no HDS do tiofeno e a hidrogenação do ciclohexano. No estudo os autores variaram a quantidade de ZrO₂ de 15 a 70% em relação a SiO₂. A Tabela 6 mostra os valores das áreas dos suportes obtidos por hidrólise dos precursores ácido silícico e oxicloreto de zircônio com ureia e amônia e calcinados a 550°C. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente, utilizando o heptamolibdato de amônio e nitrato de níquel ou cobalto, e calcinados a 500°C por 5 horas. Nos difratogramas de raios X, os autores não observaram picos referentes à zircônia (ZrO₂), indicando que está bem dispersa na sílica e evidenciando não haver separação de fases nas amostras com diferentes teores de Zr.

A Figura 14 mostra os resultados dos testes de HDS do tiofeno, utilizando os catalisadores CoMo e NiMo suportados em sílica, zircônia/sílica e de um catalisador comercial (CoMo/ γ -Al₂O₃). Os resultados mostraram que a atividade dos catalisadores suportados nos óxidos mistos apresentaram uma maior atividade que os suportados em sílica e o catalisador comercial, sendo que, a atividade máxima foi observada com 15% de ZrO₂ na composição do óxido misto, indicando

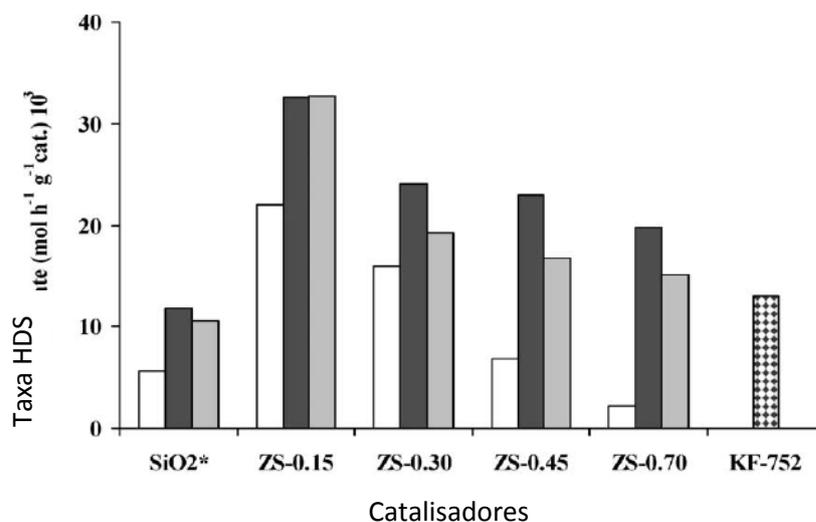
que quantidades pequenas de Zr incorporados na sílica melhoram a dispersão do molibdênio no suporte, gerando assim, uma atividade maior.

Tabela 6 – Efeito do método de preparação nas propriedades físicas do suportes.

Suporte	Hidrólise com ureia		Hidrólise com amônia	
	SSA (m ² g ⁻¹)	Pv (mLg ⁻¹)	SSA (m ² g ⁻¹)	Pv (mLg ⁻¹)
SiO ₂	352	1,08	275	0,85
SZ 0,15	525	0,25	392	0,13
SZ 0,30	500	0,18	343	0,13
SZ 0,45	405	0,17	292	0,10
SZ 0,70	373	0,16	280	0,09
ZrO ₂	73	-	69	-

Fonte: Adaptado de Rana *et al.*, (2004).

Figura 14 – Comparação da atividade para HDS em função da composição do suporte (coluna branca) 6 % de Mo; (coluna preta) 3% de Co e 6% de Mo; (coluna cinza) 3% de Ni e 6% de Mo; (coluna quadriculada) catalisador comercial.



Fonte: Adaptado de RANA *et al.*, (2004).

Barrera *et al.*, (2004), prepararam catalisadores de Mo suportados em ZrO₂/TiO₂ (Zr/Ti = 30/70). Os óxidos mistos foram preparados pelo método sol-gel com a hidrólise dos alcóxidos de Zr e Ti, com tratamento solvo-térmico em diferentes temperaturas. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente do heptamolibdato de amônio secados a 120°C e calcinados a 400°C. Os catalisadores foram sulfetados com H₂S/H₂ a 400°C por 1 hora e testados na reação de HDS do dibenzotiofeno (DBT). Os catalisadores suportados nos óxidos mistos,

preparados com tratamento solvo-térmico a temperatura de 353 K, apresentou uma maior atividade para HDS, apresentando alta área superficial específica e volume de poros, com tamanhos médios dos poros de 9 nm e uma acidez de Lewis maior que os demais catalisadores suportados preparados. Os autores observaram, também, que o aumento da temperatura do tratamento solvo-térmico diminuiu a sítios ácidos na superfície do suporte, que provou ser prejudicial à estabilidade do catalisador. Os catalisadores de MoS₂ suportados nos óxidos binários preparados com tratamento solvo-térmico apresentou um atividade muito maior comparado com as amostras de ZrO₂-TiO₂, preparadas pelo método convencional. Os autores concluíram que a acidez foi um ponto decisivo no desempenho dos catalisadores na reação de HDS, provavelmente influenciando na sulfetação e dispersão.

Novos tipos de suportes para catalisadores de HDS vêm sendo estudados, como apresentado no estudo de SHANG et al. (2007), que avaliaram a atividade catalítica para HDS do dibenzotiofeno com catalisadores CoMo, variando os teores dos metais com razão atômica Co/Mo entre 0,35 e 1, suportados em nanotubos de carbono (CNT) e, para comparação, suportados em γ -Al₂O₃. As medidas de atividade do HDS do DBT foram realizadas com a unidade operando a 280 °C, 2 MPa e LHSV = 6 h⁻¹ (Tabela 7). Os autores observaram, por análise de redução a temperatura programada com H₂, que as espécies ativas na forma de óxidos CoMo/CNT podem ser reduzidas relativamente em baixas temperaturas em comparação com os catalisadores CoMo/ γ - Al₂O₃.

Tabela 7 – Distribuição dos Produtos da reação de HDS do DBT.

Catalisadores	CHB (%)	BPN (%)	4H-DBT (%)	DBT (%)	Taxa de HDS (%)	Seletividade*
CoMo-0,35/ γ -Al ₂ O ₃	15,00	68,00	0,61	16,39	83,00	4,35
CoMo-0,2/CNT	7,24	86,97	0,48	5,3	94,22	12,00
CoMo-0,35/CNT	5,53	91,18	0,52	2,77	96,71	16,48
CoMo-0,5/CNT	7,17	88,82	0,11	3,9	95,99	12,40
CoMo-0,7/CNT	8,84	90,76	0,40	0,00	99,60	10,26
CoMo-1,0/CNT	7,54	83,69	0,56	8,20	91,24	11,10

* Seletividade = massa_{BPN}/massa_{CHB}

CHB – Ciclohexilbenzeno; BPN – Bifenila; 4H-DBT – Tetrahidrodibenzotiofeno; DBT – Dibenzotiofeno

Fonte: Adaptado de Shang *et al.*, (2007)

Na avaliação dos catalisadores CoMo/CNT, todos se apresentaram, claramente, mais ativos e a seletividade para hidrogenólise/hidrogenação foi muito maior do que para o catalisador CoMo/ γ -Al₂O₃ preparado como referência como mostra os resultados da Tabela 7.

2.7. Preparação dos catalisadores para HDS

A preparação tem um papel muito importante para obtenção de catalisadores mais ativos na reação de HDS. Diversos métodos vêm sendo estudados para a introdução das fases ativas no suporte de modo a se aumentar sua dispersão e favorecer a formação de fases ativas Co-Mo-S ou Ni-Mo-S do tipo II, com menor interação com o suporte, e mais ativos na reação de HDS. Um destes métodos é a utilização de agentes complexantes (quelatos) na preparação dos catalisadores. A preparação dos suportes também é muito estudada na expectativa de se aumentar sua área superficial específica e melhorar a sua resistência mecânica (MEDICI e PRINS, 1996).

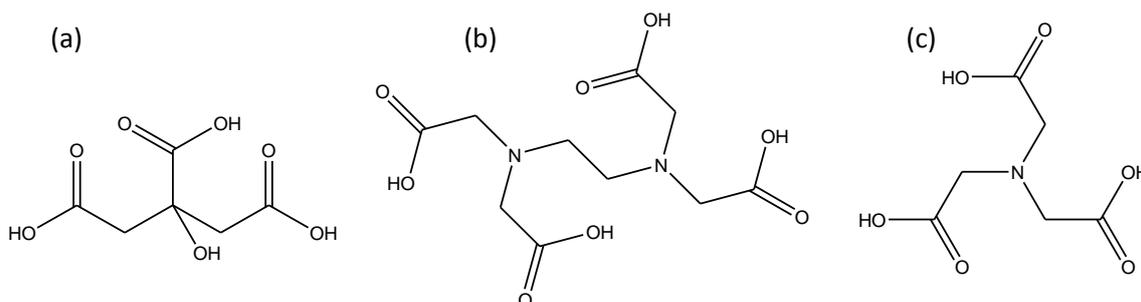
A utilização de agentes complexantes (quelantes) são reportados por diversos autores como uma boa rota de obtenção de catalisadores mais ativos. Van Dillen *et al.*(2003) descrevem as propriedades dos agentes quelantes, na obtenção de catalisadores de HDS.

Um agente quelante é uma molécula com dois ou mais átomos doadores de um par de elétrons, que pode atuar como um ligante de um íon metálico. Esses ligantes são descritos como polidentados e com prefixos di, tri, tetra, penta e hexa, que são utilizados para indicar duas a seis posições de ligação. A formação de um quelante de metal é uma reação ácido-base de Lewis. Embora as reações ácido-base são geralmente conduzidas pela a entalpia, a quelação de íons metálicos solvatados, é uma exceção. A quelação é regida por uma contribuição relativamente elevada da entropia, devido à substituição de muitas moléculas de água em torno de um íon metálico por um ligante quelante. Devido a isso, a maioria dos quelantes de metais apresentam uma estabilidade relativamente elevada.

Os agentes quelantes mais comumente usados para a preparação de catalisadores suportados em solução aquosa são de ácido cítrico (Cit), ácido nitrilotriacético (NTA), e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). As estruturas estão

representas na Figura 11. Os ânions de EDTA e NTA contêm, respectivamente, quatro e seis átomos doadores de elétron. O ácido cítrico pode formar íons citrato tridentado de dois anéis de seis membros ou um anel de cinco e um de seis membros (VAN DILLEN *et al*, 2003).

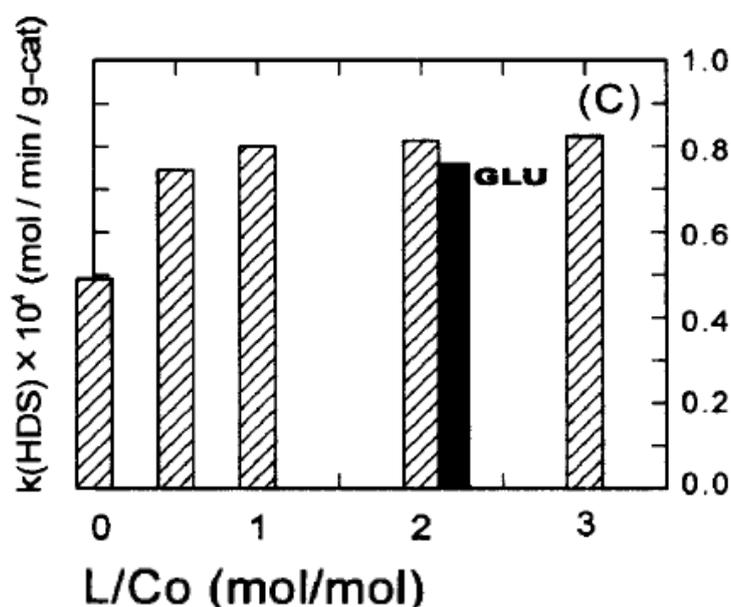
Figura 11 – Estruturas dos agentes quelantes (a) Ácido cítrico (b) EDTA e (c) Ácido nitrilotriacético (VAN DILLEN *et al*.2003)



Fonte: Adaptado de Van Dillen *et al.*, (2003).

Inamura *et al.*, (1997), utilizaram o ácido nitrilotriacético e ácido L-glutâmico, como agentes quelantes na preparação de catalisares de CoMo suportados em alumina. A impregnação dos precursores na alumina foi feita utilizando uma solução contendo os íons metálicos e os agentes quelantes. O pH da solução foi ajustada para 9,2, utilizando amônia em solução. Após a impregnação as amostras foram secas a 383 K e calcinadas a 823 K em ar. Os autores observaram a formação dos complexos dos metais presentes com os agentes quelantes, que ajudaram na dispersão das fases ativas nos suportes aumentando a atividade dos catalisadores, devido a formação de complexos de Mo e Co com baixa interação com íons Al^{3+} do suporte com as espécies de Mo, prevenindo a formação de aluminatos. O resultado dos testes realizados por Inamura *et al.*(1997), estão mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Constante de velocidade kHDS para o catalisador sulfetado Co-Mo(NTA)/Al₂O₃.



Fonte: Adaptado de Inamua *et al.*, (1997).

Venezia *et al.*, (2002), estudaram o efeito do método de preparação de catalisadores CoMo suportados em sílica preparada pelo método sol-gel, para a reação de HDS do tiofeno. Os métodos utilizados foram impregnação incipiente, impregnação utilizando o ácido nitrilotriacético (NTA) como agente quelante ou introdução dos precursores metálicos durante a síntese sol-gel do suporte de sílica. Os autores observaram que as amostras preparadas com o agente quelante apresentaram maior atividade, devido a uma alta dispersão das fases no suporte, em relação aos catalisadores preparados por impregnação incipiente, e também, devido a que o NTA favoreceu a formação da fase CoMoO₄, um possível precursor da fase ativa CoMoS. Os autores observaram também que as amostras preparadas pelo método sol-gel apresentaram uma maior dispersão das fases óxidas no suporte, em relação aos catalisadores preparados utilizando o NTA, e a menor atividade foi atribuída ao fato das espécies ativas estarem ocluídas dentro da sílica, diminuindo o número de sítios ativos acessíveis para a ocorrência da reação.

Os agentes quelantes foram utilizados pela primeira vez por Thompson (1986), na preparação de catalisadores NiMo e CoMo suportados em sílica para hidrotratamento. Vários estudos foram reportados após esse estudo, como o de Van

Veen *et al.*, (1992), que prepararam catalisadores utilizando como precursor quelatos de Co-NTA e constataram que os catalisadores continham exclusivamente a fase ativa CoMoS, ao contrário de catalisadores preparados sem NTA, que resultaram na formação de fases mistas de Co e Mo com menor atividade. Cattaneo, Rota e Prins. (1999), mostraram que este efeito vantajoso não é restrito ao NTA mais a uma vasta gama de agentes quelantes, que são viáveis para a formação da fase ativa Co(Ni)Mo.

Uma série de estudos tem sido direcionada para elucidação do processo pelo qual os agentes quelantes influenciam na geração das fases ativas (DEJONG *et al.*, 1996; CATTANEO, R.; SHIDO, T.; PRINS, R. 2001). As técnicas usadas nesses estudos tem sido principalmente XPS, EXAFS, Raman e FTIR (MEDICI e PRINS, 1996; RINALDI *et al.*, 2009)

Dejong *et al.*, (1996) e Coulier *et al.*, (2000), estudaram o comportamento da sulfetação de catalisadores CoMo suportados em sílica e alumina, preparados por impregnação incipiente e por impregnação de uma solução precursora contendo NTA, Co e Mo. Os catalisadores sem o agente quelante foram secos e calcinados, enquanto os catalisadores preparados com NTA foram apenas secos. Após a sulfetação (com H₂S/H₂) em diferentes temperaturas, os catalisadores foram analisados por XPS. Essas análises mostraram que a sulfetação do Mo em ambos os catalisadores ocorreu em temperaturas entre 75 e 175°C, houve diferença, no entanto, na sulfetação do Co. Para a amostra com NTA a temperatura de sulfetação de Co foi entre 125 a 175°C, e sem o agente quelante foi de 25 a 150°C, com a completa sulfetação das espécies em ambos os casos. A redução em maior temperatura das espécies de Co na amostra com NTA foi atribuída à maior interação entre o Co e o Mo, esta maior interação promoveu a formação da fase ativa “CoMoS” com o Co nas bordas dos cristais de MoS₂. Para amostra sem NTA, a menor temperatura de sulfetação mostra que, primeiramente ocorreu a sulfetação do Co para Co₉S₈ e com a posterior sulfetação do Mo para MoS₂ com formação de fases separadas, ocorrendo à formação de pequenas quantidades da fase “CoMoS”.

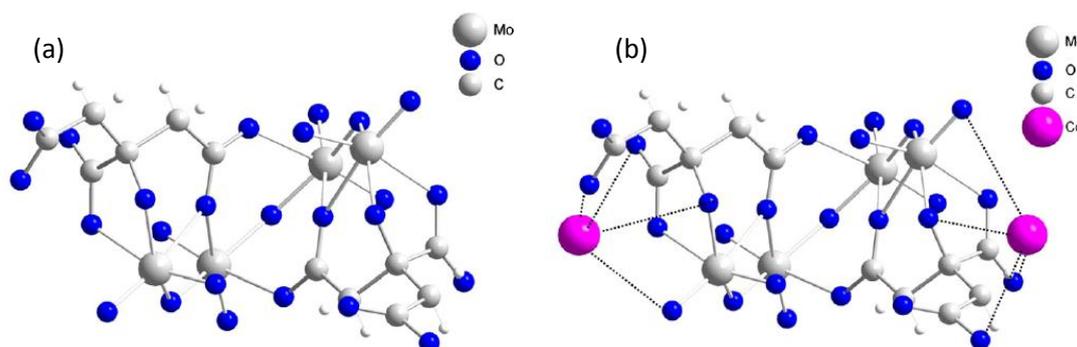
Os autores concluíram que a estabilidade do complexo de Co com NTA é maior se comparado ao Co no ambiente do óxido de cobalto, esta estabilidade se mantém até a decomposição em elevadas temperaturas do NTA. A presença do ligante retarda a sulfetação do cobalto até a formação da fase ativa CoMoS. Estes

resultados têm sido observados por vários autores na preparação de catalisadores de HDS, na presença de diversos agentes quelantes, (NiMo/SiO₂) (MEDICI e PRINS, 1996; COULIER *et al.*, 2000), NiMo/Al₂O₃, NiW/SiO₂ (KISHAN, *et al.*, 2000), CoW/SiO₂ (KISHAN *et al.*, 2001), NiW/Al₂O₃ e CoW/Al₂O₃ (COULIER *et al.*, 2002).

Tem sido relatado que a preparação de catalisadores de HDS utilizando o ácido cítrico como agente quelante melhora significativamente sua atividade catalítica. Fujikawa, *et al.*, (2005a; 2005b; 2006a; 2006b), sugeriram que o aumento da atividade se deve a um aumento do teor de Co nas bordas das partículas de MoS₂, devido à formação de um complexo com Co. Os autores utilizaram o ácido cítrico como agente quelante, combinado com ácido fosfórico no desenvolvimento catalisadores CoMo para HDS. Bergwerff, *et al.*, (2006), mostraram um aumento da dispersão de Mo e atividade para HDS, pela adição de ácido cítrico na solução de impregnação.

Klimov *et al.*, (2010a; 2010b), mostraram a estrutura de complexos formados pelo ácido cítrico em catalisadores de Mo e CoMo suportados em alumina. Os autores mostraram que a dissolução do heptamolibdato de amônio e ácido cítrico, leva à formação de um sal tetramérico de amônia [Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁]⁴⁻ (Figura 12a), e que após a impregnação e secagem essa estrutura permanece estável. Nos catalisadores bimetalícos foi observado que o complexo tetramérico de Mo coordena dois átomos de Co²⁺, pelos átomos de oxigênio do grupo carboxil monodentado (Figura 15b). Os autores concluíram que a formação do complexo bimetalílico facilita a formação da fase ativa “CoMoS” do tipo II.

Figura 15 – Estrutura do (a) [Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁]⁴⁻ e (b) Co₂[Mo₄(C₆H₅O₇)₂O₁₁]⁴⁻



Fonte: Adaptado de KLIMOV *et al.*, (2010).

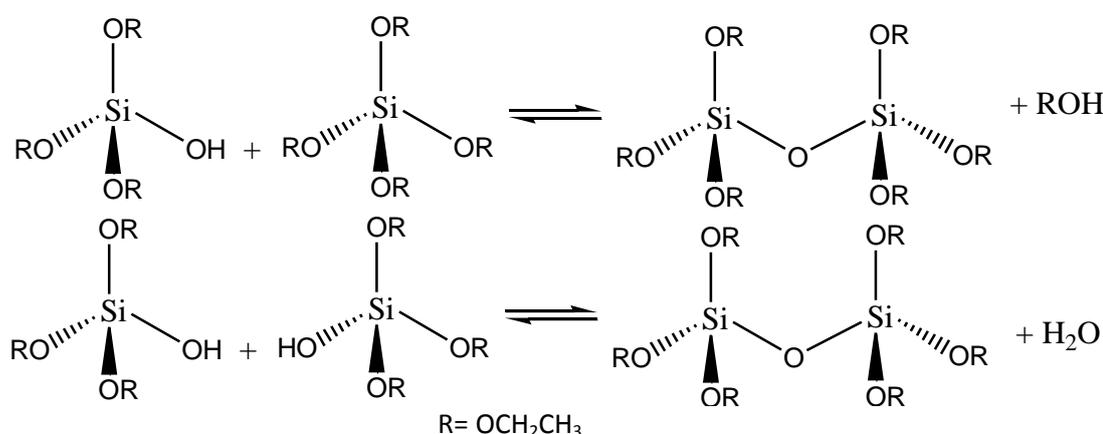
Rinaldi *et al.*, (2009; 2010), em estudos recentes estudaram a utilização de ácido cítrico como agente complexante na preparação de catalisadores de Mo e

CoMo suportados em γ -Al₂O₃ e B₂O₃-Al₂O₃. Os catalisadores foram preparados por impregnação do heptamolibdato de amônio e nitrato de cobalto com e sem ácido cítrico. As amostras com ácido cítrico foram apenas secas, as amostras sem ácido cítrico foram secas e calcinadas a 500°C por 5 horas. Os catalisadores foram sulfetados com H₂S/H₂ a 400°C durante uma hora e meia. A reação de HDS do tiofeno foi realizada a 350°C com pressão constante do tiofeno. Os autores observaram que os catalisadores preparados utilizando ácido cítrico apresentaram maior atividade que os catalisadores livres de ácido cítrico, devido à maior dispersão das partículas de MoS₂ no catalisador contendo somente Mo. Para os catalisadores CoMo, os autores atribuem a maior atividade dos catalisadores preparados com ácido cítrico à formação de complexos de Mo e Co, complexos esse que facilitam à formação fase ativa CoMoS.

A preparação dos suportes também tem um papel importante na atividade dos catalisadores de HDS. Vários estudos vêm sendo realizados a fim de preparar suportes com propriedades texturais melhoradas. Um desses métodos bastante conhecido é o método sol-gel. As vantagens do método sol-gel são a pureza, homogeneidade e o controle da porosidade dos materiais obtidos, bem como a possibilidade de preparação de materiais com alta área superficial específica a baixa temperatura (GONZÁLES et al. 1997). A síntese de vários suportes para catalisadores para HDS vêm sendo estudada pelo método sol-gel, os que têm apresentado um desempenho melhor que suportes preparados por método de precipitação e co-precipitação. Como exemplo de preparação de suportes via sol-gel pode citar-se: Al₂O₃ (DUMEIGNIL, *et al.*, 2005), SiO₂ (VENEZIA, *et al.*, 2002), TiO₂ (SCHACHT, *et al.*, 2003), ZrO₂ (BASTON e URQUIETA-GONZALEZ, 2010), TiO₂-Al₂O₃ (DUAN *et al.*, 2009), SiO₂-Al₂O₃ (LA PAROLA, *et al.*, 2003) e ZrO₂-TiO₂ (BARRERA, *et al.*, 2006). A seguir, serão abordados os aspectos relacionados à preparação de suportes pelo método sol-gel.

a transferência de um próton da molécula de água para o oxigênio do grupo - OR adjacente e, por último, a saída do álcool (ROH) (BRINKER e SCHERER, 1990; HENCH e WEST, 1990; BUCKLEY *et al.* 1994).

As reações de condensação iniciam-se assim que os grupos $\equiv\text{Si-OH}$ são gerados na hidrólise do TEOS. Essas reações ocorrem entre dois grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$), ou entre um grupo silanol e um grupo $\equiv\text{Si-OR}$, formando ligações siloxano (Si-O-Si), com a eliminação de moléculas de água ou de etanol, como ilustrado a seguir.



Quando um número suficiente de ligações Si-O-Si interconectadas são geradas em uma região, formam-se aglomerados que correspondem às partículas coloidais que formam o sol. Após a formação do sol ocorre a transição sol-gel; um processo que é usualmente denominado gelificação ou gelatinização. A gelificação é o fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas coloidais ou entre as espécies poliméricas, levando à formação de uma rede tridimensional. Os agregados formados durante as etapas de hidrólise e condensação continuam crescendo devido às colisões, gerando novas ligações siloxano. Nesta etapa, a viscosidade do sistema aumenta drasticamente até que se forma um gel que contém grande quantidade de líquido no interior de seus poros (BRINKER e SCHERER, 1990; HENCH e WEST, 1990).

Quando o gel ainda apresenta líquido nos poros, sua estrutura continua se alterando, mesmo após o ponto de gelificação. A estrutura do gel se altera pelo fato das reações de policondensação continuarem ocorrendo, o que resulta no aumento de sua conectividade. Este processo é denominado envelhecimento do gel,

que é promovido pela evaporação do líquido que resulta na aproximação dos grupos silanóis vizinhos e favorece as reações de policondensação.

A última etapa do processo sol-gel é a secagem, a qual consiste na eliminação do líquido intersticial dos poros da rede interconectada. Alguns eventos podem ser observados durante esta etapa, tais como: encolhimento e enrijecimento do gel, desenvolvimento de tensão e fragmentação, cujo controle é fundamental para a determinação das aplicações do material final. Como exemplo, na produção de vidros mássicos (monólitos), a fragmentação deve ser evitada.

A secagem do gel pode ser feita por evaporação térmica ou por extração em fluido supercrítico. Quando o líquido é removido na pressão ambiente, por evaporação térmica, ocorre intensa contração da rede de sílica e o gel formado é denominado xerogel. Quando a secagem é realizada sob condições supercríticas não ocorre colapso da rede tridimensional de sílica e obtêm-se um gel de baixa densidade e extremamente poroso, denominado aerogel. O método de secagem em condições supercríticas consiste basicamente no tratamento do gel em uma autoclave nas condições críticas do solvente (CO₂, N₂O, etanol) (HENCH e WEST, 1990), BUCKLEY *et al.* 1994).

Para a preparação de outros materiais, como alumina, titânia e zircônia utilizando seus respectivos alcóxidos, ocorrem as mesmas etapas discutidas anteriormente. A maior diferença encontrada na preparação destes materiais é alta reatividade que esses materiais apresentam em relação aos alcóxidos de silício, isto é a etapa de hidrólise e condensação ocorrem mais rapidamente. Este fato é um sério problema na preparação de sistemas com multicomponentes, devido aos vários estágios de hidrólise e condensação.

Para controlar a homogeneidade do sistema, o controle da hidrólise e condensação é um parâmetro chave no método sol-gel em sistemas multicomponentes (óxido mistos). De forma quantitativa, é esperado que o precursor mais reativo sofra hidrólise e condensação primeiro, sendo que o menos reativo reaja mais tarde ocorrendo assim o encapsulamento dos produtos da hidrólise dos precursores mais reativos formando produtos segregados. Por outro lado quando as reatividades dos precursores são iguais espera-se a formação de uma rede mais homogênea dos sistemas mistos, devido à formação de ligações M-O-M'.

Sistemas óxidos com dois componentes são os que apresentam maior interesse do ponto de vista de propriedades ácidas, sendo geralmente sistemas mais difíceis de formar materiais mais homogêneos. A grande diferença de eletronegatividade entre os dois cátions é fundamental para o desenvolvimento de uma ligação M-O-M' ácida. A diferença de eletronegatividade dos metais nos alcóxidos confere uma grande diferença de reatividade para as reações de hidrólise. Felizmente, a química sol-gel oferece várias estratégias para superar os efeitos da reatividade dos precursores, para promover a formação de ligações homogêneas.

As estratégias podem ser agrupadas em quatro grandes categorias. A primeira está baseada no fato da existência de diversos precursores alcóxidos para o mesmo metal. Um exemplo de precursores são os alcóxidos de silício, tetrametoxissilano e o tetraetoxissilano, estes alcóxidos apresentam reatividades diferentes devido ao tamanho do grupo alcóxido, o aumento da cadeia do alcóxido resulta em uma diminuição da taxa de hidrólise. Para a preparação dos óxidos mistos mais homogêneos basta utilizar precursores alcóxidos com reatividades semelhantes.

A segunda estratégia é a pré-hidrólise do precursor menos reativo (geralmente o alcóxido de silício), esta estratégia foi desenvolvida na década de 1970 como um meio para promover a homogeneidade do sol-gel de multicomponentes na preparação de vidros de silicatos, sendo essa uma das estratégias mais usadas para preparar sistemas de óxidos mistos.

A terceira estratégia está baseada no fato que a reatividade do precursor pode ser diminuída, substituindo alguns de seus grupos alcóxido por ligantes diferentes, através de uma técnica conhecida como modificação química ou coordenação dos metais por grupos complexantes. Os modificadores mais comumente utilizados são: ácido acético, acetilacetona e 1,3 butenodiol.

A quarta e última estratégia, é a de abaixar as taxas de reação da hidrólise através da adição de água lentamente ou abaixando a temperatura da síntese dos óxidos mistos (BRINKER e SCHERER, 1990; MILLER e KO, 1997).

Em trabalho recente Liu, *et al.*, (2009), ao preparar o óxido misto SiO₂-TiO₂ utilizaram o ácido cítrico como agente complexante, para diminuir a reatividade do alcóxido de titânio e como agente formador de poros. Os autores conseguiram

sintetizar materiais com alta homogeneidade do sistema com a formação de ligações Si-O-Ti.

Capítulo 3

Análise crítica do estado da arte e objetivos

Dentro do contexto apresentado verifica-se que pesquisas referentes à produção de combustíveis limpos são estratégicas e se constituem em importantes temas para a catálise. A busca por novos tipos de catalisadores e/ou suportes para a hidrodessulfurização de hidrocarbonetos representa um grande desafio.

A utilização dos óxidos mistos sílica-titânia e sílica-zircônia apresentam grandes vantagens para a preparação dos catalisadores para HDS, devido a sua maior acidez em relação à sílica e à alumina. Esta acidez pode promover uma melhor dispersão das fases ativas, ajudando também na hidrogenação dos compostos mais refratários, aumentando assim, a atividade na reação de HDS. A utilização do método sol-gel para se obter os suportes de óxidos e óxidos mistos é um método versátil possibilitando a preparação de suportes com alta área superficial específica e alta pureza.

Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho foi de preparar catalisadores mais ativos de Mo, CoMo e NiMo para a reação de HDS, foi estudar o efeito de novos métodos de preparar de suporte e catalisadores na atividade de catalisadores para HDS.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- ✓ Preparar materiais precursores de catalisadores de Mo, NiMo e CoMo na forma de seus respectivos óxidos suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados pelo método sol-gel;
- ✓ Introdução dos precursores dos metais durante a preparação do suporte pelo método sol-gel (método *in situ*)
- ✓ Introdução dos precursores dos metais pela impregnação por via úmida utilizando o ácido cítrico como agente quelante (método de impregnação)

- ✓ Avaliar a interação dos óxidos de Mo, Ni e Co com o suporte em função da adição de Ti ou Zr no suporte de sílica e do método de preparação dos precursores de catalisadores.
- ✓ Avaliar a atividade para HDS dos catalisadores sulfetados utilizando o tiofeno como molécula modelo.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritas as metodologias utilizadas para a preparação e caracterização dos suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia pelo método sol-gel, e dos catalisadores na forma de óxido de Mo, NiMo e CoMo suportados nesses óxidos. Para a preparação dos catalisadores foram utilizados dois métodos de introdução dos metais nos suportes, o primeiro consistiu na introdução dos sais precursores durante a preparação sol-gel dos suportes (método *in situ*), o segundo foi por meio da impregnação úmida do sal precursor da fase ativa utilizando o ácido cítrico como agente quelante (método de impregnação). O ácido cítrico foi utilizado, também, como agente formador de porosidade. Ao final do conteúdo se apresenta a metodologia utilizada na avaliação dos catalisadores pela reação de HDS do tiofeno, utilizado como molécula modelo.

4.1. Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

- | | |
|---|-------------------|
| • Tetraetoxissilano (TEOS) | Sigma-aldrich 99% |
| • Tetraisopropóxido de titânio (TTIP) | Sigma-aldrich 97% |
| • Tetrapropóxido de zircônio (TPZ) | Sigma-aldrich 70% |
| • Etanol absoluto | Synth 99% |
| • Nitrato de níquel hexahidratado | Sigma-aldrich |
| • Heptamolibdato de amônio tetrahidratado (AHM) | Sigma-aldrich |
| • Nitrato de cobalto hexahidratado | Sigma-aldrich |
| • Ácido cítrico anidro | Merck |
| • Tiofeno | Sigma-aldrich 99% |

4.2. Preparação dos suportes.

4.2.1 Preparação do suporte de sílica.

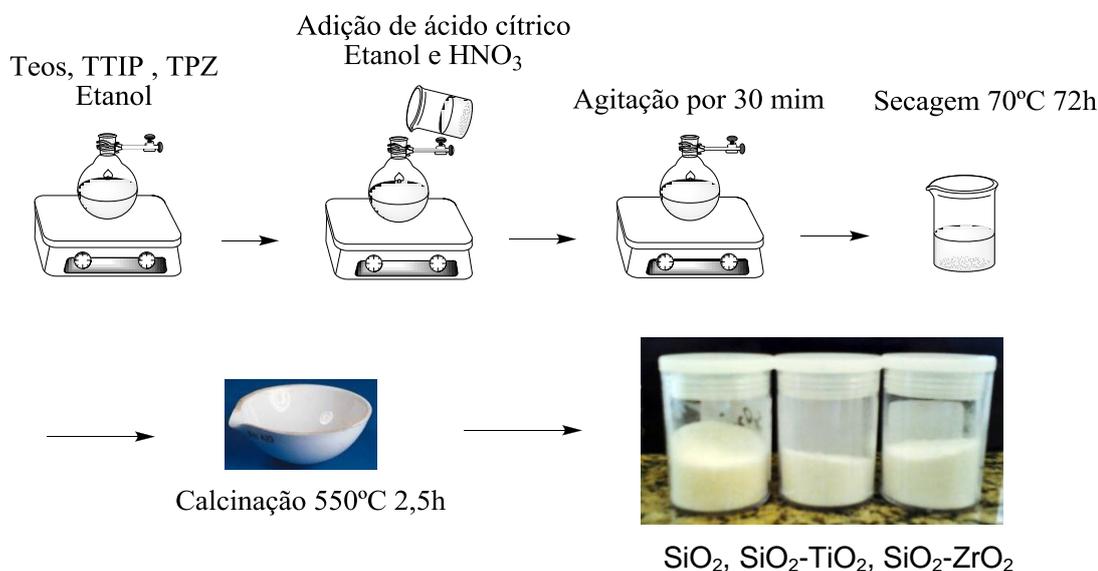
A sílica mesoporosa utilizada como suporte foi preparada pelo método sol-gel e catálise ácida utilizando TEOS, etanol, água e ácido cítrico na proporção molar de 1,0:6,0:4,0:1,0. Para a preparação das amostras dissolveu-se 9,4 g de ácido cítrico em 15 mL de etanol a 50°C e, em seguida, foi adicionado 5,0 mL ácido nítrico a 0,25 molL⁻¹. O sistema foi deixado sob agitação por 15 min. A solução contendo o ácido cítrico foi adicionada a 10,0 mL de TEOS em um balão de fundo redondo e deixada sob agitação por 30 min. O sol formado foi colocado para gelificar em estufa a 70°C, por 72 horas e posteriormente, o xerogel foi calcinado a 550°C durante duas horas e meia, foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ para decomposição da matéria orgânica e formação dos poros do suporte.

4.2.2. Preparação dos suportes de sílica-titânia e sílica-zircônia.

Os suportes de sílica-titânia e sílica-zircônia mesoporosas utilizadas como suporte foram preparadas utilizando o mesmo procedimento da preparação do suporte de sílica (item 4.2.1.) (método sol-gel e catálise ácida), utilizando TEOS, TTIP (tetraisopropóxido de titânio) ou TPZ (tetrapropóxido de zircônio), etanol, água e ácido cítrico na proporção molar de 1,0:0,1:8,0:4,0:3,0. Os procedimentos de secagem e tratamento térmico foram idênticos aos descritos para o suporte de sílica (item 4.2.1). Para fins de comparação suportes com razões Si/M=20 e 5 (M=Ti ou Zr) foram preparados utilizando o mesmo método.

O Esquema 1 mostra a preparação dos suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia.

Esquema 1 - Preparação dos suportes de sílica, sílica-titânia e sílica zircônia.



4.3. Preparação dos catalisadores pelo método sol-gel *in situ*.

4.3.1 Preparação do catalisador de molibdênio suportado em sílica mesoporosa (Mo-Si).

O catalisador na forma de óxido foi preparado pelo método sol-gel via catálise ácida com adição ao sol dos precursores metálicos das fases ativas. Foi utilizado TEOS, etanol, água e ácido cítrico na proporção molar de 1,0:6,0:4,0:1,0, respectivamente. Dissolveu-se 9,4 g de ácido cítrico em 15 mL de etanol a 50°C e, em seguida, foi adicionado 5,0 mL de ácido nítrico 0,25 molL⁻¹. O sistema foi deixado sob agitação por 15 min. A solução contendo o ácido cítrico foi adicionada a 10,0 mL de TEOS em um balão de fundo redondo e deixada sob agitação por 30 min. Após este período foi adicionado à solução precursora 0,412 g de heptamolibdato de amônio e a mistura deixada sob agitação por 30 min. O sol formado foi colocado para gelificar em estufa a 70°C, por 72 horas. Posteriormente, o xerogel foi calcinado a 550°C durante duas horas e meia (taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹) para decomposição da matéria orgânica, bem como para a formação do óxido de molibdênio. Desta forma, obteve-se a amostra de óxido suportado Mo-Si (Mo-SiO₂).

4.3.2. Preparação dos catalisadores bimetálicos de molibdênio/níquel e molibdênio/cobalto, suportados em sílica mesoporosa (CoMo-Si e NiMo-Si).

Na preparação dos catalisadores NiMo-Si (NiMo-SiO₂) e CoMo-Si (CoMo-SiO₂) foram utilizados procedimentos semelhantes aos descritos para a amostra Mo-Si (item 4.3.1), sendo que os íons níquel ou cobalto foram incorporados ao sol de sílica utilizando como fonte seus respectivos nitratos. O níquel e o cobalto foram adicionados à mistura precursora após a adição do heptamolibdato de amônio, deixando-se a mistura resultante sob agitação por mais 15 min. Os procedimentos de secagem e tratamento térmico foram idênticos aos descritos para a amostra Mo-Si (item 4.3.1).

4.3.3. Preparação do catalisador de molibdênio suportado em sílica-titânia mesoporosa (Mo-SiTi).

O catalisador Mo-SiTi (Mo-SiO₂-TiO₂) foi preparado pelo método sol-gel via catálise ácida com adição ao sol do precursor metálico da fase ativa. Foi utilizado TEOS, TTIP (tetraisopropóxido de titânio), etanol, água e ácido cítrico na proporção molar de 1,0:0,1:8,0:4,0:3,0. Dissolveu-se 21,1 g de ácido cítrico em 15 mL de etanol a 50°C e, em seguida, foi adicionado 3,75 mL ácido nítrico a 0,25 molL⁻¹. O sistema foi deixado sob agitação por 15 min. A solução contendo o ácido cítrico foi adicionado a 7,5 mL de TEOS, 1 mL de TTIP e 10 mL de etanol em um balão de fundo redondo e deixada sob agitação por 30 min. Após este período foi adicionado à solução precursora, 0,383 g de heptamolibdato de amônio e a mistura foi deixada sob agitação por 30 min. O sol formado foi colocado para gelificar e secar em estufa a 70°C, por 72 horas e posteriormente, o xerogel calcinado a 550°C durante duas horas e meia (taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹) para decomposição da matéria orgânica, bem como para a formação do óxido de molibdênio. Desta forma, obteve-se a amostra Mo-SiTi (Mo-SiO₂-TiO₂).

4.3.4. Preparação dos catalisadores bimetálicos de molibdênio/níquel e molibdênio/cobalto, suportado em sílica-titânia mesoporosa (CoMo-SiTi e NiMo-SiTi).

Na preparação dos catalisadores NiMo-SiTi ($\text{NiMo-SiO}_2\text{-TiO}_2$) e CoMo-SiTi ($\text{CoMo-SiO}_2\text{-TiO}_2$) foram utilizados procedimentos semelhantes aos descritos para a amostra Mo-SiTi (item 4.3.3.). Foi utilizado 0,395 g de AHM, sendo os íons níquel ou cobalto incorporados ao sol utilizando como fonte seus respectivos nitratos. O níquel (0,401 g) e o cobalto (0,398 g) foram adicionados à mistura reacional após a adição do heptamolibdato de amônio, deixando-se a mistura resultante sob agitação magnética por mais 15 min. Os procedimentos de secagem e tratamento térmico foram idênticos aos descritos para a amostra Mo-SiTi (item 4.3.3.).

4.3.5. Preparação do catalisador de molibdênio suportado em sílica-zircônia mesoporosa (Mo-SiZr).

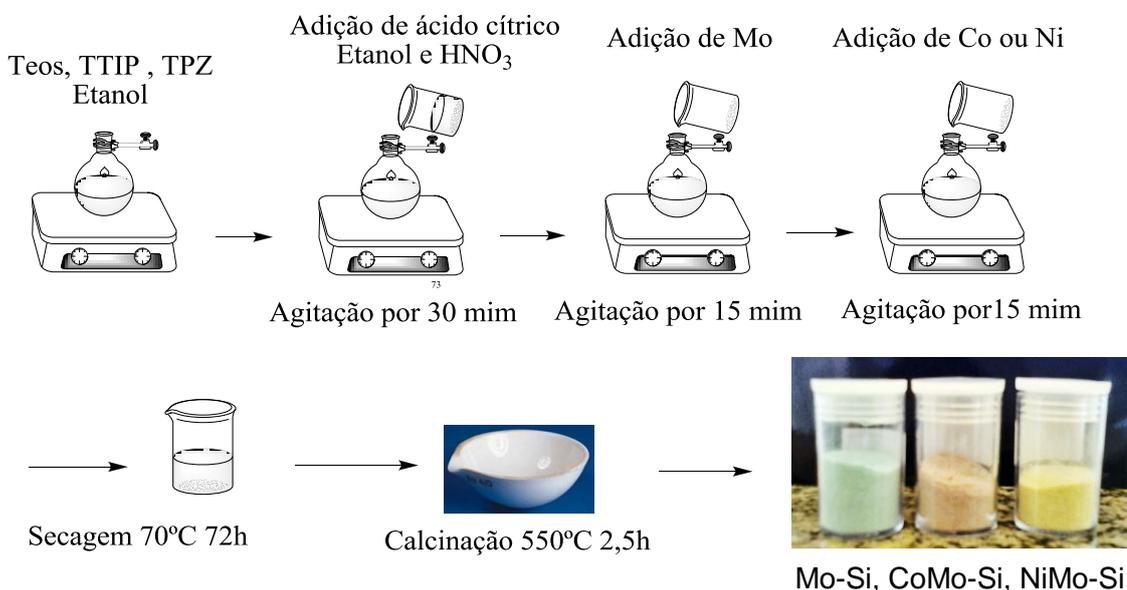
O catalisador Mo-SiZr ($\text{Mo-SiO}_2\text{-ZrO}_2$) foi preparado pelo método sol-gel via catálise ácida com adição ao sol do precursor metálico da fase ativa. Foi utilizado TEOS, TPZ (tetrapropóxido de zircônio), etanol, água e ácido cítrico na proporção molar de 1,0:0,1:8,0:4,0:3,0. Dissolveu-se 21,1 g de ácido cítrico em 15 mL de etanol a 50°C e, em seguida, adicionados 3,75 mL de ácido nítrico a 0,25 molL⁻¹. O sistema foi deixado sob agitação por 15 min. A solução contendo o ácido cítrico foi adicionada a 7,5 mL de TEOS, 1,5 mL de TPZ e 10 mL de etanol em um balão de fundo redondo e deixada sob agitação por 30 min. Após este período foi adicionado à solução precursora 0,407 g de heptamolibdato de amônio (AHM) e a mistura deixada sob agitação por 30 min. O sol formado foi colocado para gelificar e secar em estufa a 70°C, por 72 horas. Posteriormente, o xerogel foi calcinado a 550°C durante duas horas e meia (taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹) para decomposição da matéria orgânica, bem como para a formação do óxido de molibdênio. Desta forma, obteve-se a amostra Mo-SiZr ($\text{Mo-SiO}_2\text{-ZrO}_2$).

4.3.6. Preparação dos catalisadores bimetálicos de molibdênio/níquel e molibdênio/cobalto, suportado em sílica-zircônia mesoporosa (NiMo-SiZr e CoMo-SiZr).

Na preparação dos catalisadores NiMo-SiZr ($\text{NiMo-SiO}_2\text{-ZrO}_2$) e CoMo-SiZr ($\text{CoMo-SiO}_2\text{-ZrO}_2$) foram utilizados procedimentos semelhantes aos descritos para a amostra Mo-SiZr (item 4.3.5.). Foi utilizado 0,407 de AHM, sendo os íons níquel ou cobalto incorporados ao sol utilizando como fonte seus respectivos nitratos. O níquel (0,425 g) e o cobalto (0,423 g) foram adicionados à mistura reacional após a adição do heptamolibdato de amônio, deixando-se a mistura resultante sob agitação magnética por mais 15 min. Os procedimentos de secagem e tratamento térmico foram idênticos aos descritos para a amostra Mo-SiZr (item 4.3.5.).

O Esquema 2 mostra a preparação dos catalisadores suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia *in situ*.

Esquema 2 - Preparação dos catalisadores suportados em sílica, sílica-titânia e sílica zircônia *in situ*.



4.4. Preparação dos catalisadores pelo método de impregnação.

4.4.1 Preparação dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia por impregnação, utilizando ácido cítrico como agente quelante.

A preparação dos suportes utilizados para a preparação dos catalisadores por impregnação está descrito no item 4.2. Os catalisadores foram preparados por impregnação dos suportes com uma solução de heptamolibdato de amônio (AHM) para o catalisador Mo/Si e com essa solução e soluções de nitrato de níquel ou nitrato de cobalto para os catalisadores NiMo/Si e CoMo/Si, respectivamente.

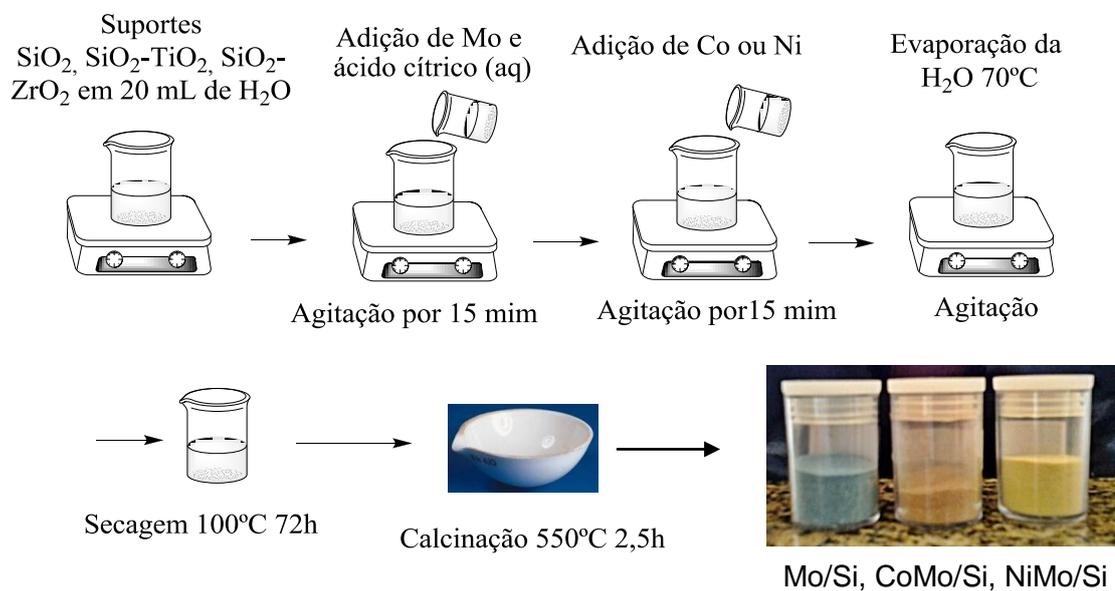
A impregnação do molibdênio para o catalisador (Mo/Si) foi realizada preparando-se uma solução contendo 0,334 g de AHM e 20 mL de água, elevando o pH da solução até 9 com hidróxido de amônio e, em seguida adicionado 0,397 g de ácido cítrico. Após a adição do ácido cítrico 2,00 g do suporte de sílica foi colocado em contato com esta solução. O sistema foi deixado sob agitação e aquecimento à 70°C até a evaporação da água e o material então seco em estufa por 24 horas, na temperatura de 100°C. Após a secagem foi realizado o tratamento térmico em um forno mufla a 550°C, por duas horas e meia, (taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹).

Para obtenção dos catalisadores NiMo/Si e CoMo/Si o processo de impregnação foi o mesmo utilizado na preparação da amostra Mo/Si descrito anteriormente, foi utilizado 0,346 g de AHM e 0,349 g de nitrato de níquel para o catalisador NiMo-Si e 0,348 de nitrato de cobalto para o catalisador CoMo/Si. Foram utilizados os mesmos procedimentos de secagem e tratamento térmico aplicados ao catalisador Mo/Si descritos acima.

Para as amostras suportadas em sílica-titânia e sílica-zircônia foi utilizado o mesmo procedimento empregado na obtenção dos catalisadores suportados em sílica. Sendo esta a nomenclatura utilizada nas amostras: Mo/SiTi, NiMo/SiTi e CoMo/SiTi para a sílica-titânia e Mo/SiZr, NiMo/SiZr e CoMo/SiZr para a sílica-zircônia.

O esquemas 3 mostram a preparação dos catalisadores suportados em sílica, sílica-titânia e sílica zircônia por impregnação..

Esquema 3 - Preparação dos catalisadores suportados em sílica, sílica-titânia e sílica zircônia por impregnação.



A Tabela 8 mostra um resumo dos catalisadores preparados e sua nomenclatura.

Tabela 8 – Resumo dos catalisadores preparados e sua nomenclatura.

Suporte	Catalisador	Introdução da fase ativa	Nomenclatura	Suporte	Catalisador	Introdução da fase ativa	Nomenclatura
SiO ₂	-	-	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	-	SiO ₂
SiO ₂	Mo	<i>In situ</i>	Mo-Si	SiO ₂	Mo	Impregnação	Mo/Si
SiO ₂	NiMo	<i>In situ</i>	NiMo-Si	SiO ₂	NiMo	Impregnação	NiMo/Si
SiO ₂	CoMo	<i>In situ</i>	CoMo-Si	SiO ₂	CoMo	Impregnação	CoMo/Si
SiO ₂ -TiO ₂	-	-	SiO ₂ -TiO ₂	SiO ₂ -TiO ₂	SiO ₂ -TiO ₂	-	SiO ₂ -TiO ₂
SiO ₂ -TiO ₂	Mo	<i>In situ</i>	Mo-SiTi	SiO ₂ -TiO ₂	Mo	Impregnação	Mo/SiTi
SiO ₂ -TiO ₂	NiMo	<i>In situ</i>	NiMo-SiTi	SiO ₂ -TiO ₂	NiMo	Impregnação	NiMo/SiTi
SiO ₂ -TiO ₂	CoMo	<i>In situ</i>	CoMo-SiTi	SiO ₂ -TiO ₂	CoMo	Impregnação	CoMo/SiTi
SiO ₂ -ZrO ₂	-	-	SiO ₂ -ZrO ₂	SiO ₂ -ZrO ₂	SiO ₂ -ZrO ₂	-	SiO ₂ -ZrO ₂
SiO ₂ -ZrO ₂	Mo	<i>In situ</i>	Mo-SiZr	SiO ₂ -ZrO ₂	Mo	Impregnação	Mo/SiZr
SiO ₂ -ZrO ₂	NiMo	<i>In situ</i>	NiMo-SiZr	SiO ₂ -ZrO ₂	NiMo	Impregnação	NiMo/SiZr
SiO ₂ -ZrO ₂	CoMo	<i>In situ</i>	CoMo-SiZr	SiO ₂ -ZrO ₂	CoMo	Impregnação	CoMo/SiZr

4.5. Caracterização.

4.5.1. Análise química quantitativa.

As análises por espectroscopia de absorção atômica foram realizadas na FUMMETAL (Fundo de Fomento à Mineração Goiânia - Goiás) em um aparelho Perkin Elmer 5000.

As análises dos suportes para a determinação de Ti e Zr foi realizado pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X. As análises foram feitas em um microscópio eletrônico FEI Magellan 400 L, operando com voltagem de aceleração de 15V, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (LCE).

4.5.2. Difratometria de raios X.

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta bastante utilizada para identificar e caracterizar fases cristalinas de catalisadores. Em cristais os átomos são organizados de uma forma periódica e tridimensional, cada conjunto de planos atômicos no sólido cristalino gera um pico de difração observado em uma experiência de raios X (SAAVEDRA, 2001).

Um dos mais importantes usos da DRX é a determinação qualitativa das fases cristalina presentes numa amostra. A identificação das fases está baseada na comparação do difratograma com dados colecionados pelo “International Centre for Diffraction Data” (ICDD). O ICDD coleciona, edita, publica e distribui dados de difração de raios X de pós para a identificação de amostras policristalinas. O difratograma é característico de cada material e pode ser utilizado para a sua identificação (SAAVEDRA 2001).

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d entre eles funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg, como apresentado na equação 4.1 (SAAVEDRA 2001):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.1)$$

Onde:

λ : comprimento de onda

d : distância entre os planos cristalinos

θ : ângulo de Bragg

Essa relação considera apenas a distância interplanar entre os planos da família (hkl) que perfazem o ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao do feixe refratado.

Os suportes e os catalisadores preparados foram caracterizados quanto à estrutura cristalina por difratometria de raios X pelo método de pó, em um difratômetro de raios X da marca SHIMADZU modelo DRX 6000 instalado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Os difratogramas foram obtidos com amostras previamente pulverizadas em um almofariz de ágata e suportadas em vidro, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), 40 kV e 30 mA, com 2θ variando entre 10 e 70 graus.

4.5.3. Termodesorção programada de amônia (TPD-NH₃).

A termodesorção programada de amônia é uma das técnicas mais aplicadas para determinação de acidez de suportes. Existem vários métodos, mas, tipicamente envolve a saturação da superfície com amônia em condições de absorção, seguido de uma rampa linear de temperatura com a passagem de uma corrente de gás. A concentração de amônia foi calculada por um método de calibração realizado previamente.

As análises de TPD-NH₃ foram realizadas em um equipamento Micromeritic AutoChem II 2920 Chemisorption contendo um detector de condutividade térmica (TCD), instalado no Laboratório de Catálise (LABCAT) do Departamento de Engenharia Química da Universidade federal de São Carlos. Fez-se primeiramente um tratamento térmico a 550°C por 30 min, após o tratamento a amostra foi resfriada até temperatura de 100°C e saturada com uma mistura de 15% de amônia em hélio por 30 min com fluxo de 15 mL por minuto. Após a saturação a amostra foi tratada com fluxo de 30 mL de hélio por uma hora para a remoção de amônia adsorvida fisicamente. Por ultimo a amostra foi aquecida até a temperatura

de 550°C para dessorver a amônia com fluxo de hélio de 30 mL por min com uma taxa de aquecimento de 15°C.min⁻¹.

4.5.4. Análises Térmicas.

As análises termogravimétricas (ATG) e as análises térmicas diferenciais (ATD) foram obtidas entre 25 a 1000°C sob fluxo de ar de 50 mL min⁻¹, em uma balança termogravimétrica TA Instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous DSC – TGA com velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹, utilizando uma massa entre 5 a 10 mg. Instalado no Laboratório de Catálise (LABCAT) do Departamento de Engenharia Química da Universidade federal de São Carlos.

Na análise termogravimétrica (ATG), a variação de massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo.

A técnica consiste em acompanhar a variação da massa de uma amostra durante certo tempo enquanto se faz variar a temperatura segundo uma taxa de aquecimento. Essa variação de massa pode resultar da ruptura ou da formação de diferentes ligações físicas ou químicas, conduzindo à liberação de produtos voláteis.

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte à medida que ambas vão sendo aquecidas ou resfriadas em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência e da amostra em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear.

Através de ATD, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, congelamento, inversões da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, etc, capazes de causar variações de calor.

4.5.5. Espectroscopia na região do infravermelho médio.

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) é uma das técnicas de caracterização mais comuns existentes, que

permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta se baseia fundamentalmente em medir a absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam de 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (SETTLE, 1997).

Os espectros de infravermelho são gráficos apresentados sob a forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo das abscissas) versus absorbância ou transmitância (eixo das ordenadas). A absorbância e a transmitância estão relacionadas entre si pela equação 4.2:

$$A_b = \log_{10}(1/T_r) \quad (4.2)$$

As principais aplicações para esta técnica são:

- a) Identificação de compostos orgânicos e compostos inorgânicos;
- b) Determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas;
- c) Determinação quantitativa de compostos em misturas;
- d) Identificação de componentes de reação e estudo cinético das reações.

Esta técnica de caracterização permite analisar amostras sólidas, líquidas e gases. Para sólidos é desejável se trabalhar com cerca de 50 a 200 mg sendo 10 μg o mínimo requerido para se diluir de 1-3 % numa matriz transparente (como por exemplo: KBr). Para líquidos usa-se geralmente na faixa de 0,5 μL e para gases cerca de 50 ppm. Essas quantidades são padrões e que podem variar dependendo do tipo do equipamento (SETTLE, 1997).

Os espectros das amostras dos óxidos suportados e dos suportes na região do infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} foram obtidos em um espectrômetro FTIR Bomem, série MB100, com acessório de refletância difusa do tipo Colletor e microsuporte de 3 mm de diâmetro instalado no Instituto de química da Universidade Federal de Goiás. As amostras foram diluídas em KBr (1%) e os espectros foram obtidos usando 128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . A radiação de fundo foi obtida com KBr.

4.5.6. Área superficial específica e volume médio de poros.

A caracterização da textura de um catalisador consiste na determinação da área superficial específica, da distribuição de tamanho de poros e do volume de poros, pela adsorção/dessorção de nitrogênio, que é a técnica mais utilizada para o estudo das características porosas de materiais sólidos. Basicamente, a técnica determina a quantidade de gás adsorvido no material sólido, que gera informações valiosas a respeito da estrutura e propriedades dos poros. A isoterma obtida das medidas de adsorção/dessorção representa a impressão digital da estrutura dos poros e fornece informações sobre área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros.

A área superficial específica de suportes e catalisadores foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). A distribuição de tamanho de poros e o volume de poros foi determinada a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, pelo método BJH (Barrett Joiner e Holenda). Empregou-se um equipamento Micromeritics, ASAP 2020, instalado no Laboratório de catálise (LABCAT) do Departamento de Engenharia química da Universidade federal de São Carlos, usando o nitrogênio como adsorvato. A massa utilizada nas análises foi de 0,2 a 0,3 g. As amostras foram tratadas a 190°C por 2 horas, sob vácuo, para retirada de água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a amostra foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio entra em contato com a amostra a pressões relativas (P/P_0) entre 0 e 1 faixa essa onde o fenômeno de adsorção ocorre.

4.5.7. Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS_{UV-vis}).

O DRS pode ser utilizado nas regiões do ultravioleta (200 – 800 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 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 refletância 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 refletância difusa na região do visível (200 – 800 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. Redução com hidrogênio a temperatura programada.

No caso dos catalisadores preparados, a técnica de redução à temperatura programada (TPR) permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução dos óxidos de molibdênio, níquel e cobalto a seus respectivos metais, e revelar as possíveis interações existentes entre o precursor metálico e o suporte.

Os ensaios de TPR foram realizados no equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb II, modelo 2920, contendo um detector de condutividade térmica (TCD) instalado no Laboratório de Catálise (LABCAT) do Departamento de Engenharia Química da Universidade federal de São Carlos.

Uma quantidade de amostras contendo aproximadamente 50 mg, previamente calcinadas era colocada em uma cela de quartzo e inicialmente ativada a 200°C por trinta minutos sob fluxo de N₂ com a finalidade de remover a umidade da amostra. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a medida era executadas entre 25 e 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e usando uma mistura de 5% de H₂/N₂.

4.5.9. Avaliação catalítica

A avaliação dos catalisadores foi realizada nas temperaturas de 240, 260, 280 e 300°C 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. 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 4.3.

$$\ln(p) = A - \frac{B}{C + T} \quad (4.3)$$

Onde,

$$T = 293K$$

$$A = 16,02443$$

$$B = 2869,07$$

$$C = -51,80$$

Logo,

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

Portanto,

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

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

$$Teor_{C_4H_4S} = 8,2\%$$

A conversão do tiofeno foi calculada a partir das frações molares, segundo a equação 4.4:

$$X_A = 100 * \left(\frac{\sum_{i=1}^4 x_i}{\sum_{i=1}^5 x_i} \right) \quad (4.4)$$

Onde,

X_A = conversão do tiofeno

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

$\sum_{i=1}^4 x_i$ = 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 4.5:

$$S_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^4 x_i} \quad (4.5)$$

Onde,

S_i = seletividade de um determinado produto i ;

X_i – fração molar do produto i ;

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

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

A reação ocorreu 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 foram sulfetados “*in situ*” 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 4.6:

$$(-r_A) = \left(\frac{F_{A0}}{W} \right) \times X_A \quad (4.6)$$

Onde,

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

W = massa de Mo no catalisador catalisador (g);

X_A = conversão do tiofeno

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1. Análise química

Os resultados da análise química por espectrometria de absorção atômica permitiram o cálculo dos teores de molibdênio, níquel e cobalto nos catalisadores, os quais estão apresentados na Tabela 9. Os teores estão expressos em porcentagem em massa. Os valores previstos para o teor de óxido de molibdênio foi de 12% e de 3% para o níquel e ou cobalto, em todas as amostras.

Tabela 9 – Teor de óxido de molibdênio, níquel e cobalto nos catalisadores de óxidos suportados.

Amostra	MoO ₃ (%)	NiO(%)	CoO(%)	Amostra	MoO ₃ (%)	NiO(%)	CoO(%)
Mo-Si	10,2	-	-	Mo/Si	10,7	-	-
NiMo-Si	10	2,4	-	NiMo/Si	11	2,8	-
CoMo-Si	10	-	2,4	CoMo/Si	11	-	2,8
Mo-SiTi	10,4	-	-	Mo/SiTi	10,8	-	-
NiMo-SiTi	10	2,5	-	NiMo/SiTi	10,8	2,5	-
CoMo-SiTi	10	-	2,6	CoMo/SiTi	10,8	-	2,6
Mo-SiZr	10,4	-	-	Mo/SiZr	11,5	-	-
NiMo-SiZr	10,5	2,5	-	NiMo/SiZr	12	3	-
CoMo-SiZr	10,5	-	2,6	CoMo/SiZr	12	-	3

Os teores dos metais nas amostras preparadas pelo método sol-gel *in situ* apresentaram valores menores que os previstos, que foram baseados nas quantidades dos sais de molibdênio, níquel, cobalto e dos alcóxidos de Si, Ti e Zr, considerando-se que todos os alcóxidos transformam-se em MO₂ (M= Si, Ti Zr). Além do erro intrínseco na determinação, sugere-se que devido ao fato dos sais

utilizados serem higroscópicos ocorre erro na exatidão da massa utilizada na preparação dos catalisadores.

A Tabela 10 mostra os resultados das análises químicas dos suportes de sílica-titânia e sílica-zircônia realizadas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Pode se observar nos resultados da Tabela 10, que os resultados experimentais estão bem próximos aos valores nominais calculados para se obter a razão Si/M=10 (M=Ti ou Zr) nos suportes de sílica-titânia e sílica-zircônia, evidenciando que o método de preparação se mostrou eficiente no preparado dos suportes.

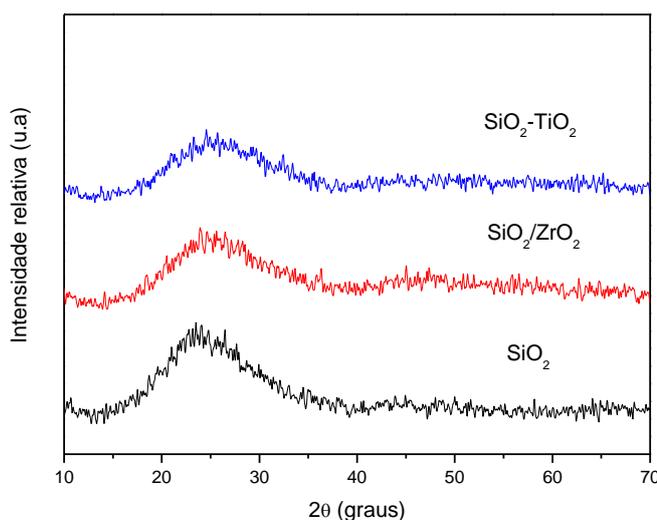
Tabela 10 - Análise química por EDX dos suportes de sílica-titânia e sílica-zircônia.

Amostra	TiO ₂ (%)		ZrO ₂ (%)	
	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
SiTi-10 (Si/Ti=10)	11,5	11,7		
SiZr-10 (Si/Zr=10)			17	17,5

5.2. Difractometria de raios X

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios X dos suportes cujos respectivos géis foram calcinados a 550°C.

Figura 16 – Difratogramas de raios X dos suportes de sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, cujos os géis foram calcinados a 550°C.



Fonte: Acevo Pessoal

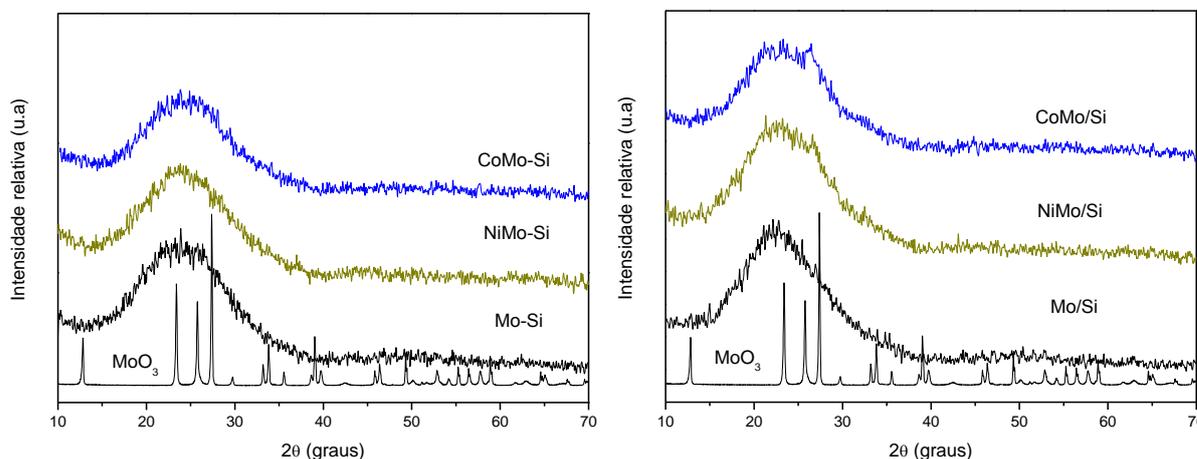
No difratograma de raios X da sílica é possível observar um halo largo na região de 2θ entre 15° e 35° relativo à matriz de sílica amorfa. A Figura 16 mostra

também os difratogramas de raios X dos suportes dos óxido misto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, com razão molar $\text{Si/M}=10$ ($\text{M}=\text{Ti, Zr}$), onde é possível observar somente o halo largo na região de 2θ entre 15° e 35° relativo à matriz de sílica amorfa. Esse resultado sugere que a ausência de picos de difração para sistemas com multicomponentes é resultado de um alto grau de mistura dos componentes óxidos devido à formação de ligações Si-O-Ti e Si-O-Zr , na rede da sílica amorfa, sem misturas de fases (IZUTSU *et al.*, 1997; WU *et al.*, 2004).

Esse alto grau de mistura é uma evidência de que o ácido cítrico agiu como agente complexante controlando a hidrólise e a condensação dos alcóxidos de Zr e Ti, muito mais reativos que o alcóxido de silício, diminuindo a velocidade das reações de hidrólise e condensação, e conseqüentemente favorecendo a formação dos óxidos mistos. Com o controle das reações de hidrólise e condensação é possível obter materiais mais homogêneos (MILLER e KO, 1997).

A Figura 17 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo óxidos de Mo, Ni ou Co suportados em sílica mesoporosa preparados *in situ* ou por impregnação.

Figura 17 – Difratogramas de raios X dos óxidos de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre sílica (a) *in situ* ou por (b) impregnação.



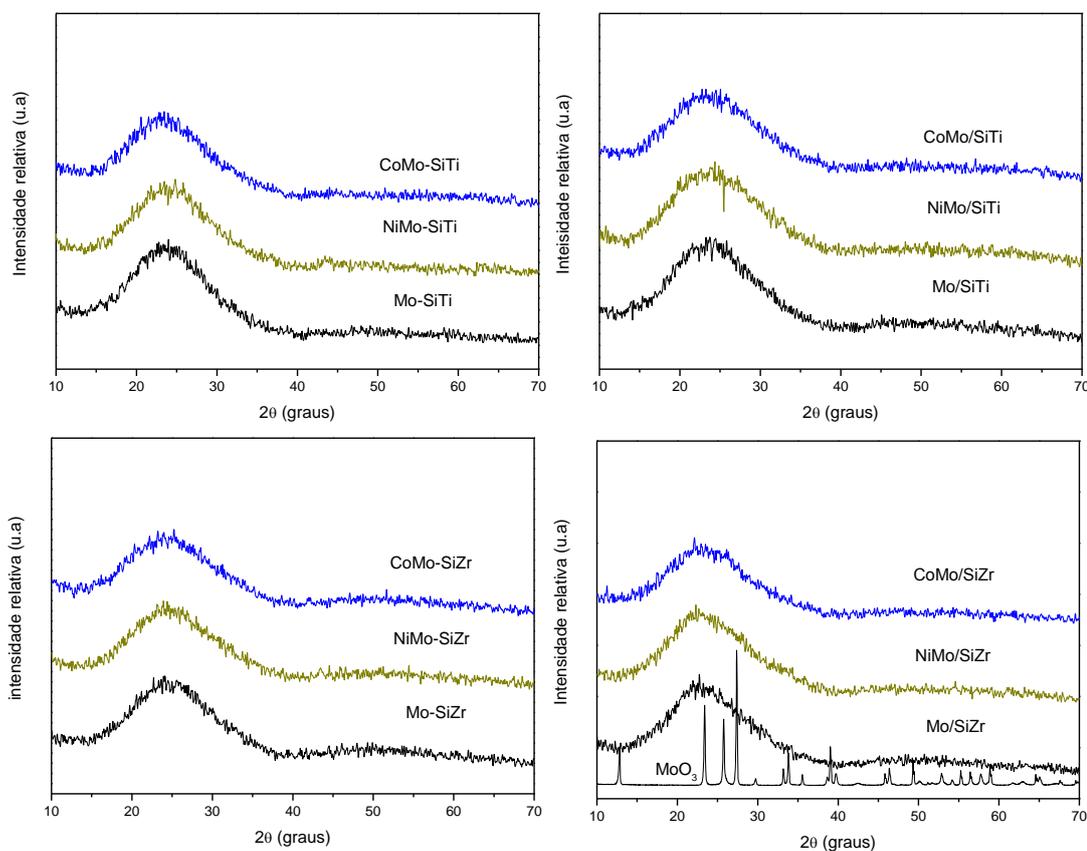
Fonte: Acervo Pessoal

Os difratogramas das amostras Mo-Si e Mo/Si não mostram difração dos planos cristalinos das fases do óxido de molibdênio ortorrômbico (MoO_3) (JCPDS-35-0609), o mesmo ocorrendo para os respectivos óxidos das amostras contendo Ni e ou Co, nas quais não se identificam reflexões correspondentes aos planos cristalinos da estrutura monoclinica das fases $\alpha\text{-NiMoO}_4$ e $\gamma\text{-NiMoO}_4$ para o

catalisador contendo Ni e da estrutura monoclnica da fase CoMoO_4 para a amostra contendo Co. Esse resultado pode estar relaciona com uma alta disperso das fases dos xidos nos suportes, como tambm foi observado por Zepeda *et al.*, (2006) e Montesinos-Castellanos e Zepeda, (2008), em catalisadores de Mo, CoMo suportados em HMS modificado com Ti. Resultados semelhantes foram reportados por Guti3rrez *et al.* (2007), os quais atribu3ram a alta disperso dos xidos em catalisadores de Mo e NiMo suportadas em SBA-15 e SBA-15 modificada com ZrO_2 , ao fato de n3o ter sido observados n3o picos de difrao das fases cristalina dos xidos. Bem como a formao de partculas muito pequenas amorfas a difrao de raios X.

A Figura 18 mostra os difratogramas das amostras de Mo, NiMo e CoMo suportados em s3lica-tit3nia e s3lica-zirc3nia preparados *in situ* e por impregnao.

Figura 18 - Difratogramas dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em s3lica-tit3nia e s3lica-zirc3nia preparados *in situ* (esquerda) e por impregnao (direita).



Fonte: Acervo Pessoal

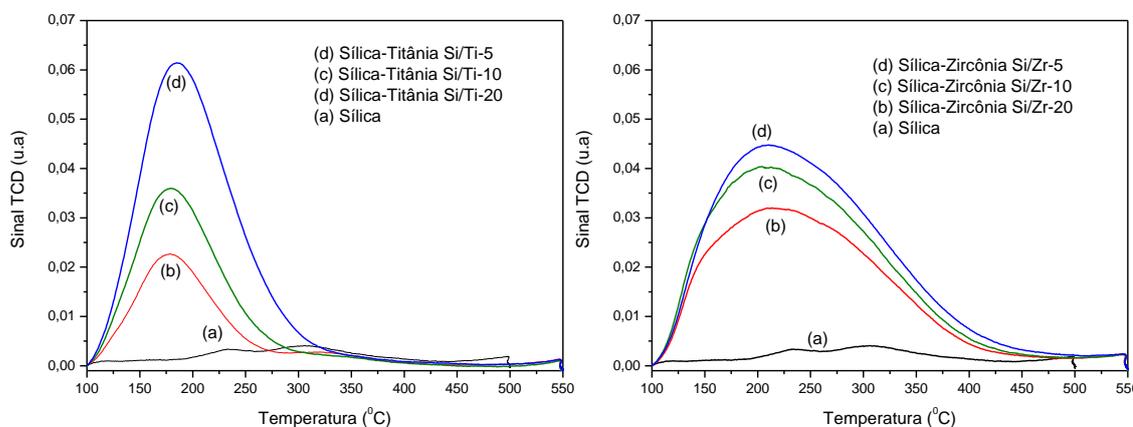
Os difratogramas não mostram difração de raios X dos respectivos planos cristalinos dos óxidos MoO_3 , CoMoO_4 e NiMoO_4 , indicando como discutido anteriormente uma alta dispersão das fases no suporte, bem como a possível formação de partículas nanométricas amorfas à difração de raios X.

5.3. Termodessorção programada de amônia (TPD- NH_3)

A termodessorção programada de amônia é um bom método para determinar as propriedades ácidas de catalisadores sólidos heterogêneos, e em particular a sua força ácida.

A Figura 19 mostra os perfis de dessorção de amônia para os suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia com diferentes razões Si/M (M=Ti ou Zr), para comparação. Para a sílica-titânia (Figura 19a) é possível observar um pico de dessorção em baixa temperatura, com o máximo em torno de 180°C , indicando a presença de sítios ácidos de força fraca ou moderada. É possível observar também dessa Figura, um aumento na quantidade de amônia dessorvida com o aumento da quantidade de Ti na amostra (Tabela 11), indicando que a quantidade de sítios ácidos aumenta com a quantidade de Ti na amostra. Como se verifica do perfil de dessorção da sílica, onde é possível observar uma pequena quantidade de amônia dessorvida, indicando que a presença de óxido de titânio é o responsável pela acidez (REN *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2009).

Figura 19 - Perfis de dessorção de amônia para os suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia.



Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 11 - Valores de amônia dessorvida das amostras de sílica e dos óxidos mistos.

Amostra	Temperatura do pico (°C)	NH ₃ dessorvida (µmol/g)
SiO ₂	-	68,3
SiTi-20 (Si/Ti= 20)	179	281
SiTi-10 (Si/Ti= 10)	179	448
SiTi-5 (Si/Ti= 5)	184	808
SiZr-20 (Si/Ti= 20)	208	720
SiZr-10 (Si/Ti= 10)	204	913
SiZr-5 (Si/Ti= 5)	210	995

A Figura 19b mostra os perfis de dessorção de amônia para os suportes de sílica-zircônia com diferentes razões Si/Zr, para comparação. É possível observar para esses sólidos um pico mais largo de dessorção com a temperatura máxima em torno de 210°C. Este pico largo é uma evidencia que, as amostras de sílica-zircônia apresentam uma grande distribuição de sítios ácidos de força fraca moderada e forte, sendo uma parcela desses sítios mais fortes que os presentes nos suportes de sílica-titânia. Como se pode observar nos valores de amônia dessorvida da Tabela 11, esses suportes apresentam uma maior acidez total, que pode ser explicada pela maior densidade de carga da ligação Si-O-Zr (CHEN, X. R.; JU, Y. H.; MOU, C. Y 2007; GAO *et al.*, 2007). Como verificado também na amostra de sílica-titânia, com o aumento de Zr ocorre um aumento da acidez do suporte de sílica-zircônia.

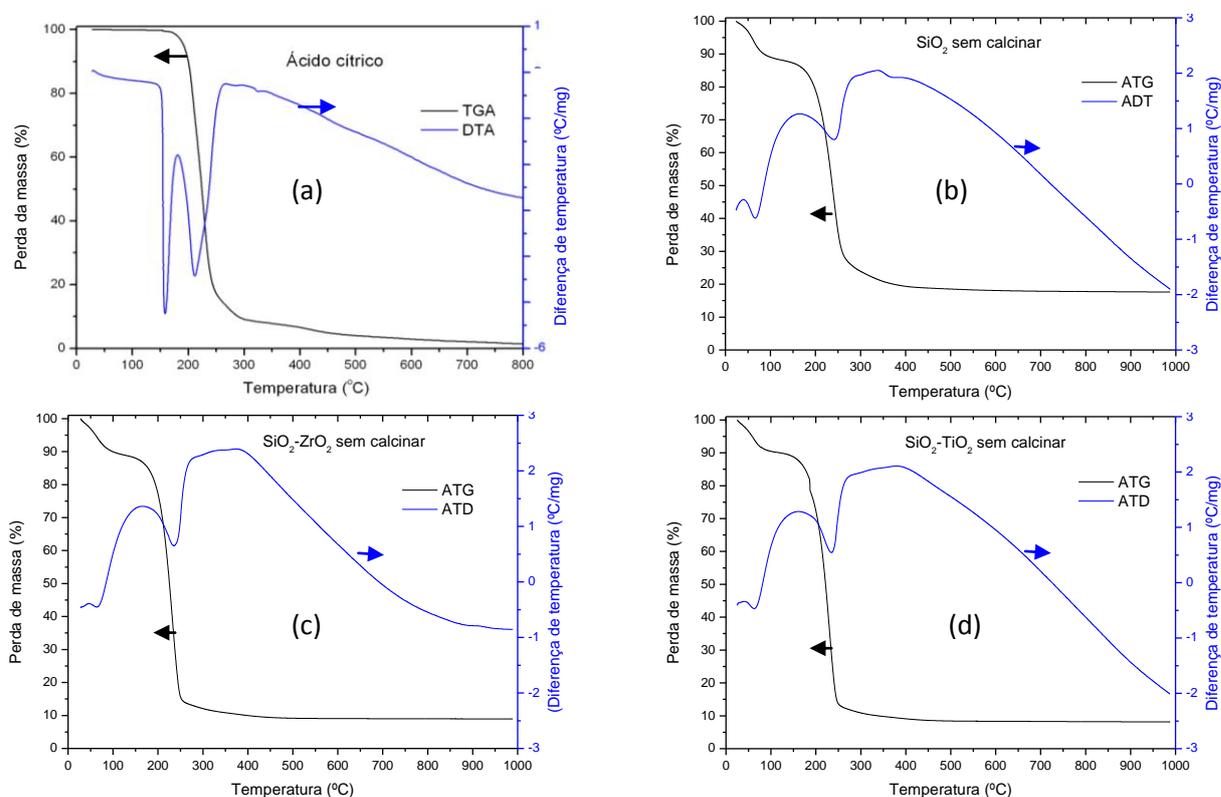
5.4. Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD)

Na Figura 20 são mostrados os resultados das análises termogravimétricas (ATG) e térmica diferencial (ATD) para os géis de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia, bem como os resultados referentes ao ácido cítrico para efeito de comparação. Na Tabela 8 estão indicadas as faixas de temperatura e as respectivas perdas de massa para cada evento, determinadas pela análise das curvas de TG.

A curva de TG do ácido cítrico mostra perda de massa de 100% referente à sua decomposição, a curva de ATD mostra dois picos em 150°C e 200°C, o primeiro está relacionado à eliminação de água e à fusão dos cristais de

ácido cítrico, enquanto que o segundo pico esta relacionado com a decomposição do mesmo. Para a amostra de sílica observa-se três eventos de perda de massa de 82% pela decomposição do ácido cítrico. As curvas de ATD apresentam três picos endotérmicos em 65, 240 e 368°C, o primeiro pico esta relacionado à perda de água presente na amostra, o segundo pico refere-se à perda de massa pela decomposição do ácido cítrico, o terceiro pico esta relacionado à decomposição de ácido cítrico que interage mais fortemente com a sílica por ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos e os grupos silanóis (TAKAHASHI *et al.*, 2000; LEE *et al.*, 2005).

Figura 20 – Curvas de TGA e DTA (a) ácido cítrico e dos suportes (b) SiO₂, (c) SiO₂-TiO₂ e (d) SiO₂-ZrO₂ preparados pelo método sol-gel.

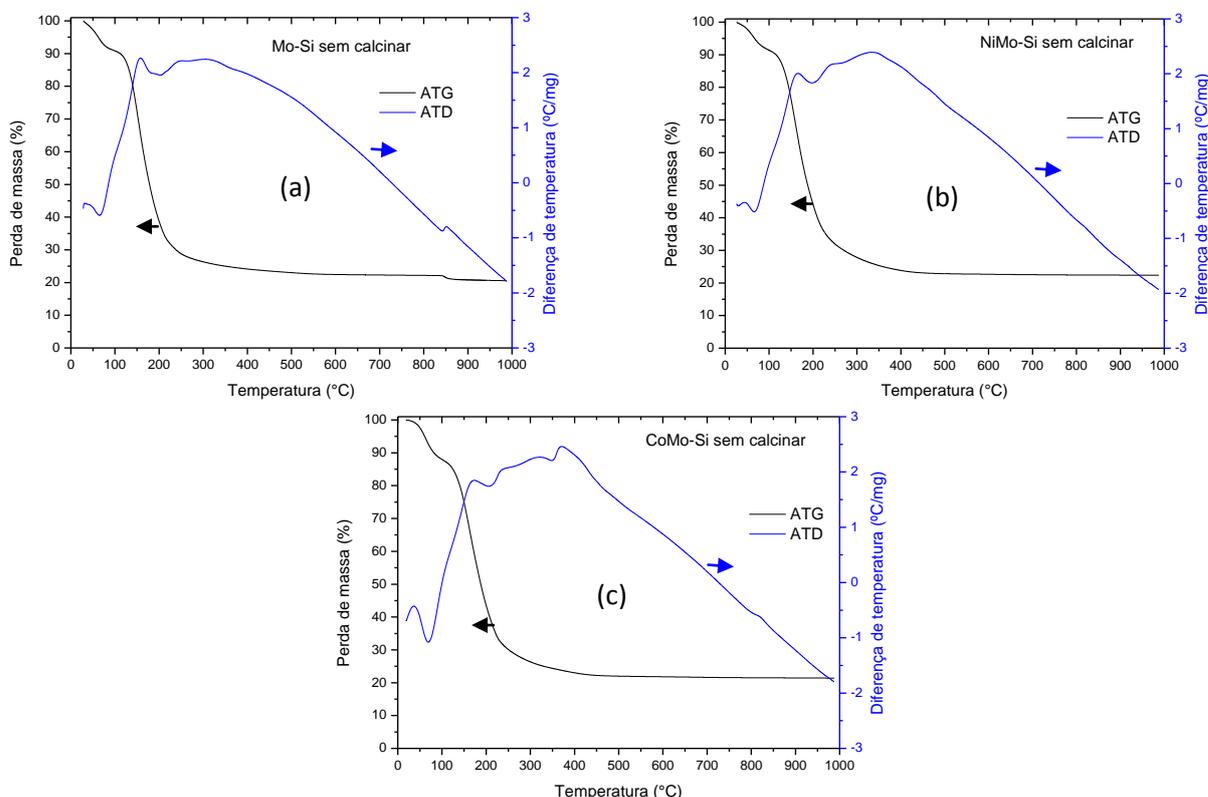


Fonte: Acervo Pessoal

Os suportes de óxidos mistos sílica-titânia e sílica-zircônia, diferente da sílica, apresentaram dois eventos de perda de massa, com perda de massa de 90 e 91% para as amostras SiO₂-TiO₂ e SiO₂-ZrO₂ respectivamente. As curvas de ATD das amostras apresentaram dois picos endotérmicos em 63 e 235°C, o primeiro e referente à perda de água, e o segundo referente à decomposição do ácido cítrico como já discutido anteriormente. Os óxidos mistos apresentaram maior perda de massa que a sílica devido à utilização de mais ácido cítrico durante a síntese.

A Figura 21 mostra as curvas de ATG e ATD dos géis precursores preparados *in situ* suportados em sílica.

Figura 21 – Curvas de ATG e ATD dos géis precursores (a) Mo-Si, (b) NiMo-Si e (c) CoMo-Si preparados pelo método sol-gel *in situ*.



Fonte: Acervo Pessoal

A curva de ATG apresenta dois ou três eventos de perda de massa (Tabela 12). As curvas de ATG e ATD do gel precursor de Mo-Si, contendo apenas Mo, apresenta dois eventos de perda de massa, e dois picos endotérmicos. O primeiro pico da curva de ATD, em 65°C é referente ao primeiro evento de perda de massa, que está relacionado à desidratação da amostra, o segundo pico em 200°C referente ao segundo evento de perda de massa, está relacionado a decomposição do ácido cítrico. As curvas de ATG e ATD do gel precursor do catalisador NiMo-Si, contendo níquel e molibdênio apresentou, como no gel precursor do catalisador Mo-Si, três eventos de perda de massa, bem como dois picos endotérmicos em 66 e 200°C referentes a desidratação e a decomposição do ácido cítrico, nitrato presente no sal de níquel, bem como, a decomposição de íons amônio presente no heptamolibdato de amônio. O terceiro evento e a pequena perda de massa em altas temperaturas podem estar relacionados com a decomposição de ácido cítrico com

maior interação com o suporte, bem como à interação com os íons molibdênio. A curva de ATG e DTA do gel precursor do catalisador CoMo-Si contendo cobalto e molibdênio apresentou três picos endotérmicos, como gel precursor do catalisador NiMo-Si, o primeiro pico é referente à perda de água, e o segundo, à decomposição de ácido cítrico, íons nitrato e amônio. O terceiro pico se relaciona à decomposição de ácido cítrico que interage mais fortemente com a sílica por ligações de hidrogênio entre os grupos carboxílicos e os grupos silanóis, (TAKAHASHI *et al.*, 2000; LEE, D. W.; IHM, S. K.; LEE, K. H *et al.*, 2005). O terceiro pico pode estar relacionado, também, à decomposição de ácido cítrico com interação com os íons de metais presentes (Co^{2+} , Mo^{4+}), devido à formação de citrato de cobalto ou molibdênio (TAKAHASHI *et al.*, 2003; KLIMOV *et al.*, 2010).

Tabela 12 - Porcentagens de perda de massa determinadas pelas curvas de TG dos géis dos suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia dos géis precursores dos catalisadores preparados via sol-gel e do ácido cítrico.

Amostra	Faixa de temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	I	II	III	I	II	III
Ácido Cítrico	25-170	170-300	-	0,7	96,2	-
SiO ₂	25-150	150-250	255-415	11,9	74,1	11,4
SiO ₂ -TiO ₂	25-140	140-245	250-425	10,6	75,7	5,93
SiO ₂ -ZrO ₂	25-150	150-250	245-422	11,9	74,1	5,42
Mo-Si	25-105	105-210	210-420	10	55,5	10,4
NiMo-Si	25-110	110-207	207-436	10	48,3	16,5
CoMo-Si	25-116	116-225	225-437	13,6	53	11,7
Mo-SiTl	25-120	120-230	230-430	11,4	70	7,32
NiMo-SiTl	25-122	122-220	220-428	13,3	63,5	11,02
CoMo-SiTl	25-120	120-222	222-432	12,2	66,6	10,9
Mo-SiZr	25-120	120-226	226-436	12,2	71,2	8,34
NiMo-SiZr	25-123	123-230	230-436	12	65,7	9,4
CoMo-SiZr	25-122	122-228	228-436	12,4	67,4	9,2

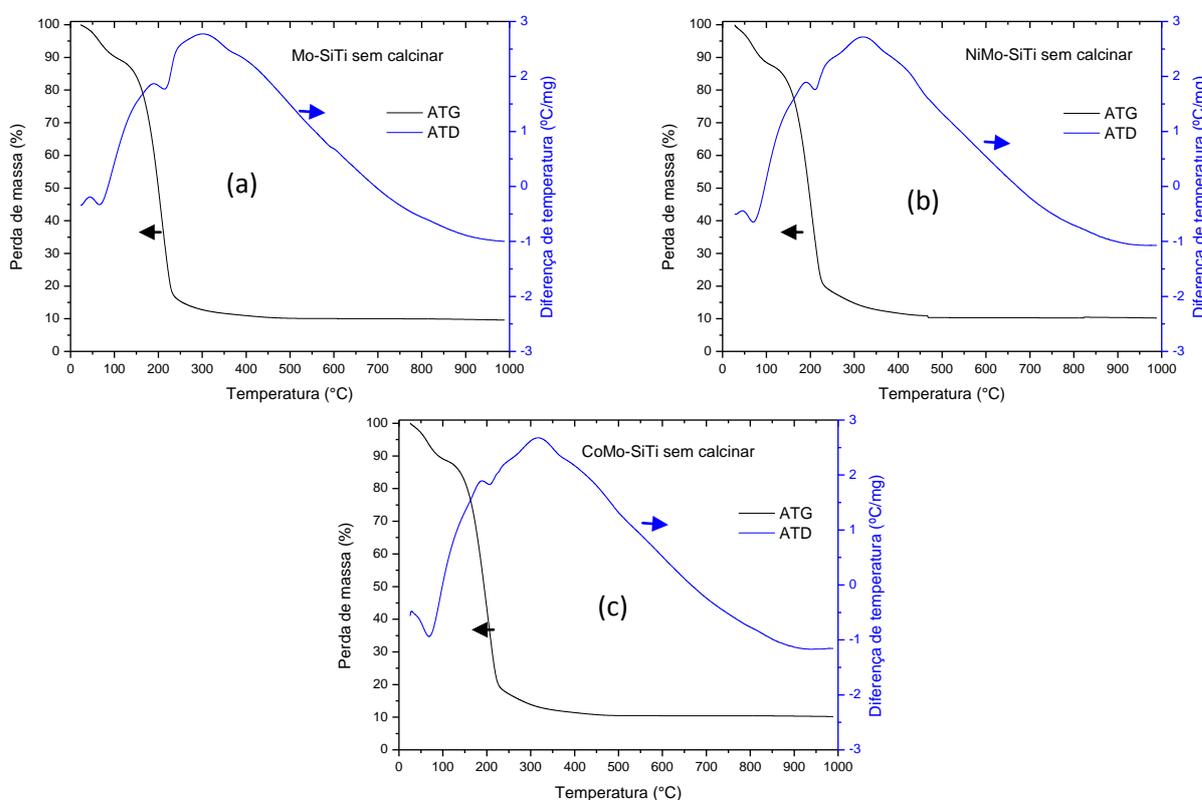
Para os géis precursores dos óxidos de interesse suportados *in situ* em óxidos mistos SiO₂-TiO₂ (Figura 22) e SiO₂-ZrO₂ (Figura 23), todas apresentaram

três eventos de perda de massa, bem como dois picos endotérmicos como os apresentados pelos géis precursores dos óxidos suportados em sílica.

O primeiro evento de perda de massa, bem como o pico endotérmico em 68°C para as amostras Mo-SiTi e Mo-SiZr, está relacionado à desidratação da amostra. O segundo evento de perda de massa, com pico em 214 e 213°C, é referente à decomposição do ácido cítrico, nitratos e íons amônio, como já discutido para as amostras suportadas em sílica. O terceiro evento é referente à decomposição do restante de ácido cítrico que não se decompôs a temperaturas inferiores, devido a maior interação do mesmo com o suporte e com os íons metálicos presente nos catalisadores Mo-SiTi e Mo-SiZr.

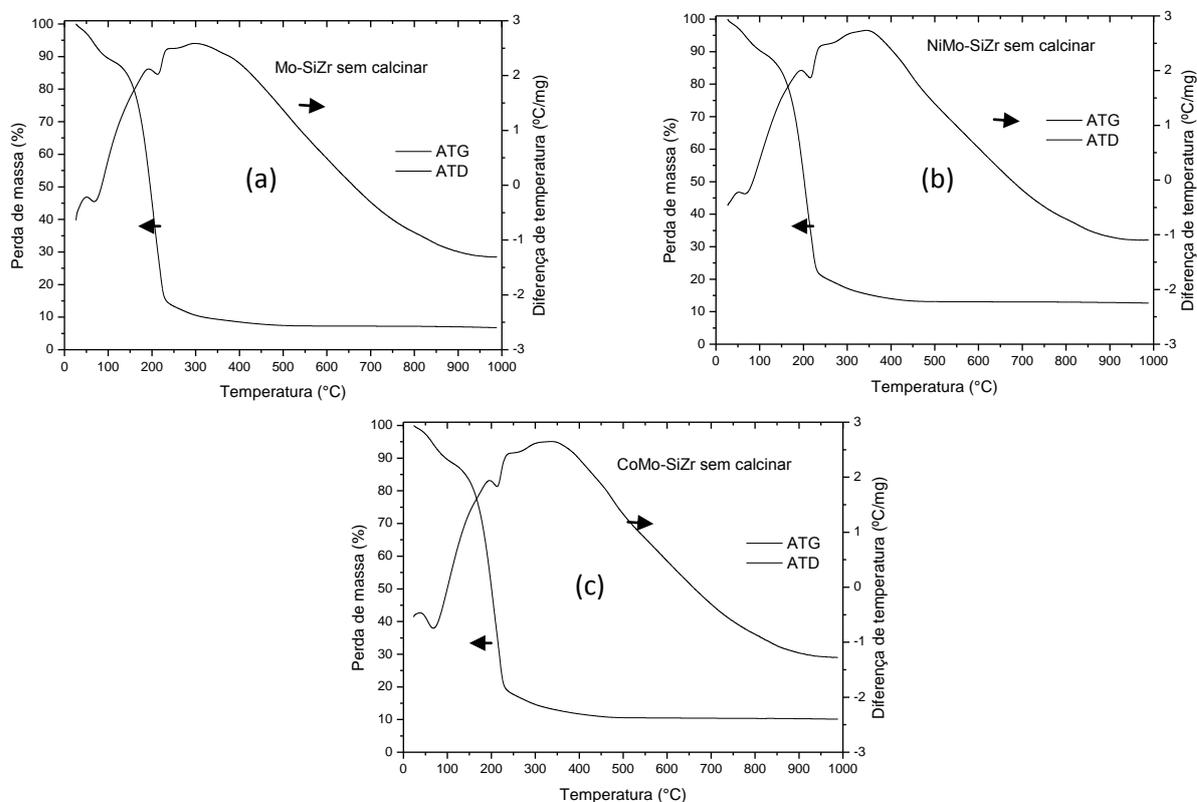
Os catalisadores bimetálicos NiMo e CoMo suportados em $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, apresentaram os mesmos eventos de perda de massa observados nos catalisadores contendo somente Mo, como se pode observar na Tabela 12.

Figura 22 – Curvas de ATG e ATD dos géis precursores dos catalisadores (a) Mo-SiTi, (b) NiMo-SiTi e (c) CoMo-SiTi preparados pelo método sol-gel *in situ*



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 23 – Curvas de ATG e ATD dos géis precursores dos dos catalisadores (a) Mo-SiZr, (b) NiMo-SiZr e (c) CoMo-SiZr preparados pelo método sol-gel *in situ*.

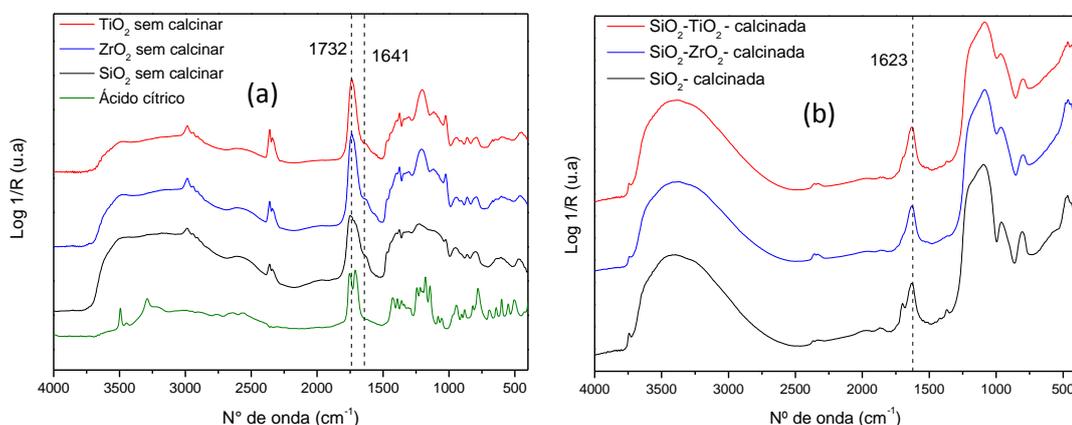


Fonte: Acervo Pessoal

5.5. Espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR)

As Figuras 24a e 24b mostram os espectros FTIR dos géis dos respectivos suportes (Figura 20a) e após a calcinação a 550°C (Figura 20b), bem como o espectro do ácido cítrico para fins de comparação.

Figura 24 – Espectros FTIR: (a) do gel do respectivo suporte (b) após a calcinação a 550°C.



Fonte: Acervo Pessoal

Os espectros dos suportes na região do infravermelho ilustram as transformações ocorridas com o tratamento térmico. Pode se observar no espectro dos géis antes da calcinação, bandas relativas aos estiramentos O-H de grupos silanóis, as quais aparecem na região de 3680-3650 cm^{-1} para grupos Si-OH isolados, e na região de 3495 cm^{-1} para grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio. Observa-se também uma banda estreita em 3498 cm^{-1} relativa ao estiramento O-H livre de ácidos carboxílicos. O alargamento desta banda indica uma maior interação dos grupos O-H do ácido cítrico com grupos M-OH (M=Ti, Zr) e grupos silanóis da sílica. Os suportes apresentam também uma banda larga na região de 2700-2500 cm^{-1} relativa aos estiramentos O-H de ácidos carboxílicos associados por ligações de hidrogênio. Na região entre 3676 e 2734 cm^{-1} também ocorrem os estiramentos O-H de moléculas de água. Observa-se nos espectros do ácido cítrico, absorções em 1754 e 1707 cm^{-1} , características de estiramento C=O de ácido policarboxílico (BELLAMY, 1975; KLOTZ *et al.*, 1999). Para os géis não calcinados não são observadas as bandas descritas anteriormente, mas aparece uma banda em 1734 cm^{-1} referente ao estiramento C=O e uma banda em 1641 cm^{-1} referente ao estiramento de grupos carboxílicos que formam ligações de hidrogênio com grupos silanóis. Esta interação entre o ácido cítrico e a sílica foi reportada por Takahashi *et al.*, (2000) na preparação de compósitos de sílica e ácido cítrico e é tanto maior quando maior é a proporção molar de ácido cítrico.

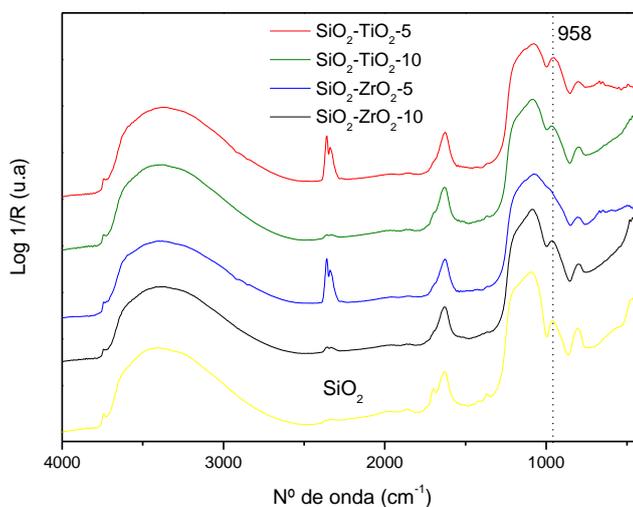
Com o tratamento térmico, as bandas referentes ao ácido cítrico desaparecem. No espectro do suporte de sílica é possível observar bandas relativas aos estiramentos O-H de grupos silanóis, as quais aparecem na região de 3680-3650 cm^{-1} para grupos Si-OH isolados, e na região de 3495 cm^{-1} para grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio. Os espectros também mostram bandas em torno de 1100 e 1220 cm^{-1} que estão relacionadas ao estiramento assimétrico Si-O-Si (Bellamy, 1975), as quais ficam mais definidas nas amostras aquecidas a 550°C. As bandas em torno de 800 e 460 cm^{-1} são devidas, respectivamente, ao estiramento simétrico Si-O-Si e à deformação angular Si-O-Si. A banda em 958 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Si-O de grupo silanol. As amostras apresentam uma banda em 1623 cm^{-1} referente ao estiramento de moléculas de água adsorvida nos suportes.

Para as amostras dos suportes com óxidos mistos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ é possível observar as mesmas bandas descritas anteriormente para o suporte de sílica, sendo que, estas amostras apresentaram um alargamento da banda em 1090 e 958 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si e ao estiramento Si-O de grupos silanol e a diminuição da intensidade das bandas em 800 e 460 cm^{-1} . O alargamento e a diminuição destas bandas podem estar relacionados à presença das ligações Si-O-Ti ou Si-O-Zr.

O efeito da adição de Ti e Zr na estrutura da sílica pode ser mais bem observado na Figura 25, onde se mostram os espectros de infravermelho dos suportes de óxido misto $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ com razão molar de Si/M (M=Ti, Zr) de 10 e 5. Para a amostra de sílica-titânia ocorreu um aumento da intensidade da banda em 958 cm^{-1} e uma diminuição das bandas em 800 e 400 cm^{-1} , bandas relacionadas com a ligação Si-O-Si (KLEIN, S.; THORIMBERT, S.; MAIER, W. F *et al.*, 1996; GAO e WACHS, 1999).

Coincidente com esse resultado, Klein *et al.* (1996) estudaram sistemas de óxidos mistos, mostrando a evolução destas bandas da sílica com o aumento da quantidade de Ti introduzida na estrutura da sílica, onde foi observado, que com o aumento da quantidade Ti ocorre um aumento da intensidade da banda em torno de 960 cm^{-1} devido ao aparecimento da ligação Si-O-Ti e uma diminuição das bandas em 800 e 400 cm^{-1} .

Figura 25 – Espectros FTIR dos suportes constituídos por óxidos mistos com razão Si/M =10 e 5 (M=Ti, Zr) preparados pelo método sol-gel calcinados a 550°C.



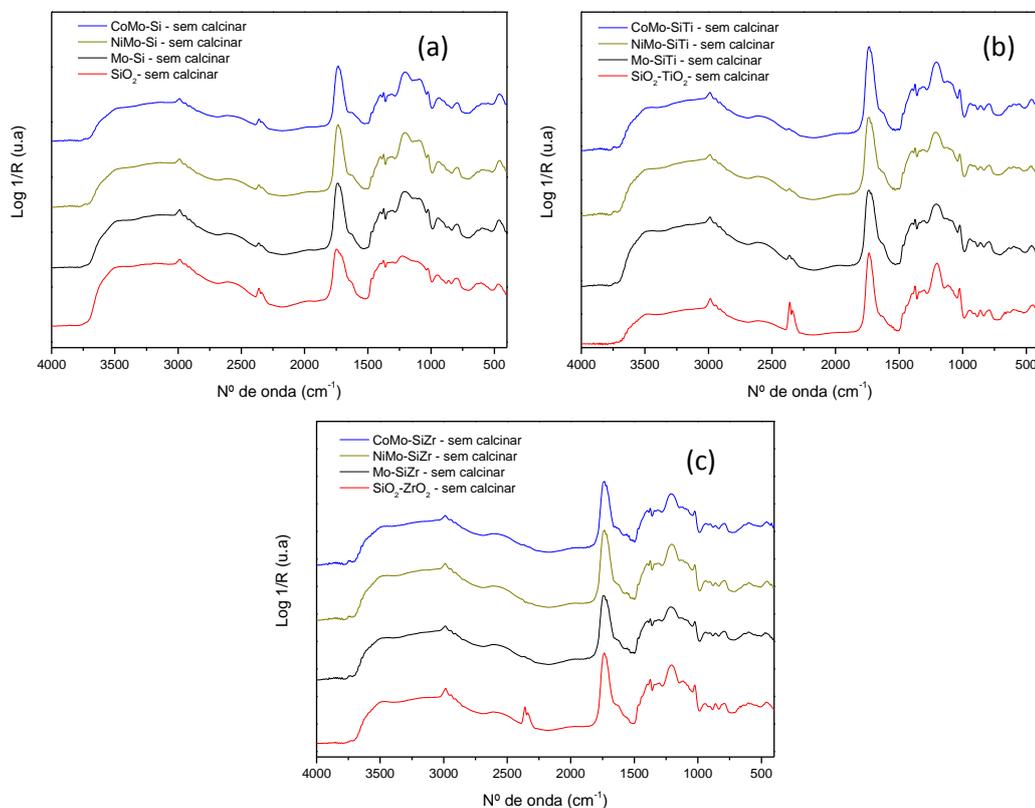
Fonte: Acervo Pessoal

Para a amostra com Zr, com o aumento de Zr ocorreu o desaparecimento da banda de silanol em 958 cm^{-1} e o alargamento da banda em 1090 cm^{-1} , bem como a diminuição das bandas em 800 e 400 cm^{-1} , bandas essas relacionadas com a ligação Si-O-Si.

Wu *et al.*, (2004), ao preparar aerogéis de óxidos mistos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, os autores observaram nos espectros de infravermelho o deslocamento da banda em 1090 cm^{-1} para valores de menores números de onda e o alargamento e o desaparecimento da banda de silanol em 958 cm^{-1} , bem como a diminuição das bandas em 800 e 460 cm^{-1} com o aumento do teor de Zr no aerogel, onde esta diminuição esta relacionada à formação das ligações Si-O-Zr e à diminuição das ligações Si-O-Si, indicando a incorporação de Zr na estrutura da sílica e, a diminuição e alargamento da banda de silanol, é outro indicio de uma grande homogeneidade do óxido misto formado.

A Figura 26a mostra os espectros dos géis precursores dos óxidos de Mo, NiMo e CoMo suportados *in situ* em sílica antes da calcinação.

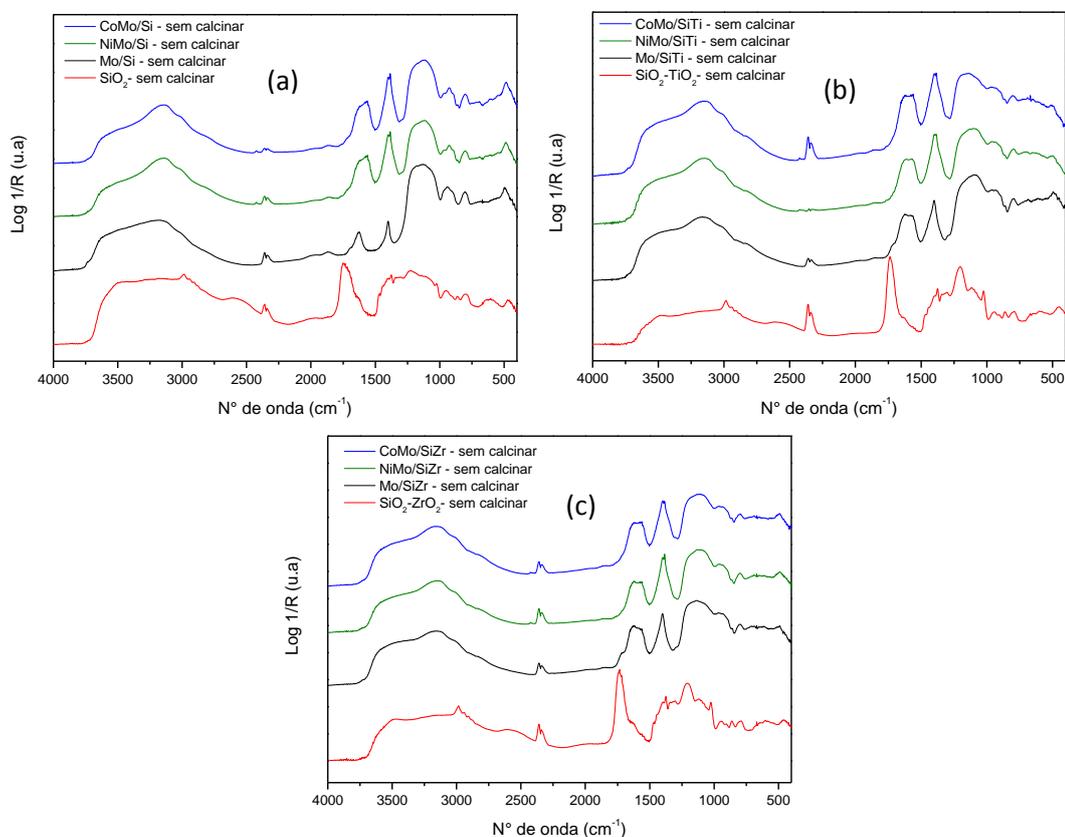
Figura 26 – Espectros FTIR dos géis precursores dos óxidos suportados em: (a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e (c) $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados pelo método sol-gel *in situ* não calcinados.



Antes da calcinação, observa-se bandas características do ácido cítrico descrito anteriormente, observa-se também nos espectros dos catalisadores não calcinados, uma única banda de estiramento C=O em 1733 cm^{-1} e uma absorção larga na região em 1630 cm^{-1} referente ao estiramento de grupos carboxílicos que formam ligações de hidrogênio com grupos silanóis, podendo ser atribuído também à interação da carboxila do ácido cítrico com os íons dos metais Mo, Ni ou Co presente nas amostras formando íons citratos coordenados (TAKAHASHI *et al.*, 2000; NAKAMOTO, 1986). O mesmo foi observado nos espectros dos géis precursores suportados em sílica-titânia e sílica-zircônia, como mostram as Figuras 22b e 22c respectivamente.

A Figura 27 mostra os espectros de infravermelho dos catalisadores preparados por impregnação com ácido cítrico suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia não calcinados e dos respectivos suportes para comparação.

Figura 27 – Espectros FTIR dos sais precursores dos óxidos suportados em: (a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e (c) $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados por impregnação com ácido cítrico não calcinados.



Fonte: Acervo Pessoal

Os espectros mostram bandas relativas aos estiramentos O-H de grupos silanóis, as quais aparecem na região de 3680-3650 cm^{-1} para grupos Si-OH isolados, e na região de 3495 cm^{-1} para grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio. Observa-se também uma banda estreita em 3498 cm^{-1} relativa ao estiramento O-H livre de ácidos carboxílicos.

Os espectros da Figura 27 mostram também um deslocamento da banda de C=O da carboxila do ácido cítrico de 1725 e 1719 cm^{-1} para 1631 e 1563 cm^{-1} e o aparecimento de uma banda intensa em 1400 cm^{-1} , o deslocamento e o aparecimento destas bandas é devido aos estiramentos assimétrico e simétrico de do íon carboxilato (COO^-) que ocorre pela formação de citrato coordenado nos íons de Mo, Ni e ou Co (BELLAMY, 1975; KLIMOV *et al.*, 2010a; 2010b).

O aparecimento destas bandas foi observado por Klimov *et al.* (2010), na preparação de catalisadores de Mo e CoMo suportados em alumina, utilizando ácido cítrico na preparação de citratos de Mo e CoMo, os quais foram impregnados em alumina. Esses autores observaram nos espectros de infravermelho dos citratos bandas em 1618 e 1425 cm^{-1} e bandas referente ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente do íons carboxilato (COO^-) dos complexos preparados.

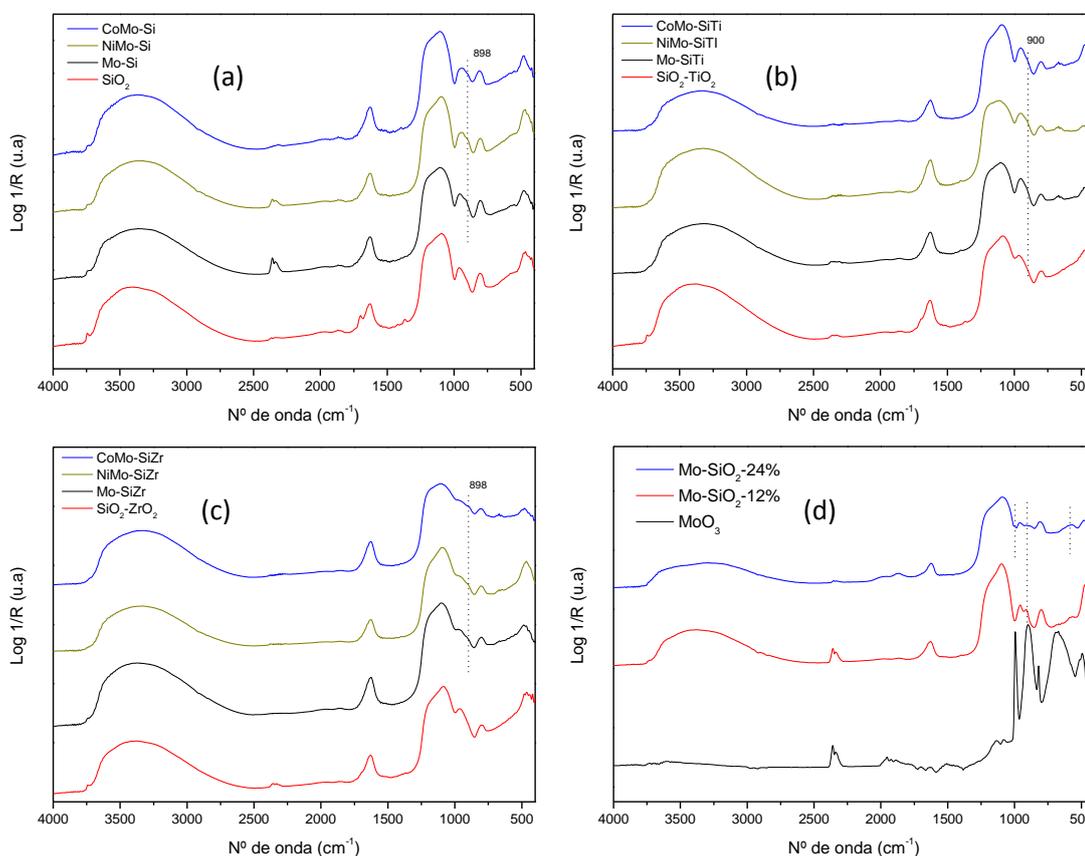
Os catalisadores (Figura 27) também apresentaram as bandas referentes às ligações Si-O-Si em 1200, 800 e 400 cm^{-1} , como discutido anteriormente para os seus respectivos suportes calcinados a 550°C.

A Figura 28 mostra os espectros de infravermelho dos catalisadores contendo óxidos de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica ou em óxidos mistos preparados via sol-gel e calcinados a 550°C. É possível observar o desaparecimento das bandas referentes ao ácido cítrico, indicando a completa decomposição da matéria orgânica. Nos espectros aparecem bandas referentes aos estiramentos O-H de grupos silanóis isolados e ligados por ligação de hidrogênio, bem como as bandas relacionadas aos grupos Si-O-Si, de forma semelhante ao que já foi discutido anteriormente.

Nos espectros de infravermelho das amostras de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica e nos óxidos mistos é possível observar o aparecimento de uma banda larga de baixa intensidade em torno de 900 cm^{-1} , referente a vibração da ligação Mo-O-Mo do óxido de molibdênio (ZEPEDA *et al.*, 2006; 2008). A Figura 28d mostra os espectros de infravermelho do óxido de molibdênio, preparado pela a

calcinação a 550°C do heptamolibdato de amônio, e de amostras de óxido de molibdênio suportados *in situ* em sílica mesoporosa preparada pelo método sol-gel, onde é possível observar mais claramente a evolução da banda em 900 cm⁻¹ para a amostra com 12% de Mo e o aparecimento de novas bandas no espectro da amostra com 24% de Mo, como foi observado por Thanabodeekij *et al.*, (2007), em amostras com diferentes teores de Mo suportados em MCM-41, os autores observaram que quanto maior a quantidade de Mo maior e a intensidade da banda referente à ligação Mo-O-Mo.

Figura 28 – Espectros FTIR dos óxidos suportados em: (a) SiO₂, (b) SiO₂-TiO₂, (c) SiO₂-ZrO₂ preparados pelo método sol-gel *in situ* (d) do MoO₃ mássico e suportado em sílica com 12 e 24 % e calcinados a 550°C.

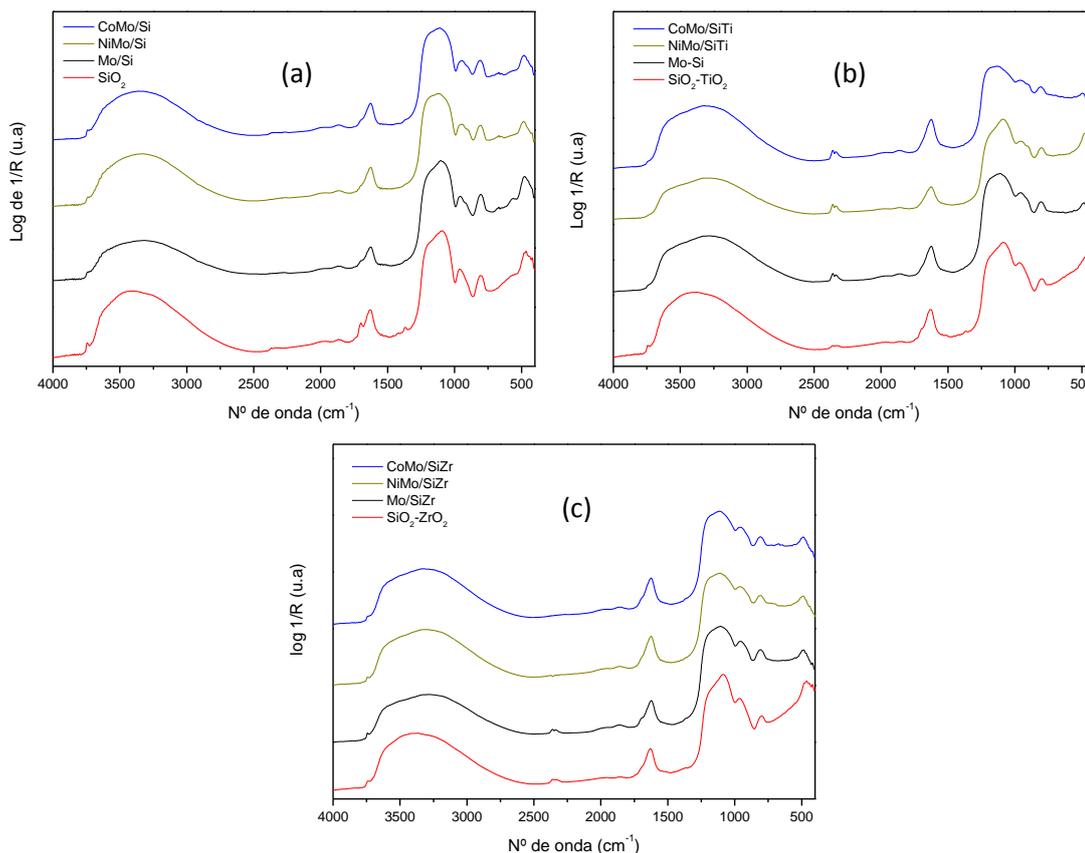


Fonte: Acervo Pessoal

Os espectros das amostras preparadas por impregnação utilizando ácido cítrico como agente complexante, calcinadas a 550°C são mostradas na Figura 29. Os espectros dessa Figura mostram, semelhante aos catalisadores preparados *in situ*, bandas referentes às ligações OH de água e silanol, bem como as bandas referentes às ligações Si-O-Si. Os espectros também apresentaram a

banda em 900 cm^{-1} referente à ligação Mo-O-Mo do óxido de molibdênio, sendo que, esta banda está mais definida nos espectros dos catalisadores preparados por impregnação, o que pode estar relacionado ao tamanho dos cristalitos presentes nas amostras.

Figura 29 – Espectros FTIR dos óxidos suportados em: (a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e (c) $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados por impregnação com ácido cítrico e calcinados a 550°C .



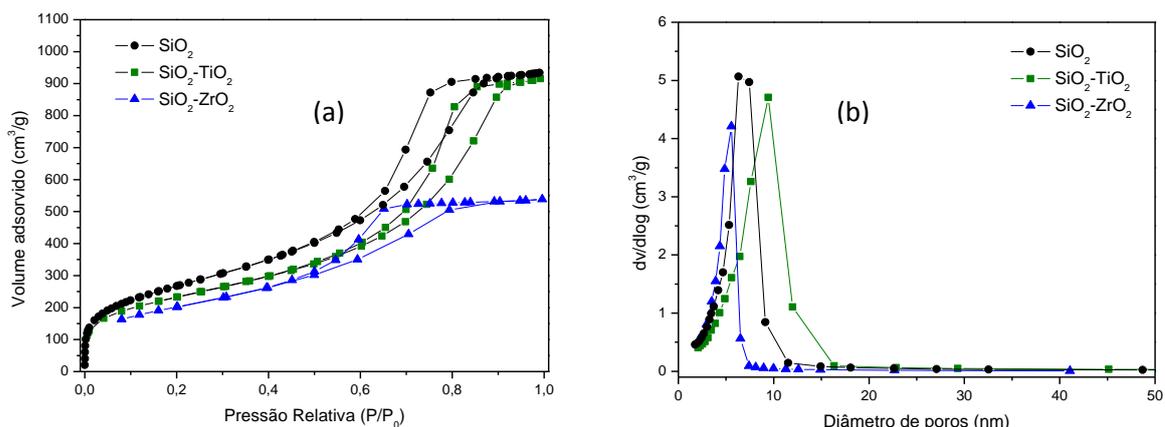
Fonte: Acervo Pessoal

5.6. Área superficial específica

A área superficial específica e a porosidade são duas propriedades importantes em catalisadores heterogêneos. A área superficial é um critério crucial para catalisadores sólidos uma vez que esta determina a acessibilidade aos sítios ativos e está frequentemente relacionada com a atividade catalítica. A geometria do poro em um catalisador heterogêneo controla os fenômenos de transporte é fator importante na seletividade de reações catalíticas (ERTL *et al.* 1997; FIGUEIREDO *et al.* 1996). Propriedades como volume de poro e distribuição de tamanho de poros são, portanto, parâmetros essenciais para catálise.

A Figura 30 mostra as isotermas da adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados pelo método sol gel calcinados a 550°C. Esses suportes apresentaram isotermas do tipo IV que são características de materiais mesoporosos (SING *et al.*1985), como foi constatado pelos valores de diâmetros de poros descritos na Tabela 9. Verifica-se das isotermas dos suportes estudados o fenômeno de histerese do tipo H2, que é frequentemente observado em sílicas amorfas, com poros no formato de “pote de tinta”. Este tipo de poro é uma variação do poro cilíndrico com uma extremidade fechada, no qual a extremidade apresenta um raio menor do que o corpo do poro. Nesse tipo de poro, o ramo inferior da curva com histerese, ou seja, o ramo de adsorção determina o raio do corpo do poro, enquanto que o ramo de dessorção leva ao raio da extremidade aberta (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Figura 30 – (a) Isoterma de adsorção/dessorção (b) curvas de distribuição de tamanho de poro dos suportes calcinados a 550°C



Fonte: Acervo pessoal

Os resultados obtidos nas medidas de área superficial específica (BET) e de volume e diâmetro médio de poros (BJH) dos suportes estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Área superficial específica (BET) e volume e tamanho de poros (BJH) dos suportes.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)
SiO ₂	963	1,5	5,2
SiO ₂ -TiO ₂	822	1,4	6,4
SiO ₂ -ZrO ₂	731	0,9	4,4

Pode-se observar na Tabela 13 uma diminuição da área da sílica com a incorporação de Ti. Este comportamento foi encontrado por diversos autores e em diversas rotas sol-gel para a síntese dos óxidos $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Isto deve-se provavelmente, a um aumento na distorção da rede da sílica com a introdução do TiO_2 formando estruturas mais densas. A adição de Zr a sílica resultou em uma diminuição mais acentuada da área superficial em relação à amostra com Ti, como se pode observar nos valores da Tabela 13. Este comportamento foi observado por diversos autores (WU *et al.*, 2004; AKKARI *et al.*, 2005), esta diminuição foi atribuída à formação de óxidos mistos com textura mais compacta, em relação a sílica, com a formação de clusters com ligações cruzadas. Uma evidência desta estrutura compacta é a diminuição do volume e do diâmetro dos poros, como se pode observar nos valores da Tabela 13.

As curvas de distribuição de tamanho de poro obtidas pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), para os suportes termicamente tratados (Figura 30b) mostram que a faixa de distribuição de poros é relativamente estreita, estando os valores de volume de poros representados na Tabela 13.

A estreita faixa de distribuição de tamanhos de poros indica que os suportes preparados apresentam considerável homogeneidade em sua estrutura de poros. Esta estrutura relativamente definida de poros é atribuída à utilização do ácido cítrico como direcionador de poros (TAKAHASHI *et al.*, 2003; LEE *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2009).

A formação dos poros nas sílicas utilizando-se ácido cítrico como direcionador de poros foi descrita por Takahashi *et al.* (2000, 2003), o ácido cítrico ocupa espaços dentro da estrutura dos suportes, interagindo com suporte por ligações de hidrogênio. Essas ligações são de intensidade relativamente fraca e não impedem a condensação dos grupos silanóis durante o aquecimento para formação e envelhecimento do gel. A eliminação do ácido cítrico para formação dos poros ocorre depois que a estrutura da sílica já possui um número grande de ligações siloxano, o que minimiza o encolhimento da estrutura durante o aquecimento. O ácido cítrico decompõe-se numa temperatura relativamente alta, permitindo a formação de um grande número de ligações siloxano, o que resulta em um material com volume alto e homogêneo de poros. Sendo o mesmo atribuído para as amostras de óxidos mistos.

Para os óxidos mistos o ácido cítrico atua como agente formador de poros e, também, como agente complexante para diminuir a taxa de hidrólise e condensação dos alcóxidos de Ti e Zr.

A Tabela 14 apresenta os valores da área superficial específica (BET) e de volume e tamanho médio de poro (BJH) das amostras de óxidos suportados e calcinados a 550°C preparados *in situ* ou por impregnação

Tabela 14 – Área superficial específica e volume e diâmetro médio de poros das amostras de óxidos suportados preparados por *in situ* ou impregnação.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
Mo-Si	700	1,1	5,6
NiMo-Si	674	0,8	4,6
CoMo-Si	665	0,8	4,6
Mo-SiTi	527	0,9	7,0
NiMo-SiTi	549	1,0	7,8
CoMo-SiTi	490	0,9	7,4
Mo-SiZr	556	0,9	7,0
NiMo-SiZr	524	0,9	7,0
CoMo-SiZr	509	1,0	7,7
Mo/Si	423	0,9	6,6
NiMo/Si	437	0,8	6,0
CoMo/Si	421	0,7	5,7
Mo/SiTi	387	0,4	5,0
NiMo/SiTi	367	0,3	5,0
CoMo/SiTi	361	0,4	4,6
Mo/SiZr	371	0,4	4,5
NiMo/SiZr	368	0,4	4,0
CoMo/SiZr	348	0,4	4,3

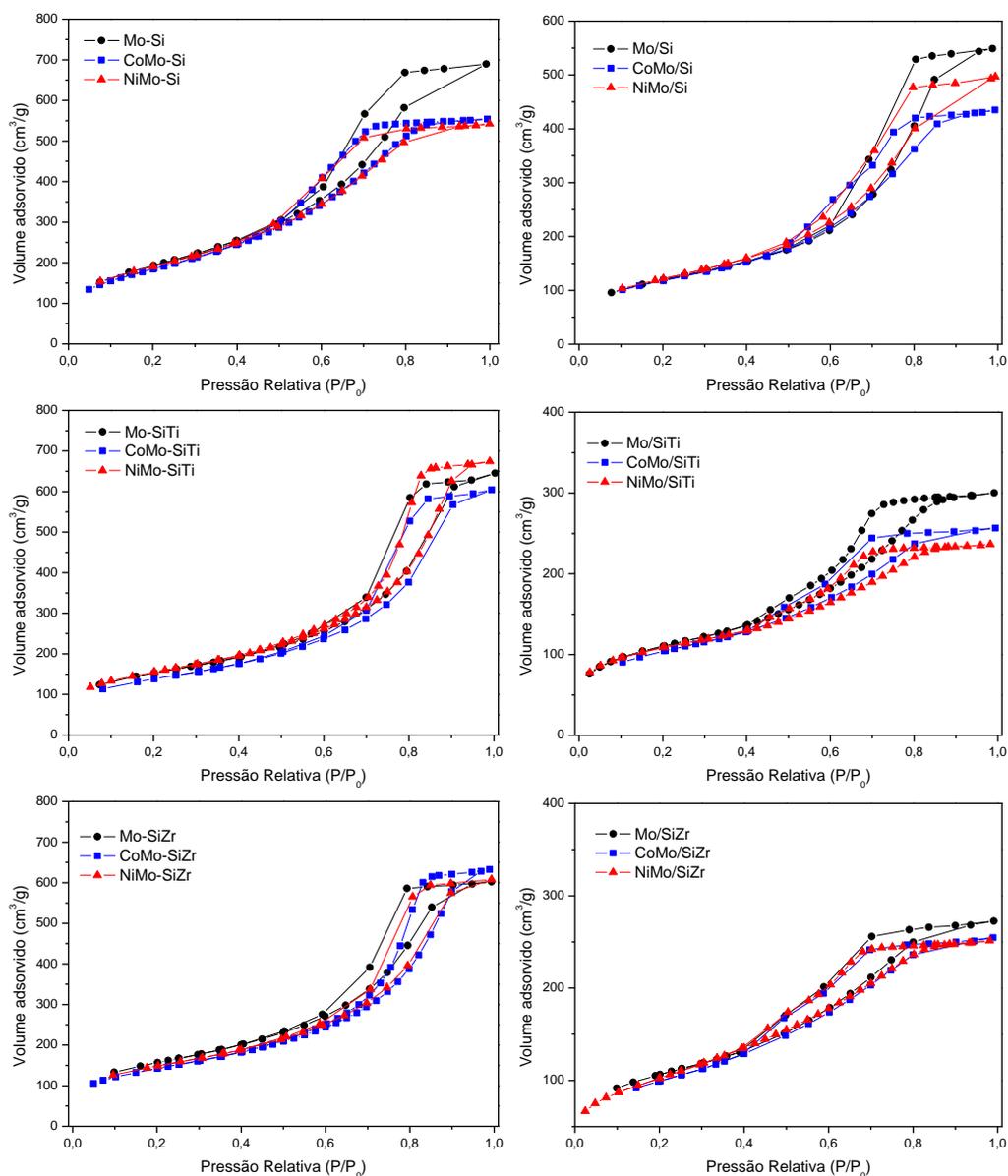
É possível observar da Tabela 14 que a incorporação dos metais (Mo, Ni e ou Co), nas amostras preparadas *in situ*, levou a uma diminuição da área superficial específica e do volume de poros, comparado aos suportes puros. Este resultado sugere que os óxidos se formam, mesmo que parcialmente, no interior dos

poros dos suportes resultando na diminuição da área superficial e do volume de poros.

As amostras preparadas por impregnação apresentaram uma diminuição maior na área superficial específica em relação às amostras preparadas *in situ*. Esta diminuição é atribuída à formação de partículas maiores dos óxidos nos suportes, ocorrendo o bloqueio parcial dos poros do suporte diminuindo a área superficial e o volume de poros. A diminuição da área superficial de catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílicas (SBA-15 e HMS) foi observada por vários autores, também atribuída ao bloqueio dos poros pelos óxidos formados, após a calcinação (GUTIERREZ *et al.*, 2007; ZEPEDA *et al.*, 2008). A variação nos diâmetros médios de poros encontrados, comparado os valores dos suportes (Tabela 13) e os catalisadores (Tabela 14), para os catalisadores *in situ*, pode ser devido à presença dos metais Mo, Ni e Co alterando o tamanho dos poros durante a síntese. Para as amostras impregnadas os valores estão dentro do erro experimental do equipamento de análise de adsorção/dessorção de N₂.

A Figura 31 mostra as isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de óxidos Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados *in situ* e por impregnação e calcinados a 550°C. As amostras de óxidos suportados apresentaram, também, isotermas do tipo IV, como seus respectivos suportes, bem como o fenômeno de histerese do tipo H2, característico de materiais mesoporosos.

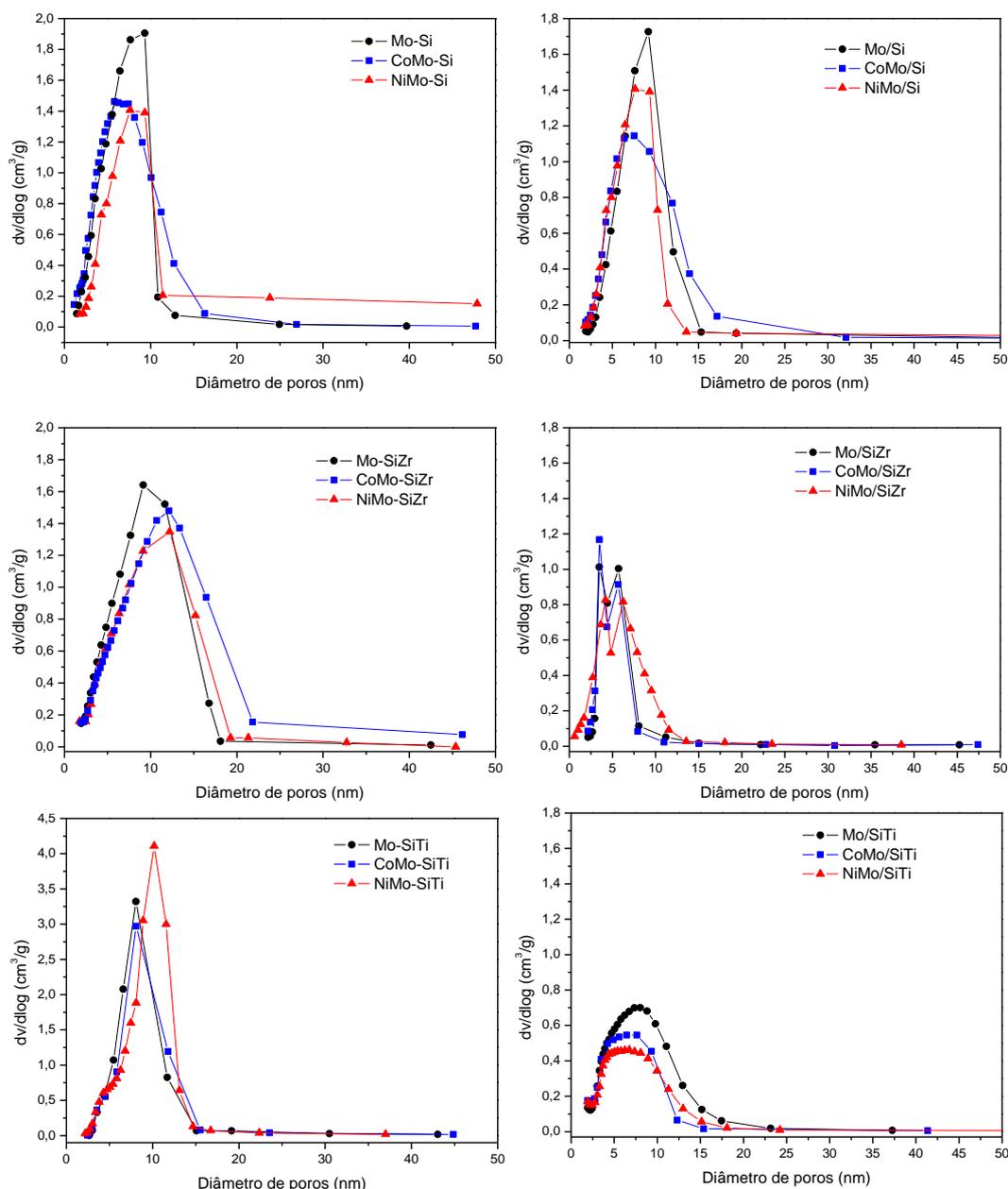
Figura 31 – Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados (esquerda) *in situ* e (direita) impregnação.



Fonte: Acervo Pessoal

A Figura 32 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poro obtidas pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), dos catalisadores de óxidos Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados *in situ* e por impregnação e calcinados a 550°C.

Figura 32 – Curvas de distribuição de diâmetro e volume de poros dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo, suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados *in situ* (esquerda) e impregnação (direita) e calcinados a 550°C.



Fonte: Acervo pessoal.

As curvas mostram, como ocorreu com seus respectivos suportes, que a faixa de distribuição de poros é relativamente estreita, estando os valores de volume de poros representados na Tabela 14. Essa estreita distribuição foi, também, atribuída à utilização do ácido cítrico.

Nas curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores de Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparadas por

impregnação (Figura 32), é possível observar que essas amostras apresentam, como os catalisadores preparados *in situ*, uma faixa relativamente estreita de distribuição de poros, estando seus valores de volumes e tamanhos de poros na Tabela 14. As amostras impregnadas apresentaram uma diminuição nos volume de poros, atribuído a bloqueio dos poros pelos óxidos formados na superfície dos suportes.

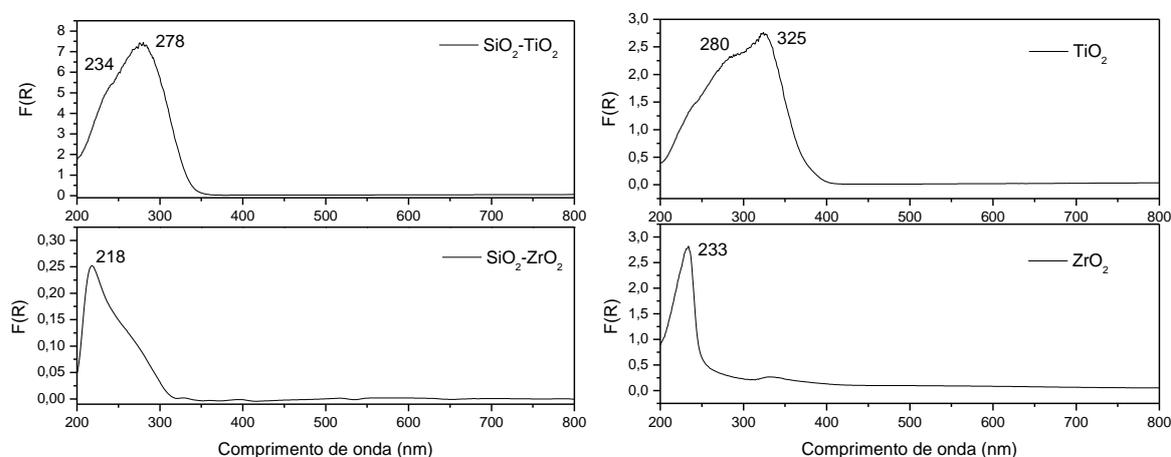
5.7. Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS_{UV-vis})

A Figura 36 mostra os espectros de DRS_{UV-vis} dos suportes de sílica-zircônia e sílica-titânia calcinados a 550°C, bem como os espectros da titânia e zircônia. O suporte de sílica-titânia apresentou absorção em 234 nm, que é atribuída à transição eletrônica do ligante (O²⁻) para o metal (Ti⁴⁺), associados a sítios isolados de Ti⁴⁺ estrutural com coordenação tetraédrica, e uma banda de absorção em 278 nm, de Ti com coordenação octaédrica, provavelmente com estrutura Ti-O-Si-O-Ti. Estas bandas são uma clara evidencia que o titânio foi incorporado na estrutura da sílica (WU *et al.*, 2009; ZEPEDA, 2008).

O espectro da sílica-titânia não mostra absorção entre 330 a 400 nm, característico de Ti na forma de anatase, o que reforça a ideia de que a maioria dos íons Ti estão incorporados na estrutura da sílica, como se pode observar no espectro da titânia comercial (P25) com mistura de fases cristalinas de rutilo e anatase na Figura 36 (direito) (WU *et al.*, 2009; ZEPEDA, 2008; KLIMOVA *et al.*, 2010).

No Espectro do suporte sílica-zircônia e possível observar duas bandas de absorção, em 218 nm e uma banda larga em 270 nm. A primeira banda de absorção é referente à transição eletrônica do ligante (O²⁻) para o Zr⁴⁺ com baixo estado de coordenação (coordenação tetraédrica) (YU *et al.*, 2010). Para a amostra de zircônia a banda em 230 nm é referente a transferência do ligante-metal da ligação Zr-O-Zr. Essa banda é uma evidencia que o Zr esta bem disperso na rede da sílica. A banda larga no espectro de absorção do suporte de sílica-zircônia, com o máximo em 270 nm, é associada à transferência de elétrons do ligante para metal da ligação Si-O-Zr (CHAUDHARI *et al.*, 2000; YU *et al.*, 2010).

Figura 33 - Espectros de DRS_{UV-Vis} dos suportes de sílica-zircônia e sílica-titânia calcinados a 550°C.



Fonte: Acervo Pessoal

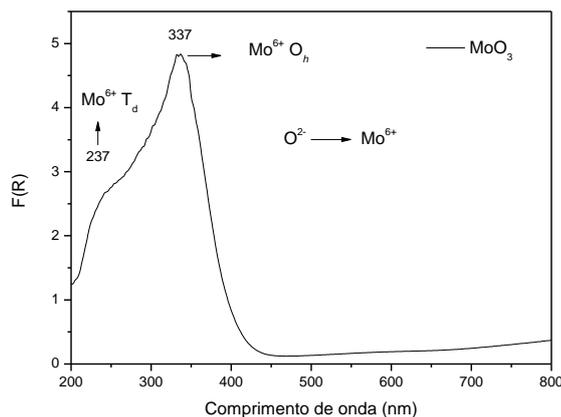
Os espectros de DRS-UV-vis de óxido de Mo suportado apresentam geralmente bandas entre 200 e 400 nm, as quais correspondem ao íon Mo⁶⁺ com configuração eletrônica d^0 , e que se originam da transição do elétron do nível de valência para o nível de condução, fenômeno esse que é atribuído à transferência de elétrons do ligante para o metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$). A posição destas bandas depende da coordenação e o grau de aglomeração das espécies de molibdênio. Espécies de molibdatos isolados com coordenação tetraédrica (T_d) apresentam bandas de absorção entre 220-280 nm, enquanto que, espécies com coordenação octaédrica (O_h) absorvem em um amplo intervalo de comprimento de onda, onde o máximo da banda de absorção depende do estado de aglomeração das espécies de Mo⁶⁺ O_h . Espécies de polimolibdatos com coordenação octaédrica, como o MoO₃, apresentam bandas de absorção entre 300-330 nm, com o aumento da dispersão das espécies de Mo octaédrico a banda de absorção se desloca para comprimentos de onda menores entre 280-300 nm (HIGASHIMOTO *et al.*, 2005; DUAN *et al.*, 2007; KLIMOVA *et al.*, 2010).

Para uma visualização melhor das bandas de absorção do óxido de molibdênio, uma amostra de MoO₃ foi preparada pela a calcinação do heptamolibdadode amônio a 550°C por 2,5 h (Figura 34), onde e possível observar duas bandas de absorção em 237 e 337 nm atribuído as espécies de Mo⁶⁺ com coordenação tetraédrica e octaédrica respectivamente.

A Figura 35 mostra os espectros de DRS_{UV-Vis} dos catalisadores de Mo na forma de óxido suportados em sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, preparados *in*

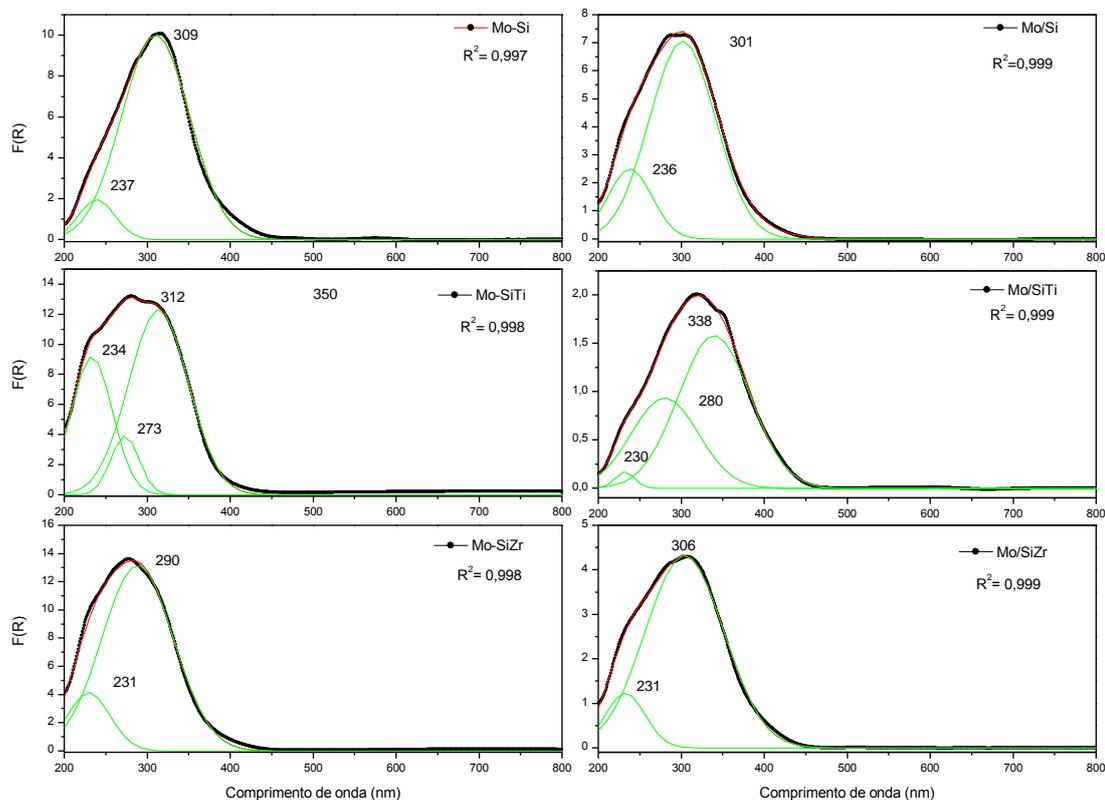
situ (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C. Para melhor compreensão dos espectros e assim, uma melhor identificação das espécies e suas respectivas coordenações, os espectros de DRS_{UV-Vis} foram decompostos usando componentes Gaussianas.

Figura 34 - Espectro de DRS_{UV-Vis} do óxido de molibdênio preparado pela calcinação do heptamolibdato de amônio a 550°C por 2,5 h.



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 35 - Espectros de DRS_{UV-Vis} dos catalisadores de Mo na forma de óxido suportados em sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, preparados *in situ* (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C.



Fonte: Acervo Pessoal

Os espectros do óxido de molibdênio suportado em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados *in situ* (Figura 35 esquerda) mostram bandas de absorção referentes a Mo^{6+} com coordenação octaédrica (O_h) e Mo^{6+} em coordenação tetraédrica (T_d). As amostras Mo-Si, Mo-SiTi e Mo-SiZr apresentaram valores próximos de 300 nm para espécies O_h de Mo, sugerindo como discutido anteriormente uma melhor dispersão das espécies de Mo possivelmente na forma de MoO_3 . Este efeito na dispersão do Mo é mais pronunciado para as amostras contendo Zr e Ti, devido ao aumento das espécies com coordenação T_d . O espectro da amostra Mo-SiTi apresentou também um pico em 273 nm, que é atribuído à transferência de carga ligante para o metal da ligação oxigênio titânio presente, como se pode observar no espectro do suporte de sílica-titânia da Figura 33.

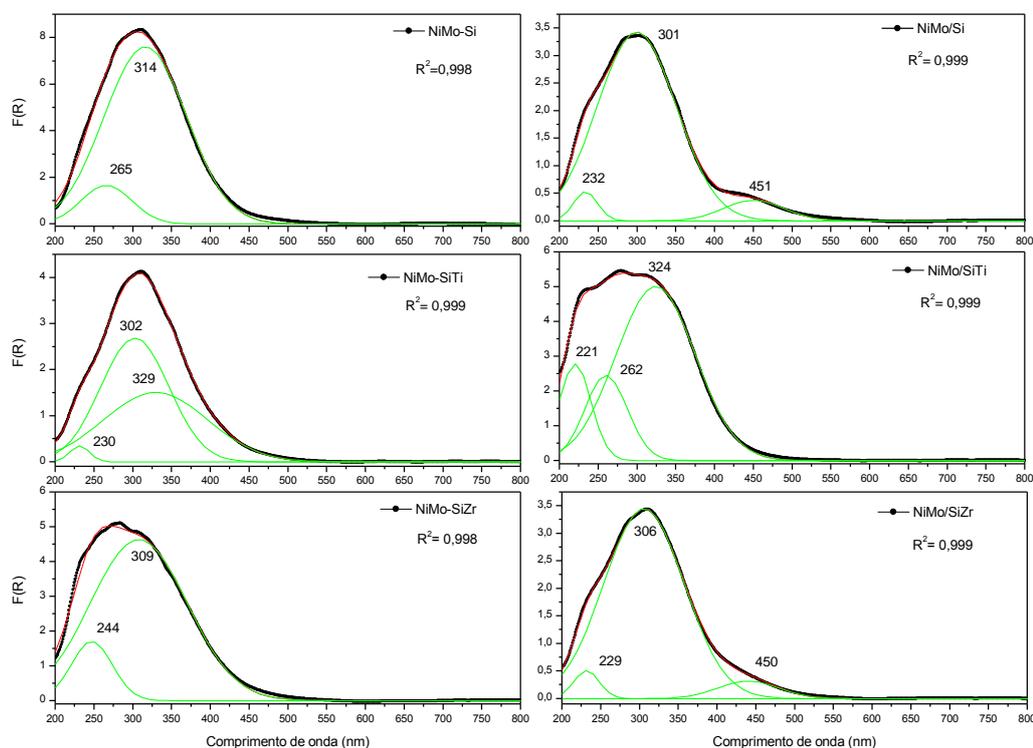
Nos espectros de $\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$ das amostras preparadas por impregnação, estas também apresentam as bandas de absorção referentes às espécies de Mo com coordenação octaédrica e tetraédrica (Figura 35 direita). As amostras Mo/Si e Mo/SiZr apresentaram o mesmo perfil das amostras preparadas *in situ* com absorção próxima a 300 nm para o Mo com coordenação octaédrica e 230 nm para as tetraédricas, que um bom indício de boa dispersão do Mo no suporte (FOURNIER *et al.*, 1989; KLIMOVA *et al.*, 2010). Para a amostra Mo/SiTi a banda referente a espécies octaédricas apareceu em um comprimento de onda maior (338 nm) indicando que, o Mo nesta amostra se encontra com uma dispersão menor em comparação às outras amostras preparadas, o que pode ser explicado pela formação de espécies distorcidas de Mo octaédricas, possivelmente pela deficiência de oxigênio, devido à maior interação do Mo com o Ti presente na amostra. Esta menor dispersão nesta amostra é evidenciada também pela diminuição da banda referente ao Mo com coordenação tetraédrica (PAWELEC *et al.*, 2008).

A Figura 36 mostra os espectros decompostos de $\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$ dos catalisadores de NiMo na forma de óxidos suportados em sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, preparados *in situ* (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C.

Nos espectros de $\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$ dos catalisadores NiMo suportados é possível observar as bandas de absorção para as espécies de Mo coordenadas T_d e O_h , como já discutido anteriormente para as amostras contendo somente Mo. Todas as amostras apresentaram bandas próximas a 300 nm indicando uma alta dispersão

das fases nos suportes, sendo que, o método de preparação não influenciou significativamente na dispersão do Mo. Com adição de Zr na rede na sílica ocorreu um aumento na intensidade da banda de absorção das espécies de Mo com coordenação tetraédrica entre 220-240 nm, que é um bom indicio que as espécies estão mais bem dispersas. As amostras suportadas em sílica-titânia apresentaram um aumento no comprimento de onda da banda de absorção referente às espécies de $\text{Mo}^{6+} \text{O}_h$, indicando a formação de espécies distorcidas de $\text{Mo} \text{O}_h$. A amostra NiMo/SiTi apresentou uma banda de absorção de $\text{Mo} \text{T}_d$ maior em comparação à amostra preparada NiMo-SiTi, indicado uma maior dispersão do Mo na amostra preparada por impregnação. Somente nos espectros das amostras NiMo/Si e NiMo/SiZr foi possível observar a banda bem definida referente ao Ni^{2+} com coordenação octaédrica em 450 nm (ZEPEDA *et al.*, 2008).

Figura 36 - Espectros deconvoluidos de $\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$ dos catalisadores de NiMo na forma de óxido suportados em sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, preparados in situ (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C.

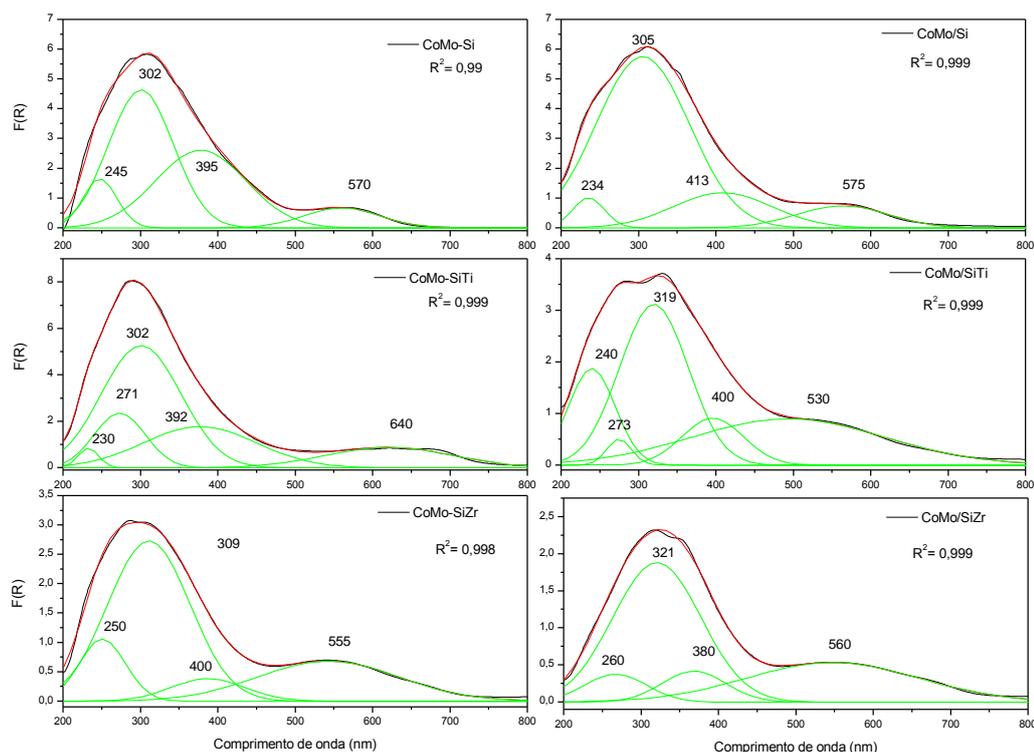


Fonte: Acervo pessoal

A Figura 37 mostra os espectros deconvoluidos de $\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$ dos catalisadores de CoMo na forma de óxido suportados em sílica, sílica-zircônia e

sílica-titânia, preparados *in situ* (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C.

Figura 37 - Espectros deconvoluidos de DRS_{UV-Vis} dos catalisadores de CoMo na forma de óxido suportados em sílica, sílica-zircônia e sílica-titânia, preparados *in situ* (esquerda) e por impregnação (direita) calcinados a 550°C.

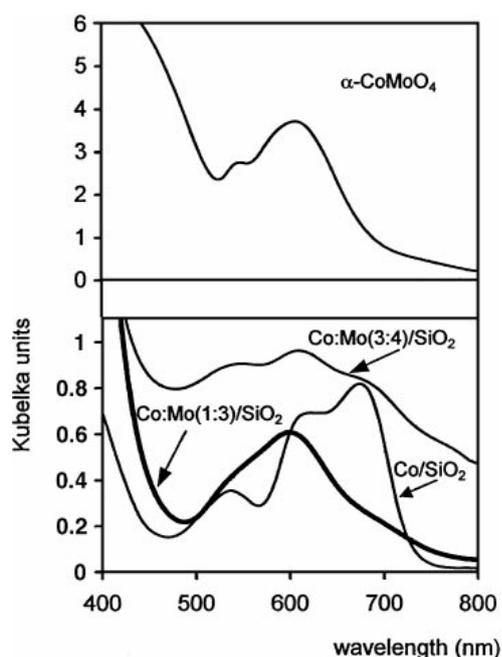


Fonte: Acervo Pessoal

Os espectros de DRS_{UV-Vis} dos sólidos contendo óxidos de Mo e Co suportados mostram as bandas de absorção referentes à transferência de carga das espécies de Mo com coordenação tetraédrica e octaédrica, como observado nas amostras anteriores. Os espectros mostram também, duas novas bandas de absorção. A primeira entre 380-413 nm é atribuída a espécies de Co^{2+} com coordenação octaédrica. A segunda banda larga entre 550 e 700 nm é atribuída por Herrera *et al.* (2001, 2004) à transição eletrônica $d-d$ (${}^4T_{2g}$ para ${}^4A_{2g}$ e ${}^4T_{2g}$ para ${}^4T_{1g}$) de complexos octaédricos de Co com spin alto, em amostras de $CoMo/SiO_2$ com diferentes razões Co:Mo. Esses autores compararam os espectros das amostras com espectros de $\alpha-CoMoO_4$ e de óxido de cobalto suportado em sílica, observando que, a amostra com razão 1:3 (Co:Mo) apresentou banda larga entre 500-750 nm semelhante ao espectro do $\alpha-CoMoO_4$, que possui Co^{2+} com coordenação

octaédrica, e com o aumento da razão Co:Mo (3:4) ocorreu um deslocamento da banda para comprimentos de onda maiores, semelhante ao espectro da amostra de Co/SiO₂ o que foi associado à formação de espécies de Co₃O₄, como mostra a Figura 38.

Figura 38 - Espectro no ultravioleta visível dos catalisadores bimetálicos Co:Mo/SiO₂ com diferentes razões de Co :Mo (1:3 e 3:4), monometálicos Co/SiO₂ e α-CoMoO₄ incluso para comparação.



Fonte: Herrera et al., (2001)

Zepeda *et al.*, (2008) em catalisadores CoMo suportados em HMS, atribuíram a banda de absorção em torno de 575 nm, à espécies de Co²⁺ com coordenação tetraédrica, na forma de Co₂SiO₄, que podem ser formados durante a calcinação, devido à interação do precursor de Co com o suporte.

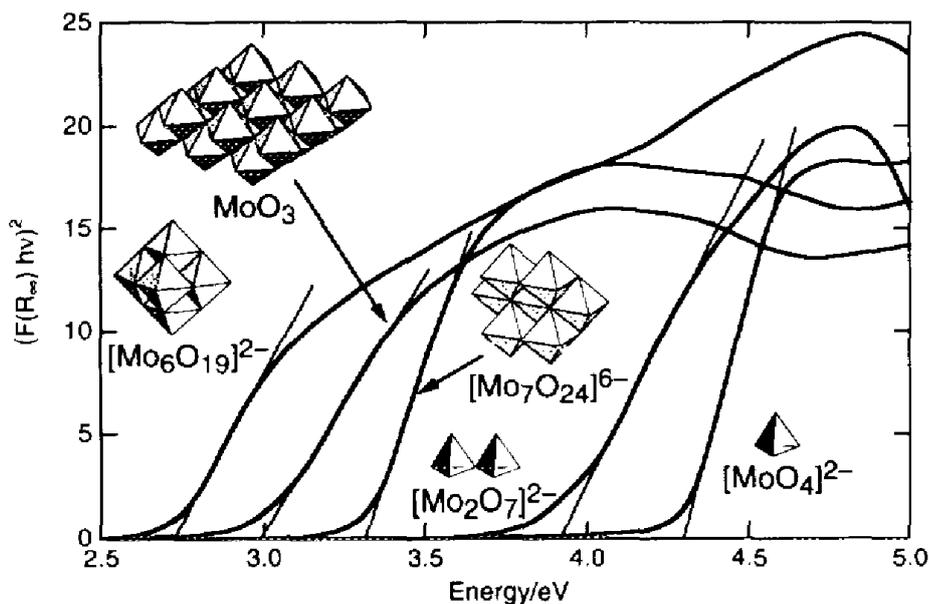
Pode-se observar nos espectros das amostras de CoMo suportados (Figura 37) que o método de preparação não influenciou nas coordenações das espécies de Co, apresentado espécies de Co com coordenação octaédrica e possivelmente tetraédrica em pequenas quantidades.

Os espectros de DRS mostram também que a adição de Zr e Ti deslocou a banda de absorção referente ao Co acima de 550 nm, indicado a formação de pequenas quantidade de espécies de Co₃O₄, sendo este efeito mais pronunciado na amostra CoMo-SiTi onde, o espectro desta amostra mostra deslocamento da banda para 700 nm.

A espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (DRS_{UV-vis}) permite também determinar a simetria e o ambiente dos íons de metais de transição suportados, assim determinando o estado de coordenação do Mo e verificar qualitativamente a dispersão das espécies de Mo, e o grau de agregação das espécies de Mo (número de vizinhos em um “cluster” de Mo).

A análise de DRS_{UV-vis} permite obter a energia da borda de absorção das espécies de Mo, correlacionando estas com o número médio de vizinhos das espécies de Mo. O cálculo da energia da borda de absorção consiste em traçar os resultados de DRS num gráfico $[F(R) \cdot hv]^2 \times hv$, onde $F(R)$ é a função de 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 39 (WEBER 1995; HERRERA *ET AL.*, 2001). A Tabela 15 mostra os valores de energia de borda calculados por Weber, (1995), para diferentes espécies de Mo. O autor correlacionou os valores da energia de borda com a o estado de aglomeração do Mo, observando que o aumento da aglomeração das espécies octaédricas de Mo resulta em uma diminuição do valor de energia de borda.

Figura 39 - Bordas de absorção no UV visível de compostos padrões: $(tetrabutylamonio)_2Mo_6O_{19}$, MoO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $(tetrabutylamonio)_2Mo_2O_7$, Na_2MoO_4 .



Fonte: Adaptado de Weber, (1995).

Tabela 15 - Valores de energia de borda de absorção para as espécies de Mo.

Espécies de Mo	Energia da borda de absorção (eV)
$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$	2,7± 0,02 eV
MoO_3	2,9± 0,02 eV
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$	3,3± 0,02 eV
$\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$	3,9± 0,02 eV
MoO_4^{2-}	4,2± 0,02 eV

Fonte: Weber, 1995.

A Tabela 16 mostra os valores de energia de borda calculados, conforme sugerido por Weber, (1995) $[F(R).h\nu]^2 \times h\nu$ para as amostras de óxidos Mo, NiMo e CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia.

Tabela 16 - Valores de energia de borda de absorção no UV_{vis} do Mo para as mostras de Mo, NiMo e CoMo suportados.

Amostra	Energia da borda de absorção (eV)
Mo-Si	3,44
Mo-SiTi	3,40
Mo-SiZr	3,55
Mo/Si	3,43
Mo/SiTi	3,21
Mo/SiZr	3,36
NiMo-Si	3,16
NiMo-SiTi	3,24
NiMo-SiZr	3,14
NiMo/Si	3,28
NiMo/SiTi	3,17
NiMo/SiZr	3,27
CoMo-Si	3,00
CoMo-SiTi	3,33
CoMo-SiZr	3,09
CoMo/Si	3,02
CoMo/SiTi	3,01
CoMo/SiZr	3,04

Nos valores da Tabela 16, pode-se observar que os catalisadores monometálicos de Mo suportados *in situ* apresentaram valores entre 3,4 e 3,5 eV e de 3,2 a 3,4 eV para os catalisadores preparados por impregnação, indicando a presença predominantemente de espécies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$. As amostras bimetálicas NiMo e CoMo apresentaram valores de energia de borda para o Mo entre 3 e 3,3 eV o que indica, de acordo com Weber, (1995), que as espécies de Mo predominante estão na forma de MoO_3 e $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{2-}$. Esses valores é um indício que o MoO_x nos catalisadores apresenta tamanho relativamente pequeno, como foi observado nos difratogramas de raios X (seção 5.2.), onde não se observou picos de difração referentes a fase MoO_3 (HERRERA, *et al.*, 2001; HERRERA e RESASCO, 2004). O método de preparação e a adição de Ti e Zr não influenciou significativamente na estrutura das espécies de Mo formados.

5.8. Redução com hidrogênio à temperatura programada

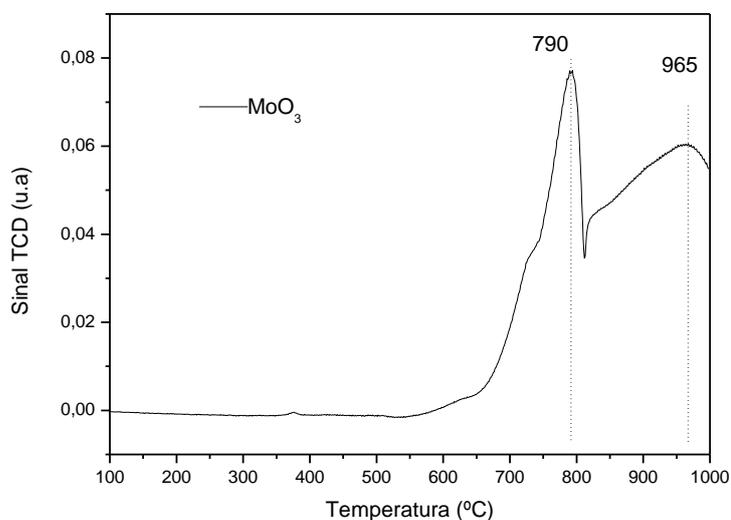
Redução à temperatura programada é uma técnica importante no estudo do comportamento de redução das fases metálicas suportadas. Em alguns casos, os perfis de redução dos precursores óxidos fornecem informações úteis sobre o grau de interação do óxido com o suporte.

A Figura 40 mostra o perfil de redução de uma amostra de MoO_3 preparada por calcinação a 550°C do seu precursor heptamolibdato de amônio. A curva mostra dois picos de redução em 790 e 965°C referente às reduções apresentadas nas equações 5.1 e 5.2:



De acordo com dados da literatura quando o óxido de molibdênio (MoO_3) está suportado a temperatura de redução diminui significativamente. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato do tamanho das partículas do óxido no suporte serem menores em relação ao MoO_3 mássico (ZEPEDA *et al.*, 2006).

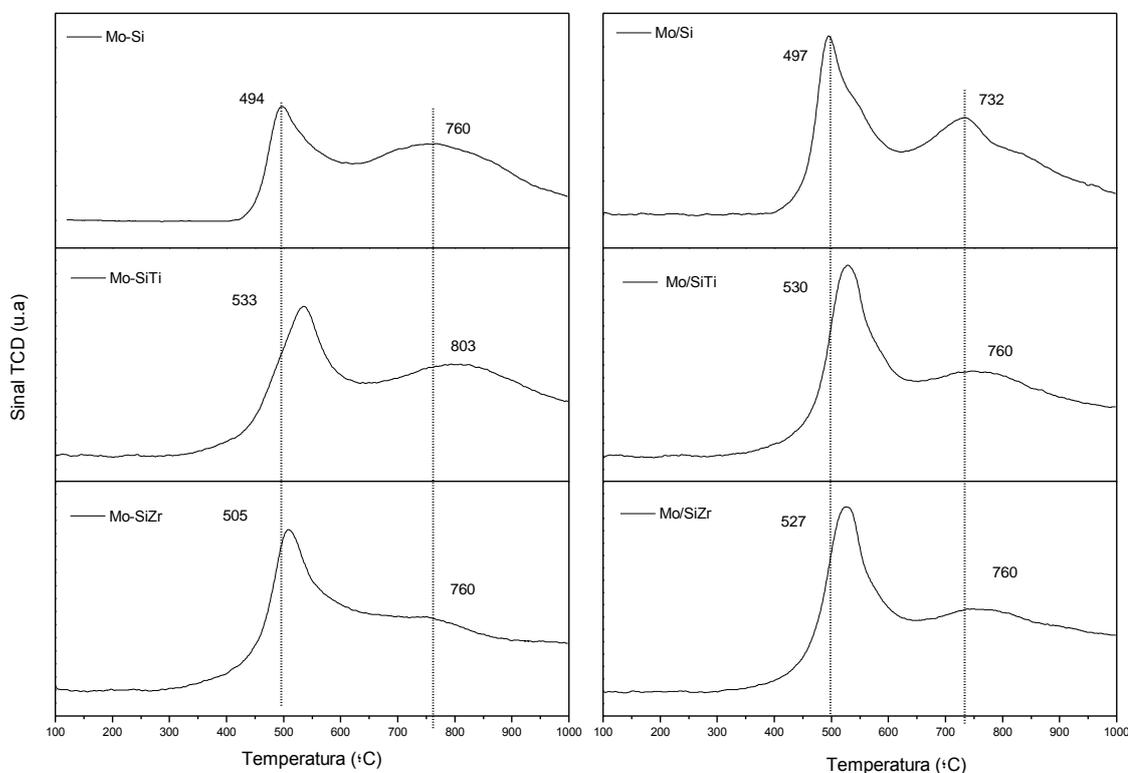
Figura 40 – Perfil de redução do MoO₃ mássico preparado pela a calcinação do heptamolibdato de amônio a 550°C.



A Figura 41 mostra os perfis de redução dos óxidos de Mo suportados *in situ* e por impregnação em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia. Os perfis de redução das amostras apresentam dois picos de redução, como apresentado para o óxido de molibdênio (Figura 40), que correspondem às duas etapas de redução do MoO₃. A primeira corresponde à redução de MoO₃→MoO₂ (Mo⁶⁺→Mo⁴⁺), de espécies de Mo polimérico com estrutura octaédrica, com baixa interação com o suporte. A segunda etapa de redução com máximo em 760°C é referente à redução de espécies de Mo poliméricas com estrutura octaédrica de Mo⁴⁺a Mo⁰ (MoO₂→Mo⁰), mas também pode estar relacionado à redução de espécies de Mo⁶⁺ na estrutura tetraédrica com alta interação como suporte, bem como o MoO₃ mássico (GUTIERREZ *et al.*, 2007; GARG *et al.*, 2008).

Os perfis de redução dos catalisadores de Mo suportados nos óxidos mistos sílica-titânia e sílica-zircônia mostram um pequeno aumento na temperatura de redução do MoO₃, devido a uma maior interação das espécies de Mo com o Ti e Zr presente nos suportes. No perfil de redução da amostra de Mo-SiZr ocorre uma diminuição do consumo de hidrogênio do segundo pico, que pode ser um indício que a adição de Zr na rede da sílica resultou em uma melhor dispersão de espécies de Mo no suporte SiO₂-ZrO₂, com a formação de partículas menores e a presença de espécies Mo⁶⁺ octaédricas com menor interação com o suporte (GUTIERREZ *et al.*, 2007; LEYVA *et al.*, 2007).

Figura 41 - Perfis de redução do óxido de Mo suportado em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados pelo método sol-gel *in situ* (esquerda) e impregnação (direita).



A Tabela 17 mostra as temperaturas de redução e o consumo de H₂ nas amostras de óxido de Mo suportados *in situ* e por impregnação.

Tabela 17 - Temperatura de redução e o consumo de H₂ na redução das amostras de Mo suportados.

Amostra	MoO ₃ (%)	Picos de Redução (°C)		Consumo de H ₂ (mol/g _{Mo})×10 ⁻⁶
Mo-Si	10,2	497	760	7,27
Mo-SiTi	10,4	533	803	7,84
Mo-SiZr	10,4	505	760	7,53
Mo/Si	10,7	497	732	9,44
Mo/SiTi	10,8	530	760	8,56
Mo/SiZr	11,5	527	760	9,25

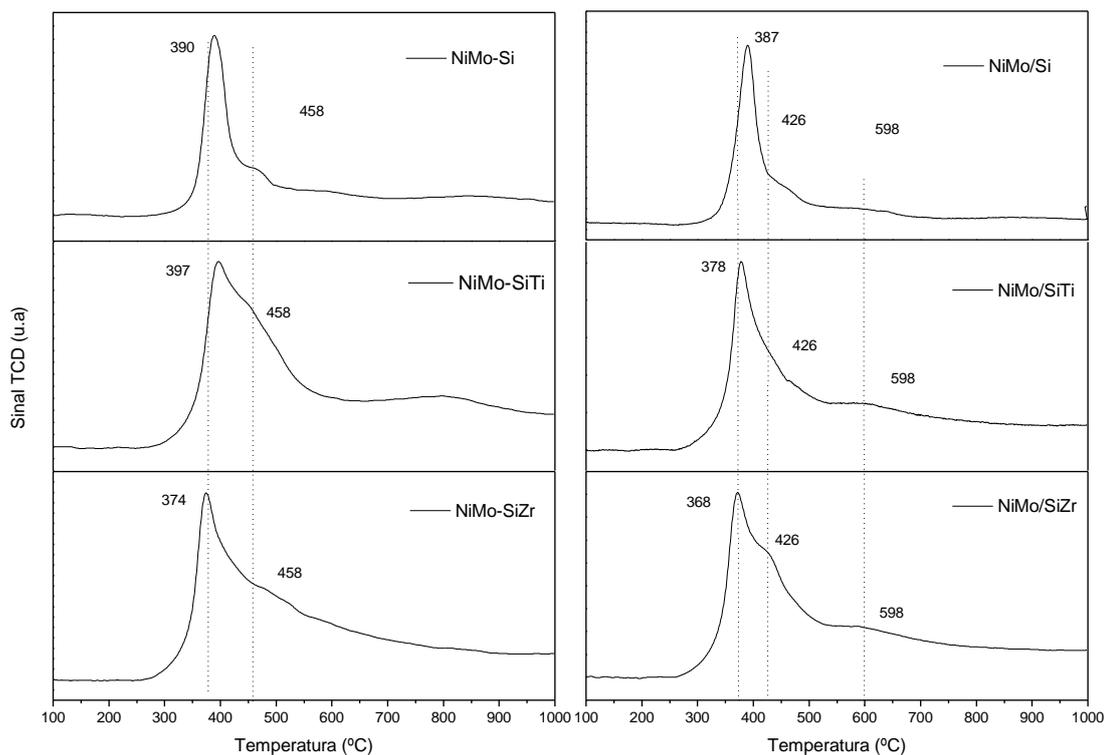
E possível observar nos perfis de redução dos precursores óxidos Mo/Si e Mo/SiTi preparados por impregnação (Figura 41) que, não houve diferença significativa na temperatura de redução do MoO₃ nas amostras, evidenciando que o

método de preparação não influenciou na interação das espécies de Mo no suporte. A amostra Mo/SiZr apresentou um pequeno aumento da temperatura de redução das espécies de Mo em relação a Mo-SiZr, que pode ser atribuído a formação de partículas maiores em relação ao catalisador preparado *in situ*.

Nos valores de consumo de H₂ da Tabela 15 observa-se um consumo menor de H₂ nas amostras preparadas *in situ*, que pode ser devido a incorporação da fase ativa dentro dos suportes, diminuindo o número de sítios ativos disponíveis para a redução (Venezia *et al.*, 2002).

A Figura 42 mostra os perfis de redução dos óxidos NiMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia suportados *in situ* e por impregnação calcinados a 550°C.

Figura 42 - Perfis de redução do óxido de NiMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados pelo método sol-gel *in situ* (esquerda) e impregnação (direita).



Os perfis de redução dos óxidos NiMo suportados, apresentam dois ou três picos de redução. O primeiro e o segundo pico, para todas as amostras, está associado à redução de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ de espécies octaédricas de Mo com baixa interação com o suporte bem como à redução de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ possivelmente da fase

NiMoO₄ e de espécies de Ni presentes na amostra, como mostram as equações 5.3 a 5.5 (RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; ELICHE-QUESADA, D. *et al.*, 2008). O segundo pico de redução, para as amostras NiMo-Si e NiMo-SiZr, de menor intensidade pode ser atribuído à redução do MoO₃ (Mo⁶⁺→Mo⁴⁺) polimérico com maior interação com o suporte com coordenação tetraédrica, mais também à redução de Mo⁴⁺ a Mo⁰ como mostra a equação 5.5. O terceiro pico largo é atribuído à redução de espécies de Mo presente na amostra com diferentes interações com o suporte, como Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ com coordenação tetraédrica e de Mo⁴⁺ a Mo⁰ com coordenação octaédrica (ZEPEDA *et al.*, 2008). A redução do Mo⁶⁺ em temperaturas mais baixas na amostra contendo níquel, em relação às amostras contendo somente Mo, tem sido atribuído à melhor dispersão de espécies octaédricas de Mo que se reduzem a temperaturas mais baixas bem como, a alta interação do níquel com o molibdênio, formando a fase NiMoO₄ que se reduz a temperaturas mais baixas (GUTIERREZ *et al.*, 2007; ZEPEDA *et al.*, 2008).

Wang e colaboradores (2002), atribuíram essa diminuição da temperatura a essa alta interação entre os metais, bem como o efeito de spillover dos sítios de Ni para os sítios de Mo na superfície do suporte. Damyanova *et al.*, (1995), também atribuíram ao efeito de spillover do hidrogênio nos átomos de Ni para explicar a diminuição da temperatura de redução do molibdênio em catalisadores de NiMo/Al₂O₃. O níquel começa a reduzir em temperaturas mais baixas e, após essa redução, o níquel metálico age como centro catalítico na redução dos átomos de Mo presentes na amostra.



A Tabela 18 apresenta as temperaturas de redução dos óxidos NiMo suportados preparados *in situ* e por impregnação.

A amostra NiMo-SiT_i apresentou pequeno aumento na temperatura de redução em comparação com a amostra NiMo-Si, bem como um aumento no consumo de hidrogênio no segundo pico em 458°C. Esse aumento na temperatura e do consumo de hidrogênio foi observado por Gutiérrez *et al.*, (2006), em óxidos NiMo suportados em SBA-15 e Ti-SBA-15, os que atribuíram esse aumento da temperatura à maior interação do Ni e Mo com o titânio presente no suporte. O

aumento do consumo de hidrogênio no segundo pico em 458°C é atribuído ao aumento das espécies de Mo⁶⁺ poliméricas com estrutura octaédrica com maior interação com o titânio no suporte (MAITY *et al.*, 2000; GUTIERREZ *et al.*, 2007).

Tabela 18 - Temperaturas de redução e o consumo de H₂ dos óxidos NiMo suportados preparados *in situ* e por impregnação.

Amostra	MoO ₃ (%)	NiO (%)	Picos de Redução			Consumo de H ₂ (mol/g _{Mo})x10 ⁻⁶
NiMo-Si	10	2,4	388	458	-	11,0
NiMo-SiTi	10	2,5	397	458	797	9,59
NiMo-SiZr	10,5	2,5	374	503	-	11,0
NiMo/Si	11	2,8	378	426	598	11,4
NiMo/SiTi	10,8	2,5	378	426	598	10,9
NiMo/SiZr	12	3	370	426	598	12,6

O aumento no consumo de hidrogênio no segundo pico em 503°C do catalisador NiMo-SiZr em relação a amostra NiMo-Si sem zircônio, é atribuído como explicado para a amostra NiMo-SiTi, a uma maior interação das espécies de Ni e Mo com o suporte como, NiMoO₄ e MoO₃ polimérico com estrutura octaédrica . A diminuição da temperatura de redução da amostra NiMo-SiZr em relação a amostra Mo-SiZr, é atribuído à presença do níquel na amostra como já discutido anteriormente para as amostras NiMo-Si e NiMo-SiTi.

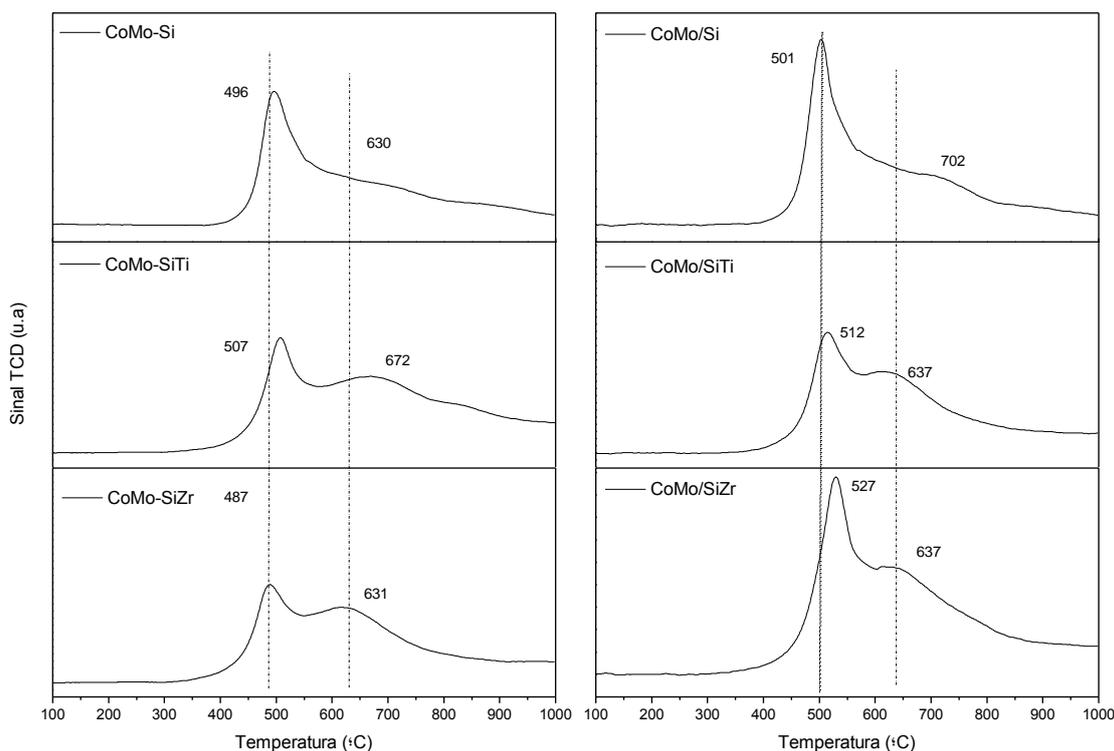
As amostras preparadas por impregnação apresentaram uma temperatura de redução menor que as amostras *in situ* (Tabela 18). Como nas amostras contendo somente Mo, essa diferença é explicada pela incorporação das fases ativas o interior dos suportes, apresentando uma temperatura de redução maior. A Tabela 18 mostra também o consumo de H₂ para as amostras de NiMo suportadas, onde se observa que o consumo de H₂ para os catalisadores são próximas, mesmo com o teor de metal inferior nas amostras *in situ*, evidenciando que, mesmo com uma temperatura de redução maior as amostras *in situ* apresenta uma alta dispersão das fases, sendo quase que completamente reduzidas em comparação as amostras preparadas por impregnação. As amostras NiMo-Si e NiMo-SiZr, foram as que apresentaram um melhor dispersão das fases, com a redução das espécies de Ni e Mo ocorrendo em duas faixas de temperatura.

A Figura 43 mostra os perfis de redução dos óxidos CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia suportados *in situ* e por impregnação calcinados a 550°C

Os perfis de redução das amostras de CoMo suportados apresentam dois picos de redução. O primeiro está relacionado à redução das espécies Co e Mo provavelmente da fase CoMoO_4 , e também a redução de MoO_3 a MoO_2 . O segundo pico está relacionado à redução de MoO_2 a Mo^0 , como mostram as equações 5.6 a 5.8 (ZEPEDA *et al.*, 2006; LEYVA *et al.*, 2007; ZEPEDA, *et al.*, 2008).



Figura 43 - Perfis de redução do óxidos de CoMo suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia preparados pelo método sol-gel *in situ* (esquerda) e por impregnação (direita).



Não foi observado no perfil a redução de espécies de óxido de cobalto que não interagem com o molibdênio nem com o suporte, como foi observado por Zepeda *et al.*, (2006) em catalisadores de CoMo suportados em HMS, cuja a redução ocorreu em 390°C.

A formação de espécies CoMoO_4 foi observado por Herrera *et al.* (2001), em catalisadores CoMo suportados em sílica, onde o não aparecimento de picos de redução inferiores a temperatura de 445°C pode ser uma confirmação da formação das espécies de Co com alta interação com o Mo formando CoMoO_4 . Esses autores observaram, também, que não ocorreu uma grande variação na temperatura de redução dos catalisadores de Mo e CoMo, e concluíram que essa pequena diferença na temperatura foi devida à redução das espécies Co-Mo suportadas que ocorre em temperaturas similares a redução de espécies de Mo livres, onde a adição de óxido de Mo em óxidos de Co inibe a redução das espécies de Co, devido a polarização da ligação Co-O pelo Mo^{6+} , deixando essa ligação mais iônica e conseqüentemente mais difícil de reduzir. A formação dessas espécies com alta interação entre o Co e Mo foi confirmada pelos autores com análises de $\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$ (espectroscopia na região do ultravioleta visível por refletância difusa), XAS (espectroscopia de absorção de raios X) e pelo RTP de hidrogênio, indicando que à formação destas espécies ocorrem catalisadores com baixa razão molar de Co:Mo. Neste trabalho essa pequena variação de temperatura foi observada entre a redução de catalisadores CoMo-Si e Mo-Si, que como descrito acima é atribuída a formação da fase CoMoO_4 .

Na Figura 43 é possível observar, também, uma diminuição da temperatura de redução da amostra CoMo-Si em relação a amostra CoMo-SiTi. Essa diminuição pode estar relacionada com a formação de espécies de Mo com baixa polimerização, sendo mais facilmente reduzidas e á menor interação das espécies de Co com o suporte.

O perfil de redução da amostra CoMo-SiZr apresenta dois picos de redução em 487 e 631°C , referentes à redução das espécies de Co e Mo, possivelmente da fase CoMoO_4 bem como, à redução das espécies Mo^{6+} a Mo^{4+} (MoO_3 a MoO_2) para o primeiro pico. O segundo pico corresponde à redução de Mo^{4+} a Mo^0 (MoO_2 a Mo^0), como já discutido anteriormente para as amostras contento Mo. O perfil da amostra CoMo-SiZr apresentou um diminuição da temperatura de redução das espécies Mo^{6+} , como das espécies Mo^{4+} coordenadas octaedricamente em relação as suportadas em sílica e sílica-titânia, que como na amostra Mo-SiZr é atribuída a uma melhor distribuição das partículas no suporte,

facilitando sua redução, como observado, também, por Valencia *et al.* (Valencia e Klimova), em amostras de CoMo suportadas em SBA-15 e Zr-SBA-15.

As amostras preparadas por impregnação apresentaram um pequeno aumento na temperatura de redução das espécies de Mo e Co, indicando que as amostras preparadas *in situ* apresentaram uma alta dispersão dos metais nos suportes.

Tabela 19 - Temperaturas de redução e o consumo de H₂ dos óxidos CoMo suportados preparados *in situ* e por impregnação.

Amostra	MoO ₃ (%)	CoO (%)	Picos de Redução		Consumo de H ₂ (mol/g _{Mo})x10 ⁻⁶
CoMo-Si	10	2,4	496	630	10,2
CoMo-SiTi	10	2,6	507	672	11,0
CoMo-SiZr	10,5	2,6	487	631	10,7
CoMo/Si	11	2,8	501	702	13,3
CoMo/SiTi	10,8	2,6	512	637	11,1
CoMo/SiZr	12	3	527	637	14,4

Nos valores de consumo de H₂ da Tabela 19 observa-se um consumo menor de H₂ nas amostras preparadas *in situ*, que é devido a provavelmente a incorporação da fase ativa dentro dos suportes, diminuindo o número de sítios ativos disponíveis para a redução.

5.9. Avaliação catalítica

A Figura 44 e a Tabela 18 mostram os dados de conversão do tiofeno em função da temperatura dos catalisadores de NiMo e CoMo suportados *in situ* ou por impregnação.

Figura 44 - Conversão do tiofeno em função da temperatura dos catalisadores de NiMo e CoMo suportadas *in situ* (esquerda) ou por impregnação (direita).

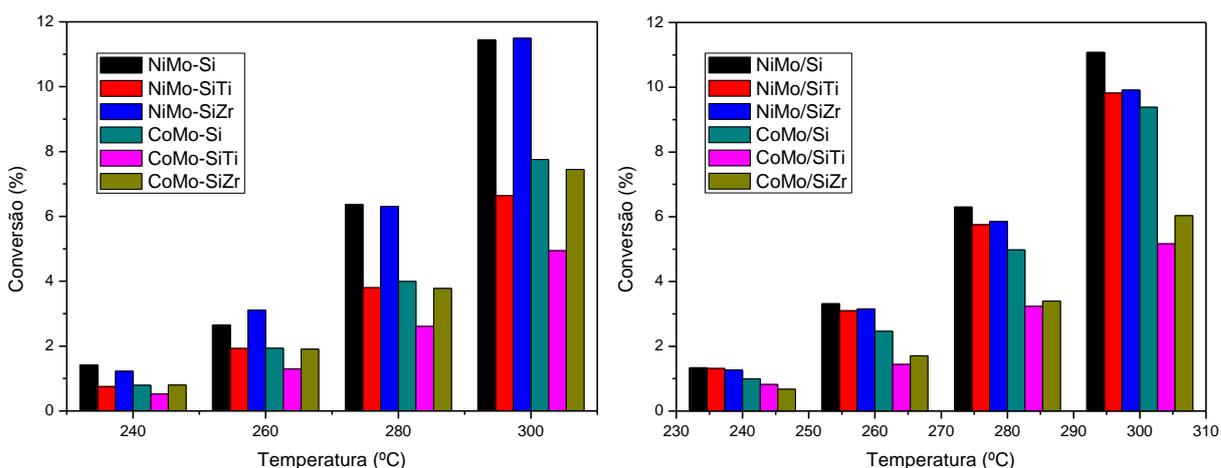


Tabela 20 - Conversão do tiofeno sobre os catalisadores NiMo e CoMo sulfetados suportados em sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia.

Amostra	Conversão (%)			
	240 °C	260 °C	280 °C	300 °C
NiMo-Si	1,4	2,6	6,3	11,4
NiMo-SiTi	0,7	1,9	3,8	6,6
NiMo-SiZr	1,2	3,1	6,3	11,4
NiMo/Si	1,3	3,3	6,2	11,0
NiMo/SiTi	1,3	3,1	5,7	9,8
NiMo/SiZr	1,2	3,1	5,8	9,9
CoMo-Si	0,8	1,9	4,0	7,7
CoMo-SiTi	0,5	1,2	2,6	4,9
CoMo-SiZr	0,8	1,9	3,7	7,4
CoMo/Si	1,0	2,4	4,9	9,3
CoMo/SiTi	0,8	1,4	3,2	5,1
CoMo/SiZr	0,7	1,7	3,4	6,0

Os valores da Tabela 18 mostram que os catalisadores à base de NiMo apresentaram conversões maiores se comparadas aos catalisadores CoMo. Os

catalisadores preparados *in situ* NiMo-Si e NiMo-SiZr e o catalisador NiMo/Si preparado por impregnação apresentaram maior conversão chegando a 11,44, 11,48 e 11,04 % de conversão na temperatura 300°C, respectivamente.

As Figuras 44 e 45 mostram a seletividade a produtos contendo somente carbono e isentos de enxofre para os catalisadores NiMo e CoMo suportados. É possível observar a formação de 1-buteno, n-butano (proveniente da hidrogenação de butenos), trans-2-buteno e cis-2-buteno. Todos os catalisadores apresentaram pouca variação dos produtos formados durante a reação.

Figura 45 - Seletividade sobre os catalisadores NiMo suportados preparados *in situ* (esquerda) e impregnados (direita).

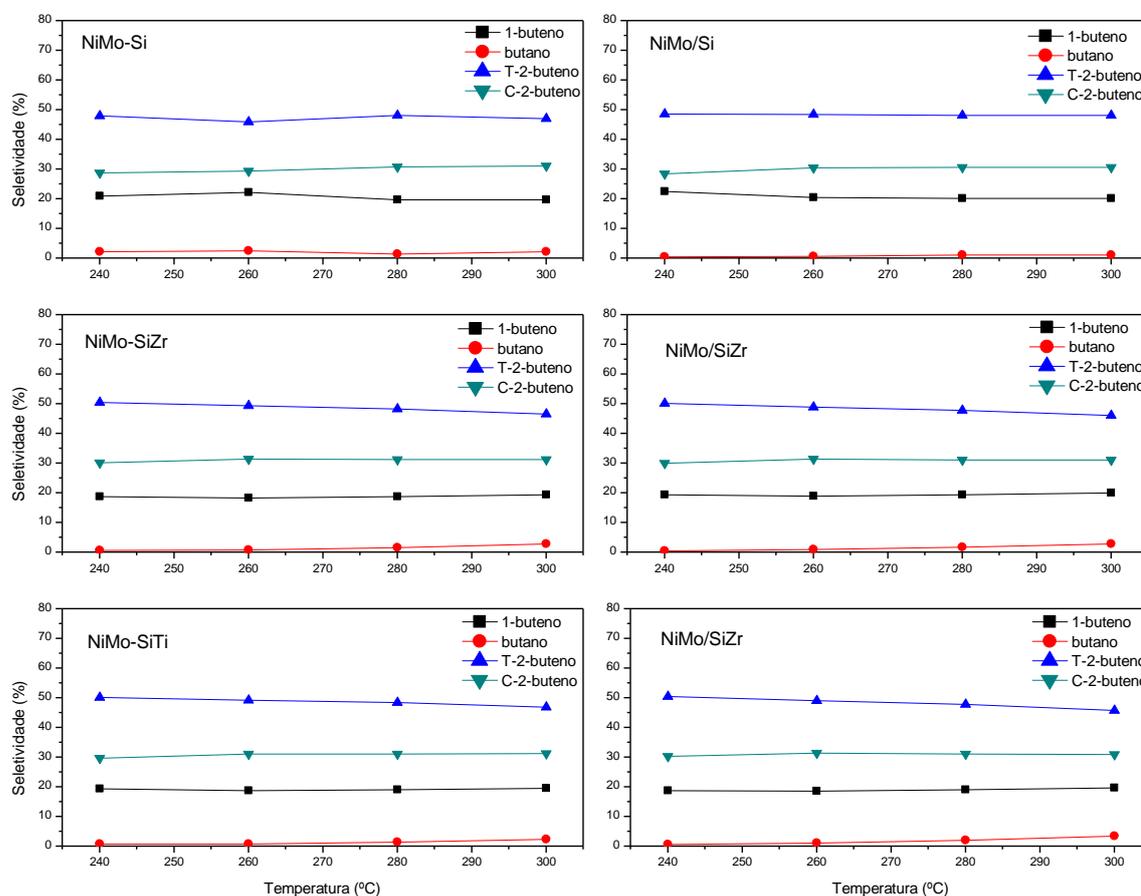
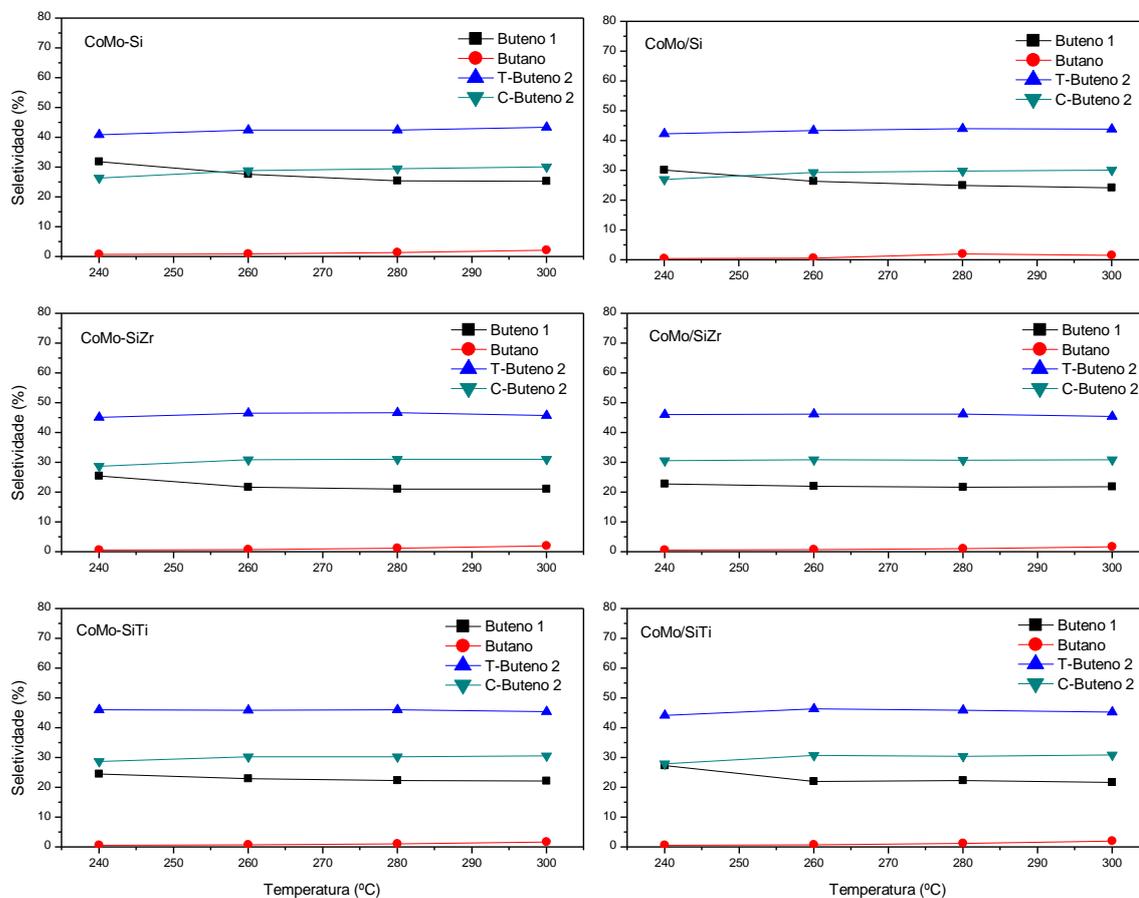
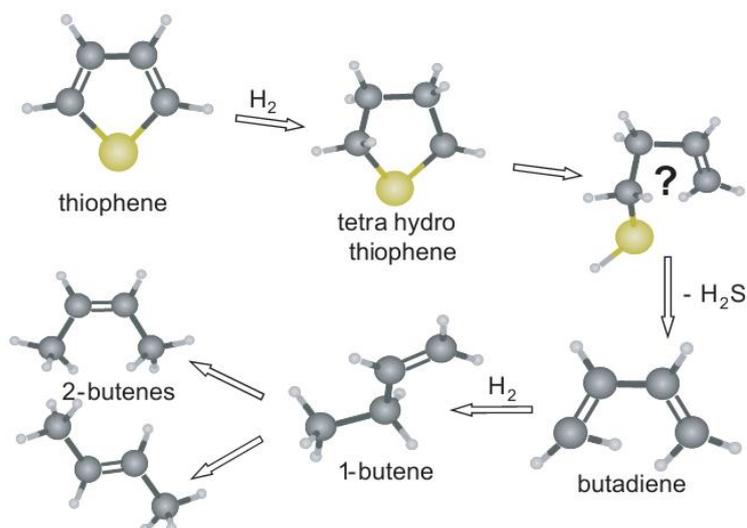


Figura 46 - Seletividade sobre os catalisadores CoMo suportados preparados in situ (esquerda) e impregnados (direita).



Existem muitas teorias sobre o mecanismo de reação, como já discutido na seção 2.6.3.. De um modo geral o mecanismo de retirada de enxofre está representado na Figura 46, onde é possível observar as etapas de hidrodessulfurização do tiofeno. Em primeiro lugar ocorre a hidrogenação da ligação insaturada do anel do tiofeno, seguido pela clivagem da ligação C-S, em duas etapas, sendo a formação do butadieno o primeiro produto livre do enxofre, sendo um intermediário na formação de outros produtos. Ao ser rapidamente hidrogenado ocorre a formação de 1-buteno e em etapas subsequentes a formação dos isômeros *cis* e *trans*-2-buteno. Outro produto que pode ser formado durante a reação é o butano, proveniente da hidrogenação dos produtos insaturados.

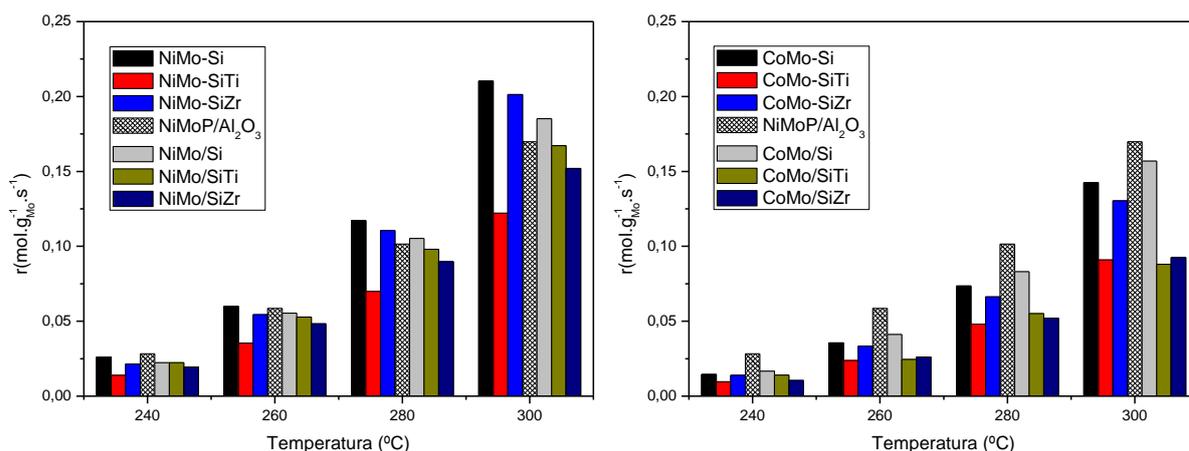
Figura 47 - Mecanismo de reação global para a hidrodessulfurização do tiofeno.



Fonte: Adaptado de Chorkendorff e Niemantsverdriet, (2003).

A Figura 48 mostra a taxa de reação por grama de Mo dos catalisadores NiMo e CoMo suportados *in situ* ou impregnados, bem como a taxa de reação de um catalisador de referência NiMoP/Al₂O₃ com composição química de 18% de MoO₃ e 5,3% de NiO.

Figura 48 - Taxa de reação por grama de Mo dos catalisadores NiMo e CoMo suportados *in situ* ou impregnados, bem como a taxa de reação de um catalisador de referência NiMoP/Al₂O₃.



A maior conversão e taxa de reação dos catalisadores NiMo suportados em relação aos CoMo, pode ser explicada devido a uma menor interação do Ni e do Mo com o suporte como visto nos resultados de RTP-H₂ (Seção 5.8.), sendo mais facilmente sulfetados. As amostras com CoMo apresentaram uma conversão menor atribuída à possível formação de espécies separadas dos seus

respectivos sulfetos com baixa interação entre si, como observado por Gajardo et al (1982) em catalisadores de CoMo/SiO₂, onde os autores observaram estas espécies de sulfetos de Co₉S₈ com baixa interação com o sulfeto de Mo (MoS₂) apresentando valores de conversão menor que catalisadores de CoMo/Al₂O₃.

Topsøe *et al.*, (1979), em estudo do efeito do suporte em catalisadores de CoMo, observaram que mesmo ocorrendo a formação de ligação entre o Co e Mo (Co-Mo-Si), após a calcinação para formação dos óxidos, esta ligação não favoreceu a formação da fase “CoMoS”, após a sulfetação.

É possível observar também que os catalisadores CoMo preparados *in situ* apresentaram menor conversão em relação aos catalisadores preparados por impregnação, devido a possível formação de espécies de Co com maior interação com o suporte, formando possivelmente, Co₂SiO₄ com coordenação tetraédrica difíceis de serem sulfetadas. Este resultado também foi observado por Venezia *et al.*, (2002), em catalisadores CoMo suportados em sílica por incorporação direta (*in situ*), os autores verificaram que os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentaram uma alta dispersão das fases ativas no suporte comparado a catalisadores preparados por impregnação, e uma menor conversão. Os autores atribuíram a menor conversão destes catalisadores, provavelmente a incorporação das fases ativas dentro do suporte, diminuindo o número de sítios ativos disponíveis para a reação, como mostram as análises de RTP-H₂, onde se observa que as amostras impregnadas consumiram mais H₂ que as amostras *in situ*.

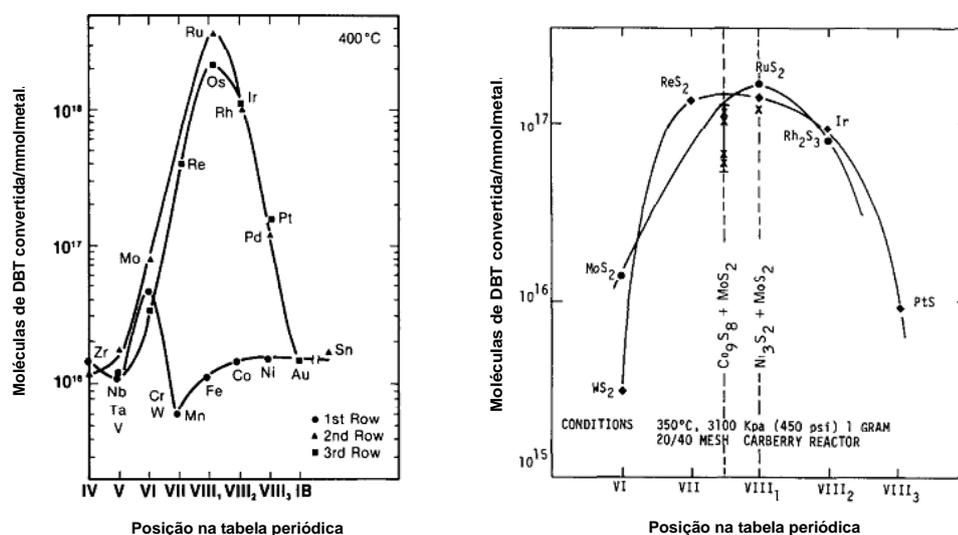
Os catalisadores NiMo e CoMo suportados em sílica-titânia e sílica-zircônia apresentaram conversões menores em relação aos catalisadores suportados em sílica, como se pode ver na Figura 44 e nos valores da Tabela 19, com exceção do catalisador NiMo-SiZr, que apresentou conversão semelhante ao catalisador NiMo-Si.

Por outro lado, os catalisadores de NiMo e CoMo suportados em sílica-titânia apresentaram as menores conversões, sendo o catalisador CoMo o de menor atividade. A conversão menor sobre os catalisadores de CoMo-SiTi e CoMo/SiTi pode ser devida a formação de sulfetos de Co e Mo separados, como mostrou o DRS_{UV-Vis} da amostra CoMo-SiTi o qual evidenciou a formação de óxido de cobalto, que sulfetado em baixas temperaturas levará à formação de Co₉S₈ com baixa interação com o sulfeto de Mo.

Como já discutido anteriormente (seção 2.6.), a formação de sulfetos de Ni ou Co com MoS_2 com alta interação entre si é um fator importante para a reação de hidrodessulfurização. Este efeito promotor pode ser explicada através do modelo envolvendo a associação estrutural entre as fases metálicas, denominadas de “CoMoS” ou “NiMoS”, onde o Co (Ni) está atômicamente disperso nas bordas da estrutura do MoS_2 , é um dos principais responsáveis pela atividade catalítica. Outro modelo, que envolve somente o efeito de contato entre as fases de sulfetos de Co (Ni) com o sulfeto de Mo, pode apresentar, também, evidências sobre o efeito promotor, no qual ao ocorrer uma estreita interação entre as fases, onde o Co (Ni) podem gerar “*spillover*” do hidrogênio, que migra da fase doadora (CoS_x ou NiS_x) para a fase receptora MoS_2 criando ou modificando o sítio catalítico ativo.

Outro modelo que se pode aplicar para explicar o efeito promotor isto é, a maior atividade dos catalisadores bimetálicos é a teoria de Harris e Chianelli, onde os autores mostram a atividade dos catalisadores monometálicos de sulfetos de metais de transição na reação de HDS do DBT em relação à posição da tabela periódica (Figura 49a). A Figura 49b mostra a atividade dos catalisadores de sulfetos mistos em relação aos sulfetos monometálicos, onde é possível observar uma maior atividade destes catalisadores ficando bem próximo aos sulfetos monometálicos mais ativos de Ru e Os. Este modelo relaciona a atividade dos catalisadores com a natureza eletrônica da cada metal bem como a estabilidade da vacância gerada durante a reação e a força e a estabilidade da ligação S-metal durante a reação de HDS.

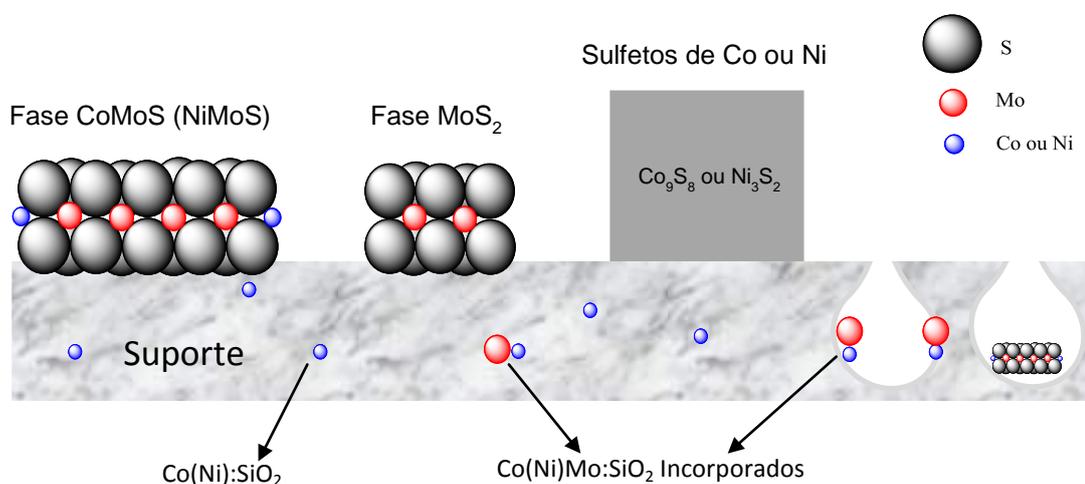
Figura 49 - Tendências periódicas para HDS do tiofeno/mmol de catalisadores



Fonte: Harris e Chialelli (1984, 1986).

Em resumo, as diferenças nas atividades dos catalisadores foi atribuída à baixa interação dos sulfetos de Ni ou Co com o sulfeto de MoS₂, ocorrendo a formação das fases “NiMoS” e “CoMoS” altamente ativas em menor quantidade. A Figura 50 mostra as possíveis espécies formadas nos catalisadores após a sulfetação, onde pode ocorrer a formação de espécies de Co(Ni)Mo suportados incorporados dentro do suporte, ficando indisponíveis para a reação, bem como a formação de sulfetos separados de Co(Ni) e Mo e a formação das fases “CoMoS” e “NiMoS”.

Figura 50 - Esquema das possíveis espécies formadas nos catalisadores sulfetados.



A maior atividade dos catalisadores NiMo-Si, NiMo-SiZr e NiMo/Si em relação aos demais catalisadores e ao catalisador de referência pode ser explicada pela melhor distribuição das fases ativas no suporte, sendo facilmente reduzidos e sulfetados, como mostram os resultados de RTP-H₂ (Figura 42), onde é possível observar a redução, quase que completamente, das espécies de Ni e Mo em temperaturas mais baixas, com pouca formação de espécies tetraédricas de Mo que são mais difíceis de reduzir e sulfetar.

Outra explicação para a baixa atividade dos catalisadores de CoMo, é a formação de MoO₂ durante a sulfetação com H₂S/H₂, sendo o MoO₂ dificilmente reduzido e sulfetado não favorecendo a formação do MoS₂. A formação de MoO₂ observado por Scheffer, Arnoldy e Moulijn, (1988), em estudo da influência do suporte em catalisadores de CoMo suportados em alumina, sílica e carbono. Os autores observaram durante a sulfetação dos catalisadores, a formação de MoO₂

que é dificilmente sulfetado e por isso, inativo na reação de HDS. Sendo esta uma explicação para a baixa atividade de alguns catalisadores preparados.

A partir dos dados apresentados e discutidos, pode-se concluir que os catalisadores NiMo incorporados *in situ* ou por impregnação nos suportes preparados via sol-gel são mais ativos que os catalisadores CoMo na reação de HDS do tiofeno, sendo os catalisadores NiMo-Si e NiMo-SiZr os mais ativos. É importante destacar o comportamento destes catalisadores, que apresentaram uma alta atividade em relação aos impregnados, fato esse altamente relevante sob aspectos comerciais pelo fato de se diminuir etapas na preparação com a consequente diminuição do tempo de preparação dos custos envolvidos com a mão de obra e consumo de energia.

Capítulo 6

Conclusões

A utilização de ácido cítrico permitiu a preparação dos suportes de sílica, sílica-titânia e sílica-zircônia com elevada área superficial específica e estreita distribuição de tamanho de poro. As análises de raios X e de infravermelho mostraram que, com a utilização de ácido cítrico como agente complexante no método sol-gel, foi possível obter estruturas homogêneas, com a formação de ligações Si-O-Ti e Si-O-Zr, muito importantes para o aumento da acidez do suporte, que é um fator importante para promover uma melhor distribuição dos metais ativos. A adição de óxidos de Mo, MoNi e MoCo, com introdução do sal precursor durante a preparação do sol (preparação *in situ*), mostrou-se um procedimento atraente para a preparação de catalisadores suportados, com a possível formação de partículas dos óxidos menores que as que se formam nas amostras preparadas por impregnação.

Os resultados de DRS_{UV-Vis} mostraram uma alta dispersão das fases nos suportes independente do método de preparação utilizado, indicando a formação de MoO_3 altamente disperso nos suportes. As espécies metálicas suportadas *in situ* apresentaram pouca diferença nas temperaturas de redução em comparação aos catalisadores preparados por impregnação, mostrando que o método de preparação não influenciou nas interações dos metais com o suportes. A adição do Ni e Co nas amostras resultou numa diminuição de temperatura de redução das espécies de Mo em todos os catalisadores. A adição de Zr e Ti na rede da sílica, também, influenciou na redução das espécies de Mo suportado.

Os testes catalíticos mostraram que os catalisadores NiMo-Si e NiMo-SiZr apresentaram maior conversão em comparação as demais amostras, fato que foi atribuído a alta dispersão dos óxidos sendo completamente reduzidas em temperaturas menores, sendo mais fáceis de serem sulfetadas.

Os catalisadores CoMo apresentaram menores conversões, devido possivelmente a baixa interação entre os sulfetos de cobalto e molibdênio.

Capítulo 7

Sugestões para trabalhos futuro

Tendo em vista os resultados obtidos, listam-se a seguir sugestões para estudos futuros relacionados com a atividade de catalisadores na reação de HDS.

- Avaliar a atividade de catalisadores NiMo-Si e NiMo-SiZr para a HDS de moléculas mais refratárias, como DBT e 4,6DMDBT.
- Utilizar técnicas como XPS e ESR para elucidar o estado das fases de Ni, Co e Mo após a sulfetação.
- Caracterizar os catalisadores sulfetados por TEM e FTIR de CO e NO.
- Avaliar o efeito da incorporação de uma quantidade maior de Zr no suporte de sílica
- Preparar e avaliar catalisadores NiMo e CoMo incorporados *in situ* no óxido misto SiO₂-Al₂O₃.
- Avaliar o efeito na atividade da incorporação de fosforo *in situ* em catalisadores de NiMo e CoMo.
- Avaliar catalisadores NiMo e CoMo preparados por impregnação na presença de ácido cítrico, sendo na sequencia secos e sulfetados (eliminação da etapa de calcinação dos sais precursores), bem como o efeito do suporte nesse tipo de preparação.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

AKKARI, R. et al. Mesoporous silica supported sulfated zirconia prepared by a sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 121-125, 2005.

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

BARRERA, M. C. et al. Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO₂-TiO₂ mixed oxides as HDS catalyst supports. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 498-504, 2006.

_____. Dibenzothiophene hydrodesulfurization activity of MoS₂ supported in sol-gel ZrO₂-TiO₂ mixed oxides. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, n. 1-2, p. 87-101, 2004.

_____. Highly active MoS₂ on wide-pore ZrO₂-TiO₂ mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1-2, p. 131-139, 2004.

BASTON, E. P.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Direct addition of the precursor salts of Mo, Co or Ni oxides during the sol formation of Al₂O₃ and ZrO₂ - The effect on metal dispersion. In: E.M. GAIGNEAUX, M. D. S. H. P. A. J. J. A. M. A. P. R. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 175, p. 671-674. 2010.

BATAILLE, F. et al. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 191, n. 2, p. 409-422, 2000.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-cristal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BEJ, S. K.; MAITY, S. K.; TURAGA, U. T. Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: A review of recent studies. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 5, p. 1227-1237, 2004.

BELLAMY, J. L. The infra-red spectra of complex molecules. 3. London: Chapman and Hall, 1975. 433.

BERGWERFF, J. A. et al. Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of MoS₂/Al₂O₃ extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 292-302, 2006.

BESENBACHER, F. et al. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects. **Catalysis Today**, v. 130, n. 1, p. 86-96, 2008.

BREYSSE, M. et al. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1-4, p. 5-16, 2003.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol -Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1. San Diego: Academic Press, INC., 1990. 908

CATTANEO, R.; ROTA, F.; PRINS, R. An XAFS Study of the Different Influence of Chelating Ligands on the HDN and HDS of Al₂O₃-Supported NiMo Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 2, p. 318-327, 2001.

CATTANEO, R.; SHIDO, T.; PRINS, R. The Relationship between the Structure of NiMo/SiO₂ Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 185, n. 1, p. 199-212, 1999.

CHAUDHARI, K. et al. Electron Spin Resonance Investigations on the Location and Reducibility of Zirconium in Mesoporous Zr-MCM-41 Molecular Sieves. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 47, p. 11066-11074, 2000.

CHEN, X.-R.; JU, Y.-H.; MOU, C.-Y. Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalysts with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 50, p. 18731-18737, 2007.

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

COULIER, L. et al. On the formation of cobalt-molybdenum sulfides in silica-supported hydrotreating model catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 13, n. 1, p. 99-108, 2000.

_____. Influence of support-interaction on the sulfidation behavior and hydrodesulfurization activity of Al₂O₃-supported W, CoW, and NiW model catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 23, p. 5897-5906, 2002.

DAMYANOVA, S.; SPOJAKINA, A.; JIRATOVA, K. Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 125, n. 2, p. 257-269, 1995.

DEJONG, A. M. et al. Surface science model of a working cobalt-promoted molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalyst: Characterization and reactivity. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 45, p. 17722-17724, 1996.

DHAR, G. M. et al. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 99, n. 3-4, p. 309-314, 2005.

_____. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts - a review. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1-4, p. 45-60, 2003.

DUAN, A. J. et al. Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for ultra clean diesel. **Catalysis Today**, v. 140, n. 3-4, p. 187-191, 2009.

_____. Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization. **Catalysis Today**, v. 119, n. 1-4, p. 13-18, 2007.

DUMEIGNIL, F. et al. Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol-gel prepared Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, n. 1, p. 135-145, 2005.

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

FLEGO, C. et al. Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts. **Catalysis Today**, v. 65, n. 2-4, p. 265-270, 2001.

FOURNIER, M. et al. Polyoxometallates as models for oxide catalysts: Part I. An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: Influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 119, n. 2, p. 400-414, 1989.

FUERTES, A. B. Synthesis of mesostructured silica with tailorable textural porosity and particle size. **Materials Letters**, v. 58, n. 9, p. 1494-1497, 2004.

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

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

_____. Development of highly active Co-Mo catalysts with phosphorus and citric acid for ultra-deep desulfurization of diesel fractions (Part 1) preparation and performance of catalysts. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 48, n. 2, p. 106-113, 2005.

_____. Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels. **Catalysis Today**, v. 111, n. 3-4, p. 188-193, 2006.

GAJARDO, P. et al. Structure and catalytic activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/SiO₂ hydrodesulphurization catalysts: an XPS and ESR characterization of sulfided used catalysts. **Applied Catalysis**, v. 3, n. 4, p. 347-376, 1982.

GAO, C. G. et al. Synthesis characterization and catalytic evaluation of Ni/ZrO₂/SiO₂ aerogels catalysts. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 145-151, 2007.

GAO, X.; WACHS, I. E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. **Catalysis Today**, v. 51, n. 2, p. 233-254, 1999.

GARG, S. et al. Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 130, n. 2-4, p. 302-308, 2008.

GATES, B. C.; TOPSØE, H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Polyhedron**, v. 16, n. 18, p. 3213-3217, 1997.

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

GUTIERREZ, O. Y. et al. SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 485-497, 2006.

_____. Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 140-153, 2007.

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

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

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

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

HIGASHIMOTO, S. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic reactivities of Mo-MCM-41 mesoporous molecular sieves: Effect of the Mo content on the local structures of Mo-oxides. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 2, p. 272-278, 2005.

INAMURA, K. et al. Preparation of active HDS catalysts by controlling the dispersion of active species. **Applied Surface Science**, v. 121-122, p. 468-475, 1997.

IZUTSU, H. et al. Structure and properties of TiO₂-SiO₂ prepared by sol-gel method in the presence of tartaric acid. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 9, p. 1303-1311, 1997.

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

KARROUA, M.; GRANGE, P.; DELMON, B. Existence of synergy between "CoMoS" and Co₉S₈: New proof of remote control in hydrodesulfurization. **Applied Catalysis**, v. 50, n. 1, p. L5-L10, 1989.

KASZTELAN, S. et al. Site structure sensitivity of diene hydrogenation and isomerization-reactions on MoS₂-Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 124, n. 1, p. 12-21, 1990.

KISHAN, G. et al. Preparation of highly active NiW hydrotreating model catalysts with 1,2-cyclohexanediamine-, -tetraacetic acid (CyDTA) as a chelating agent. **Chemical Communications**, n. 13, p. 1103-1104, 2000.

_____. Promoting Synergy in CoW Sulfide Hydrotreating Catalysts by Chelating Agents. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p. 194-196, 2001.

KLEIN, S.; THORIMBERT, S.; MAIER, W. F. Amorphous Microporous Titania-Silica Mixed Oxides: Preparation, Characterization, and Catalytic Redox Properties. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 2, p. 476-488, 1996.

KLIMOV, O. V. et al. Bimetallic Co-Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts. **Catalysis Today**, v. 150, n. 3-4, p. 196-206, 2010.

_____. Co-Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 322, n. 1-2, p. 80-89, 2010.

KLIMOVA, T. et al. Advantages of ZrO₂- and TiO₂-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO₂, ZrO₂ and SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 133, n. 1-3, p. 91-99, 2010.

_____. New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization - Effect of the alumination method. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1-2, p. 141-150, 2004.

KLOTZ, M. et al. Silica coating on colloidal maghemite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, n. 2, p. 357-361, 1999.

KOPAÇ, T. Non-isobaric adsorption analysis of SO₂ on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique. **Chemical Engineering and Processing**, v. 38, n. 1, p. 45-53, 1999.

KUNISADA, N. et al. Optimization of silica content in alumina-silica support for NiMo sulfide to achieve deep desulfurization of gas oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1-2, p. 287-294, 2004.

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

LANDAU, M. V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. **Catalysis Today**, v. 36, n. 4, p. 393-429, 1997.

LAURITSEN, J. V. et al. Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 510-522, 2004.

_____. Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 197, n. 1, p. 1-5, 2001.

_____. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 220-233, 2007.

LEE, D. W.; IHM, S. K.; LEE, K. H. Mesoporous silica framed by sphere-shaped silica nanoparticles. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, n. 1-3, p. 262-268, 2005.

LEYVA, C. et al. A comparative study on the effect of promoter content of hydrodesulfurization catalysts at different evaluation scales. **Fuel**, v. 86, n. 9, p. 1232-1239, 2007.

_____. A comparative study on the effect of promoter content of hydrodesulfurization catalysts at different evaluation scales. **Fuel**, v. 86, n. 9, p. 1232-1239, 2007.

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

LIU, G. et al. Preparation of Titania-Silica Mixed Oxides by a Sol-Gel Route in the Presence of Citric Acid. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 21, p. 9345-9351, 2009.

LIZAMA, L. Y.; KLIMOVA, T. E. SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 24, p. 6617-6628, 2009.

LYRA, D. G. P. Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador. 2008, 255. **Tese de doutorado** – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2008.

MACAUD, M. et al. Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes: Evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds. **Journal of Catalysis**, v. 193, n. 2, p. 255-263, 2000.

MAITY, S. K. et al. Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 205, n. 1-2, p. 215-225, 2001.

_____. Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 153, n. 1-2, p. 121-127, 2000.

MEDICI, L.; PRINS, R. The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 1, p. 38-49, 1996.

MILLER, J. B.; KO, E. I. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method. **Catalysis Today**, v. 35, n. 3, p. 269-292, 1997.

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

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

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

PAWELEC, B. et al. Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 348, n. 1, p. 30-41, 2008.

RANA, M. S. et al. Effect of support composition on hydrogenolysis of thiophene and Maya crude. **Catalysis Today**, v. 107-08, p. 346-354, 2005.

_____. TiO₂-SiO₂ supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. **Applied Catalysis a-General**, v. 253, n. 1, p. 165-176, 2003.

_____. MoCo(Ni)/ZrO₂-SiO₂ hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities studies. **Applied Catalysis a-General**, v. 268, n. 1-2, p. 89-97, 2004.

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

REN, J. et al. Silica-Titania mixed Oxides: Si-O-Ti Connectivity, Coordination of Titanium, and Surface Acidic Properties. **Catalysis Letters**, v. 124, n. 3, p. 185-194, 2008.

RINALDI, N.; KUBOTA, T.; OKAMOTO, Y. Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 374, n. 1-2, p. 228-236, 2010.

RINALDI, N. et al. Preparation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization: Effect of citric acid addition. **Applied Catalysis a-General**, v. 360, n. 2, p. 130-136, 2009.

RIVERA-MUNOS, E. R. et al. Silica gel- and MCM-41-supported MoS₂ catalysts for HDS reactions. **Catalysis Letters**, v. 85, n. 3-4, p. 147-151, 2003.

RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; ELICHE-QUESADA, D. Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization. **Fuel**, v. 87, n. 7, p. 1195-1206, 2008.

SAAVEDRA, A. Catalisadores e Difração de raios X. 2º Curso iberoamericano sobre caracterização de catalisadores e absoventes, 92-119, 2001.

SCHACHT, P. et al. Hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on stabilized TiO₂. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 1, p. 81-86, 2003.

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

SETTLE, F. A. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. (Ed.). New Jersey: Prentice Hall, p. 995. 1997.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catalysis Today**, v. 59, n. 3-4, p. 423-442, 2000.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M.M.. Introduction to chemical engineering thermodynamics. 7 ed. New York: McGraw-Hill, (McGraw-Hill Chemical Engineering Series). p. 817 2005.

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

SONG, C.; MA, X. L. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 41, n. 1-2, p. 207-238, 2003.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, n. 1-2, p. 1-68, 2010.

TAKAHASHI, R. et al. High surface-area silica with controlled pore size prepared from nanocomposite of silica and citric acid. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 51, p. 12184-12191, 2000.

_____. Ni/SiO₂ prepared by sol-gel process using citric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2-3, p. 197-208, 2003.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, T. J. A neutral Templating route to mesoporous molecular sieves. **Science**, v. 267, p. 3, 1995.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, V 24, p 808-818, 2001.

THANABODEEKIJ, N.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S. Highly dispersed Mo-MCM-41 produced from silatrane and molybdenum glycolate precursors and its perde óxidation activity. **Powder Technology**, v. 173, n. 3, p. 211-216, 2007.

TOPSØE, H. et al. The Influence of the Support on Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts. In: B. DELMON, P. G. P. J. A. G. P. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 3, p.479-492. 1979.

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

VALENCIA, D.; KLIMOVA, T. Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization. **Catalysis Today**, v. In Press, Corrected Proof,

VAN DILLEN, A. J. et al. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 257-264, .

VAN VEEN, J. A. R. et al. A ^{57}Co Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 133, n. 1, p. 112-123, 1992.

VENEZIA, A. M. et al. Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 229, n. 1-2, p. 261-271, 2002.

VRINAT, M. et al. New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts. **Catalysis Today**, v. 107-08, p. 570-577, 2005.

WANG, A. et al. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: I. Sulfided Co-Mo Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 1, p. 19-29, 2001.

_____. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts: II. Sulfided Ni-Mo Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 2, p. 319-327, 2002.

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

WU, Z. G.; ZHAO, Y. X.; LIU, D. S. The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 68, n. 1-3, p. 127-132, 2004.

WU, Z. Y. et al. Hydrothermal Synthesis and Morphological Evolution of Mesoporous Titania-Silica. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 47, p. 20335-20348, 2009.

YU, G. et al. Fabrication of silica-supported ZrO_2 mesoporous fibers with high thermal stability by sol-gel method through a controlled hydrolysis-condensation process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, n. 1-3, p. 189-196, 2010.

ZEPEDA, T. A. et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over CoMo/HMS and CoMo/Ti-HMS catalysts. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 1, p. 33-41, 2006.

_____. Effect of Ti on the catalytic properties of CoMo/Ti(x)-HMS catalysts in the reaction of hydrodesulfurization of 4-ethyl-6-methyl dibenzothiophene. **Journal of Catalysis**, v. 242, n. 2, p. 254-269, 2006.

_____. Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels on novel bifunctional CoMo/HMS catalysts modified with Ti. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 71, n. 3-4, p. 223-236, 2007.

_____. Synthesis and characterization of P-modified mesoporous CoMo/HMS-Ti catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1-3, p. 493-506, 2008.

_____. Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1-3, p. 157-170, 2008.

ZHANG, D. Q. et al. Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO₂-Al₂O₃-supported NiMo catalysts. **Catalysis Today**, v. 149, n. 1-2, p. 62-68, 2010.

ZHAO, D. Y. et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998.