



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

Adição de Fósforo (P) em Catalisadores NiMo, suportados em γ -Al₂O₃, Al₂O₃/TiO₂ e TiO₂ - Efeito na hidrodessulfurização do Tiofeno.

Tatiane Cristina Zanotello

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

São Carlos - SP
Fevereiro de 2013



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

Adição de Fósforo (P) em Catalisadores NiMo, suportados em γ -Al₂O₃, Al₂O₃/TiO₂ e TiO₂ - Efeito na hidrodessulfurização do Tiofeno.

Tatiane Cristina Zanotello

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

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

São Carlos - SP
Fevereiro de 2013

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

Z33af

Zanotello, Tatiane Cristina.

Adição de fósforo (P) em catalisadores NiMo, suportados em γ -Al₂O₃, Al₂O₃/TiO₂ e TiO₂-efeito na hidrodessulfurização do tiofeno / Tatiane Cristina Zanotello. - São Carlos : UFSCar, 2013.
130 f.

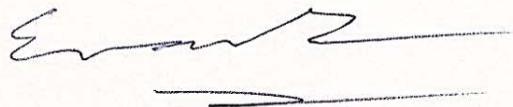
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Catalisadores. 2. Hidrodessulfurização. 3. Tiofeno. 4. Alumina. 5. Titânia. 6. Fósforo. I. Título.

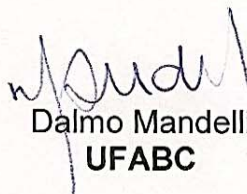
CDD: 660.2995 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
TATIANE CRISTINA ZANOTELLO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 18 DE FEVEREIRO DE 2013.

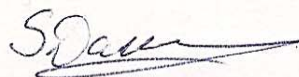
BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



Dalmo Mandelli
UFABC



Sonia Damianova Ivanoŭa
IC/Academia Búlgara de Ciências

Para meus amáveis pais (Adilson e Oraci),

Para meu eterno amor Alisson Felipe,

Para meu irmão Junior

Agradecimentos

A Deus, por me conceder inteligência, estrutura e paciência para estudar nas melhores instituições de ensino do país, pela oportunidade de progredir a cada dia.

Ao Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta González pelo incentivo, orientação, ensinamentos, paciência, compreensão.

Aos professores do DEQ Alberto Colli Badino Jr., Antônio José Gonçalves da Cruz, Dermeval José Sartori, Dilson Cardoso, Mônica Lopes Aguiar, os quais contribuíram muito para minha formação.

Aos professores da Universidade de São Paulo – IQSC que contribuíram para minha formação, em especial a professora Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis, que me orientou durante toda a minha iniciação científica.

Aos amigos do grupo Alexandre, José Roberto, Marcos, Magmir, William, Bruna, Nilson, Jenoveva, Ediane, Guilherme e em especial ao Alano, Cristiane, Deise e Kele pelo apoio, ajudas experimentais, ensino e boas conversas e risadas. Aos amigos do DEQ, em especial Paula, Patrícia, Gil, Samyris, Marina, Fernanda e LabCat por todo o apoio, carinho e dedicação.

Às secretarias do DEQ Raquel, Renata, Evelyn, Alcione e em especial à secretária do LabCat Hérica por sua paciência, eficiência e disposição em ajudar.

Aos técnicos Rômulo, Francisco (Espanhol), Guilherme e Alexandra do DEQ, além de Tiago, Helena, Ana Paula, Diego e Vítor (DEMa).

Ao Dr. Márcio Roberto de Freitas (DEMa), ao professor Cauê e doutorando Fábio Plotegher (EMBRAPA – Instrumentação) pela ajuda extraordinária.

Ao Dr. José Luiz Zotin (CENPES-Petrobrás) por suas contribuições.

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

As minhas amigas Maria Laura, Mariana Giraldi, Marcela Peres, Juliana Alberice e Daniela Spadacio, pelas conversas, apoio e amizade de sempre.

A toda minha família por todo apoio e incentivo, principalmente aos meus pais pelo amor, carinho e empenho para a ajudar na realização dos meus sonhos.

Ao meu amor Alisson Felipe, pelo apoio, carinho e atenção.

Ao DEQ e LabCat/UFSCar pela infraestrutura.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

*“Não basta ensinar ao homem uma especialidade,
Porque assim ele se tornará uma máquina utilizável
e não uma personalidade.*

*É necessário que ele adquira um sentido,
um senso prático
daquilo que vale a pena ser empreendido,
daquilo que é belo,
do que é moralmente correto”*

Albert Einstein

Resumo

Catalisadores para hidrodessulfurização (HDS) contendo Mo, NiMo ou NiMo e o aditivo fósforo (P), foram suportados sobre Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ou TiO_2 . A alumina e a alumina-titânia foram sintetizadas via sol-gel e, no caso da titânia pura, utilizada uma amostra comercial. A introdução dos sais precursores da fase ativa foi realizada via impregnação. Suportes e catalisadores na forma de óxidos foram caracterizados através de difração de raios X (DRX), espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível ($\text{DRS}_{\text{UV-VIS}}$), termogravimetria (TG), redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP- H_2), adsorção/dessorção de N_2 , espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), fluorescência de raios X (FRX), dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e avaliados a 300°C na HDS do tiofeno. A alumina apresentou uma alta área superficial específica e características meso/macroporosa, possibilitando alta dispersão das fases ativas, conforme evidenciado por DRX e dados de $\text{DRS}_{\text{UV-VIS}}$. A imagem de HRTEM do catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou a presença de MoS_2 cuja atividade foi promovida substancialmente pela presença de Ni. Os catalisadores NiMo sobre os suportes utilizados foram ativos no HDS do tiofeno, entretanto, essa atividade foi melhorada pela incorporação de P. Esse resultado ratifica a influência positiva da utilização desse aditivo na preparação de catalisadores de HDS. O fósforo deve atuar como um promotor na formação de espécies “NiMoS” durante o processo de sulfetação dos óxidos de Mo e Ni. Os catalisadores NiMoP preparados neste trabalho apresentaram atividade específica superior à de um catalisador $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comercial, o que valida os procedimentos de preparação utilizados no trabalho. A adição de titânia na alumina durante a síntese sol-gel conduziu a catalisadores com menor atividade. Esse resultado foi atribuído à formação de sulfetos de Ni e Mo não interativos, com a conseqüente diminuição da formação da fase “NiMoS” de alta atividade no HDS de compostos organo-sulfurados.

Palavras-chave: HDS, tiofeno; alumina, titânia; catalisadores NiMo; fósforo.

Abstract

Mo, NiMo or NiMoP HDS catalysts were supported on Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂ or TiO₂. These supports were synthesized via sol-gel and in the case of TiO₂ it was used a commercial sample. The active phases were introduced by impregnation. Supports and catalysts in the oxide form were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS_{UV-Vis}), thermogravimetric analyses (TG), temperature-programmed reduction with H₂ (TPR-H₂), N₂ adsorption/desorption, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence (XRF), temperature-programmed desorption of NH₃ (TPD-NH₃), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and evaluated at 300°C in the HDS of thiophene, used as a model molecule. Alumina presented a high specific surface area and meso/macroporous characteristics, allowing a high dispersion of the active phases, as was evidenced by XRD and DRS_{UV-Vis} data. A HRTEM image of a NiMo/Al₂O₃ catalyst showed the presence of crystalline MoS₂ whose activity was substantially promoted by the presence of Ni. The NiMo catalysts were active in the HDS of thiophene, however, the activity was enhanced significantly by the incorporation of P. This result corroborates the positive influence of P in the preparation of HDS catalysts. It was suggested that P must participate as promoter in the formation of the “NiMoS” phase during the sulfidation process of the Ni and Mo oxides. The supported NiMoP catalysts prepared in this work were more active than a commercial NiMoP/Al₂O₃ catalyst, with this result validating the preparation procedures used here. The titania addition in the alumina framework led to NiMo catalysts possessing lower activity. That behavior was attributed to the formation of Ni and Mo sulfides without interaction diminishing the generation “NiMoS” phase, which is highly active in the HDS of sulfured organic compounds.

Keywords: HDS, thiophene; alumina, titania; NiMo catalysts; phosphorous.

Lista de Figuras

Figura 2.1. Ciclo global do SO ₂	23
Figura 2.2. Esquema simplificado de uma refinaria com possíveis localizações de unidades de HDT.	28
Figura 2. 3. Reatividade de vários compostos organossulfurados no HDS em função do tamanho da molécula e as posições das substituições alquil nos anéis.	31
Figura 2.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelando as estruturas atômicas dos catalisadores de HDS: (a) MoS ₂ , (b) Ni-Mo-S, (c) Co-Mo-S com suas respectivas representações do modelo proposto para uma estrutura de monocamada.....	36
Figura 2.5. Representação esquemática do modelo do controle remoto proposto por Delmon.....	37
Figura 2.6 Mecanismo de reação global para HDS do tiofeno.	38
Figura 2.7. Ciclo catalítico geral no mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno.....	39
Figura 2.8. Ciclo catalítico geral no mecanismo de HDS de moléculas contendo enxofre para catalisadores NiMo suportados.	40
Figura 2. 9. Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo.....	41
Figura 2. 10. (a) DRX; (b) DRS-UV-VIS, dos catalisadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	47
Figura 2.11. Atividade intrínseca de catalisadores no HDS do tiofeno em relação à composição do suporte.	50
Figura 4.1. Sistema de reação de alta performance para avaliação de catalisadores de HDS (PID-ENG&Tech Microactivity Reactor, modelo 11198)	69
Figura 4. 2. Sistema da linha catalítica.....	70
Figura 5. 1. Difratograma de raios X: (a) γ - Al ₂ O ₃ , Al/Ti (10) e Al/Ti (20) preparadas pelo método sol-gel; (b) TiO ₂ – P25.	75
Figura 5. 2. Difratogramas de raios X dos óxidos de Mo e NiMo suportados em Al ₂ O ₃ , (b) Al/Ti (10), (c) Al/Ti (20) e (d) TiO ₂	76
Figura 5. 3. (a) Difratogramas de raios X dos catalisadores contendo o aditivo fósforo (1% e 2% m/m), suportados em Al ₂ O ₃ , (b) Al/Ti (10), (c) Al/Ti (20) e (d) TiO ₂	77
Figura 5. 4. Difratograma de raios X de um catalisador comercial NiMoP/ γ - Al ₂ O ₃ . 78	

Figura 5. 5. Perfis de dessorção de amônia a temperatura programada para os suportes Al_2O_3 , Al/Ti (10), Al/Ti (20) e TiO_2	78
Figura 5. 6. Curvas TG dos géis precursores da: (a) alumina; (b) alumina-titânia (20); (c) alumina-titânia (10) e (d) titânia comercial.	80
Figura 5. 7. Curvas TG dos sais precursores do óxido metálico: (a) Mo/ Al_2O_3 ; (b) Mo/Al-Ti (20); (c) Mo/Al-Ti (10); (d) Mo/ TiO_2	81
Figura 5. 8. Curvas TG dos sais precursores dos óxidos metálicos: (a) NiMo/ Al_2O_3 ; (b) NiMo/Al-Ti (20); (c) NiMo/Al-Ti (10); (d) NiMo/ TiO_2	82
Figura 5.9. Curvas TG dos sais precursores dos óxidos: (a) 1PNiMo/ Al_2O_3 ; (b) 1PNiMo/Al-Ti (20); (c) 1PNiMo/Al-Ti (10); (d) 1PNiMo/ TiO_2	83
Figura 5. 10. Curvas TG dos sais precursores dos óxidos: (a) 2PNiMo/ Al_2O_3 ; (b) 2PNiMo/Al-Ti (20); (c) 2PNiMo/Al-Ti (10); (d) 2PNiMo/ TiO_2	84
Figura 5. 11. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) distribuição do tamanho de poros.	86
Figura 5.12. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ; (b) distribuição do tamanho de poros do suporte titânia comercial.....	87
Figura 5. 13. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte: (a) Al/Ti (20); (b) Al/Ti (10).	88
Figura 5. 14. Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e PNiMo suportados em alumina, alumina-titânia (20) e alumina-titânia (10).	90
Figura 5. 15. Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e PNiMo suportados em titânia comercial.	92
Figura 5. 16. Espectros de DRSUV-VIS dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2	93
Figura 5. 17. Espectro de DRSUV-Vis do óxido de molibdênio preparado pela calcinação do heptamolibdato de amônio a 550°C por 2,5 h.	94
Figura 5. 18. Espectro de DRSUV-Vis do óxido de molibdênio suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2	95
Figura 5. 19. Espectro de DRSUV-Vis dos óxidos NiMo suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2	96
Figura 5. 20. (a) Espectro de DRSUV-Vis dos óxidos NiMo com adição de 1% (m/m) de fósforo suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 ; (b) com adição de 2% (m/m) de fósforo	97

Figura 5.21. Bordas de absorção no UV visível de compostos padrões: (tetrabutílamônio) ₂ Mo ₆ O ₁₉ , MoO ₃ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ , (tetrabutílamônio) ₂ Mo ₂ O ₇ , Na ₂ MoO ₄	98
Figura 5. 22. Perfil de redução dos suportes γ -Al ₂ O ₃ , Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO ₂ .	100
Figura 5.23. Perfil de redução de MoO ₃ mássico preparado pela a calcinação do heptamolíbido de amônio a 550°C.	101
Figura 5. 24. Perfis de redução do óxido de Mo suportado em γ -Al ₂ O ₃ , Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO ₂	102
Figura 5. 25. Perfis de redução dos óxidos de NiMo suportados em γ -Al ₂ O ₃ , Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO ₂	104
Figura 5. 26. Perfis de redução dos óxidos de Ni e Mo com 1% de fósforo, suportados em γ -Al ₂ O ₃ , Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO ₂	106
Figura 5. 27. Perfis de redução dos catalisadores NiMo com 2% de fósforo, suportados em γ -Al ₂ O ₃ , Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO ₂	108
Figura 5. 28. Perfil de redução do catalisador comercial NiMoP/Al ₂ O ₃	109
Figura 5. 29. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do catalisador NiMo-Al ₂ O ₃ sulfetado.	110
Figura 5. 30. Conversão do tiofeno para os catalisadores em estudo.	112
Figura 5.31. Taxa de reação dos catalisadores em estudo.	113
Figura 5. 32. Representação esquemática da interação das moléculas com o suporte e as fases ativas MoS ₂ e NiMoS.	116

Lista de Fluxogramas

Fluxograma 4.1. Sequência de etapas na síntese da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	59
Fluxograma 4.2. Sequência de etapas na síntese dos suportes γ -alumina-titânia. .	60
Fluxograma 4.3. Impregnação do precursor da fase ativa e aditivo.....	61

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Fontes de poluição do ar e seus principais poluentes.....	21
Tabela 2.2. Efeitos de poluentes na saúde humana.	22
Tabela 2.3. Reações desejadas do HDT.	30
Tabela 2.4. Compostos organossulfurados típicos e suas reações de HDS.	32
Tabela 2.5. Conversão e eficiência no HDS de diesel sobre catalisadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ preparados a partir de AlCl ₃	48
Tabela 2.6. Conversão e eficiência no HDS de diesel sobre catalisadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ preparados a partir da pseudobohemita.	48
Tabela 2.7. Características dos suportes preparados pelo método sol-gel e impregnação.....	51
Tabela 4.1. Nomenclatura das amostras.	62
Tabela 4.2. Técnicas de caracterização dos suportes e catalisadores.	63
Tabela 5. 1. Teores de Mo, Ni e P nos sólidos precursores dos catalisadores suportados determinados por EDX.	72
Tabela 5. 2. Teores experimentais e nominais dos suportes	73
Tabela 5. 3. Teores de Mo, Ni e P nos sólidos precursores dos catalisadores suportados determinados por FRX.....	73
Tabela 5. 4. Valores de amônia dessorvida nas análises de TPD-NH ₃	79
Tabela 5. 5. Porcentagens de perda de massa determinadas pelas curvas TG dos géis precursores dos suportes Al ₂ O ₃ , Al/Ti(20), Al/Ti(10) e TiO ₂ e dos sais precursores dos óxidos metálicos.	85
Tabela 5. 6. Área superficial específica (BET) e volume e tamanho de poros (BJH) dos suportes e catalisadores.....	89
Tabela 5. 7. Valores de energia da borda de absorção para as espécies de Mo.	98
Tabela 5. 8. Valores de energia da borda de absorção para as espécies de Mo dos catalisadores em estudo.	99

Tabela 5. 9. Consumo de H ₂ na redução do óxido de Mo suportado.....	103
Tabela 5. 10. Consumo de H ₂ na redução dos óxidos de Ni e Mo suportados.	106
Tabela 5. 11. Consumo de H ₂ na redução dos óxidos de Ni e Mo suportados, contendo 1% P.	107
Tabela 5. 12. Consumo de H ₂ para redução dos óxidos de Ni e Mo suportados, contendo 2% de P.	108
Tabela 5. 13. Conversão do tiofeno e taxa de reação sobre catalisadores em estudo.	111
Tabela 5. 14. Seletividade a compostos dessulfurizados durante o HDS de tiofeno sobre os catalisadores do estudo.	114

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução	18
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	21
2.1. Poluição Atmosférica por Compostos Sulfurados	21
2.2. Petróleo e Refino	26
2.3. Hidrotratamento (HDT).....	27
2.4. Hidrodessulfurização (HDS).....	30
2.5. Catalisadores para hidrodessulfurização	33
2.5.1. Fases ativas.....	33
2.5.2 Teoria sobre a estrutura das fases ativas	34
2.5.3. Mecanismos de HDS	38
2.5.4. Aditivos	42
2.5.5. Suportes para catalisadores de HDS.....	45
2.5.6. Preparação dos catalisadores	52
2.5.7. Aspectos gerais da síntese de sólidos via sol-gel.....	53
Capítulo 3. Análise do estado da arte e determinação dos objetivos	56
Capítulo 4. Materiais e métodos	58
4.1. Reagentes utilizados na preparação dos suportes e catalisadores	58
4.2. Preparação dos suportes	58
4.2.1. Preparação do suporte γ - alumina.....	58
4.2.2. Preparação dos suportes γ - alumina- titânia.....	59
4.3. Preparação via impregnação dos óxidos precursores dos catalisadores de Mo, NiMo e NiMoP suportados em γ - alumina, γ - alumina-titânia (10 e 20) e titânia....	61
4.4. Caracterização dos materiais.....	63
4.4.1. Análises Termogravimétricas.....	64
4.4.2. Análise Química (EDX)	64
4.4.3. Fluorescência de Raios X	64
4.4.5. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	66
4.4.6. Redução com hidrogênio à temperatura programada.....	66
4.4.7. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível	67

4.4.8. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD NH ₃).....	68
4.4.9. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).....	68
4.5. Avaliação catalítica	69
Capítulo 5. Resultados e Discussão.....	72
5.1. Introdução	72
5.2. Análise química.....	72
5.3. Difractometria de raios X	74
5.3. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH ₃).....	78
5.4. Análises termogravimétricas (ATG)	80
5.5. Área superficial específica	86
5.6. Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Ultravioleta Visível (DRS _{UV-VIS}).....	93
5.7. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP- H ₂).	100
5.8. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	109
5.9. Avaliação Catalítica.....	110
Capítulo 6. Conclusões.....	118
Capítulo 7. Sugestões para trabalhos futuros	119
Capítulo 8. Referências bibliográficas	120

Capítulo 1. Introdução

Dentre os diversos focos da catálise ambiental, estudos relacionados à produção de combustíveis limpos vêm recebendo muita atenção. O dióxido de enxofre, resultante da reação do enxofre com o oxigênio durante a queima de combustíveis, é um forte poluente do ar. Quando combinado com a umidade da atmosfera, causa a conhecida chuva ácida. Portanto, a minimização das emissões de SO_2 é crucial na preservação do meio ambiente, da flora, da fauna e da saúde humana (KOPAÇ, 1999).

Um alto teor de enxofre no diesel, durante a queima, implicaria na liberação à atmosfera de compostos, como COS (sulfeto de carbonila), CS_2 (dissulfeto de carbono), $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (dimetilssulfeto), H_2S e SO_2 . O SO_2 tem uma vida média na atmosfera de 2 a 4 dias e reage fotoquimicamente com outros componentes para produzir SO_3 , H_2SO_4 e seus sais, associados à acidificação dos solos, recursos hídricos e degradação de edifícios, áreas urbanas e monumentos. 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).

As refinarias apresentam a necessidade de adequações com relação às especificações e qualidade do produto, além de atender às legislações ambientais cada vez mais rigorosas, utilizando as tecnologias existentes e desenvolvendo continuamente tecnologias avançadas (BABICH e MOULIJN, 2003). As legislações adotadas em cada país exigirão reduções significativas no teor de enxofre de combustíveis de transporte. Por exemplo, no Brasil, hoje convivem três especificações para o diesel: S 1800, S 500 e a mais recente S 50 (Portaria ANP 32, 2007).

Para minimizar o teor de enxofre nos combustíveis, as refinarias implantaram um processo chamado hidrorrefino (HDR), que 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, catalisador). A utilização desse processo vem aumentando em função dos seguintes aspectos:

- (i) Permite o processamento dos vários petróleos existentes de forma mais econômica;

- (ii) Viabiliza o atendimento às crescentes exigências ambientais e de saúde ocupacional, pela redução de emissões de enxofre e da toxicidade dos produtos;
- (iii) Melhora a qualidade dos produtos e promove a redução da geração de derivados pesados.

Os processos de HDR são classificados com base nas reações desejadas. Dentre elas, a hidrodessulfurização (HDS), é o método convencional através do qual o enxofre contido em organocompostos, presentes no petróleo, como tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos é reduzido a H₂S e compostos dessulfurizados (GRANGE e VANHAEREN, 1997). De forma geral a reação de hidrodessulfurização pode ser representada pela equação 1.1, onde R representa um hidrocarboneto.



O desempenho dos catalisadores para HDS (atividade e seletividade), depende das propriedades do catalisador utilizado, tais como: concentração e tipo das espécies ativas, propriedades dos suportes, condições de reação, natureza e concentração dos compostos sulfurados presentes na carga de alimentação (BABICH e MOULJIN, 2003).

Dentre os catalisadores melhor avaliados para HDS, a fase ativa tem sido sulfetos puros dos metais Mo e W, promovidos com Co ou Ni e suportados em γ -Al₂O₃, que geralmente apresentam a seguinte seqüência de atividade: Mo > W > Ni > Co e pares metálicos: CoMo > NiMo > NiW > CoW (SONG, 2003).

Os catalisadores devem apresentar alta atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica e, os suportes além de apresentar alta área superficial específica (m². g⁻¹) e porosidade adequada, devem apresentar características físicas e químicas que promovem a alta dispersão das fases metálicas e interação com as mesmas, que facilitem o processo de HDS. Vários suportes, além da alumina (suporte do catalisador utilizado na indústria), vêm sendo estudados para essa finalidade, como titânia, zircônia e óxidos mistos desses sólidos, preparados pelo método sol-gel, método esse que permite produzir sólidos com tamanho de cristalito mais uniforme e área superficial específica elevada (GUTIÉRREZ-ALEJANDRE et al., 1998).

Para aumentar a atividade e estabilidade dos catalisadores de HDS, outros elementos vêm sendo usados como aditivos ou dopantes. O fósforo tem apresentado resultados interessantes, como a inibição da formação de coque na superfície do catalisador (MAITY et al., 2005), a alteração da morfologia das partículas das fases ativas, modificação da força e distribuição de sítios ácidos na alumina e, conseqüentemente, melhorando a atividade dos catalisadores (WEI LI et al., 2005; RAYO et al., 2012).

O presente trabalho teve como finalidade estudar a adição de fósforo em catalisadores NiMo, suportados em Al_2O_3 , TiO_2 ou no óxido misto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Os suportes foram sintetizados pelo método sol-gel a atividade e seletividade dos catalisadores foram testadas através da hidrodessulfurização (HDS) do tiofeno, utilizada como reação modelo. Os suportes e catalisadores foram caracterizados através de difração de raios X, espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível, microscopia eletrônica de transmissão, análises termogravimétricas, redução com hidrogênio à temperatura programada, adsorção de N_2 , espectroscopia de energia dispersiva de raios X e dessorção de amônia a temperatura programada.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1. Poluição Atmosférica por Compostos Sulfurados

A poluição ambiental caracteriza-se pela presença de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos em quantidade superior à capacidade do meio ambiente de absorvê-los em um curto espaço de tempo. As diferentes formas de poluição afetam a composição e o equilíbrio da atmosfera, das águas, do solo e do subsolo, interferem na cadeia alimentar, alteram os mecanismos naturais de proteção do planeta, prejudicam as espécies animais e vegetais existentes e podem ameaçar sua reprodução (BAIRD, 1995). O homem tem transformado profundamente a natureza, destruindo espécies animais e vegetais, desviando cursos de rios, cortando montanhas, drenando pântanos e introduzindo 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, na Tabela 2.1 observam-se as fontes de poluição do ar e os poluentes liberados à atmosfera. As principais causas desse fenômeno são a emissão de resíduos pelas indústrias (siderúrgicas, petroquímicas, de cimento, etc.) e a queima de carvão e derivados de petróleo em usinas, automóveis e sistemas de aquecimento doméstico.

Tabela 2.1. Fontes de poluição do ar e seus principais poluentes.

Fontes Poluidoras	Poluentes
<i>Estacionárias</i> Processos industriais Incineração de resíduos orgânicos	Material particulado, SO ₂ , SO ₃ , HCl, HF e NO _x .
<i>Móveis</i> Veículos, motocicletas, locomotivas, etc	Material particulado, CO, SO ₂ , SO ₃ , hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos orgânicos.
<i>Naturais</i> Vulcões	Material particulado, SO ₂ , H ₂ S, NO, NO ₂ e hidrocarbonetos.
<i>Secundárias</i> Reações fotoquímicas	O ₃ , NO ₂ .

Fonte: MARQUES (2005).

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. A Tabela 2.2 apresenta os principais poluentes e os danos causados à saúde humana.

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.

Tabela 2. 2. Efeitos de poluentes na saúde humana.

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

Fonte: SEINFELD (1986).

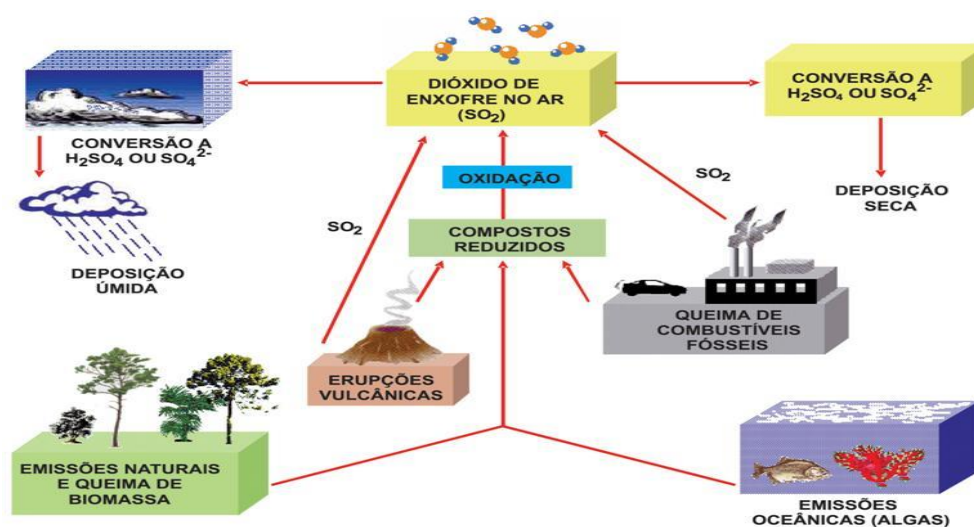
A proteção da atmosfera é uma questão ambiental de primeira importância na definição de políticas comunitárias, afetando setores tão diversos como o de energia e de transportes. A emissão de gases provocada pelo setor de transportes tem uma

particular importância 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 cerca de 40% da poluição do ar resulta da queima de gasolina e óleo diesel pelos veículos automotores, responsáveis pela emissão de monóxido e dióxido de carbono (COx), óxidos de nitrogênio (NOx), 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 melhoria da 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. A Figura 2.1 mostra o ciclo do SO₂, um dos poluentes mais preocupantes para o meio ambiente. O teor de enxofre é expresso como porcentagem em massa (% m/m) ou partes por milhão (ppm) de enxofre total no combustível (CERUTTI, 2007).

Figura 2.1. Ciclo global do SO₂



Fonte: www.qnint.sbg.org.br

Mudanças drásticas vêm acontecendo no mundo a respeito das regulamentações relacionadas ao teor de enxofre nos combustíveis de transporte nas últimas décadas. O teor de enxofre máximo no combustível diesel de rodovia nos Estados Unidos foi reduzido de aproximadamente 2000 – 5000 ppm na década de 80 para 500 ppm a partir do dia 01 de outubro de 1993 (SONG e MA, 2003). 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 4000 a 2000 ppm em 1993, e em 1997 para 500 ppm. Regulamentos do governo canadense exigiram que todos os combustíveis vendidos devessem 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, no Canadá.

Em janeiro de 2001, nos Estados Unidos, a Agencia de Proteção Ambiental (EPA) anunciou novas regras que exigiram uma redução de 97% no teor de enxofre do combustível diesel de estrada, ou seja, para um limite de 15 ppm, a partir de junho de 2006. Pelo mesmo regulamento, o teor máximo de enxofre na gasolina foi de 30 ppm, em média, a partir de 01 de janeiro de 2006 (SONG E MA, 2003).

O Brasil implantou uma política nacional para controle dos poluentes atmosféricos originados da queima de combustível em veículos automotores. Com o objetivo de viabilizar um programa nacional, técnica e economicamente viável, foi instituído o Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores – PROCONVE com origem na Resolução CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 18/1986. O PROCONVE tem por meta reduzir as emissões atmosféricas de poluentes da frota brasileira, ajudando a melhorar a qualidade do ar. Seus efeitos benéficos são sentidos mais fortemente nas regiões metropolitanas, onde é maior a concentração de pessoas e de veículos. Nos grandes centros urbanos, onde a redução das emissões é mais urgente, o óleo diesel com especificações cada vez menos poluentes tem sido adotado desde 1993. Desde sua instalação, o Programa vem estabelecendo metas de redução das emissões veiculares com o intuito de atingir a melhoria da qualidade do ar.

As metas são fruto de negociações entre os órgãos ambientais, os produtores de combustíveis e as indústrias automobilísticas e de equipamentos. Cada fase é implementada de maneira gradual e sempre visando à aplicação nos veículos novos.

As normas restritivas para as emissões veiculares são focadas, em separado, para os veículos leves do ciclo Otto e do ciclo Diesel, chamados fase L, e para os veículos pesados do ciclo Diesel, chamados de fase P. Cabe à ANP especificar o combustível adotado em cada etapa e garantir a sua comercialização em todo o país.

Em outubro de 2008, o Ministério Público Federal, a ANP, o IBAMA, a Petrobras, a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) e outras entidades assinaram um acordo com o intuito de promover a transição das fases P-5 e L-4 às fases P-7 e L-6, que foram antecipadas para 1º de janeiro de 2012, já que as fases anteriores (P-6 e L-5) não foram implementadas. Para dar curso a essa transição, a ANP elaborou, desde 2009, diversas resoluções. As mais recentes são as Resoluções nº 61, nº 62, nº 63 e nº 65, todas de 2011.

A melhoria da qualidade do ar é um objetivo comum, que visa a evolução das condições ambientais de todo o planeta. A implantação das citadas fases P-7 e L-6, em janeiro de 2012, tiveram como objetivo reduzir em 60% o óxido de nitrogênio (NOx) e em 80% as emissões de material particulado (MP), em relação à fase anterior. Além disso, quando as referidas fases forem plenamente implantadas, as emissões dos novos veículos pesados brasileiros serão iguais às emissões verificadas na atual fase do programa de redução de poluentes automotivos da União Europeia, a Euro V. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, a redução da quantidade de poluentes lançados na atmosfera pela frota brasileira já vem sendo sentida. Nos carros de passeio do ciclo Otto, a redução gradativa, que começou há 25 anos, entrou na fase L-6. O resultado é uma gasolina de alta qualidade e baixo teor de enxofre, além de motores muito mais eficientes do ponto de vista ambiental. (RESOLUÇÃO ANP Nº 65, DE 9.12.2011).

A partir de agora veículos leves e pesados do ciclo diesel fabricados no país ou importados e também o combustível utilizado atendem à nova fase do PROCONVE. Desde 1º de janeiro de 2012, os postos de combustíveis passaram a vender o óleo diesel S50, para ser utilizado nos novos veículos. O S50, que leva este nome, pois contém 50 ppm de enxofre, reduz 99,6% a emissão do poluente em relação ao combustível usado anteriormente. Introduzido gradativamente no país desde 2009, agora o S50 será obrigatório em todas as regiões do país. (SECOM 02/01/2012).

O problema da remoção de enxofre em combustíveis vem se tornando mais sério devido não somente ao limite estabelecido pelas especificações com níveis cada vez mais baixos de enxofre, mas também pelos teores cada vez mais elevados desse elemento nos petróleos processados na atualidade. O resultado do refino do petróleo, que por sua vez define o nível de dessulfurização atingido, depende da qualidade do petróleo processado.

2.2. Petróleo e Refino

Petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com odor característico e coloração que pode variar desde o castanho claro até o preto. Trata-se de uma combinação complexa de hidrocarbonetos, composta na sua maioria de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, podendo conter quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente níquel e vanádio (SZKLO, 2008).

O petróleo é um recurso natural abundante, porém sua pesquisa envolve elevados custos e complexidade de estudos. Atualmente é a principal fonte de energia, servindo também como base para a fabricação dos mais variados produtos, dentre os quais se destacam benzinhas, óleo diesel, gasolina, polímeros. Outros derivados de importância são: parafina, GLP, nafta, querosene, solventes, óleos combustíveis, óleos lubrificantes, óleo diesel e combustível de aviação (SZKLO, 2008). O petróleo é encontrado na natureza, dependendo de sua localidade, com características variáveis, como: cor, odor, peso molecular médio, densidade e viscosidade (SPEIGHT, 2002). Devido à grande variedade de tipos de petróleo, eles são denominados a partir de suas características, principalmente como óleo leve, definido como óleo que possui baixa densidade e peso molecular médio e, como consequência de fácil extração dos reservatórios através de bombas, e como óleo pesado, que é o tipo de petróleo diferente do convencional, possui alto peso molecular, elevada densidade sendo mais difícil de remover dos reservatórios. Eles são classificados, usualmente, com base em sua viscosidade, ponto de ebulição ou densidade em graus API (American Petroleum Institute). A ocorrência de óleos pesados vem aumentando substancialmente o que acarreta em um aumento nos estudos e investimentos em tecnologias para extração dos reservatórios e refino do óleo bruto (SPEIGHT, 2007).

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados de maior valor agregado. O refino começa pela destilação à pressão atmosférica, na qual ocorre o fracionamento do óleo cru. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada. As refinarias aplicam além da destilação fracionada, processos de reforma, hidrogenação e craqueamento, com o objetivo de produzir produtos de composição variada, com alto rendimento (BABICH e MOULIJN, 2003). As refinarias estão constantemente em mudança devido à grande variedade de tipos de petróleo, assim como a qualidade dos produtos extraídos e as exigências ambientais cada vez mais restritivas com relação à emissão de compostos indesejáveis, como SO_x e NO_x , resultantes da queima de derivados de petróleo, como óleo diesel e gasolina.

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

2.3. Hidrotratamento (HDT)

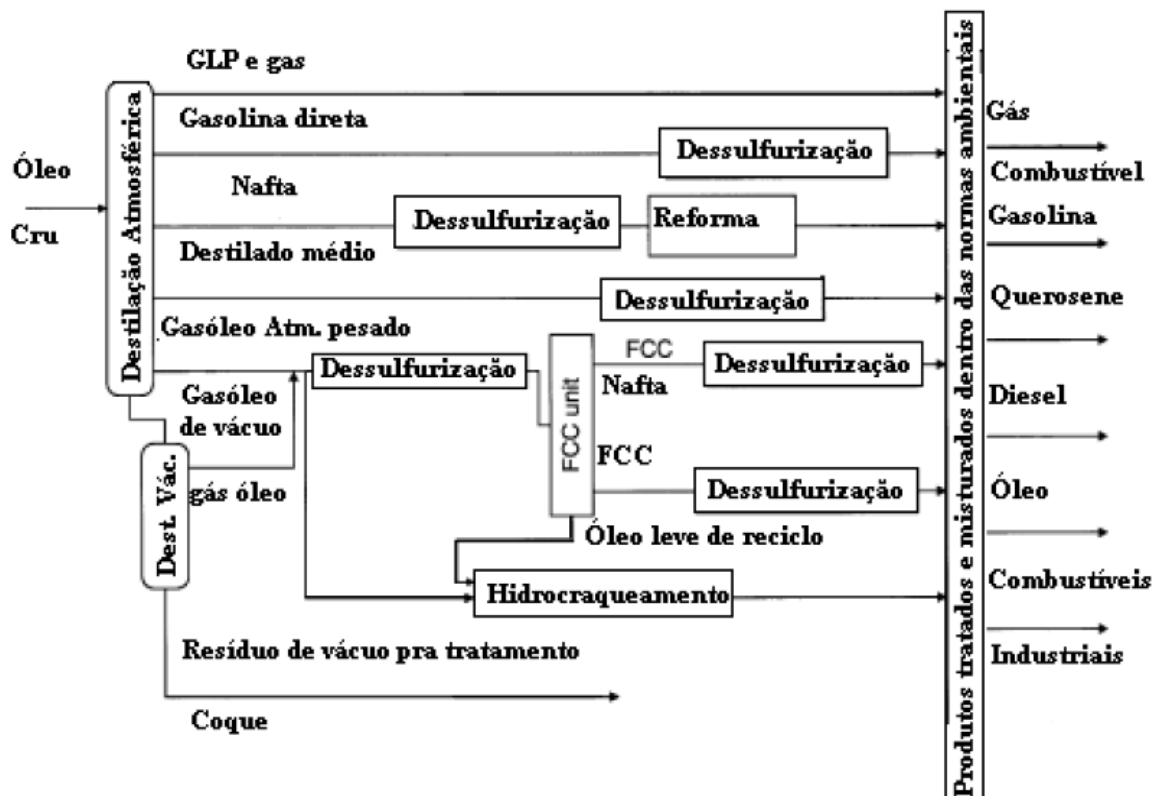
Nos processos de HDT nas refinarias ocorre um conjunto de reações que visam o tratamento das frações de petróleo com hidrogênio para a redução/remoção de contaminantes (heteroátomos de S, N, O e metais). Esses compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados ou organometálicos, contidos nos hidrocarbonetos, desativam os catalisadores utilizados em unidades de FCC, HCC, reforma catalítica. A Figura 2.2 apresenta o esquema de uma refinaria com as possíveis localizações para unidades de hidrotratamento. O hidrotratamento ainda aumenta a qualidade das frações, convertendo olefinas e diolefinas em parafinas, o que reduz a formação

de gomas nos combustíveis. O HDT pode ser dividido de acordo com o grau de severidade:

- ✓ HDT brando é empregado para a remoção de enxofre e olefinas;
- ✓ HDT mais severo remove adicionalmente compostos nitrogenados, maiores teores de compostos sulfurados e anéis aromáticos.

As unidades de HDT empregam um reator com leito fixo de catalisador, operando sob alta pressão e com adição de hidrogênio.

Figura 2.2. Esquema simplificado de uma refinaria com possíveis localizações de unidades de HDT.



Fonte: BABICH e MOULIJN (2003).

O processo de HDT foi proposto em 1897 por Sabatier e Senderens, os quais observaram a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados em fase vapor empregando um catalisador de níquel. Em 1904, Ipatieff tornou as reações de hidrogenação mais viáveis ao empregar elevadas pressões de hidrogênio. Em 1930 foi construída a primeira instalação comercial de hidrorrefino pela *Standard Oil*

Company de 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.

Atualmente o processo de hidrotratamento vem ganhando força nos parques de refino que atendem mercados com especificações de combustíveis mais rigorosas. Em 2002, nos Estados Unidos, a capacidade de hidrotratamento correspondia a 67,7% da capacidade de processamento primário, sendo que este valor chegava a 88,8% na Califórnia, onde a gasolina é especificada para teores reduzidos de enxofre (WORREL e GALITSKY, 2004). No Brasil políticas severas estão sendo adotadas para redução de enxofre nos combustíveis como diesel e gasolina, o que impulsiona a pesquisa e o investimento em tecnologias na área do hidrotratamento.

Os objetivos e aplicações mais comuns dos processos de hidrotratamento, nas frações de petróleo estão indicados 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, nitrogênio, olefinas e alguns aromáticos a fim de atender as especificações de mercado e proporcionar uma maior estabilidade de armazenagem;
- ✓ Óleo lubrificante – melhorar o índice de viscosidade, a coloração e a estabilidade do produto;
- ✓ Alimentação ao processo FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) – obter melhores rendimentos de nafta, reduzir o consumo de catalisadores e os níveis das emissões liberadas;
- ✓ Resíduos – diminuir os teores de enxofre a fim de facilitar conversões e/ou pré-tratamentos.

Dependendo das impurezas presentes na alimentação, as reações de hidrotratamento podem ocorrer, conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Reações desejadas do HDT.

Sigla	Finalidade	Reação desejada
HDS	Hidrodessulfurização	Composto de S + H ₂ → H ₂ S
HDN	Hidrodesnitrogenação	Compostos de N + H ₂ → NH ₃
HDO	Hidrodesoxigenação	Compostos de O + H ₂ → H ₂ O
HDA	Hidrodesaromatização	Compostos contendo C ₆ H ₆ + H ₂ → C ₆ H ₁₂

Fonte: BABICH e MOULIJN (2003).

2.4. Hidrodessulfurização (HDS)

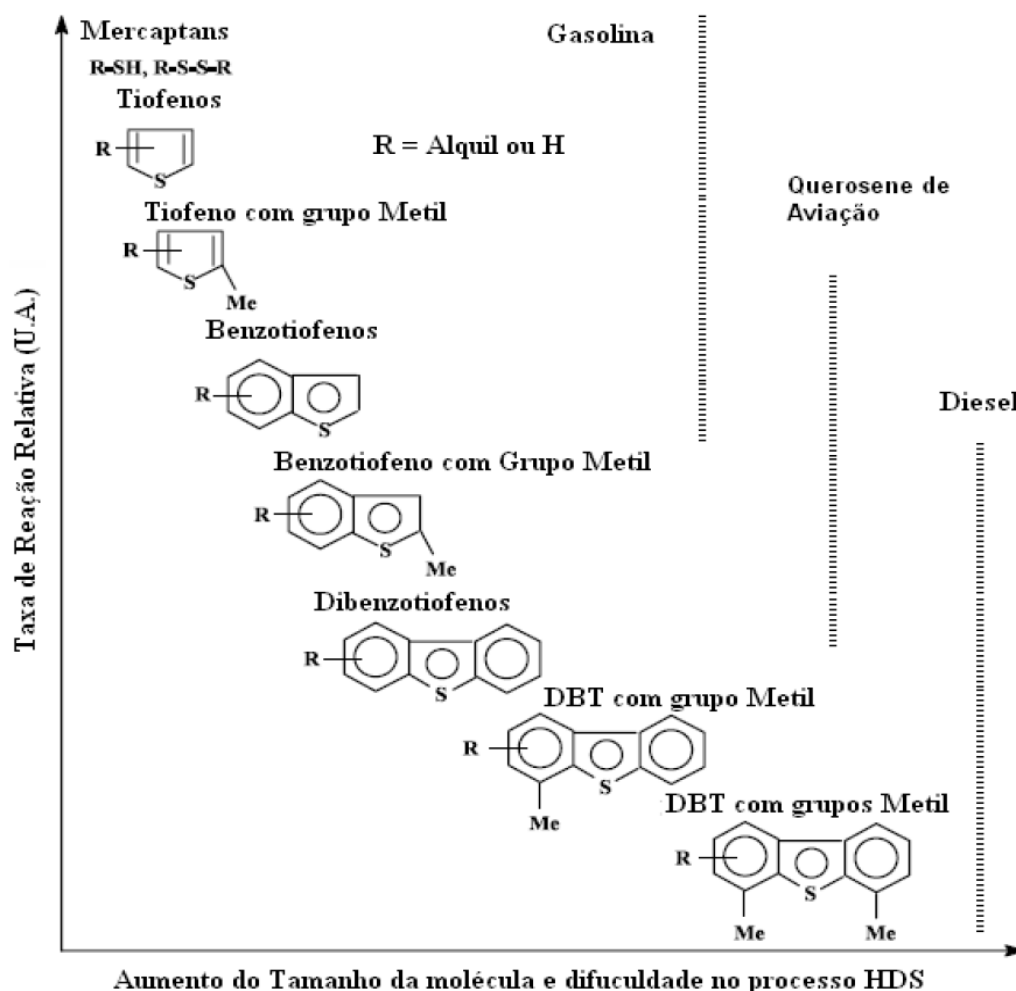
O processo catalítico de hidrodessulfurização (HDS), de frações petróleo em refinarias é realizado em temperaturas e pressões parciais de hidrogênio elevadas, converte o enxofre contido em compostos organossulfurados em sulfeto de hidrogênio (H₂S) e compostos dessulfurizados.

Os compostos organossulfurados estão presentes em quase todas as frações do petróleo e as 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 reatividade dos compostos organossulfurados varia dependendo da sua estrutura bem como da posição em que o átomo de enxofre se encontra na molécula. A Figura 2.3 apresenta a reatividade de acordo com o tamanho da molécula dos compostos organossulfurados.

A fração de petróleo de baixo ponto de ebulição contém principalmente compostos organossulfurados alifáticos, como mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. Estes compostos são muito reativos, sendo o enxofre facilmente removido 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 FCC, 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).


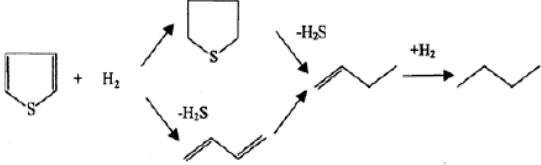
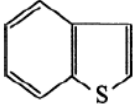
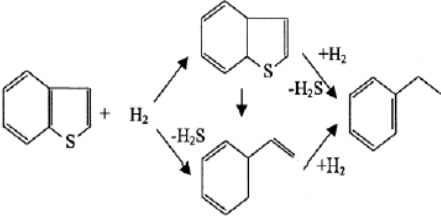
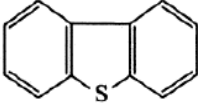
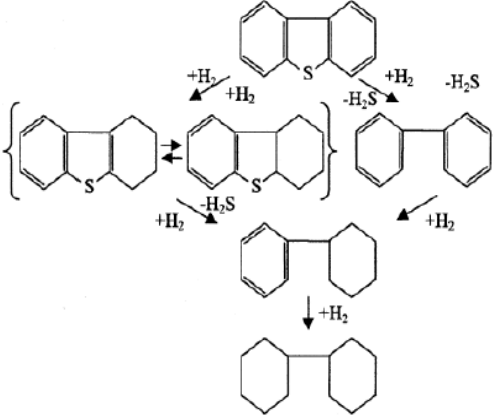
Figura 2. 3. Reatividade de vários compostos organossulfurados no HDS em função do tamanho da molécula e as posições das substituições alquil nos anéis.



Fonte: SONG et al. (2003).

Para compostos tiofênicos, apresentados na Tabela 2.4, o processo de HDS pode ocorrer através de duas rotas de reação. Na primeira, o átomo de enxofre é diretamente removido da molécula organossulfurada via hidrogenólise. Já a segunda rota ocorre quando o anel aromático é hidrogenado e o átomo de enxofre é removido subsequentemente. As duas rotas podem ocorrer paralelamente, envolvendo diferentes sítios ativos da superfície dos catalisadores.

Tabela 2.4. Compostos organossulfurados típicos e suas reações de HDS.

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

Fonte: BABICH e MOULIJN (2003).

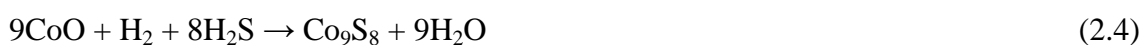
O processo convencional de hidrodessulfurização é capaz de remover grande parte dos compostos sulfurados. Porém, a remoção de dialquildibenzotiofenos, necessita de catalisadores mais seletivos, para se obter níveis de enxofre no óleo diesel em concentrações abaixo de 50 ppm.

2.5. Catalisadores para hidrodessulfurização

2.5.1. Fases ativas

Os catalisadores comerciais de HDS consistem de sulfetos de metais de transição do grupo 6 (Mo ou W), podendo ser promovidos por um metal do grupo 9 (Co) ou 10 (Ni) suportados em γ -alumina. A faixa típica de teores dos metais é de 12 a 14 % de óxido de molibdênio ou tungstênio e de 3 a 5 % de óxido de níquel ou cobalto formando os pares metálicos de NiMo, CoMo, NiW ou CoW. Esses catalisadores apresentam a seguinte seqüência de atividade: Mo > W > Ni > Co e pares metálicos: CoMo > NiMo > NiW > CoW (SONG et al., 2003).

Os catalisadores para HDS são preparados, geralmente, pela impregnação de sais dos metais ativos sobre o suporte (alumina, titânia, alumina-titânia, sílica, entre outros) e calcinados para a formação dos óxidos puros (Mo, W) ou óxidos mistos (NiMo, NiW, CoW e CoMo), os que nessa forma não apresentam atividade. A ativação do catalisador consiste na transformação dos óxidos (MoO_3 , WO_3 , CoO e NiO) em sulfetos, através de um processo denominado sulfetação. O processo é constituído por reações de redução/sulfetação. Em atmosfera redutora (PACHECO, 2008), na presença de uma mistura de H_2 e H_2S , representada pelas equações 2.1 a 2.4. A conversão de MoO_3 em MoS_2 ocorre a temperaturas acima de 300°C , já o CoO se converte na fase sulfetada (CoS_x), a uma temperatura em torno de 150°C . Deve ser notado que essas reações consideram a presença dos óxidos de forma individual. Nos catalisadores bimetálicos, onde se espera uma boa interação entre o molibdênio e os promotores formando sulfetos mistos, as reações provavelmente são outras (PACHECO, 2008; JONES e PUJADÓ, 2008).



Segundo COULIER et al. (2000), a interação dos promotores (Ni, Co), com o suporte alumina apresentam um papel importante na reação para HDS, o que não é

evidenciado para outros suportes como sílica e carbono. O cobalto é sulfetado a temperaturas mais baixas, formando a fase Co_9S_8 , a que não é eficiente para a reação de HDS.

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 ou catalítico, contendo elevados teores de compostos insaturados ou de compostos nitrogenados, os catalisadores de NiMo usualmente apresentam melhor desempenho, sendo esse efeito potencializando em reações realizadas sob pressões elevadas (JONES e PUJADÓ, 2008).

2.5.2 Teoria sobre a estrutura das fases ativas

Existem diversas propostas de modelos para representação da estrutura da fase ativa dos catalisadores de HDS. GRANGE e VANHAEREN (1997) apontam a existência de mais de dezessete modelos distintos disponíveis 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) formadores da fase ativa.

O primeiro modelo foi proposto por LIPSCH e SCHMIT (1969), chamado de “Modelo da Monocamada”. Em (1971), VOORHOEVE e STRUIVER propuseram a intercalação dos átomos de Co entre as camadas de MoS_2 (modelo de intercalação), enquanto FARRAGHER e COSSEE (1973), sugeriram que os íons do promotor se localizam em camadas alternadas nas bordas dos sulfetos de molibdênio (pseudo-intercalação).

No entanto, atualmente o debate reside sobre dois modelos principais: o proposto por TOPSØE et al. (1981,2007), no qual a fase ativa seria constituída por associações estruturais de sulfetos mistos de Mo e Co ou Mo e Ni, denominada fase Co-Mo-S ou Ni-Mo-S e o proposto por KARROUA et al. (1989) e 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).

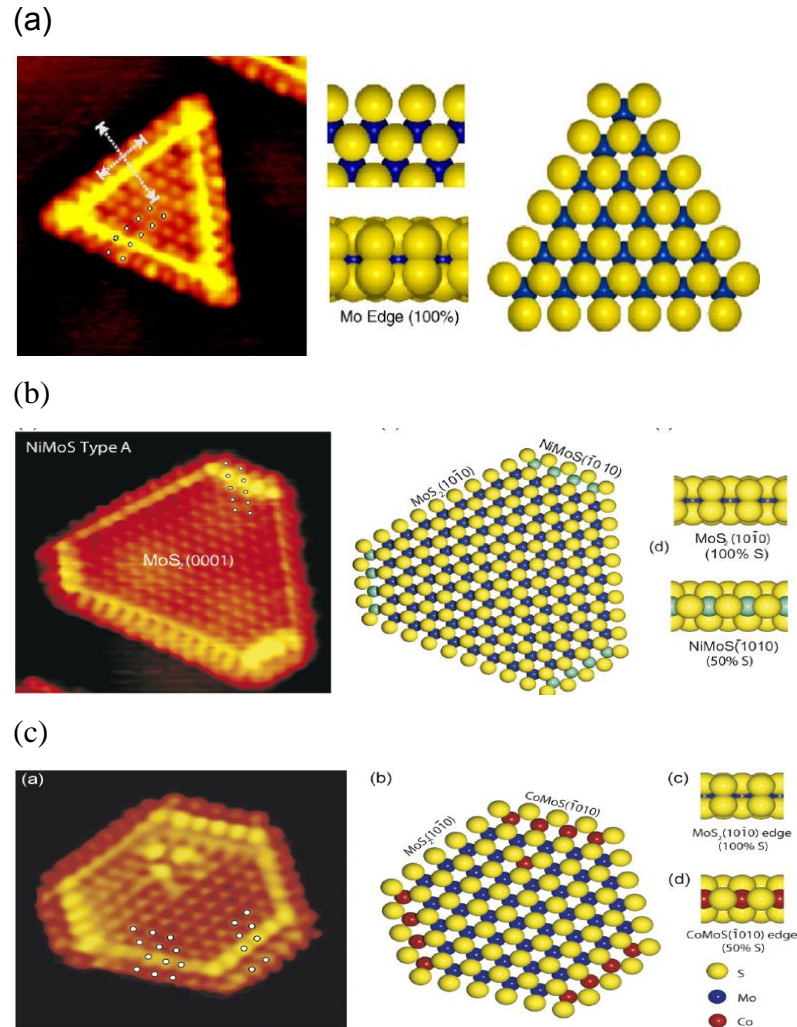
O modelo proposto por TOPSØE et al (2007) sugere que a fase Ni-Mo-S ou Co-Mo-S, que contém o Ni ou Co disperso nas extremidades das lamelas da

estrutura de MoS_2 , é a principal responsável pela atividade catalítica. Segundo EIJSBOUTS (1997), a atividade catalítica depende da preparação, do processo de ativação dos catalisadores e do tipo de suporte empregado. Com isso pode ocorrer a formação de duas formas distintas de fases ativas nos catalisadores, chamadas fases do tipo I e do tipo II. As fases ativas do tipo I possuem baixa coordenação de S com Mo e Ni ou Co e alta dispersão do MoS_2 , formando espécies com alta interação metal-suporte. A presença desta última interação (Mo-O-Al) está relacionada com a interação que ocorre entre o estado calcinado do Mo e os grupos OH da superfície da alumina, levando a estruturas de monocamada com ligações de oxigênio, as quais são difíceis de sulfetar completamente (TOPSOE et al., 2005).

Já as fases ativas do tipo II possuem uma maior atividade intrínseca, sendo a fase ideal para a reação de HDS. Possui uma alta coordenação do S com o Mo e Ni ou (Co), com fraca interação metal- suporte, permitindo uma sulfetação completa e, assim, elevada atividade catalítica. A interação do suporte pode ser quebrada pela alta temperatura de sulfetação, mas este não é o melhor caminho para a produção dessas estruturas ativas do tipo II, haja visto que altas temperaturas podem resultar em sinterização e perda de sítios de borda importantes.

Por meio de técnicas de microscopia de tunelamento com varredura foi possível observar e confirmar a estrutura atômica dos catalisadores de HDS, reforçando a teoria da existência das fases mistas Ni-Mo-S e Co-Mo-S, conforme apresentado na Figura 2.4 (LAURITSEN et al., 2001, 2007).

Figura 2.4. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelando as estruturas atômicas dos catalisadores de HDS: (a) MoS₂, (b) Ni-Mo-S, (c) Co-Mo-S com suas respectivas representações do modelo proposto para uma estrutura de monocamada.



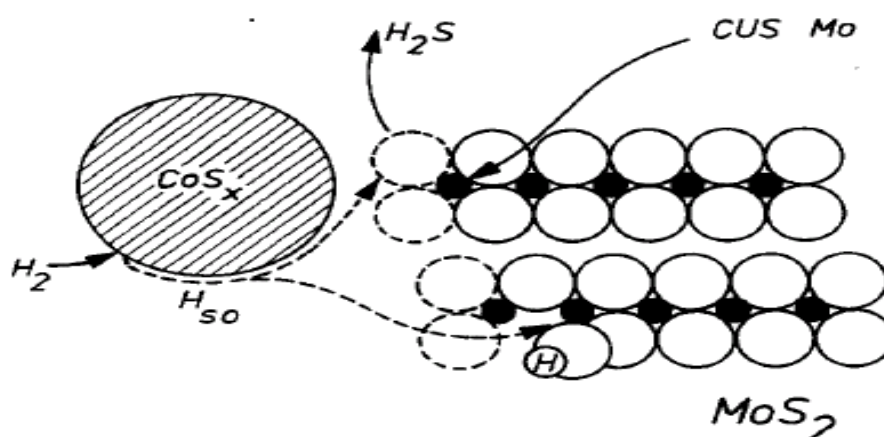
Fonte: Adaptado de LAURITSEN et al. (2007).

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

Outro modelo envolvendo somente o efeito de contato proposto por Delmon (1979) sugere que o aumento da atividade e seletividade do sulfeto de molibdênio na presença do sulfeto de cobalto é resultado da sinergia de contato entre as duas fases durante as reações catalíticas. O controle remoto para a ativação das fases ativas, localizadas nos cristalitos hexagonais de MoS_2 (ou WS_2) para a reação, é ativada pelos sulfetos Co_9S_8 ou $\text{Ni}_3\text{S}__2$, os que promovem a adsorção e dissociação do hidrogênio (“*Spillover*”) no processo denominado de ativação do hidrogênio. O 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*” - vacâncias aniônicas) e outro pelas reações de hidrogenólise (MoSH na vizinhança de “*CUS Mo*”), conforme representado na Figura 2.5 (GRANGE e VANHAEREN (1997)).

Figura 2.5. Representação esquemática do modelo do controle remoto proposto por Delmon.



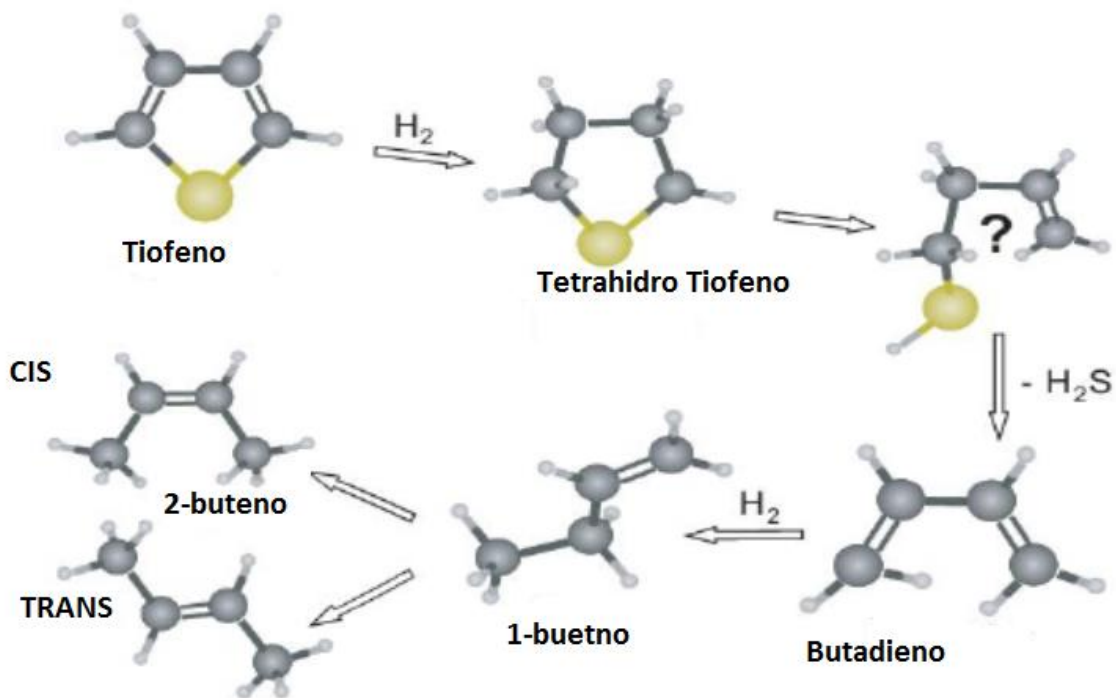
Fonte: Adaptado de GRANGE e VANHAREN (1997).

2.5.3. Mecanismos de HDS

Na literatura encontram-se várias teorias e modelos que explicam os mecanismos para o processo de HDS, dentre os quais se destacam os mecanismos via hidrogenólise (ou dessulfurização direta de enxofre) e hidrogenação (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

O mecanismo de HDS de moléculas contendo anéis, como o tiofeno e seus derivados, envolve a hidrogenação dos anéis insaturados seguido da quebra das ligações entre o heteroátomo e o carbono vizinho, conduzindo a remoção do átomo de enxofre na molécula na forma de H_2S . A Figura 2.6 ilustra de forma simplificada como ocorre esse mecanismo:

Figura 2.6 Mecanismo de reação global para HDS do tiofeno.



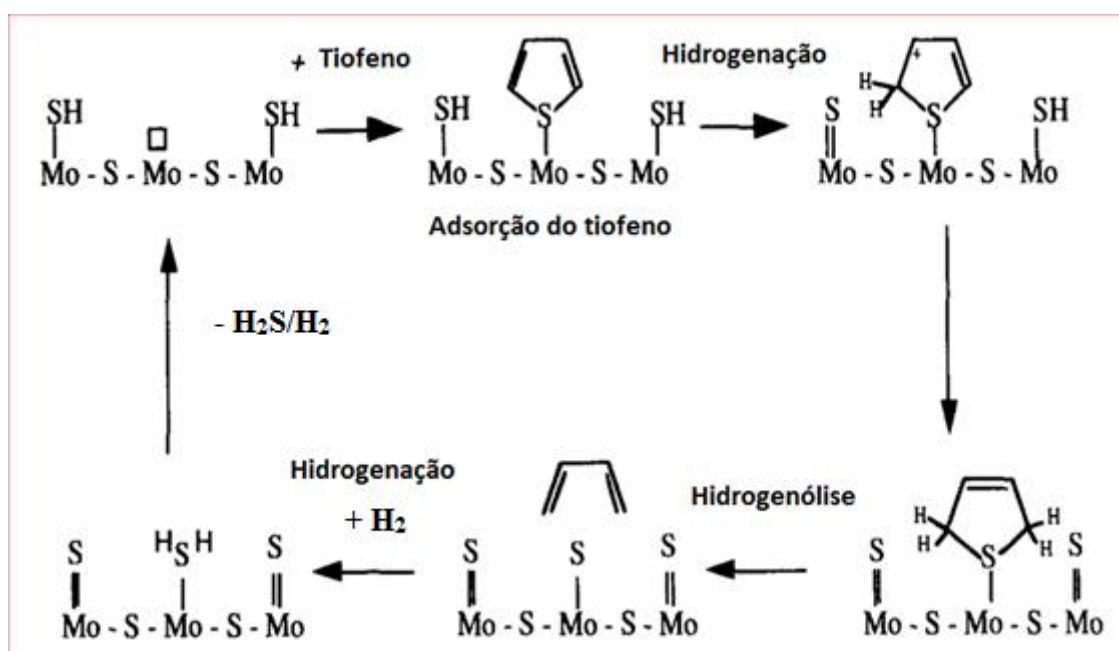
Fonte: Adaptado de CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET (2003).

O primeiro passo envolve a hidrogenação de anel insaturado seguido pela quebra da ligação C-S. O butadieno é o primeiro produto sem enxofre dessa reação, embora na prática, o 1-buteno seja o produto mais abundante, podendo ocorrer à

formação de isômeros, trans-2-buteno e cis-2-buteno (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

O mecanismo de hidrogenação parece ser o mais discutido pela literatura. O ciclo de reação geral do tiofeno é ilustrado na Figura 2.7. Segundo NEUROCK (1997), este mecanismo envolve as seguintes etapas: adsorção do tiofeno sobre catalisadores de Mo; hidrogenação do tiofeno para dihidrotiofeno; ativação da ligação carbono-enxofre e etapas de remoção do enxofre.

Figura 2.7. Ciclo catalítico geral no mecanismo de hidrogenação para hidrodesulfurização do tiofeno.



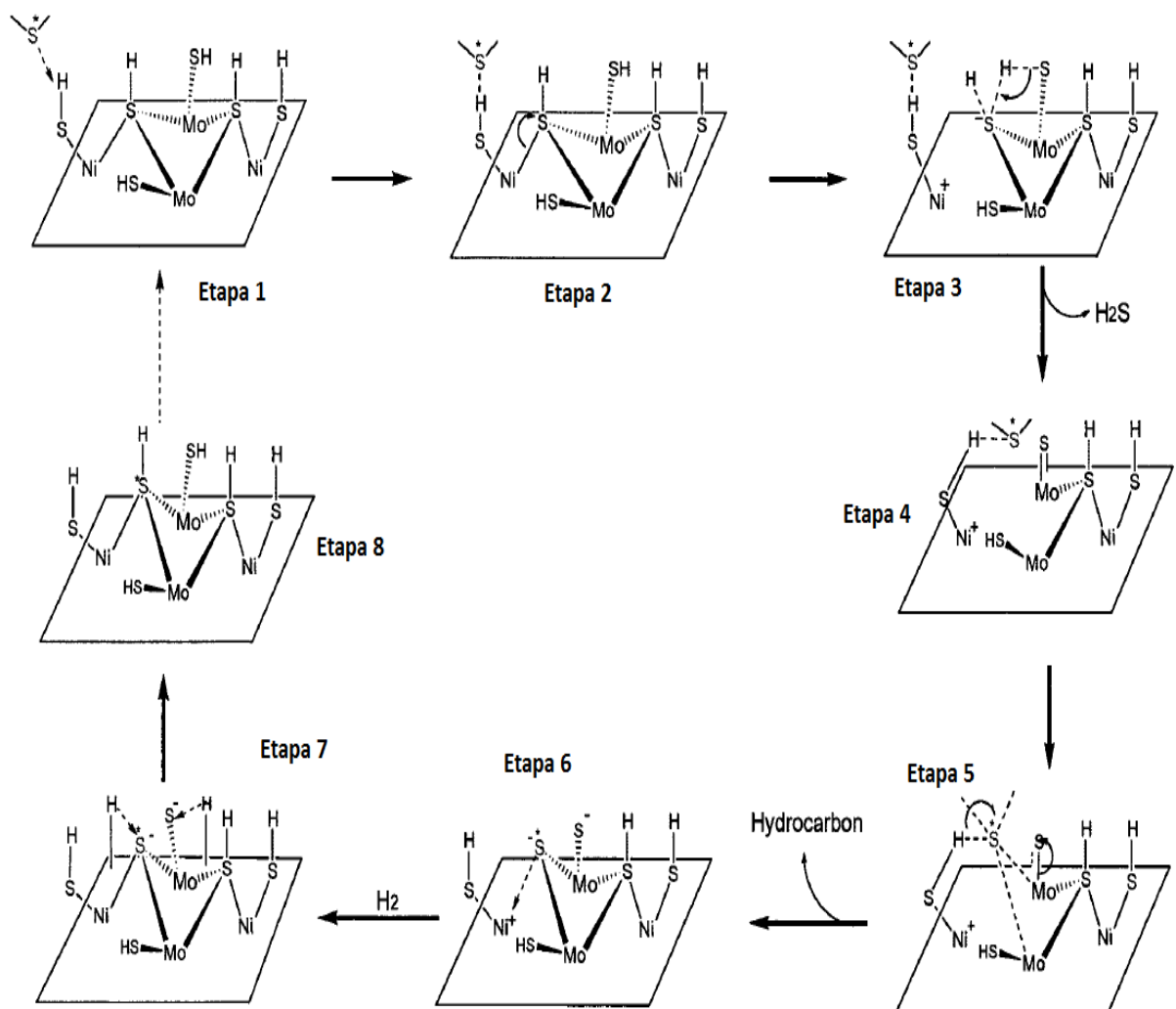
Fonte: Adaptado de NEUROCK (1997)

Um mecanismo geral de hidrogenólise para a reação de moléculas contendo o átomo de enxofre sobre catalisadores NiMo suportados em MCM-41 pode ser observado através da Figura 2.8. A figura apresenta etapa a etapa deste mecanismo descrito por WANG et al (2001).

Quando uma molécula contendo enxofre adsorve na borda do átomo de Ni através de ligações com hidrogênio, a ligação Ni-S em ponte, que liga os átomos de Ni e Mo (Ni-S-Mo) é enfraquecida e então quebrada pelo ataque da molécula que contém o átomo de enxofre (etapas 1 e 2 da Figura 2.8). Com o rompimento da

ligação Ni-S, um grupo SH é formado e reage com uma molécula de hidrogênio adsorvido, levando à formação de um cátion de Ni na superfície. Os dois grupos SH ligados ao átomo de Mo são subsequentemente clivados para a liberação do átomo de enxofre do sítio ativo na forma de H_2S (etapa 3), levando à formação de uma dupla ligação de Mo com o S ($Mo = S$), (etapa 4).

Figura 2.8. Ciclo catalítico geral no mecanismo de HDS de moléculas contendo enxofre para catalisadores NiMo suportados.



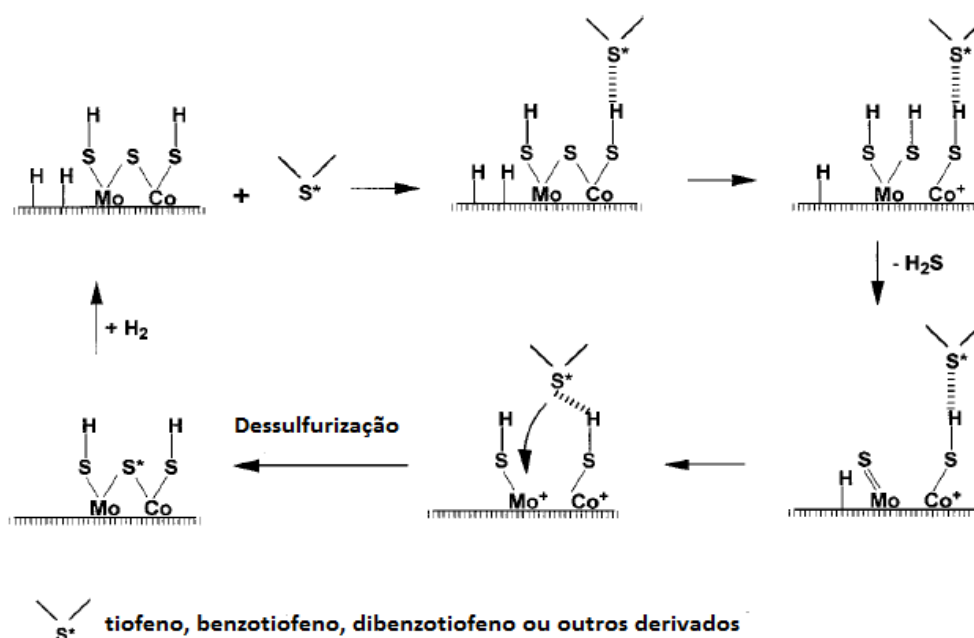
Fonte: Adaptado de WANG et al. (2002).

Com a reação das espécies de hidrogênio adsorvido, a dupla ligação é quebrada levando à formação de grupos SH e do cátion de Mo. Logo, os dois

cátions de Mo^+ e Ni^+ exercem forças atrativas sobre o átomo de enxofre da molécula que contém enxofre, extraíndo este enxofre que liga os átomos de Ni e Mo em ponte (Ni-S-Mo) e liberando uma molécula de hidrocarboneto (etapa 5). A configuração química da superfície do catalisador se restabelece, e uma molécula de hidrogênio gasosa adsorve na superfície da vacância gerada, assim, quando uma nova molécula contendo enxofre se aproxima do sítio ativo, recomeça um novo ciclo catalítico (etapas 6 a 8).

O ciclo de HDS para o catalisador contendo somente Mo, mostrado na Figura 2.9, segue a mesma sistemática do catalisador NiMo, discutido anteriormente, com quebras e formação de ligações entre as bordas dos átomos de Mo. A ligação Ni-S no sulfeto de níquel isolado é fraca, a ligação Mo-S é relativamente forte no MoS_2 e a ligação Ni-S na fase mista NiMoS possui força intermediária, entre a dos sulfetos individuais, por isto, apresenta maior atividade. Sugerindo que, a quebra da ligação Ni-S ou Mo-S, seja a etapa limitante no processo de HDS, (WANG et al., 2001).

Figura 2. 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 $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostraram por 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. Esse 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 a quebra da ligação C-S formando o *cis*-2-buteno, indicando que estas bordas atuam tanto na hidrogenação quanto na cisão da ligação C-S.

2.5.4. Aditivos

Muitos estudos são realizados para buscar um aumento da atividade e estabilidade dos catalisadores para HDS, suportados em alumina, titânia, zircônia, seus óxidos mistos ou outros suportes de natureza mesoporosa ordenada. Dentre eles, a literatura apresenta trabalhos com aditivos e dopantes. Para os dopantes o uso de metais nobres como a Pt é bastante tratado na literatura (Núñez et al., 2011) e no caso de aditivos, o destaque é para o fósforo, sódio, boro, céσιο e flúor. O uso destes elementos tem apresentado resultados interessantes tanto na atividade e seletividade do catalisador, quanto na morfologia das partículas obtidas, influenciando a reatividade das moléculas sulfuradas a serem processadas.

Na literatura há um grande número de estudos sobre a aplicação de fósforo em catalisadores NiMo/Al₂O₃, usando moléculas modelo como tiofeno, benzotiofeno, 4,6- dibenzotiofeno. Segundo (Rayo et al., 2012), estes estudos demonstram que o fósforo tem efeitos, tais como:

- ✓ Melhora a estabilidade de soluções de impregnação ajudando a dispersão dos metais;
- ✓ Inibe a formação de espécies inativas como NiAl₂O₄ e aumenta a formação de Ni²⁺ octaédrico;
- ✓ Modifica a força e a distribuição de sítios ácidos em γ - Al₂O₃;
- ✓ Melhora a estabilidade térmica da γ - Al₂O₃;
- ✓ Inibe a formação de coque durante as reações de HDT;
- ✓ Aumenta a atividade de hidrotratamento;
- ✓ Altera a morfologia das espécies ativas (tamanho e empilhamento de cristalitos MoS₂);

- ✓ Diminui a interação metal-suporte;
- ✓ Modifica as propriedades texturais dos catalisadores;

Segundo MAITY et al. (2005) a adição de fósforo em catalisadores CoMo, suportados em alumina-titânia, inibiu a formação de coque na superfície do catalisador durante a reação de hidrotratamento. Como é sabida, a formação de coque prejudica o desempenho dos catalisadores, pois altera suas propriedades físicas.

Outro efeito do fósforo foi investigado por WEI LI et al. (2006), os que verificaram seu efeito na dispersão de partículas de titânia sobre a alumina. Segundo os autores a adição de fósforo durante a preparação de amostras de Al_2O_3 - TiO_2 pode levar a um grande aumento na dispersão da TiO_2 sobre a superfície da alumina, a partir da geração de pequenas partículas de TiO_2 . A investigação de grupos OH superficiais, utilizando FT-IR, em amostras com elevado teor de Ti, mostra que a presença de fosfatos pode aumentar a capacidade de dispersão de TiO_2 em monocamada na superfície da Al_2O_3 , o que resulta em uma melhor dispersão.

A utilização de fósforo como aditivo para o catalisador de hidrotratamento é uma alternativa, pois pode ajustar a acidez do catalisador, reduzir a interação metal-suporte e por consequência melhorar a sulfetação das fases ativas.

De acordo com FERDOUS et al. (2004), o uso de aditivos como fósforo e boro gera novos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted sobre a superfície do catalisador, observado a partir da análise de FT-IR, em catalisadores NiMo/ Al_2O_3 . A adição de boro causou um aumento dos centros ácidos de força fraca, enquanto que o fósforo causou a formação de centros ácidos de força moderada. Esses resultados evidenciam que com o uso de aditivos ocorre a modificação do catalisador, contribuindo assim para uma melhor atividade catalítica.

O uso do aditivo fósforo em catalisadores para a reação de HDS e também de HDN foi testado por XIANG et al. (2011), onde seus resultados indicaram que a fase ativa é do tipo II (MoS_2 ou Ni-Mo-S), devido a sua fraca interação com o suporte. Segundo os autores a incorporação do fósforo no catalisador NiMo/ Al_2O_3 melhora a dispersão de partículas de MoS_2 . O catalisador NiMoP 1,2 (contendo 1,2% de fósforo) apresentou elevada hidrogenação e seletividade para o HDS do dibenzotiofeno. Já a atividade do catalisador NiMoP 1,8 (contendo 1,8% de fósforo)

para a reação de HDS foi reduzida, devido à agregação de partículas MoS_2 e à diminuição da área superficial do catalisador. Conclui-se que a utilização do aditivo fósforo para melhorar a hidrogenação e seletividade, deve ter um limite a ser impregnado.

Zhou et al (2010), prepararam catalisadores $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$, com diferentes teores de fósforo. Os resultados indicam que a adição de fósforo em catalisadores $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ pode enfraquecer a interação entre os componentes ativos e o suporte Al_2O_3 , resultando em uma diminuição de espécies tetraédricas de Mo e um aumento da proporção de espécies octaédricas desse metal. Estes podem promover a formação da fase ativa “Ni-Mo-S” do tipo II. A seletividade e atividade aumentam com a adição de fósforo em catalisadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$. No entanto, como já descrito, uma quantidade de fósforo acima do ideal pode causar aglomeração dos componentes ativos, resultando na redução da quantidade de sítios ativos e, conseqüentemente, diminuindo a atividade dos catalisadores.

O estudo da adição de fósforo em catalisadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ foi estudado por Yamamoto et al. (2007). No trabalho, a adição de fósforo provocou um aumento da atividade para HDS do tiofeno usando catalisadores $\text{CoMo/P/Al}_2\text{O}_3$, preparados por deposição química em fase vapor (CVD), isso com um teor de 0,2% (m/m) de fósforo. Os autores observaram que a atividade intrínseca de HDS do tiofeno aumentou utilizando o fósforo como aditivo, devido a um deslocamento da fase ativa do “Co-Mo-S” do Tipo I para a fase ativa “Co-Mo-S” do Tipo II, mais ativa. Observou-se uma ligeira diminuição na atividade para HDS com o aumento do teor de fósforo.

López et al (1989), estudaram a influência do fósforo na distribuição das espécies de MoO_3 na superfície da alumina. Em catalisadores $\text{P-Mo/Al}_2\text{O}_3$, o fósforo influenciou na distribuição das espécies de Mo, levando a um aumento na fração de espécies octaédricas de molibdênio.

Tem sido reportado, também, que a presença de fósforo em catalisadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ impede a formação de NiAl_2O_4 e aumenta a participação de íons Ni^{2+} na formação de compostos heteropoliácidos constituídos por P, Ni e Mo, (MORALES et al., 1983; GISHTI et al., 1984).

Em trabalho de ATANASOVA et al. (1989), uma incorporação “otimizada” de fósforo nos catalisadores, permitiu maximizar a concentração dos componentes ativos na superfície do suporte, resultando num aumento da atividade do catalisador no HDS de tiofeno. VILLARROEL et al. (2009), justificaram o efeito da adição de

fósforo na atividade de catalisadores convencionais de HDS (Ni ou Co–Mo/Al₂O₃), pelo aumento no sinergismo entre as espécies de Co e Mo ou Ni e Mo, o que é causado pelo aumento da mobilidade do H₂S (hidrogênio de “spillover” dissociado) sobre a superfície do fósforo.

Como mencionado anteriormente, o uso de metais nobres como dopantes em catalisadores NiMo e CoMo, suportados em Al₂O₃, têm sido uma alternativa para se melhorar a atividade na reação de HDS. KLIMOVA, VARA e LEE (2010) introduziram pequenas quantidades (1% em massa) de metais nobres (Pt, Rd, Ru) em catalisadores NiMo suportados em Al₂O₃ e obtiveram resultados satisfatórios, que foram atribuídos ao aumento do poder de hidrogenação. Estudos recentes no grupo de pesquisa LabCat-UFSCar, realizados por MARTINS (2012), mostraram que a atividade dos catalisadores (NiMo e CoMo), contendo Pt foi em média 20% maior do que catalisadores da mesma composição sem Pt, mostrando a eficiência do uso da Pt como dopante.

2.5.5. Suportes para catalisadores de HDS

O suporte também tem um papel importante nos catalisadores de HDS, os que devem fornecer uma superfície específica elevada, na qual os componentes ativos deverão ser dispersos sob a forma de pequenas partículas. Além disso, o suporte deve fornecer resistência mecânica e estabilidade térmica, impedindo a sinterização. O suporte também é visto como uma solução econômica, haja vista que o uso de catalisadores suportados acarreta em uma diminuição na quantidade e custo do metal ativo. Assim, a otimização ou a síntese de novos suportes são de grande interesse em catálise, sendo o principal objetivo a obtenção de materiais com propriedades específicas para cada tipo de reação.

O aprimoramento da síntese desses materiais gera novas expectativas para os processos aplicados ao refino do petróleo, no sentido de aumentar a área superficial e volume poroso, permitindo melhorar a dispersão das fases metálicas ativas e a acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros.

A γ -alumina tem sido tradicionalmente mais utilizada no HDT, 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.

Entretanto, outros tipos de suportes vêm sendo estudados com a finalidade de aumentar a área superficial específica, melhorar a dispersão das fases ativas, e conseqüentemente, a atividade e seletividade dos catalisadores. Dentre esses suportes destacam-se óxidos mistos como alumina-zircônia (DHAR et al. 2003), alumina-titânia (DUAN et al. 2009), zeólitas, sílica/alumina amorfa (BREYSSE et al., 2003) e materiais mesoporosos ordenados (WANG et al., 2001, 2002; KLIMOVA et al. 2004; ZEPEDA et al. 2006, GRANT et al, 2011).

Sílicas mesoporosas ordenadas tais como HMS (ZEPEDA et al. 2008), MCM-41 (RIVERA-MUNOS et al. 2003), SBA-15 (DHAR et al., 2005) foram estudadas como alternativa à γ -alumina com a finalidade de aumentar atividade na reação de HDS. Em estudos mais recentes estes materiais vêm sendo modificados com Al, Ti ou Zr, para aumentar a acidez do suporte aumentando sua atividade na reação de HDS de compostos mais refratários contendo enxofre como benzotiofeno e dibenzotiofeno e seus derivados. A substituição de Si por Al, Ti e Zr, permitiu também uma maior dispersão e coordenação das espécies de metal depositadas, Ni ou (Co), Mo ou (W) e conseqüente modificou a atividade e seletividade para as reações de HDS, devido à formação de ligações Si-O-M (M= Al, Ti, Zr), que apresenta maior acidez em comparação as ligações Si-O-Si (GUTIERREZ et al., 2006; RAYO et al., 2009).

A busca por novos suportes com propriedades melhoradas e, em particular, com maior área superficial específica e porosidade adequada, é objeto de intensa pesquisa. A utilização de suportes que possuem macro e mesoporos tem chamado muita atenção, principalmente no emprego de catalisadores para HDS (HUANG et al., 2011). Os macroporos podem, evidentemente, facilitar a difusão de moléculas grandes da superfície externa do catalisador para os sítios ativos e os mesoporos fornecer a alta área superficial específica para a melhor dispersão da fase ativa (LIU et al., 2007).

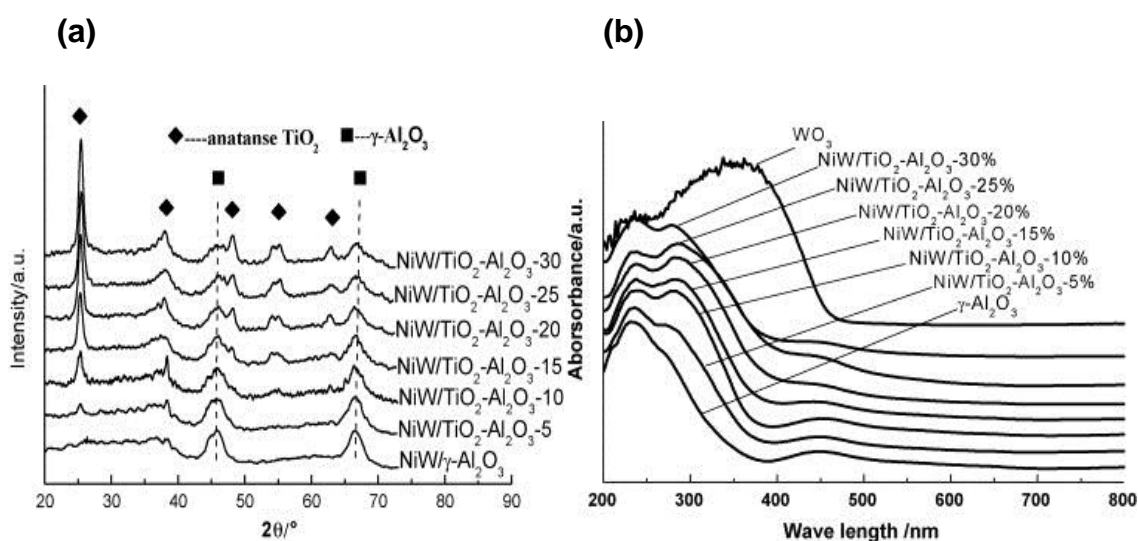
Óxidos como TiO_2 e ZrO_2 vem sendo bastante estudados como alternativa à alumina. Catalisadores suportados nestes óxidos tem apresentado boa atividade comparada a catalisadores suportados em alumina. Estes óxidos, entretanto, apresentam algumas desvantagens como, pouca estabilidade térmica, baixa área superficial específica e baixas propriedades mecânicas (MAITY et al., 2000; 2001).

Com o objetivo de superar as deficiências citadas acima, óxidos mistos desses óxidos 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.

Para verificar as propriedades promovidas pelo suporte TiO_2 , DUAN et al. (2009), prepararam óxidos binários de TiO_2 e Al_2O_3 , utilizando diferentes fontes de alumínio (bohemita e cloreto de alumínio), e investigaram a influência do teor de TiO_2 em função da razão ($\text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$) (%m/m) = 0; 5; 8; 12; 16; 20; 24; 30; 50; 100). Esses suportes foram utilizados na preparação do catalisador de NiW e testados na reação de HDS do diesel. Os autores mostraram que os suportes $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel apresentaram área superficial acima de $200\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 9 nm. Os resultados das análises de DRX (Figura 2.10 a) e DRS-UV-VIS (Figura 2.10 b) evidenciaram que o Ti incorporado no suporte está interage com o metal ativo, o qual, conseqüentemente, pode ser reduzido mais facilmente, explicando a alta atividade desses catalisadores na reação de HDS do diesel. Os resultados estão apresentados nas tabelas 2.5 e 2.6, respectivamente.

Figura 2. 10. (a) DRX; (b) DRS-UV-VIS, dos catalisadores NiW/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: DUAN et al. (2009).

Tabela 2. 5. Conversão e eficiência no HDS de diesel sobre catalisadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ preparados a partir de AlCl₃.

Catalisador	TiO ₂ (% massa)	Teor de S (ppm)	Conversão (%)
Alimentação	-	432,5	-
NiW/ Al ₂ O ₃	0	10,7	97,5
NiW/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -5	5	10,7	97,5
NiW/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -8	8	8,3	98,0
NiW/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -16	16	8,3	98,0
NiW/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -20	20	12,4	97,1

Fonte: Adaptado DUAN et al. (2009).

Como se pode observar das Tabelas 2.5 ou 2.6, as séries de catalisadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ apresentam atividade no HDS ligeiramente maior que os catalisadores NiW/Al₂O₃ e o teor ótimo de TiO₂ no suporte para alcançar a máxima eficiência na dessulfurização foi de 5 e 15% em massa, atingindo a conversão de 100%.

Tabela 2. 6. Conversão e eficiência no HDS de diesel sobre catalisadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ preparados a partir da pseudoboemita.

Catalisador	TiO ₂ (% massa)	Teor de S (ppm)	Conversão (%)
NiW/ Al ₂ O ₃	0	12,7	97,1
NiW/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -5	5	<0,02	~100
NiW/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -15	15	<0,02	~100
NiW/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -20	20	5,6	98,6
NiW/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -25	25	20,8	95,0
NiW/ TiO ₂ - Al ₂ O ₃ -30	30	20,8	95,0

Fonte: Adaptado DUAN et al. (2009).

Em outro trabalho OKAMOTO et al. (2002), avaliaram uma série de catalisadores de CoMo suportados em Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ e SiO₂ na atividade para HDS do tiofeno. Os catalisadores foram preparados pela exposição do catalisador Mo suportado a vapores de Co(CO)₃NO, seguido de sufeltação. Nesse trabalho, os autores observaram que as espécies de sulfeto de Co se apresentaram totalmente dispersas e localizadas nas bordas das partículas do MoS₂, indicando a formação da fase Co-Mo-S. Os autores também observaram que a atividade específica da fase Co-Mo-S suportada em SiO₂ foi 1,7 vezes maior que a dos outros suportes

examinados, indicando que a fase CoMoS (II) é formada no catalisador $\text{CoS}_x\text{-MoS}_2/\text{SiO}_2$. Em contraste a fase CoMoS(I) foi observada para catalisadores suportados em Al_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 . Os autores classificam a atividade dos catalisadores suportados na seguinte ordem: $\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 \sim \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$.

A literatura apresenta também, através do trabalho de OLGUIN et al. (1997), o uso óxidos mistos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Catalisadores de Mo, CoMo e NiMo foram suportados em $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo entre 0 e 100% de TiO_2 . Esses catalisadores foram avaliados na reação de hidrodessulfurização do tiofeno e dibenzotiofeno. Foi observado que para baixos teores de TiO_2 ocorreu uma redução de Co na matriz da Al_2O_3 , o que levou a uma diminuição da atividade (comparado com suporte 100% Al_2O_3), mas para $x = \text{TiO}_2/[\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3]$ superior a 0,8 o efeito do suporte melhora a atividade no HDS, mostrada na Figura 2.11. Além disso, variações observadas na atividade dependem da natureza da molécula modelo utilizada e/ou das condições experimentais. A atividade intrínseca apresentada foi calculada através da equação 2.5.

$$As = \frac{Fo.X}{m} \quad (2.5)$$

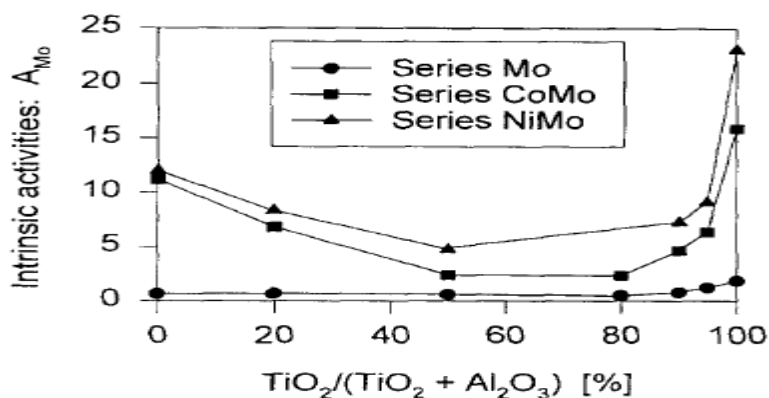
As = atividade intrínseca ($\text{mol. s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$).

Fo = vazão molar (mol. S^{-1}).

X = conversão

m = massa do catalisador (g)

Figura 2.11. Atividade intrínseca de catalisadores no HDS do tiofeno em relação à composição do suporte.



Fonte: OLGUIN et al. (1997).

Ainda segundo os autores, no caso dos catalisadores CoMo e NiMo preparados com vários teores de TiO₂, as amostras NiMo apresentaram-se ligeiramente mais ativas (Figura 2.11), mas o comportamento de ambos os catalisadores foi muito semelhante. Os autores observaram uma significativa diminuição na atividade com a incorporação de TiO₂ para ambos os catalisadores (NiMo e CoMo) e pode ser explicado pela formação de espécies de Mo e Co ou Ni não interagindo, e portanto de menor atividade que as espécies “CoMoS” ou “NiMoS”. Para valores de razão acima de 80% de TiO₂ incorporados na alumina, observou-se um aumento na atividade. Esses resultados indicam claramente que a atividade das espécies de Co e Mo são fortemente afetadas pela incorporação da titânia. Segundo WEI et al. (1998), catalisadores NiMo/TiO₂-Al₂O₃ apresentaram elevada atividade no HDS de tiofeno (molécula modelo). Os autores explicam essa elevada atividade devida neste caso a que a titânia encontra principalmente na superfície da Al₂O₃ e não na sua rede.

A síntese e caracterização dos suportes Al₂O₃-TiO₂ e TiO₂/(Al₂O₃-TiO₂) em proporções molares iguais a 0, 0,05 e 0,1, preparados pelos métodos sol-gel e por impregnação nas razões molares 0,04, 0,09 e 0,13 foram estudados por GUTIÉRREZ et al., (1998). Estes suportes foram caracterizados por DRX, área BET, FT-IR, UV-VIS, TPD-NH₃ e FT-Raman. Os resultados indicaram que os suportes preparados pelo método sol-gel tiveram um aumento na área superficial, o que não ocorreu com aos suportes preparados pelo método de impregnação (Tabela 2.7).

Tabela 2. 7. Características dos suportes preparados pelo método sol-gel e impregnação.

Amostras	Razão molar	Fases DRX	S (m ² .g ⁻¹)	Vp (mL.g ⁻¹)	Dp (Å)
Al-Ti (0.0)	0,00	γ-Al ₂ O ₃	214	0,390	44,3
Al-Ti (0.05)	0,05	γ-Al ₂ O ₃	221	0,417	48,3
Al-Ti (0.1)	0,10	γ-Al ₂ O ₃	234	0,423	44,8
Al ₂ O ₃	0,000	γ-Al ₂ O ₃	183	0,394	55,7
Ti (0.04)/Al	0,038	γ-Al ₂ O ₃	183	0,365	54,5
Ti (0.09)/Al	0,087	γ Al ₂ O ₃ + TiO ₂	173	0,359	55,4
Ti (0.13)/Al	0,131	γ Al ₂ O ₃ + TiO ₂	166	0,342	53,6

Fonte: Adaptado GUTIÉRREZ et al. (1998).

A comparação dos suportes sintetizados pelos dois métodos (Al-Ti(x)) sol-gel e (Ti(x)/Al) impregnação, sugere através de resultados de DRX, Raman e UV-VIS, que as melhores dispersões do óxido de titânio são obtidos pela síntese sol-gel.

Pelos dados apresentados, observou-se que para catalisadores NiMo e CoMo, suportados no óxido misto Al₂O₃-TiO₂, pode ocorrer aumento ou diminuição da atividade com a incorporação da titânia.

Essas diferentes situações podem ocorrer devido:

- ✓ à maneira que se incorpora a TiO₂ na Al₂O₃;
- ✓ ao teor de TiO₂ incorporado;
- ✓ à dispersão da TiO₂ na rede da alumina;
- ✓ à forma em que a titânia se encontra (octaédrica, tetraédrica ou octaédrica/tetraédrica).

Pelo exposto, os suportes Al₂O₃-TiO₂ podem ser preparados utilizando vários métodos, tais como, sol-gel, co-precipitação, impregnação, deposição de vapor químico. Nos últimos anos a tecnologia sol-gel tem sido mais utilizada na preparação desses suportes, pois pode fornecer tamanho de partículas uniformes e uma área superficial elevada. Entretanto isso não ocorre em todos os casos, pois existe um teor “ótimo” a ser incorporado para que o suporte tenha características positivas, contribuindo para um aumento na atividade.

Outro método denominado de “grafting” pode ser uma alternativa para a preparação desses óxidos mistos. Esse método permite a modificação das propriedades químicas da superfície sólida, sem modificações substanciais nas características físicas do material, com isso se observa um aumento na atividade catalítica (GUTIÉRREZ et al. 2006; BLANC et al. 2008; KLIMOVA et al. 2009).

MENDOZA-NIETO et al. (2012) utilizaram o método de “grafting” para modificar a superfície de sílicas (MCM-41 e SBA -15) com TiO_2 , na preparação de catalisadores NiMo para a reação de HDS. Os autores observaram através da caracterização por DRS-UV-VIS, que com a modificação do suporte as espécies de Ni e Mo encontraram-se mais dispersas. Os resultados de TPR- H_2 dos catalisadores de NiMo mostraram um aumento na interação metal-suporte. O aumento na atividade dos catalisadores de NiMo para a reação de HDS também foi observado, após a modificação do suporte com o método de grafting.

2.5.6. Preparação dos catalisadores

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. A preparação a partir de um suporte adequado pode ser feita pela adição do metal por métodos convencionais como impregnação ou troca iônica. Um outro método alternativo é a adição direta do precursor do metal da fase ativa durante o processo sol-gel (adição *in situ*).

DUAN et al. (2007) avaliaram o efeito do procedimento de impregnação na preparação de catalisadores suportados para a reação de HDS do diesel. Diferentes teores de Mo (1,8, 12, 20 e 24 %) foram depositados sobre a alumina para os catalisadores monometálicos e 16% em massa de MoO_3 e 3,5% em massa de NiO para o bimetálico. Foram utilizados, também, dois tipos de peneiras moleculares mesoporosas (MEM-1 e MEM-2, com diferente acidez) suportando MoO_3 e NiO (12 e 3 % em massa, respectivamente) e um compósito mesoporoso (MoSiO_x) com 5% em massa de MoO_3 . Esses autores observaram por DRX, IV, DRS-UV-VIS e IV de piridina adsorvida, a presença de Mo nos suportes, o qual se encontrava altamente disperso, fato que deve favorecer a atividade no HDS. Foi observado, também, que a atividade no HDS dos catalisadores aumentou conforme se aumentou o teor de

Mo. Os catalisadores de Mo suportados nas peneiras moleculares (MEM-1 e MEM-2) apresentaram maior acidez total, porém, apresentaram atividade menor que os catalisadores suportados nos outros materiais. Segundo os autores, sua menor atividade se dá pelo menor diâmetro médio de poros, o que impediria a difusão dos reagentes para a ocorrência da reação.

Tem sido relatado que a preparação de catalisadores de HDS por impregnação, utilizando o ácido cítrico como agente quelante, melhora significativamente sua atividade catalítica. FUJIKAWA et al. (2005, 2006), sugeriram que o aumento da atividade para HDS se deve a um aumento do teor de Co nas bordas das partículas de MoS_2 , devido à formação de um complexo com Co. Os autores utilizaram o ácido cítrico como agente quelante, combinado com ácido fosfórico no desenvolvimento de catalisadores CoMo para HDS.

A preparação dos suportes também vem sendo muito estudada na expectativa de se aumentar sua área superficial específica, aperfeiçoar suas propriedades ácidas e melhorar a sua resistência mecânica (MEDICI E PRINS, 1996). Um procedimento bastante conhecido é a síntese do suporte via síntese 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 (GONZÁLEZ et al. 1997).

Esse tipo de síntese vem sendo aplicada na preparação de suportes para catalisadores, o que tem resultado em catalisadores com melhor desempenho comparado aos preparados pelo método de precipitação ou co-precipitação. Como exemplo de preparação de suportes via sol-gel pode citar-se: Al_2O_3 (DUMEIGNIL et al, 2005 e MARTINS, 2012), SiO_2 (VENEZIA et al. 2002), TiO_2 (SCHACHT et al. 2003), ZrO_2 (BASTON, 2011), $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DUAN et al. 2009), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LA PAROLA et al. 2003, Neto, 2012) , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (BARRERA et al. 2006).

2.5.7. Aspectos gerais da síntese de sólidos via sol-gel

O procedimento de síntese sol-gel é o nome dado para qualquer um dos inúmeros processos em que uma solução ou sol passa por uma transição e se torna uma massa rígida (gel). Esta é uma técnica de múltiplas etapas que envolvem

processos químicos e físicos associados à hidrólise e à policondensação de precursores inorgânicos ou organometálicos, à secagem e à densificação.

O método sol-gel tem atraído considerável atenção para a preparação de suportes e catalisadores metálicos, pois oferece excelente controle da mistura reacional a ser utilizada, devido à sua habilidade de alterar e combinar a reatividade relativa dos precursores. Outra vantagem é a de poder introduzir o precursor durante a síntese sol-gel. Além dessa conveniência, o procedimento sol-gel pode promover interações únicas metal-óxido ou óxido-óxido que não são possíveis por outros métodos de preparação (KO, 1997). A síntese sol-gel usa tipicamente dispersões coloidais ou precursores inorgânicos como materiais de partida e permite a introdução de diferentes componentes em uma única etapa de preparação e tem como principal vantagem a possibilidade de se controlar a composição e estrutura a nível molecular. Através do método de preparação sol-gel é possível preparar suportes ou catalisadores à base óxidos ou misturas de óxidos (WARD, HO., 1995).

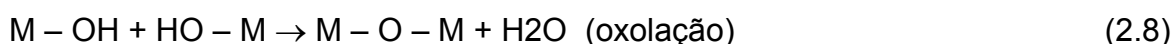
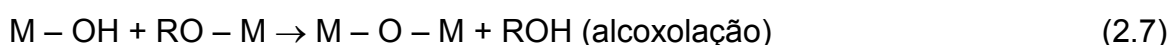
A condição de secagem do sol é também um parâmetro que pode afetar a formação do gel. Quando um sol é seco por métodos convencionais ele é conhecido como xerogel, todavia este gel tem área superficial e volume de poros muito baixos. Quando se utilizam condições supercríticas de secagem se obtêm os aerogéis, que são géis com alta área superficial, boa estrutura de poros e baixa densidade (WARD, HO., 1995).

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

Reação de hidrólise:



Reações de condensação:



Onde M pode ser um átomo de Si, Zr, Ti, Al, entre outros. O processo químico real na solução pode ser mais complexo de como descrito pelas equações acima. Para a maioria dos alcóxidos metálicos, as reações de hidrólise e condensação são

muito rápidas. Em geral, para se obter sois estáveis sem precipitação, aditivos devem ser adicionados para inibir as reações citadas. Como aditivos têm sido freqüentemente usados ácido acético, glicol e acetilacetona (ZHAO et al., 2000).

Sistemas óxidos com dois componentes (óxidos mistos) 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 vantagens são descritas no trabalho de HENCH e WEST et al. (1990):

- ✓ Obter materiais de alta pureza;
- ✓ Mudar as características físicas, como distribuição de tamanho e volume de poros;
- ✓ Variar a homogeneidade em nível molecular;
- ✓ Síntese a baixas temperaturas;
- ✓ Introduzir vários componentes em uma única etapa;
- ✓ Produzir sólidos com propriedades texturais melhoradas.

Capítulo 3. Análise do estado da arte e determinação dos objetivos.

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 do método sol-gel para se obter os suportes de óxidos (Al_2O_3 e óxidos mistos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) é um método versátil possibilitando a preparação de suportes com alta área superficial específica e alta pureza. Apesar de vários estudos considerando outras fases ativas, os catalisadores à base de Mo ou W, promovidos por Ni ou Co são os mais utilizados em processos de HDS.

Estudos estão sendo realizados para aumentar a atividade e estabilidade dos catalisadores para HDS, suportados em alumina, titânia, ou seus óxidos mistos. A literatura apresenta trabalhos com aditivos e dopantes. A utilização de fósforo como aditivo para catalisador de hidrotreatamento é uma alternativa, pois interfere na acidez, na interação metal-suporte e por consequência na sulfetação das fases ativas.

Considerando o estado da arte sobre o assunto e os projetos desenvolvidos no LabCat/UFSCar, este trabalho teve como objetivo obter catalisadores de níquel-molibdênio, suportados via impregnação em titânia, alumina, alumina/titânia. Preparar os suportes por meio de síntese sol-gel. Verificar, também, o efeito da adição de fósforo na atividade para hidrodessulfurização do tiofeno. A pesquisa foi desenvolvida por meio da seguinte sequência de etapas:

- ✓ Sintetizar via sol-gel os suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nas razões molares Al/Ti iguais a 10 e 20. Para efeito de comparação, utilizou-se um suporte de TiO_2 comercial.
- ✓ Preparar os óxidos precursores dos catalisadores através da incorporação por impregnação úmida dos sais de Mo e Ni nos respectivos suportes.
- ✓ Incorporar o aditivo fósforo (1% e 2% m/m).
- ✓ Caracterizar os suportes e catalisadores utilizando: difração de raios X, espectroscopia por reflectância difusa no ultra-violeta visível, microscopia eletrônica de transmissão, análises termogravimétricas, análise química por

EDX, FRX, redução com hidrogênio a temperatura programada, fisissorção de nitrogênio e TPD-NH₃. Essas análises permitiram avaliar:

- as interações que os óxidos suportados apresentam com o suporte;
 - a dispersão dos óxidos sobre os diferentes suportes;
 - a influência da modificação do suporte com a incorporação da titânia;
 - o efeito do aditivo fósforo nas propriedades dos catalisadores;
- ✓ Avaliar a atividade para HDS dos diferentes catalisadores sulfetados utilizando o tiofeno como molécula modelo.

Capítulo 4. Materiais e métodos

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados na síntese dos suportes e na obtenção dos óxidos precursores dos catalisadores Mo, Ni incorporados ao suporte por impregnação, assim como a adição de fósforo. São descritas, também, as técnicas de caracterização utilizadas na determinação das propriedades dos suportes e dos catalisadores, assim como a sua sulfetação e na reação de hidrodessulfurização do tiofeno, usada como molécula modelo.

4.1. Reagentes utilizados na preparação dos suportes e catalisadores

✓ Isopropóxido de alumínio (AIP)	Sigma- Aldrich 98%
✓ Tetraisopropóxido de titânio (TTIP)	Sigma- Aldrich 97%
✓ Óxido de titânio (IV) P25 (comercia)	Acros Organics
✓ 2-Propanol	QHEMIS
✓ Nitrato de Níquel Hexahidratado	FLUKA
✓ Heptamolibdato de Amônio Tetrahidratado (AHM)	Sigma- Aldrich
✓ Fosfato de Amônio Monobásico	Sigma- Aldrich
✓ Tiofeno	Sigma- Aldrich 99%

4.2. Preparação dos suportes

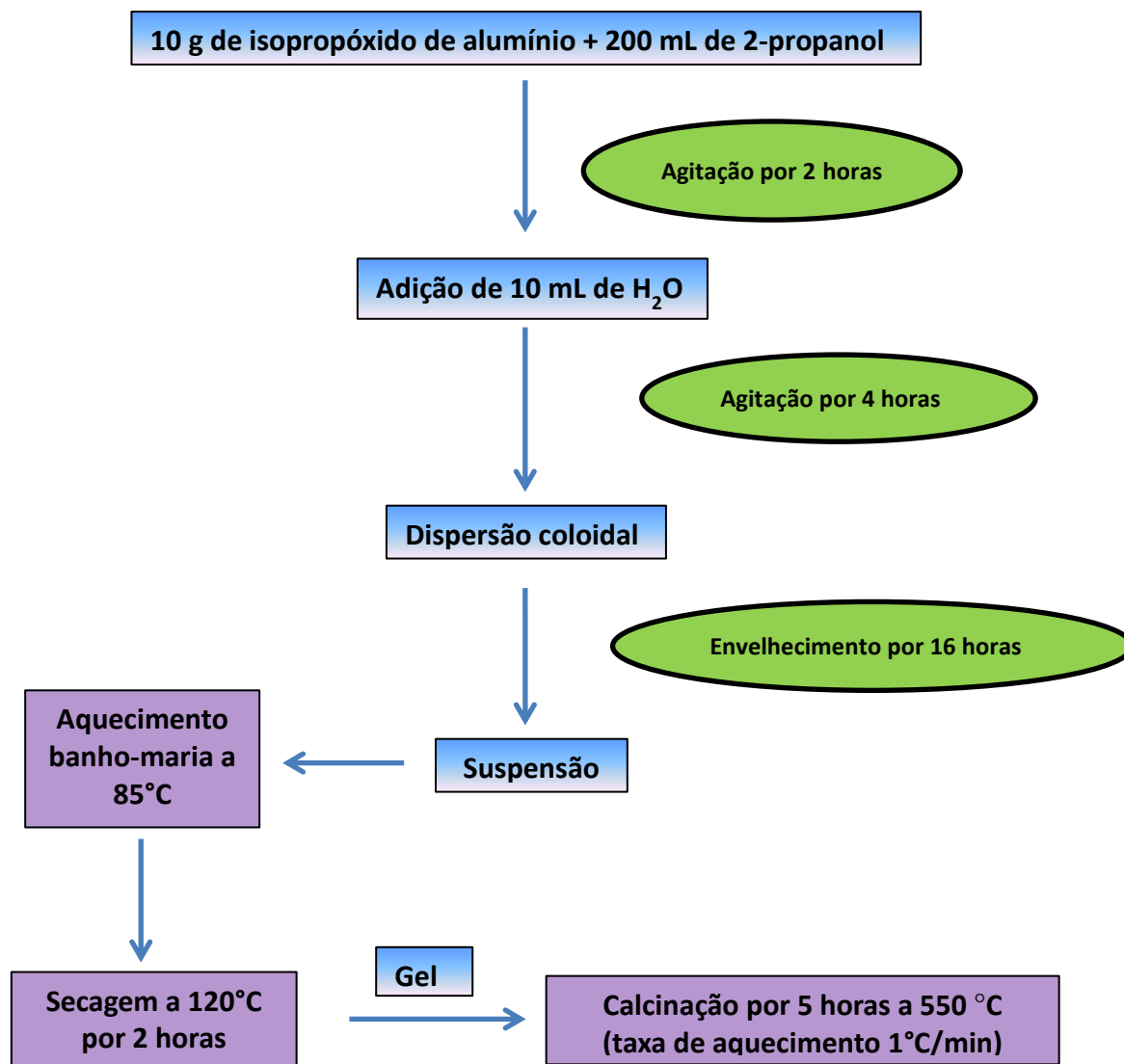
4.2.1. Preparação do suporte γ - alumina

A γ -Al₂O₃ foi sintetizada via sol-gel através de uma adaptação do método de KHALEEL et al. (2010), utilizando, isopropóxido de alumínio, 2-propanol e água destilada. Foi preparada uma mistura de 10 g de isopropóxido de alumínio e 200 mL de 2-propanol, que foi mantida sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Após esse período, foram adicionados 10 mL de água destilada e a suspensão resultante deixada sob agitação por 4 horas, resultando em uma dispersão coloidal turva.

Para a formação do gel, a mistura foi colocada em um frasco à temperatura ambiente, onde permaneceu por 16 horas (envelhecimento). Em seguida o solvente foi removido por evaporação em banho-maria (85^oC) dando origem a um gel branco. O produto foi seco em estufa (120^oC) por 2 horas e calcinado em mufla a 550 ^oC

(taxa de aquecimento $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sob fluxo de ar ($140\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) permanecendo nesta condição por 5 horas (Fluxograma 4.1).

Fluxograma 4. 1. Sequência de etapas na síntese da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



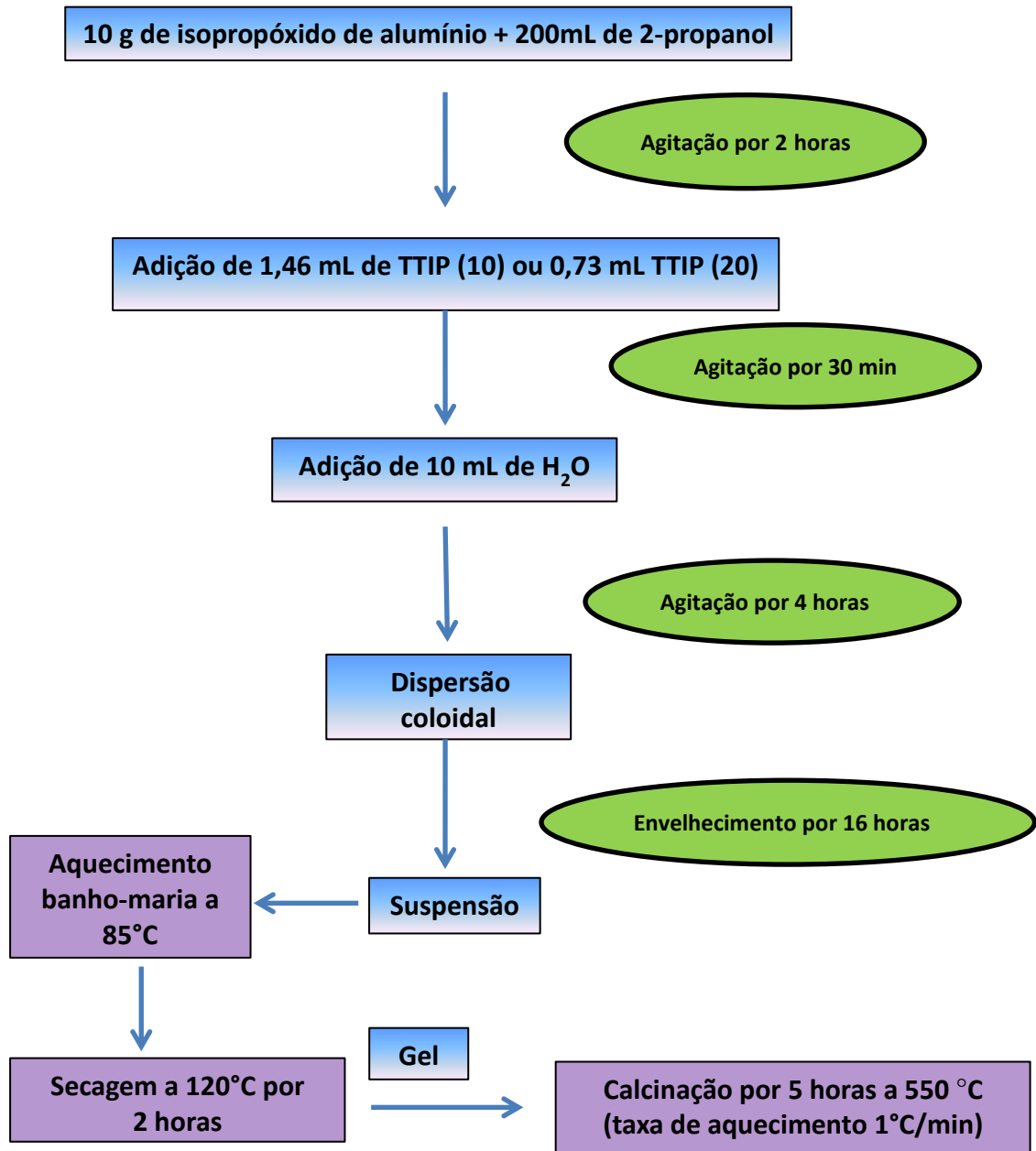
Fonte: Acervo pessoal.

4.2.2. Preparação dos suportes γ - alumina- titânia.

Os suportes γ -alumina-titânia nas razões (Al/Ti = 10 e Al/Ti = 20) foram sintetizados utilizando o mesmo procedimento da preparação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (item 4.2.1), utilizando isopropóxido de alumínio, tatraisopropóxido de titânio (TTIP), 2-propanol e

água destilada. O Fluxograma 4.2 mostra a sequência de etapas na preparação desses suportes.

Fluxograma 4. 2. Sequência de etapas na síntese dos suportes γ -alumina-titânia.

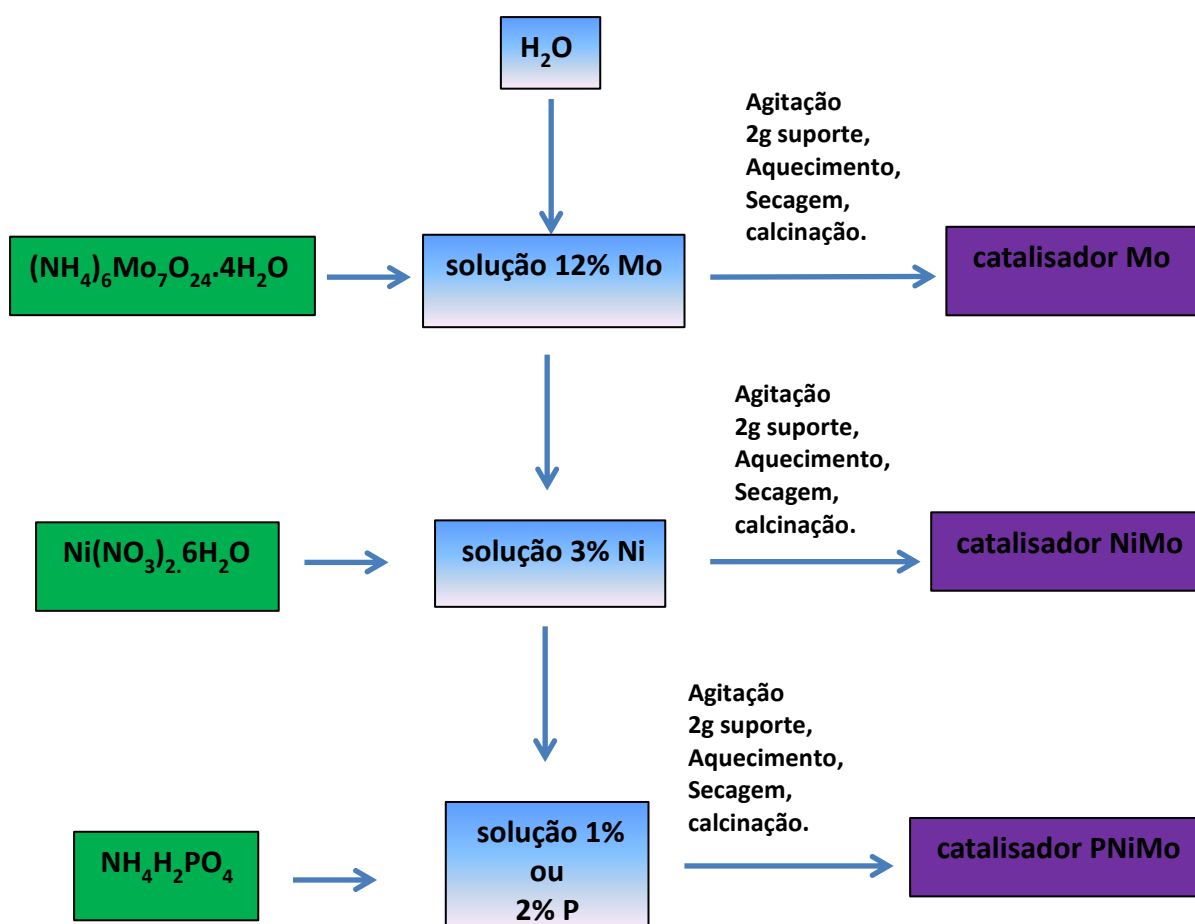


Fonte: Acervo pessoal.

4.3. Preparação via impregnação dos óxidos precursores dos catalisadores de Mo, NiMo e NiMoP suportados em γ - alumina, γ - alumina-titânia (10 e 20) e titânia.

Os catalisadores foram preparados por impregnação da γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃-TiO₂ (10), γ -Al₂O₃-TiO₂ (20) e TiO₂ (Comercial- P25 - Acros Organics), de acordo com o Fluxograma 4.3.

Fluxograma 4. 3. Impregnação do precursor da fase ativa e aditivo.



Fonte: Acervo pessoal

Primeiramente foi preparada uma solução contendo 40 mL de água destilada e a massa necessária do sal $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para atingir o teor nominal de MoO_3 igual a 12% (m/m). Essa solução ficou sob agitação por 15 min. Em seguida, foi adicionada à solução contendo Mo, o sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na quantidade necessária para resultar um catalisador contendo 3% de NiO (m/m), ficando 15 min sob agitação. Para os catalisadores contendo o aditivo fósforo (P), ocorreu mais uma etapa, onde o sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, na quantidade necessária para atingir um teor de (1% ou 2% m/m), foi adicionado à solução de NiMo e ficou sob agitação durante 15 min. Finalmente, à solução resultante, foram adicionados 2g do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (20) ou TiO_2 , que ficaram sob agitação durante 30 min a 50°C . Os sólidos resultantes foram secos em estufa (100°C) por 24 h e posteriormente calcinados, sob fluxo de ar, por 2,5 h a 500°C (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Os catalisadores foram designados conforme se mostra na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Nomenclatura das amostras.

<i>Suporte</i>	<i>% (m/m)</i>	<i>Introdução da fase ativa</i>	<i>Nomenclatura</i>
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	Al_2O_3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(12) Mo	Impregnação	Mo/ Al_2O_3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(3, 12) NiMo	Impregnação	NiMo/ Al_2O_3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(1, 3, 12) PNiMo	Impregnação	1PNiMo/ Al_2O_3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(2, 3, 12) PNiMo	Impregnação	2PNiMo/ Al_2O_3
TiO_2	-	-	TiO_2
TiO_2	(12) Mo	Impregnação	Mo/ TiO_2
TiO_2	(3, 12) NiMo	Impregnação	NiMo/ TiO_2
TiO_2	(1, 3, 12) PNiMo	Impregnação	1PNiMo/ TiO_2
TiO_2	(2, 3, 12) PNiMo	Impregnação	2PNiMo/ TiO_2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (10)	-	-	Al/Ti (10)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (10)	(12) Mo	Impregnação	Mo/Al/Ti (10)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (10)	(3, 12) NiMo	Impregnação	NiMo/Al/Ti (10)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (10)	(1, 3, 12) PNiMo	Impregnação	1PNiMo/Al/Ti (10)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (10)	(2, 3, 12) PNiMo	Impregnação	2PNiMo/Al/Ti (10)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20)	-	-	Al/Ti (20)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20)	(12) Mo	Impregnação	Mo/Al/Ti (20)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20)	(3, 12) NiMo	Impregnação	NiMo/Al/Ti (20)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20)	(1, 3, 12) PNiMo	Impregnação	1PNiMo/Al/Ti (20)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20)	(2, 3, 12) PNiMo	Impregnação	2PNiMo/Al/Ti (20)

Fonte: Acervo pessoal

4.4. Caracterização dos materiais

Na Tabela 4.2 encontram-se as técnicas de caracterização dos suportes e catalisadores com os principais objetivos do seu uso.

Tabela 4. 2. Técnicas de caracterização dos suportes e catalisadores.

Técnica	Principais características do método
Difração de raios X (DRX)	Identificação das fases cristalinas presentes.
Redução com H ₂ à temperatura programada	Identificação das espécies metálicas presentes, seu estado de oxidação e redutibilidade das espécies.
Espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta (DRS-UV VIS)	Identificação das espécies metálicas presentes e sua geometria
Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDX)	Determinar a composição química superficial dos catalisadores.
Fluorescência de Raios X (FRX)	Determinar a composição química global dos catalisadores.
Análise termogravimétrica	Estabelecer as transformações que ocorrem por efeito do aumento da temperatura nos precursores das fases ativas e/ou dos suportes, permitindo definir a temperatura ideal para calcinação.
Medidas de adsorção de N ₂	Determinação de área superficial específica dos suportes e catalisadores, volume e tamanho de poros.
TPD- NH ₃	Determinação de acidez dos suportes
Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	Tamanho de cristalito de fase ativa e verificação de fases presente através de difração de elétrons.

Fonte: Acervo pessoal

4.4.1. Análises Termogravimétricas

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

As análises foram realizadas em um equipamento TGA Q500 V6.3 Build 189, instalado na Embrapa Instrumentação - São Carlos. As análises foram realizadas entre 25 °C e 1000 °C sob fluxo de ar de 60 mL.min⁻¹, utilizando uma massa entre 5 a 10 mg.

4.4.2. Análise Química (EDX)

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

4.4.3. Fluorescência de Raios X

A análise elementar foi realizada por Fluorescência de Raios X (FRX) que permitiu determinar quantitativamente, molibdênio, níquel e fósforo presentes na amostra.

A fluorescência de raios X é um método analítico quali-quantitativo multielementar, baseado nas medidas das intensidades dos raios X característicos emitidos por elementos que constituem a amostra. Para provocar a emissão dos raios X característicos, a excitação pode ser feita de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons, excitação por raios X,

partículas alfa, beta negativa ou raios gamas emitidos por radionuclídeos e tubos de raios X (o mais utilizado atualmente). Os raios X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração.

Com essa análise, foi possível determinar os teores dos elementos presentes nos catalisadores. Essa análise foi feita no Laboratório de Caracterização Estrutural - DEMa / UFSCar, em um aparelho fluorescência de raios X Shimadzu EDX 720.

4.4.4. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta bastante utilizada para identificar e caracterizar sólidos cristalinos, cujos átomos são organizados de uma forma periódica e tridimensional. Cada conjunto de planos atômicos no sólido cristalino gera um pico de difração observado em uma experiência de raios X (CULLITY, 1967).

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 interplanar d funcionam como redes de difração produzindo interferências de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg, como apresentado na Equação 4.1 (CULLITY, 1967).

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

Onde:

λ : comprimento de onda;

d : distância entre os planos cristalinos;

θ : ângulo de Bragg.

Essa relação considera apenas a distância d entre os planos da família (hkl) que perfazem o ângulo θ com o feixe incidente que é igual ao do feixe difratado. Um dos mais importantes usos da DRX é a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra.

A identificação das fases está baseada na comparação do difratograma com dados colecionados pelo "International Centre for Diffraction Data" (ICDD). O ICDD coleciona, edita, publica e distribui dados de difração de raios X de pós para a

identificação de amostras policristalinas. O difratograma é característico de cada material e pode ser utilizado para a sua identificação (SAAVEDRA, 2001).

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex), com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ (2\theta) \cdot \text{min}^{-1}$, com variação do ângulo na faixa de 10 a $90^\circ (2\theta)$. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

4.4.5. Medidas de Adsorção/Dessorção de N_2

Essa técnica foi utilizada para a determinação da área superficial específica, distribuição do diâmetro e volume dos poros dos suportes preparados e da titânia comercial, assim como dos catalisadores. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C), em um equipamento da Micromeritics (ASAP 2020), instalado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos. Para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos a amostra foi acondicionada no porta amostra e tratada sob vácuo à temperatura de 200°C por 2 horas. Em seguida, a amostra foi transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra a pressões relativas (P/P_0) variadas entre 0 e 1, faixa em que fenômeno de adsorção ocorre. A área superficial específica foi determinada pela *equação de BET* (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a distribuição de tamanho dos poros determinada pelo *método BJH* (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

4.4.6. Redução com hidrogênio à temperatura programada

No caso dos precursores dos catalisadores preparados, a técnica de redução com hidrogênio à temperatura programada (H_2 -TPR) permitiu 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 H_2 -TPR foram realizados em um equipamento Micromeritics modelo Autochem II Chemisorption Analyser, 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 amostra contendo aproximadamente 30 mg, previamente calcinada era colocada em uma cela de quartzo utilizando um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de uma mistura gasosa de H₂ em N₂ (10 % V/V). As análises de RTP-H₂ foram realizadas à pressão atmosférica desde a temperatura ambiente até 1000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹). Anterior à análise, os catalisadores eram tratados sob fluxo de nitrogênio a 250°C por 1 hora.

4.4.7. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível

A espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível (ERD-_{UV-VIS}) é uma técnica espectroscópica baseada na reflexão de luz na região do ultravioleta visível sobre uma amostra na forma de pó. Em um espectro ERD-_{UV-VIS}, a parte da luz espalhada a partir de um sólido e de uma amostra de referência ideal é medida em função do comprimento de onda. A iluminação da amostra por radiação incidente leva à sua iluminação difusa. A luz incidente é parcialmente absorvida e parcialmente espalhada. A radiação espalhada proveniente da amostra é coletada e detectada (WECKHUYSEN E SCHOONHEYDT, 1999).

Os espectros por refletância difusa na região do ultravioleta-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.

As reflexões resultantes foram tratadas com a equação de *Kubelka-Munk* [F(R)], representada pela equação 4.2 que converte os dados de refletância em absorbância. As análises foram conduzidas na região espectral compreendida entre 200 e 800 nm.

$$F(R) = 100(1-R)/ 2R \quad (4.2)$$

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).

4.4.8. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD NH₃)

A dessorção de amônia à temperatura programada é uma das técnicas mais aplicadas para determinação de acidez de sólidos. Existem vários métodos, mas tipicamente envolve a saturação da superfície com amônia em condições de adsorção, 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.

4.4.9. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Em um microscópio eletrônico de transmissão gera-se um feixe de elétrons que é controlado através de um conjunto de lentes eletromagnéticas, instaladas em uma coluna evacuada com uma pressão entre 5 e 10 mm Hg.

Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra.

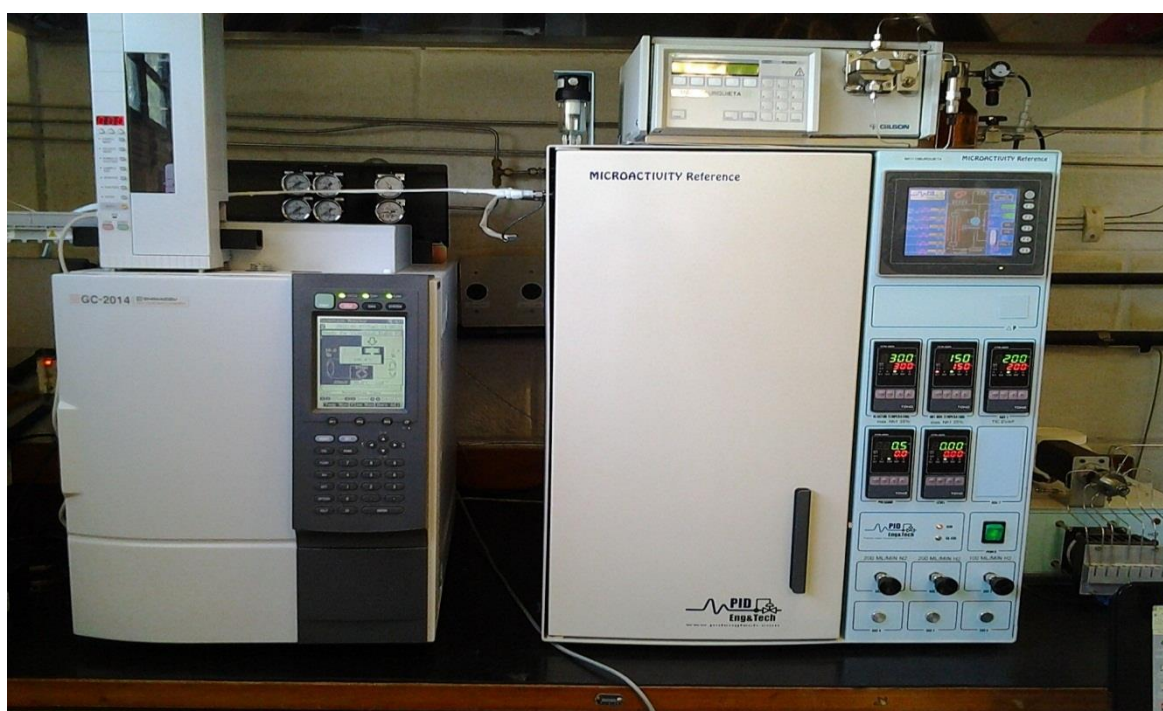
Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica.

Com a análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão, obtiveram-se características morfológicas dos catalisadores. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE-DEMa / UFSCar, em um aparelho FEI TECNAI G² F20 HRTEM.

4.5. Avaliação catalítica

Os catalisadores foram avaliados na reação de hidrodessulfurização, utilizando o tiofeno como molécula modelo. No teste, foram utilizadas 200 mg do catalisador misturados com 200 mg de carvão de silício. Essa mistura foi colocada em um reator que foi levado à linha catalítica (PID-ENG&Tech Microactivity Reactor, modelo 11198), apresentado na Figura 4.1.

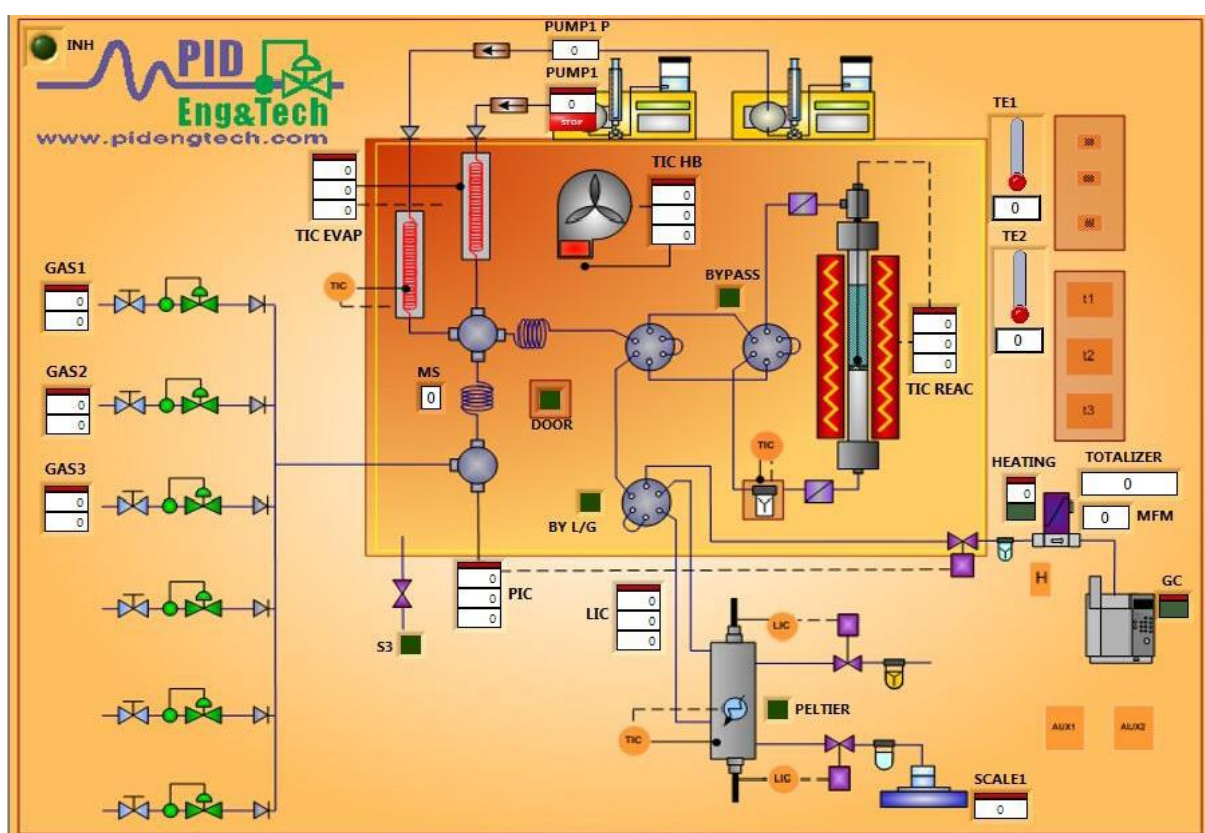
Figura 4. 1. Sistema de reação de alta performance para avaliação de catalisadores de HDS (PID-ENG&Tech Microactivity Reactor, modelo 11198).



Fonte: Acervo pessoal.

Antes do início da reação, o catalisador foi ativado a 400°C durante 1 h sob fluxo de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e, em seguida, submetido à sulfetação durante 2 h sob fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma mistura de H_2S (sulfeto de hidrogênio) em H_2 10 % (V/V). Após esse processo, o reator, instalado dentro do sistema de reação mostrado na Figura 4.2, era resfriado até 300°C e o gás trocado para hidrogênio (fluxo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para o início da reação. Após essa etapa, a bomba para alimentação de tiofeno ($0,02 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) era ligada e iniciada a reação.

Figura 4. 2. Sistema da linha catalítica



Fonte: www.pidengtech.com

A análise dos produtos foi realizada *on line* utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC17A equipado com uma coluna 100 % de dimetilpolisiloxano. A avaliação para cada catalisador foi realizada durante 4 h e nesse período a composição da mistura efluente do reator analisada 10 vezes em intervalos médios de aproximadamente de 20 minutos.

A conversão de tiofeno foi calculada a partir da equação 4.3.

$$X (\% \text{ molar}) = \frac{P}{R+P} \times 100 \quad (4.3)$$

Onde,

P = somatória das áreas dos picos dos hidrocarbonetos dessulfurizados na saída do reator

R = área do pico de tiofeno na saída do reator (tiofeno não convertido)

Para o cálculo da seletividade a cada produto dessulfurizado foi utilizada a equação 4.4.

$$S (\% \text{ molar}) = \frac{Q}{P} \times 100 \quad (4.4)$$

Q = área do pico do hidrocarboneto dessulfurizado considerado

P = soma das áreas dos picos dos hidrocarbonetos dessulfurizados

A partir das medidas de conversão, a taxa de reação (r_A) definida como moles de tiofeno convertidos por gramas de molibdênio por segundo, foi calculada pela equação 4.5.

$$(-r_A) = (F_{A0})/(W) \cdot X_A (10^{-2}) \quad (4.5)$$

Onde,

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

W = massa de Mo (g)

X_A = Conversão do tiofeno

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

Capítulo 5. Resultados e Discussão

5.1. Introdução

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

5.2. Análise química

Os resultados da análise química por EDX dos sólidos precursores dos catalisadores suportados são apresentados na Tabela 5.1. Observa-se que de fato, eles contêm espécies de Mo, Ni e P. Os valores apresentados mostram que os teores experimentais dos óxidos de Mo e Ni, por erros atribuídos à preparação das amostras e à própria técnica, foram um pouco menores e os de fósforo maiores quando comparados aos teores nominais.

Tabela 5. 1. Teores de Mo, Ni e P nos sólidos precursores dos catalisadores suportados determinados por EDX.

Catalisador	Teor experimental (% m/m)			Teor nominal (% m/m)		
	MoO ₃	NiO	P	MoO ₃	NiO	P
Mo/Al ₂ O ₃	11,3	-	-	12	-	-
NiMo / Al ₂ O ₃	11,5	2,5	-	12	3	-
1 PNiMo / Al ₂ O ₃	10,2	2,8	1,4	12	3	1
2P NiMo / Al ₂ O ₃	10,5	2,2	2,8	12	3	2
Mo/Al-Ti (10)	11,1	-	-	12	-	-
NiMo / Al-Ti (10)	11,3	2,6	-	12	3	-
1PNiMo/Al-Ti (10)	10,2	2,7	1,3	12	3	1
2P NiMo / Al-Ti (10)	10,7	2,5	2,9	12	3	2
Mo/Al-Ti (20)	11,2	-	-	12	-	-
NiMo / Al-Ti (20)	11,1	2,8	-	12	3	-
1PNiMo/Al-Ti (20)	10,2	2,2	1,4	12	3	1
2P NiMo / Al-Ti (20)	10,5	2,5	2,8	12	3	2
Mo/TiO ₂	11,1	-	-	12	-	-
NiMo/TiO ₂	11,3	2,9	-	12	3	-
1PNiMo/TiO ₂	10,3	2,3	1,4	12	3	1
2PNiMo/TiO ₂	10,5	2,5	2,7	12	3	2

Fonte: Acervo pessoal

A composição dos suportes foi também estudada através da técnica de EDX e os resultados se apresentam na Tabela 5.2.

Pode se observar da Tabela 5.2, que para os suportes Al/Ti (10) e Al/Ti (20) os valores experimentais são bastante próximos aos valores nominais.

Tabela 5. 2. Teores experimentais e nominais dos suportes

TiO ₂ (% m/m)		
Amostra	Nominal	Experimental
Al-Ti (10)	13,5	14,1
Al-Ti (20)	6,75	7,0

Fonte: Acervo pessoal.

Para se verificar e comparar os resultados encontrados por EDX foram realizadas análises químicas por Fluorescência de Raios X (FRX). A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos, confirmando a presença das espécies de Mo, Ni e P.

Tabela 5. 3. Teores de Mo, Ni e P nos sólidos precursores dos catalisadores suportados determinados por FRX.

Catalisador	Teor experimental (% m/m)			Teor nominal (% m/m)		
	MoO ₃	NiO	P	MoO ₃	NiO	P
Mo/Al ₂ O ₃	11,6	-	-	12	-	-
NiMo / Al ₂ O ₃	11,4	2,7	-	12	3	-
1 PNiMo / Al ₂ O ₃	11,0	2,8	1,2	12	3	1
2P NiMo / Al ₂ O ₃	10,9	2,5	2,3	12	3	2
Mo/Al-Ti (10)	11,5	-	-	12	-	-
NiMo / Al-Ti (10)	11,3	2,9	-	12	3	-
1PNiMo/Al-Ti (10)	10,9	2,8	1,3	12	3	1
2P NiMo / Al-Ti (10)	10,8	2,6	2,3	12	3	2
Mo/Al-Ti (20)	11,4	-	-	12	-	-
NiMo / Al-Ti (20)	11,2	2,7	-	12	3	-
1PNiMo/Al-Ti (20)	10,8	2,6	1,2	12	3	1
2P NiMo / Al-Ti (20)	10,7	2,5	2,4	12	3	2
Mo/TiO ₂	11,4	-	-	12	-	-
NiMo/TiO ₂	11,3	2,9	-	12	3	-
1PNiMo/TiO ₂	10,8	2,6	1,3	12	3	1
2P NiMo / TiO ₂	10,8	2,5	2,2	12	3	2

Fonte: Acervo pessoal

Como observado, pelos dados apresentados tanto pelas análises por EDX quanto pelas por FRX, os teores das espécies de Mo, Ni e P estão bem próximos aos valores nominais, confirmando a eficiência de ambas as técnicas de caracterização, assim como o método de preparação das amostras.

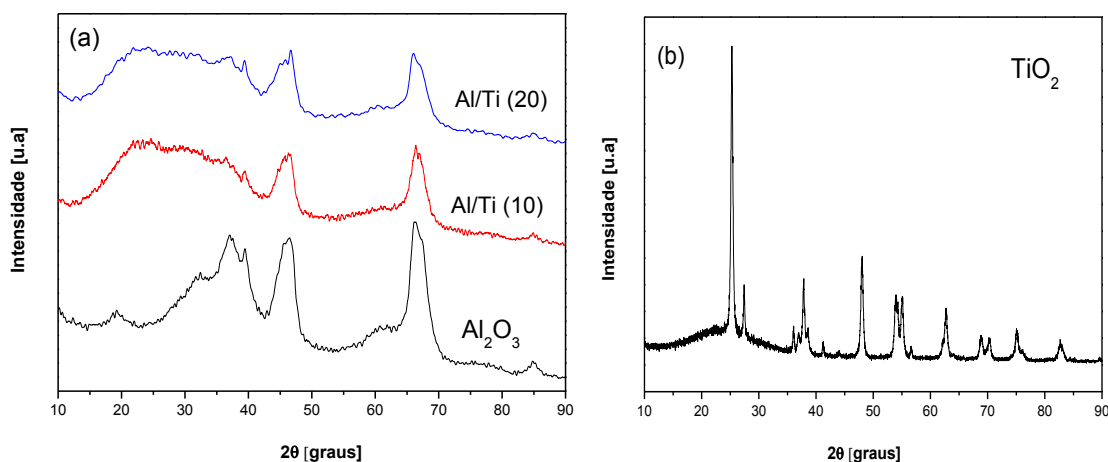
5.3. Difratometria de raios X

As Figuras 5.1a e 5.1b mostram, respectivamente, os difratogramas dos suportes preparados pelo método sol-gel (Al_2O_3 , Al/Ti (10) e Al/Ti (20), calcinados a $550\text{ }^\circ\text{C}$) e do suporte TiO_2 P25. Na Figura 5.1a observam-se os picos de difração de baixa cristalinidade, típicos da γ -Alumina, em $38,0^\circ$, $46,0^\circ$, $66,0^\circ$ e $86,0^\circ$ 2θ , que correspondem, respectivamente, aos planos (311), (400), (440) e (444) da γ -Alumina [JCPDS 10-0425]. A formação de picos largos indica a presença de nanocristalitos (KHALEEL e AL-MANSOURI, 2010). Também se pode observar que com a incorporação da titânia, em ambas as razões molares (10 e 20), há somente os picos referentes à γ -Alumina e, nota-se, ainda, uma diminuição da intensidade dos picos com a incorporação da titânia.

A ausência de picos de difração correspondentes à titânia sugere a existência de um alto grau de mistura com a alumina devido à formação de ligações homogêneas Al-O-Ti na rede da alumina sem a ocorrência de fases separadas (GUTIÉRREZ et al., 1998). Assim, o TiO_2 deve estar uniformemente disperso sobre a Al_2O_3 ou introduzido em sua rede, o que pode resultar numa diminuição da área superficial específica dos suportes Al/Ti (10) e (20) (Yang et al., 2012).

Da Figura 5.1b observa-se que a TiO_2 – P25, contém as fases cristalinas anatase e rutilo. Os picos em 2θ iguais a $25,5^\circ$; $37,3^\circ$; $38,0^\circ$; $38,8^\circ$ e $48,2^\circ$ ocorrem devido à difração nos planos cristalinos (101), (103), (004), (112), e (200) para anatase, e os picos em 2θ iguais a $27,5^\circ$; $36,3^\circ$; $39,3^\circ$; $41,4^\circ$; e $44,4^\circ$ são atribuídos à difração nos planos (110), (101), (200), (111) e (210) para rutilo [JCPDS 84-1286; 78-2485].

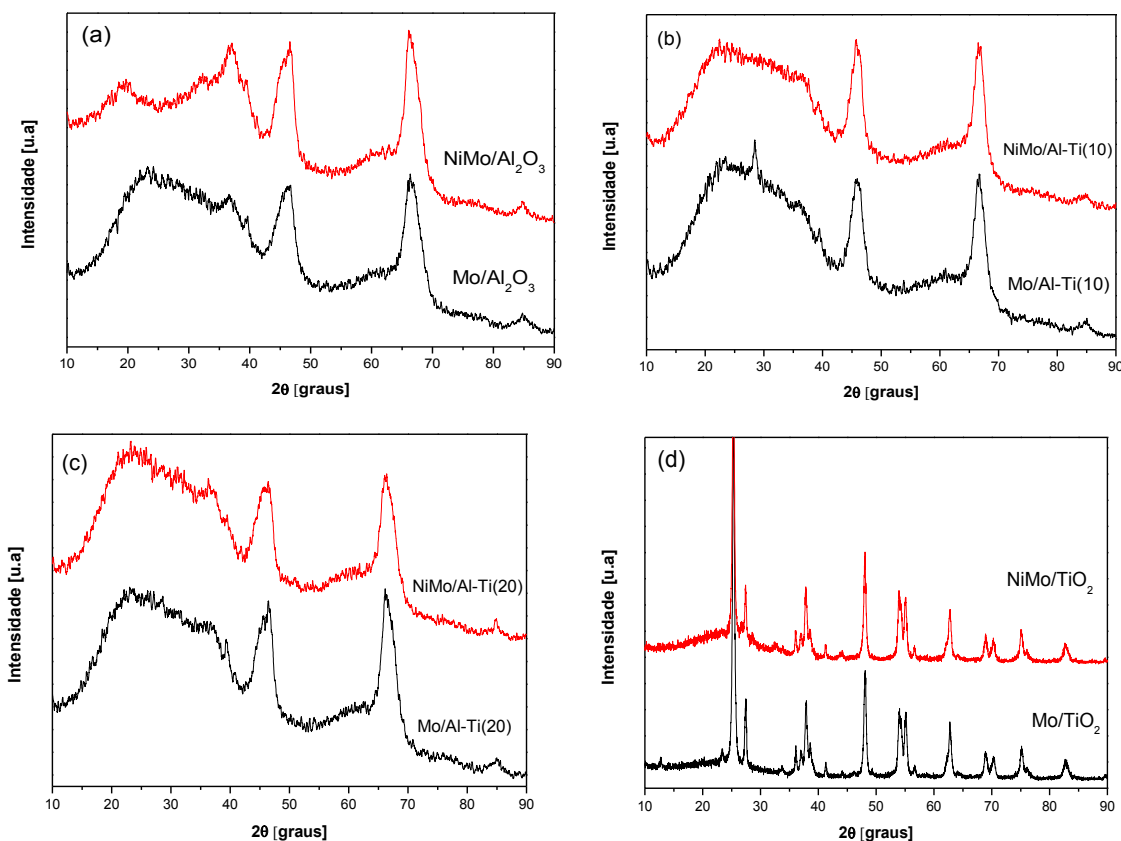
Figura 5. 1. Difratoograma de raios X: (a) γ - Al_2O_3 , Al/Ti (10) e Al/Ti (20) preparadas pelo método sol-gel; (b) TiO_2 – P25.



Fonte: Acervo pessoal.

Nas Figuras 5.2a, b, c e d apresentam-se, respectivamente, os difratogramas de raios X dos óxidos de Mo e NiMo suportados em Al_2O_3 , Al/Ti (10) e Al/Ti (20) e TiO_2 . Na Figura 5.2a, b e c observa-se ausência de picos de difração resolvidos referentes às fases cristalinas dos óxidos MoO_3 e NiO, o que pode ser atribuído à dispersão dessas espécies sobre o suporte, na forma de partículas de dimensões nanométricas, as quais não geram difração de raios X detectável (GUTIÉRREZ et al., 1998), resultado esse que confirma eficácia do método de preparação (RAYO et al., 2012). Na Figura 5.2b, a amostra contendo Mo suportado em Al/Ti (10) apresenta em $28,0^\circ$ um pico que corresponde ao MoO_3 . Nos catalisadores bimetálicos, assim como nos catalisadores mono-metálicos verificou-se apenas halos de difração da γ -alumina. Esse resultado se relaciona com a dispersão das fases dos óxidos nos suportes, como também fora 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, também, por Gutiérrez et al. (2007), os quais atribuíram a alta dispersão das fases oxidadas em catalisadores de Mo e NiMo suportadas em SBA-15 e SBA-15 modificada com ZrO_2 , ao fato de não ter sido observados picos de difração das fases cristalinas dos óxidos.

Figura 5. 2. Difratogramas de raios X dos óxidos de Mo e NiMo suportados em Al_2O_3 , (b) Al/Ti (10), (c) Al/Ti (20) e (d) TiO_2 .

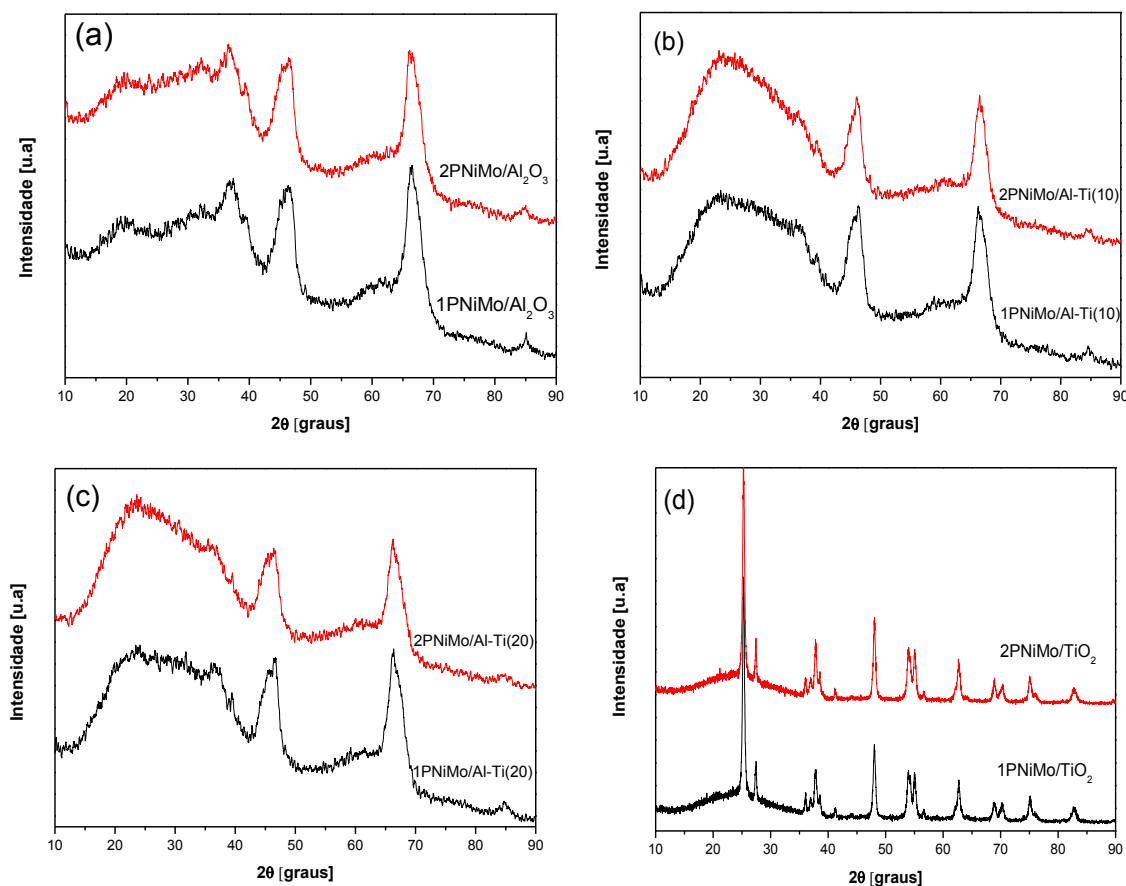


Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.2d apresenta o difratograma dos óxidos suportados em TiO_2 comercial. Como se verifica dessa Figura, não há picos de difração típicos das fases cristalinas do MoO_3 ou do NiO , o que indica que as fases ativas devam estar bem dispersas no suporte, de acordo com o já discutido anteriormente (Weiqian et al, 2008). Assim, são evidentes somente picos de difração das fases cristalinas da TiO_2 .

Os difratogramas de raios X dos catalisadores NiMo suportados em Al_2O_3 , Al/Ti (10), Al/Ti (20) e TiO_2 contendo o aditivo fósforo (1% e 2% m/m) são apresentados na Figura 5.3a, b, c e d, respectivamente.

Figura 5. 3. (a) Difratomogramas de raios X dos catalisadores contendo o aditivo fósforo (1% e 2% m/m), suportados em Al_2O_3 , **(b)** Al/Ti (10), **(c)** Al/Ti (20) e **(d)** TiO_2 .

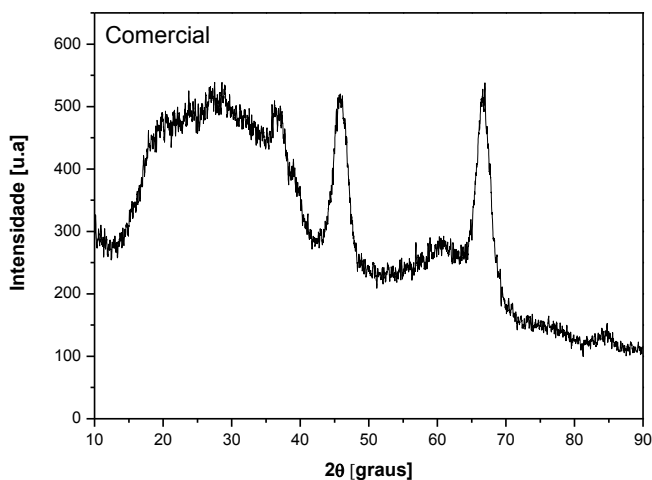


Fonte: Acervo pessoal

Da Figura 5.3 observa-se que a adição de fósforo não influenciou na estrutura cristalina dos óxidos suportados. Assim como ocorreu com as outras amostras analisadas, os únicos picos observados são da γ -Alumina. Não foi possível observar, portanto, por DRX a incorporação da titânia na rede da alumina, assim como, os picos de difração dos óxidos de Mo e Ni. A presença de picos de difração correspondentes as fases cristalinas contendo fósforo também não foi identificada pela difratometria de raios X. Essas observações levam a concluir que as fases ativas Ni, Mo e o aditivo P, estão altamente dispersas nos suportes, com estruturas de dimensões nanométricas, que não apresentam difração raios X detectável.

Para efeito de comparação a Figura 5.4 apresenta o difratograma de raios X de um catalisador comercial – $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nele podem-se observar somente os picos típicos da γ -alumina, e a ausência de picos de difração referente aos óxidos de Ni e Mo, assim como do aditivo fósforo.

Figura 5. 4. Difratoograma de raios X de um catalisador comercial NiMoP/ γ - Al_2O_3 .

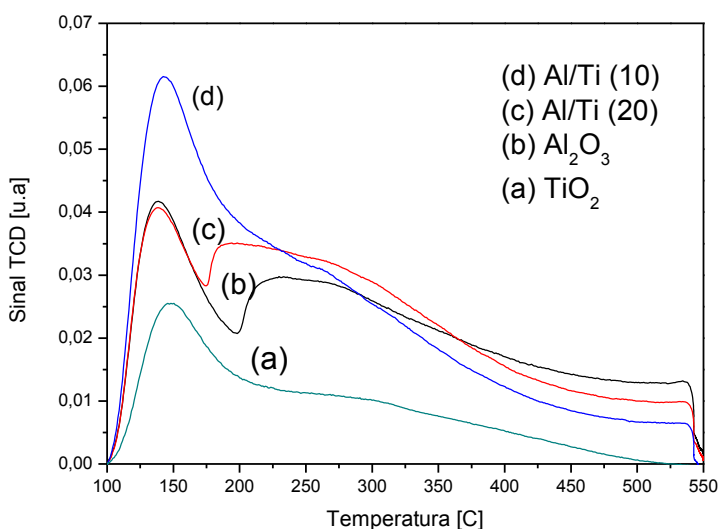


Fonte: Acervo pessoal.

5.3. Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

A dessorção de amônia à temperatura programada é um bom método para determinar as propriedades ácidas de catalisadores sólidos heterogêneos, e em particular a sua força ácida. A Figura 5.5 mostra os perfis de dessorção da amônia para os suportes de alumina, alumina-titânia (10), alumina-titânia (20) e titânia comercial.

Figura 5. 5. Perfis de dessorção de amônia a temperatura programada para os suportes Al_2O_3 , Al/Ti (10), Al/Ti (20) e TiO_2 .



Fonte: Acervo pessoal

Observa-se que o suporte titânia apresenta picos de dessorção em 147°C indicando a presença de sítios fracos, mas também na região entre 210-350°C, correspondente a sítios de força ácida moderada. O perfil de dessorção do suporte alumina apresenta sítios fracos na região 120-180 °C, mas também uma região com sítios ácidos de força moderada entre 210-350 °C. O suporte alumina possui uma maior acidez, comparado somente com o suporte titânia. Os suportes Al/Ti (20) e Al/Ti (10) apresentaram um perfil de dessorção de NH₃ similar à alumina.

Da Figura 5.5 e Tabela 5.4 verifica-se que com a incorporação da titânia na alumina ocorre um aumento no número de sítios ácidos fracos (região 120-180 °C) e de força ácida moderada.

Tabela 5. 4. Valores de amônia dessorvida nas análises de TPD-NH₃.

Suportes	Região de sítios fracos (°C)	Região de sítios moderados (°C)	Total NH₃ dessorvida (µmol/g)
Al₂O₃	120-180	210-350	107
Al/Ti (20)	120-180	220-340	111
Al/Ti (10)	120-180	180-360	122
TiO₂	120-180	210-350	34,1

Fonte: Acervo pessoal

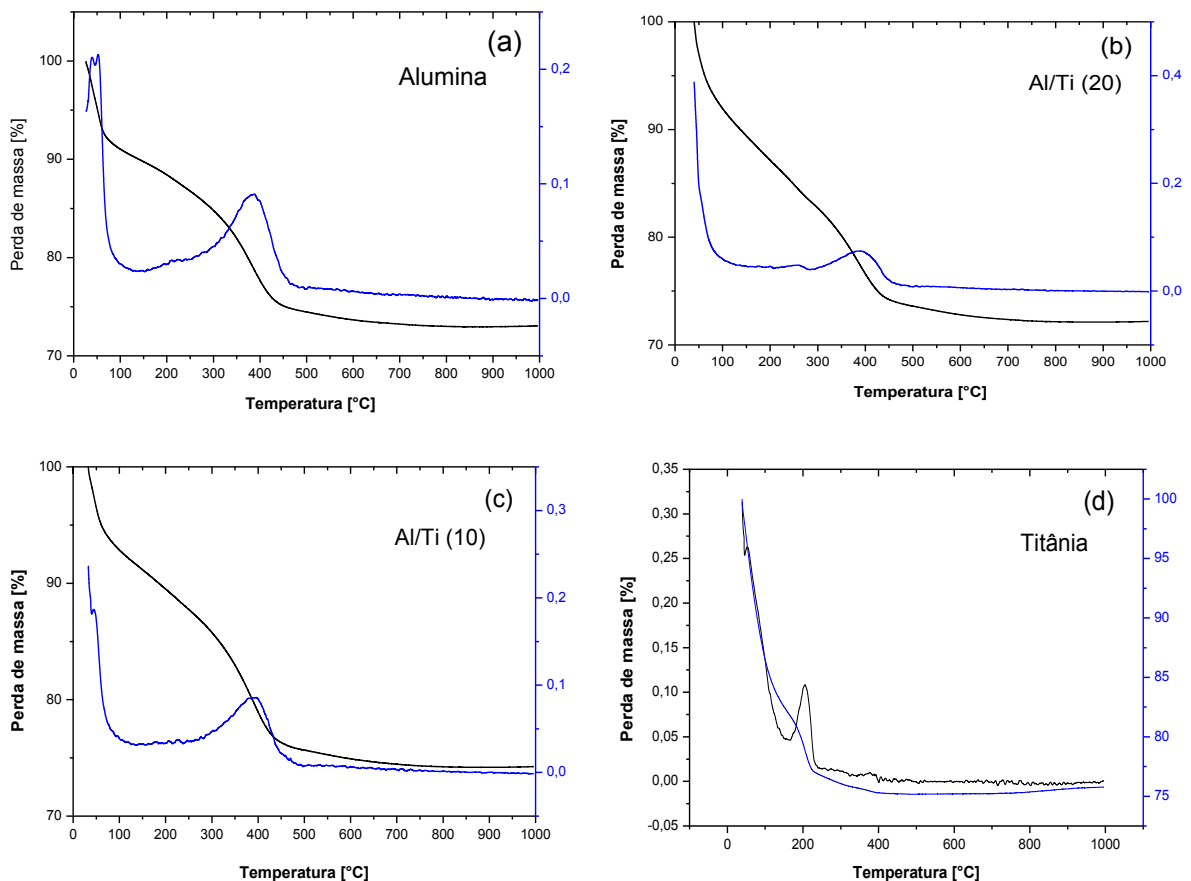
Os dados apresentados indicam que a acidez da alumina foi modificada com a incorporação da titânia. O aumento de sítios fracos e moderados é, segundo GUTIÉRREZ et al. (1998), devido ao aumento na densidade de cargas Ti-O-Al.

Tem sido observado que os óxidos metálicos binários (mistos), muitas vezes, apresentam um aumento na acidez comparada sobre seus óxidos puros. O aumento na acidez é atribuído à distribuição de um excesso de cargas negativo-positivas causadas pela formação de ligações M-O-M (Ti-O-Al) Tanabe et al. (1990). Os dados de DRX das amostras em estudo também confirmam isso, pois sugeriram uma alta dispersão da titânia na alumina, que se atribui à formação das ligações Ti-O-Al. Este comportamento resultados tem sido reportado para explicar o aumento na acidez nos suportes alumina-titânia Yang et al. (2012).

5.4. Análises termogravimétricas (ATG)

Na Figura 5.6 são mostrados os resultados das análises termogravimétricas (ATG e DTG) para a titânia comercial e os géis precursores da alumina, alumina-titânia (10), alumina-titânia (20).

Figura 5.6. Curvas TG dos géis precursores da: (a) alumina; (b) alumina-titânia (20); (c) alumina-titânia (10) e (d) titânia comercial.



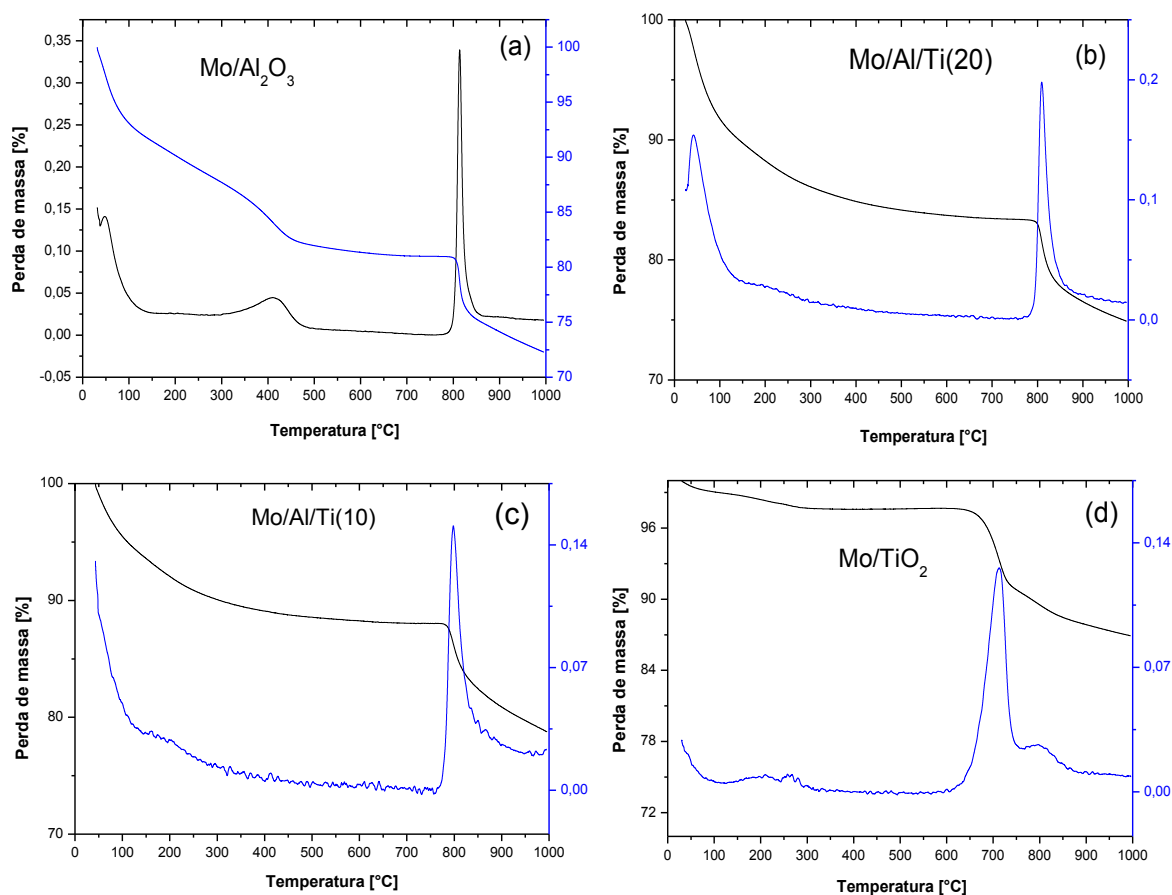
Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se das Figuras 5.6a, b e c que ocorre perda de massa abaixo de 130°C que corresponde à água fisissorvida; entre 130 e 330°C devido à dessorção da água ligada quimicamente; entre 330 e 500°C por decomposição de material orgânico residual e próximo a 500 °C por perda de massa devido à desidroxilação que ocorre na transição da fase boehmita para γ -alumina RINALDI e SCHUCHARDT. (2004).

A análise de TG para a titânia comercial (Figura 5.6d) mostra uma perda de massa entre 100 e 150°C, que corresponde à água fisissorvida. Segundo XIAOYUAN et al. (2004), temperaturas acima de 400°C, pode ocorrer à transformação gradual da fase anatase para o rutilo.

As Figuras 5.7, 5.8 apresentam as curvas TG dos sais precursores dos catalisadores suportados. A perda de massa que ocorre abaixo de 150°C corresponde à água fisissorvida e, a correspondente à faixa de temperatura entre 150-450 °C à eliminação de água ligada quimicamente e à decomposição dos sais de molibdênio, níquel no óxido correspondente.

Figura 5.7. Curvas TG dos sais precursores do óxido metálico: (a) Mo/Al₂O₃; (b) Mo/Al-Ti (20); (c) Mo/Al-Ti (10); (d) Mo/TiO₂.

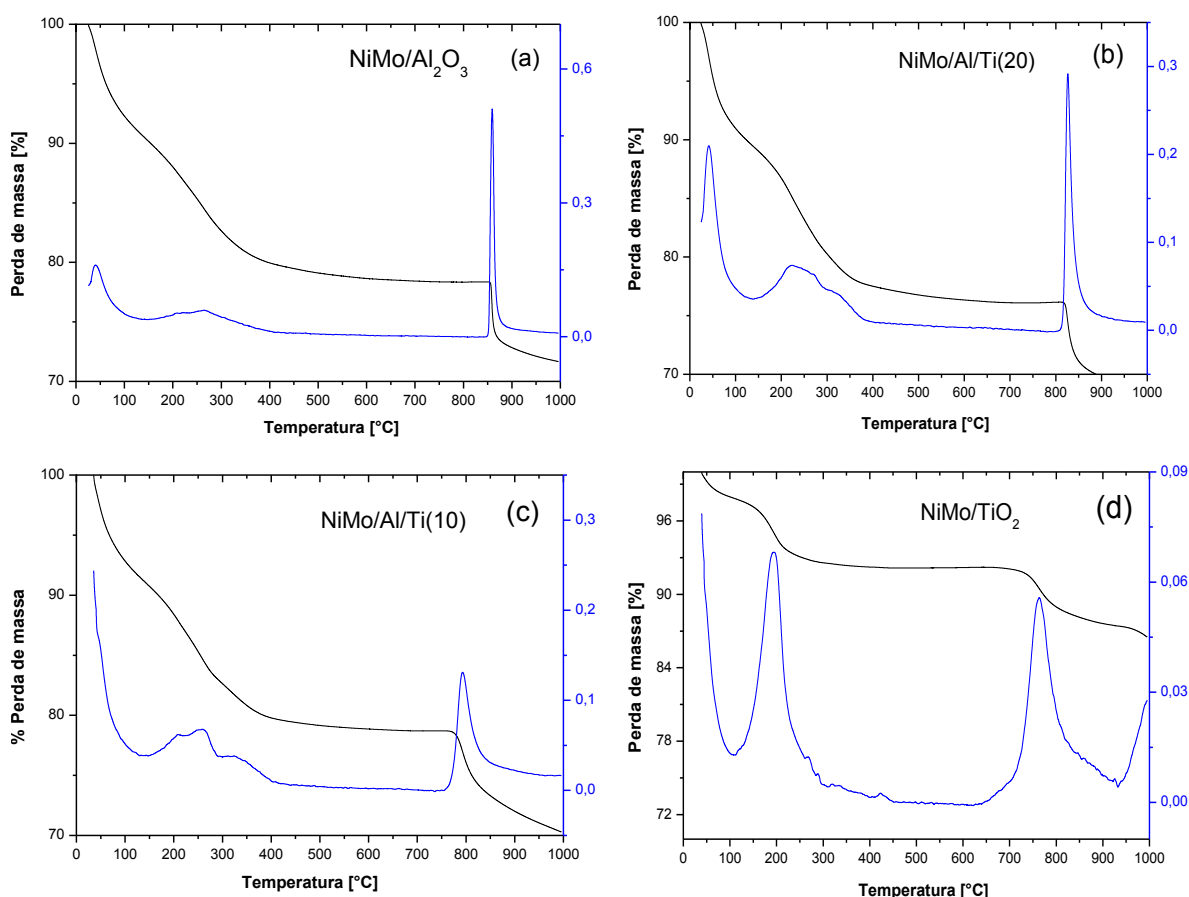


Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se também (Figuras 5.7 e 5.8), eventos de perda de massa em temperaturas maiores que 800 °C que estão relacionadas à formação de aluminatos

e/ou titanatos de molibdênio e à sublimação do molibdênio. A essas temperaturas se observa que há menor formação dessas espécies quando se adiciona titânia ao suporte. Isso pode ser uma evidência de que com a incorporação da titânia há uma maior dispersão das espécies de molibdênio e menor formação de aluminatos/titanatos. Para o suporte contendo somente titânia comercial observam-se, também, eventos de perda de massa, mas em temperaturas um pouco menores que 800 °C.

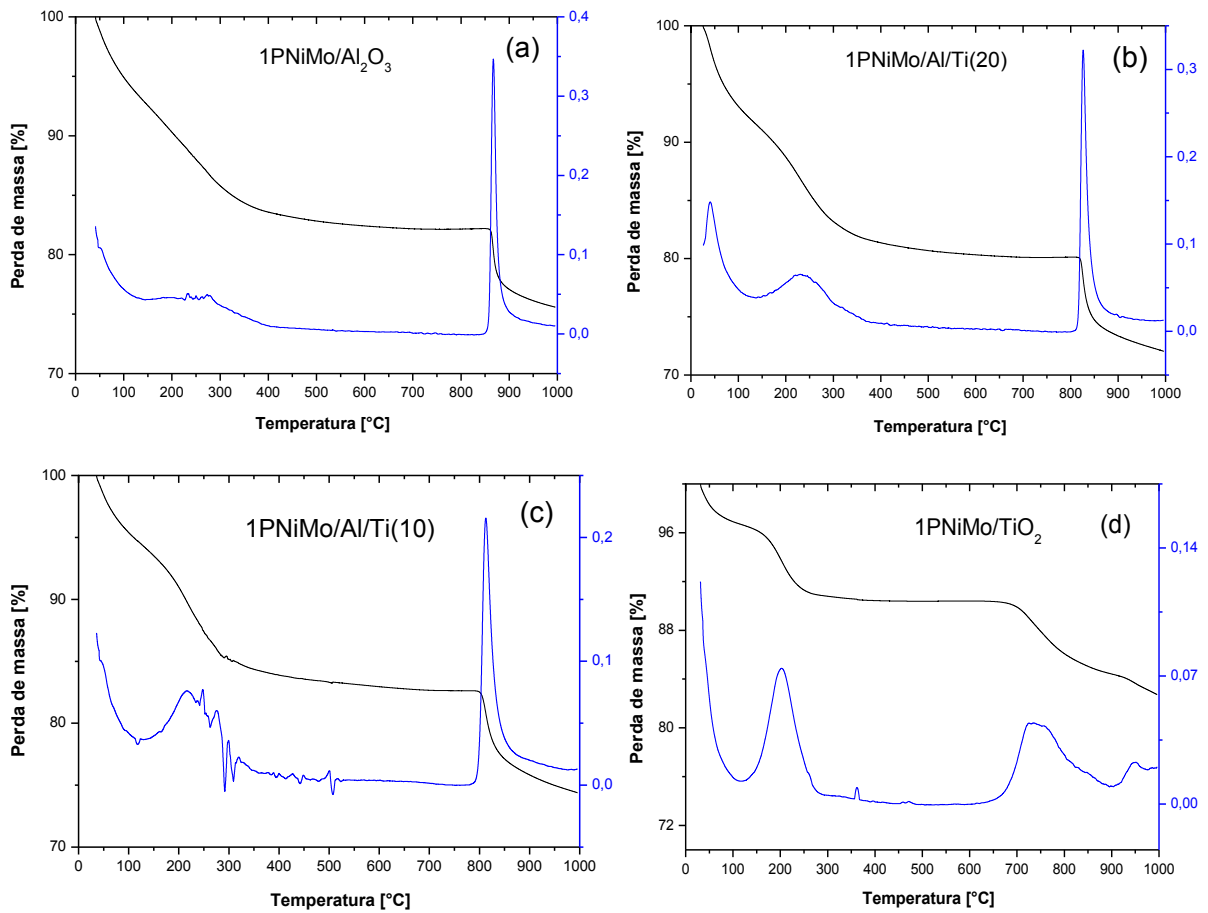
Figura 5.8. Curvas TG dos sais precursores dos óxidos metálicos: (a) NiMo/Al₂O₃; (b) NiMo/Al-Ti (20); (c) NiMo/Al-Ti (10); (d) NiMo/TiO₂.



Fonte: Acervo pessoal.

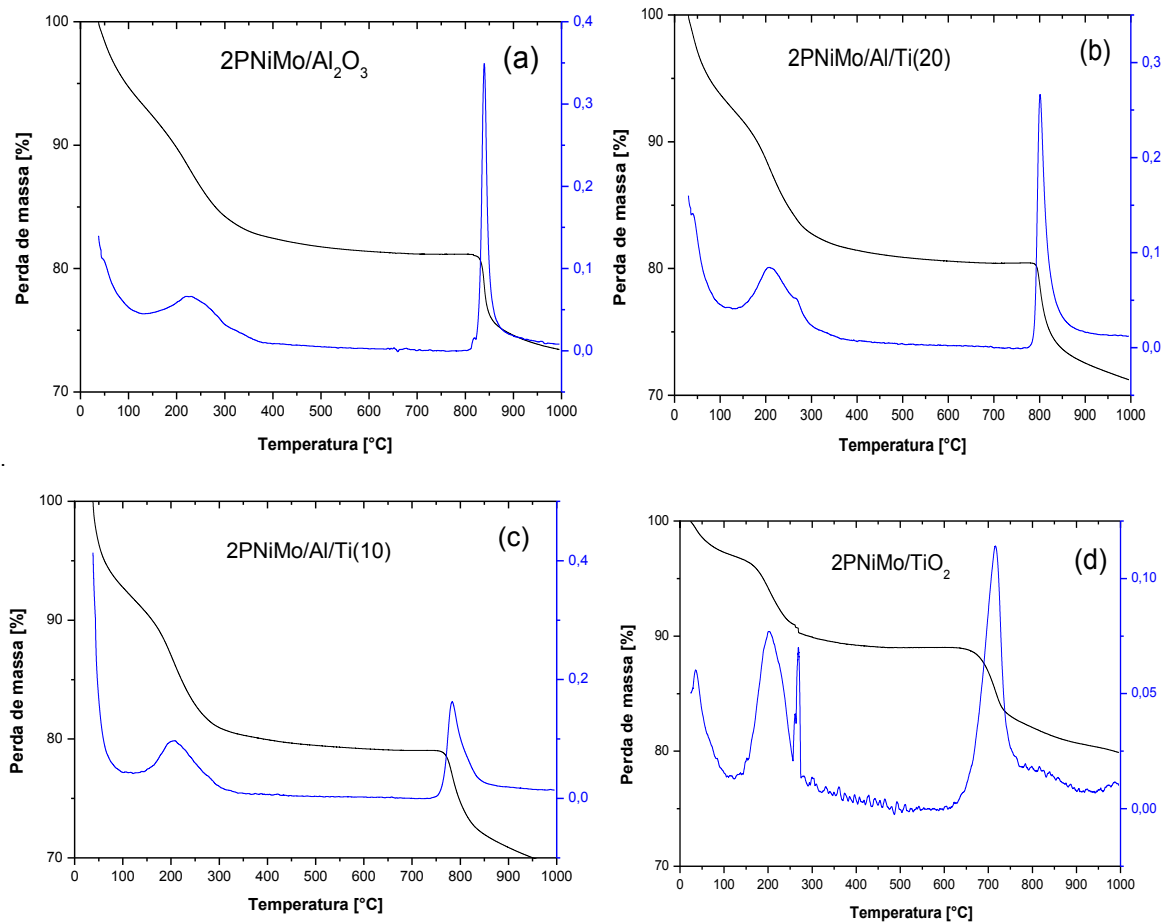
As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam as curvas TG dos sais precursores dos óxidos NiMo suportados, contendo 1% (m/m) e 2% (m/m) de fósforo, respectivamente. Observa-se que a adição de fósforo não influencia os eventos de perda de massa, sendo assim, similares aos discutidos anteriormente.

Figura 5.9. Curvas TG dos sais precusores dos óxidos: (a) 1PNiMo/Al₂O₃; (b) 1PNiMo/Al-Ti (20); (c) 1PNiMo/Al-Ti (10); (d) 1PNiMo/TiO₂.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 5.10. Curvas TG dos sais precursores dos óxidos: (a) 2PNiMo/Al₂O₃; (b) 2PNiMo/Al-Ti (20); (c) 2PNiMo/Al-Ti (10); (d) 2PNiMo/TiO₂



Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 5.5 apresenta os eventos e a porcentagem de perda de massa das análises de TG discutidas acima. Observa-se que para os géis precursores dos suportes Al₂O₃, Al/Ti(20) e Al/Ti(10) ocorre perda de massa de aproximadamente 30%, e para os sais precursores dos óxidos suportados. Já para o suporte TiO₂ observa-se uma perda de massa de 0,30% e para os sais precursores dos óxidos suportados em torno de 18%.

Tabela 5. 5. Porcentagens de perda de massa determinadas pelas curvas TG dos géis precursores dos suportes Al_2O_3 , Al/Ti(20) , Al/Ti(10) e TiO_2 e dos sais precursores dos óxidos metálicos.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de massa (%)		
	I	II	III	I	II	II
Al_2O_3	25-130	130-330	330-500	10	15	5
$\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$	25-150	150-450	800	10	10	8
$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$	25-150	150-450	800	10	10	7
$1\text{PNiMo/Al}_2\text{O}_3$	25-150	150-450	800	11	10	8
$2\text{PNiMo/Al}_2\text{O}_3$	25-150	150-450	800	11	10	8
Al/Ti(20)	25-130	130-330	330-500	11	15	5
Mo/Al/Ti(20)	25-150	150-450	800	10	10	8
NiMo/Al/Ti(20)	25-150	150-450	800	10	10	7
1PNiMo/Al/Ti(20)	25-150	150-450	800	10	11	8
2PNiMo/Al/Ti(20)	25-150	150-450	800	11	10	7
Al/Ti(10)	25-130	130-330	330-500	10	15	5
Mo/Al/Ti(10)	25-150	150-450	800	10	10	8
NiMo/Al/Ti(10)	25-150	150-450	800	10	10	7
1PNiMo/Al/Ti(10)	25-150	150-450	800	10	10	8
2PNiMo/Al/Ti(10)	25-150	150-450	800	11	10	7
TiO_2	100-150	150-300	300-400	0,25	0,05	-
Mo/TiO_2	25-150	150-450	800	4	6	3
NiMo/TiO_2	25-150	150-450	800	5	6	4
1PNiMo/TiO_2	25-150	150-450	800	10	8	4
2PNiMo/TiO_2	25-150	150-450	800	10	9	4

Fonte: Acervo pessoal

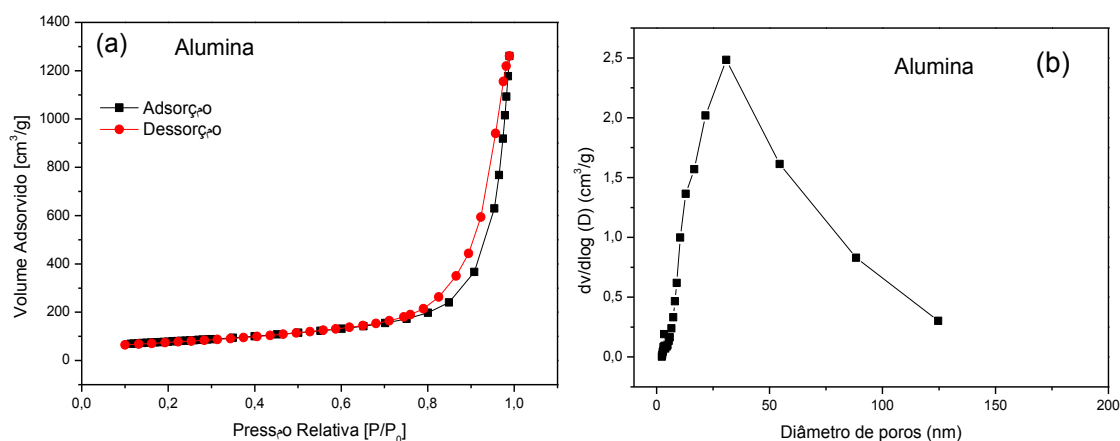
Com base nos resultados de TG dos géis precursores dos suportes (Figura 5.6) definiu-se a temperatura de 550 °C para a sua calcinação, utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹, sob fluxo de ar 140 cm³.min⁻¹, durante 5 horas. Já para a calcinação dos sais precursores dos catalisadores de Mo, NiMo, 1PNiMo e 2PNiMo (Figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10), preparados por impregnação, definiu-se a partir dos resultados de TG a temperatura de 500 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, durante 2 horas e 30 minutos.

5.5. Área superficial específica

A área superficial específica e a porosidade são duas propriedades importantes em catalisadores heterogêneos. Propriedades como volume de poro e distribuição de tamanho de poros são, portanto, parâmetros essenciais para catálise, visto que são critérios determinantes para catalisadores sólidos uma vez que esta determina a acessibilidade aos sítios ativos e está frequentemente relacionada com a atividade catalítica.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são apresentadas na (Figura 5.11a), as que segundo a IUPAC podem ser classificadas, principalmente, como do tipo IV (material contendo mesoporos), pois apresentam uma histerese no intervalo de P/P_0 de 0,7 a 0,98. A adsorção que se verifica em P/P_0 muito próximo de 1 indica a presença de macroporos (KHALEEL et al. 2010). Proporcionando ao material características de um sólido com estrutura porosa hierárquica constituída por macro e mesoporos (Figura 5.11 b) HUANG et al. (2011).

Figura 5.11. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) distribuição do tamanho de poros.



Fonte: Acervo pessoal

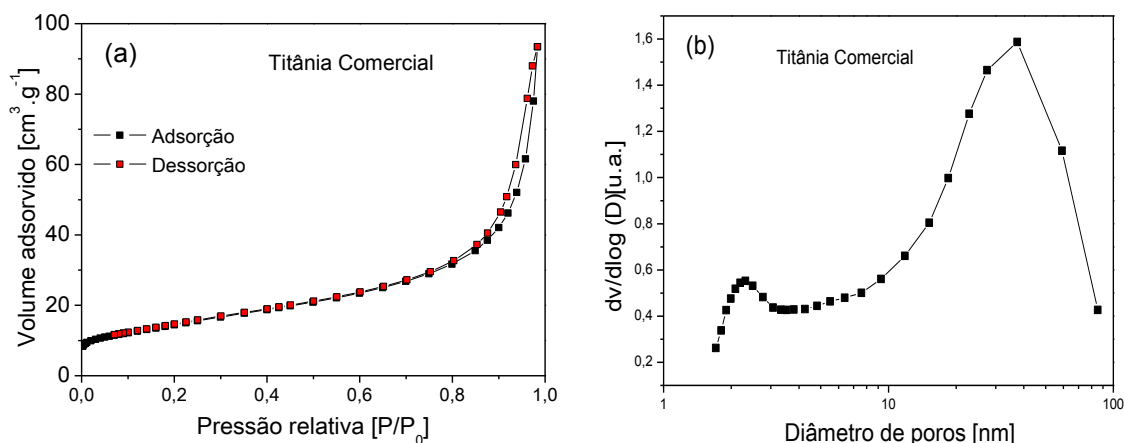
A área superficial específica ($S_{\text{BET}} = 353 \text{ m}^2/\text{g}$) e volume de poros ($V_p = 1,9 \text{ cm}^3/\text{g}$), e, a estrutura meso-macroporosa da alumina sintetizada, mostram que o método sol-gel conduziu a uma alumina com propriedades texturais altamente atraentes para ser utilizada como suporte. As vantagens desse método 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).

O efeito de uma estrutura hierárquica contendo mesoporos e macroporos é muito interessante, pois possibilita uma melhor difusão de moléculas volumosas ao sítio catalítico, como ocorre nos processos de HDS com moléculas como o benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados. O tiofeno (0,5 nm), a molécula modelo utilizada neste trabalho, possui um diâmetro cinético menor quando comparada com as citadas acima e possui, portanto, um acesso favorecido aos sítios catalíticos, quando na presença desse tipo de estrutura (meso/macroporosa).

O TiO_2 comercial, (Figura 5.12a) apresenta isotermas de adsorção/dessorção de N_2 classificada como do tipo III, segundo a IUPAC, de forma que a adsorção sempre cresce com a pressão do gás, sem formação de inflexão, sendo típica de sólidos com fraca interação do gás com o sólido. A isoterma apresenta pequena histerese a altas pressões relativas (IDAKIEVE et al., 2003; OKAMOTO et al., 1997) devido à presença de mesoporos (Figura 5.12b).

Figura 5.12. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ; (b) distribuição do tamanho de poros do suporte titânia comercial.

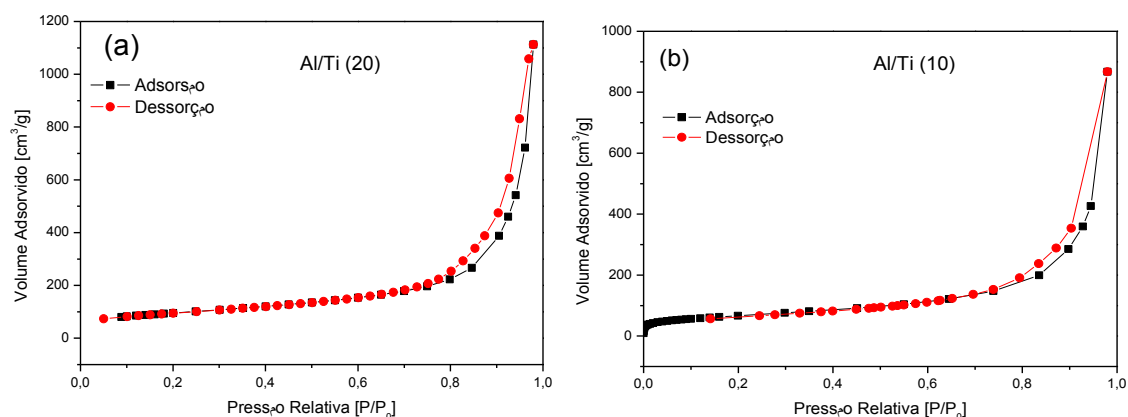


Fonte: Acervo pessoal

As Figuras 5.13 a e b apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte Al/Ti (20) e Al/Ti (10). Verifica-se que ocorreu uma diminuição na área superficial específica com a incorporação da titânia na rede da alumina. Isso se deve ao fato que o TiO_2 , na forma de anatase, encontra-se muito dispersa na rede da alumina, como foi sugerido pelos resultados de DRX, e, também, pelo resultado de

TPD-NH₃, que mostrou um aumento na acidez, atribuído à dispersão da titânia na rede da alumina e formação de ligações Ti-O-Al. Segundo Huang et al. (2008), esse efeito pode levar a uma diminuição na área superficial específica, assim como no volume de poros (Huang et al., 2008). Por outro lado, de acordo com WEI et al. (1998), essa diminuição da área superficial específica pode ser devida a que parte da TiO₂ se encontra nos poros da Al₂O₃. Como se observa na Tabela 5.6 para um teor maior de titânia na rede da alumina ocorre uma redução maior na área superficial específica, assim como no volume de poros.

Figura 5. 13. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte: (a) Al/Ti (20); (b) Al/Ti (10).



Fonte: Acervo Pessoal

Conforme discussão realizada no item 2.5.8, os suportes possuem um papel relevante nas reações de HDS, ou seja, devem fornecer uma elevada área específica. Mesmo sendo evidenciada uma queda na área superficial específica dos suportes contendo titânia nas razões 10 e 20, os mesmos possuem um valor apreciável de área e, com isso, espera-se que sejam adequados para seu uso como suporte para catalisadores.

Os dados de área superficial específica, assim como volume de poros e diâmetro de poros dos suportes e catalisadores são apresentados na Tabela 5.6.

Como esperado, os catalisadores contendo Mo, NiMo e PNiMo, apresentaram um queda apreciável na sua área superficial específica (Tabela 5.6). Esta diminuição é atribuída ao bloqueio parcial dos poros do suporte pelas partículas de óxido, diminuindo a área superficial e o volume de poros. (GUTIERREZ et al. 2007; ZEPEDA et al. 2008).

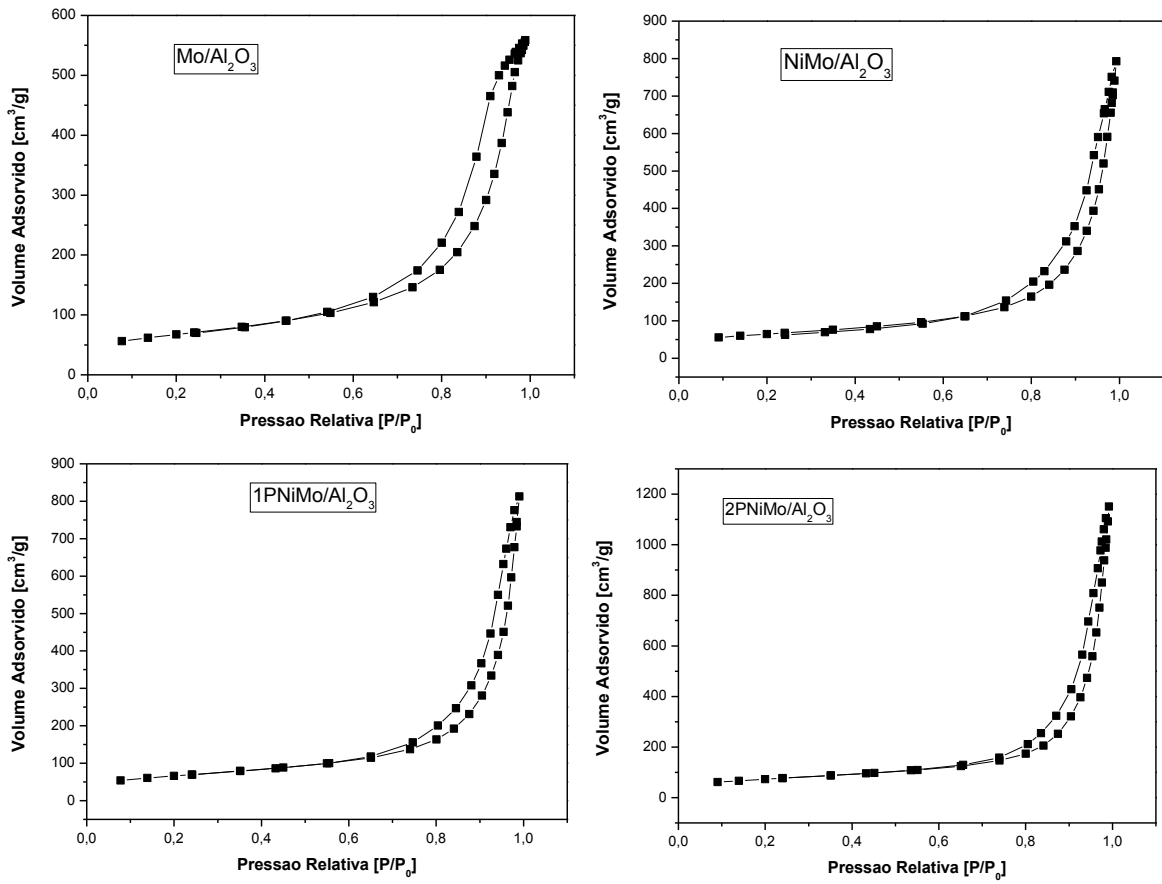
Tabela 5.6. Área superficial específica (BET) e volume e tamanho de poros (BJH) dos catalisadores e suportes.

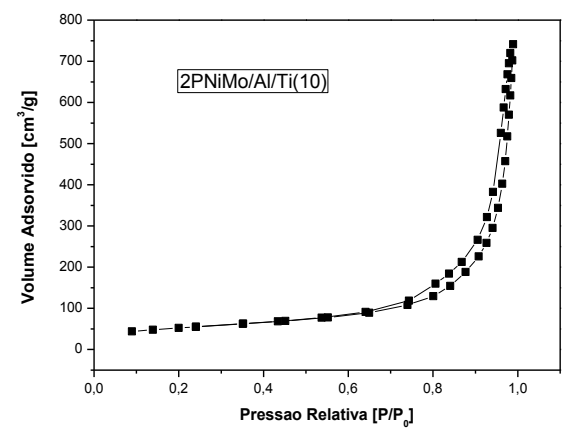
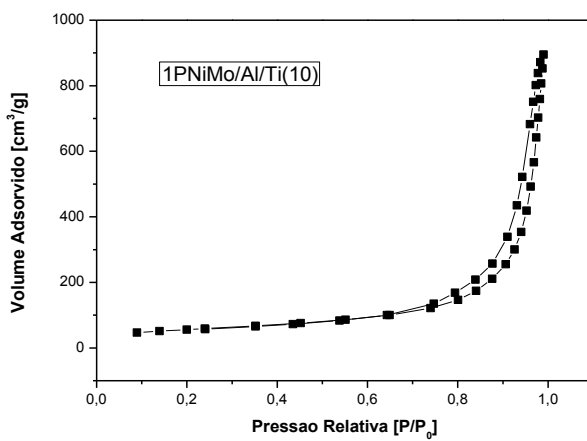
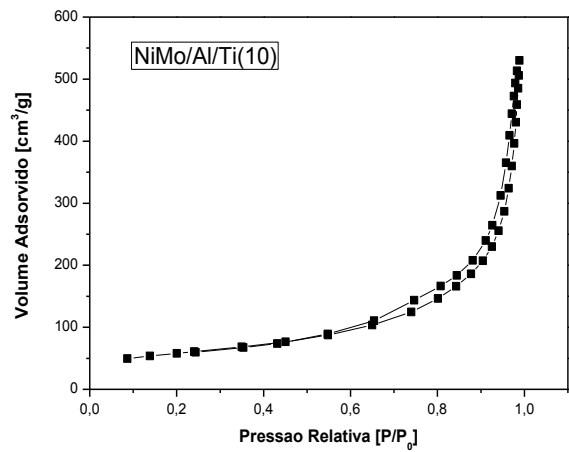
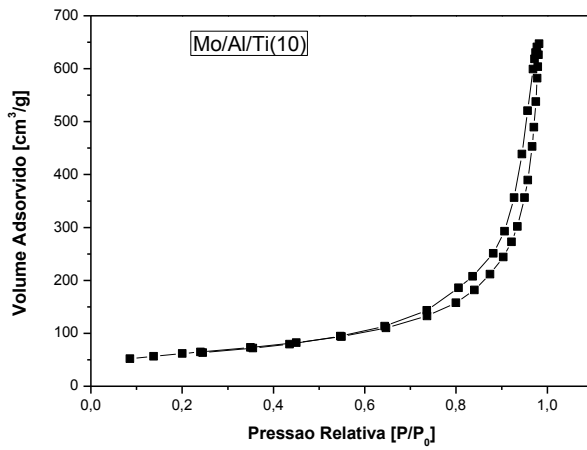
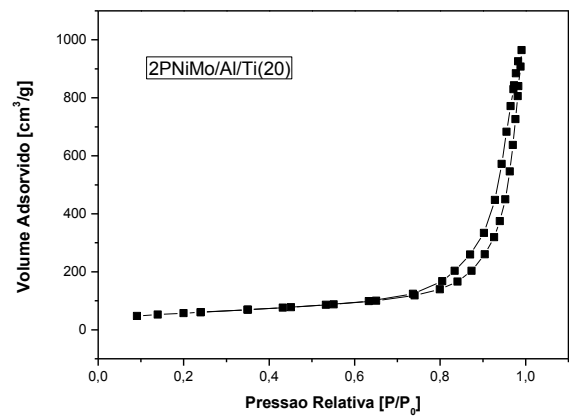
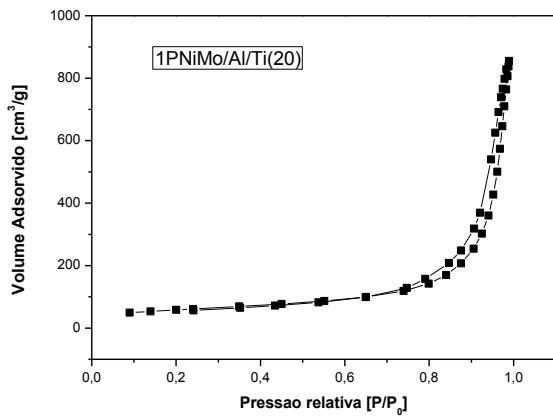
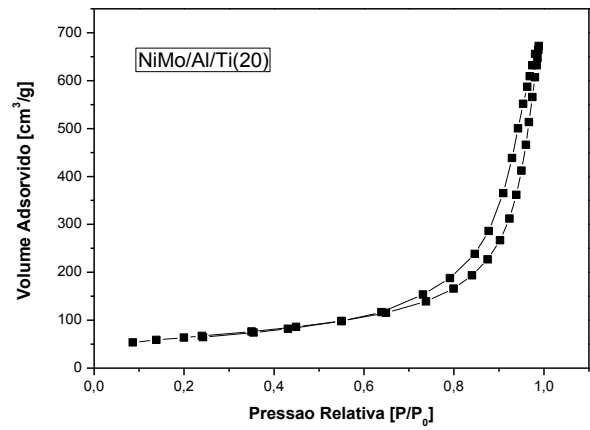
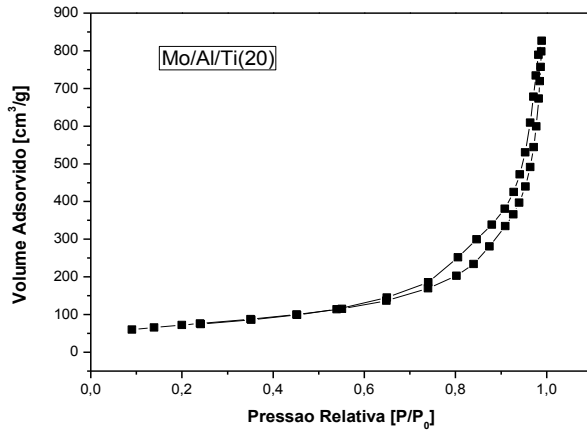
Suporte e catalisadores	S_{BET}(m²/g)	V_p (cm³/g)	dp (nm)
Al₂O₃	353	1,9	25,1
Mo/Al ₂ O ₃	239	0,87	14,3
NiMo/Al ₂ O ₃	230	1,2	21,9
1PNiMo/Al ₂ O ₃	238	1,2	21,9
2PNiMo/Al ₂ O ₃	262	1,8	27,7
Al/Ti (20)	340	1,7	19,1
Mo/Al/Ti(20)	262	1,3	18,4
NiMo/Al/Ti(20)	228	1,0	18,1
1PNiMo/Al/Ti(20)	207	1,3	25,9
2PNiMo/Al/Ti(20)	206	1,5	28,1
Al/Ti (10)	300	1,4	17,4
Mo/Al/Ti(10)	220	1,0	18,7
NiMo/Al/Ti(10)	206	0,82	17,4
1PNiMo/Al/Ti(10)	200	1,4	26,2
2PNiMo/Al/Ti(10)	188	1,1	25,5
TiO₂	51	0,14	3,6-7,4
Mo/TiO ₂	46	0,36	2,81
NiMo/TiO ₂	45	0,35	3
1PNiMo/TiO ₂	42	0,34	3,52
2PNiMo/TiO ₂	47	0,34	3,7

Fonte: Acervo pessoal

A Figura 5.14 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores contendo os óxidos de Mo, NiMo e PNiMo, suportados em Al₂O₃, Al/Ti(20), Al/Ti(10). Esses sólidos apresentaram também isotermas do tipo IV, como as dos seus respectivos suportes, bem como o fenômeno de histerese do tipo H₃, característico de materiais mesoporosos.

Figura 5. 14. Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e PNiMo suportados em alumina, alumina-titânia (20) e alumina-titânia (10).

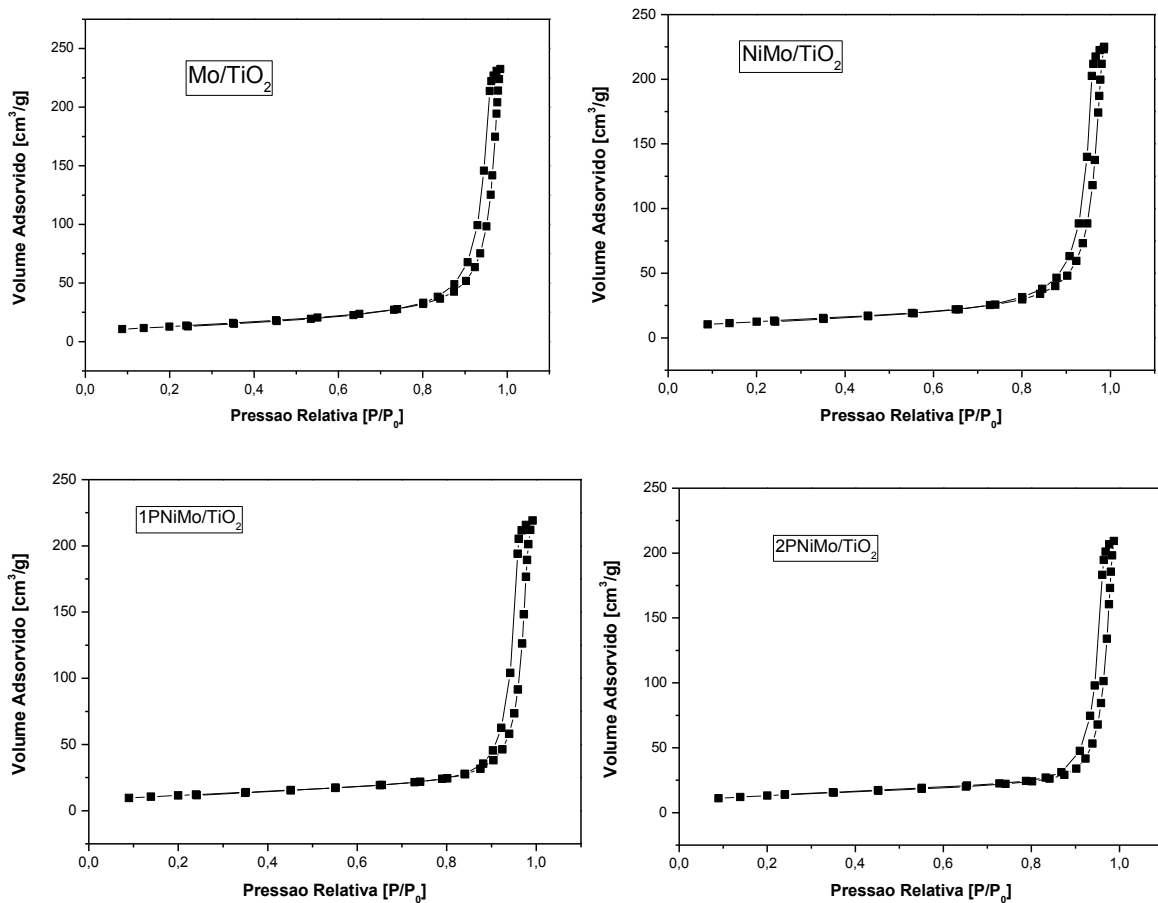




FERDOUS et al. (2004), observaram que a área superficial específica diminuiu com a incorporação das espécies de Mo, Ni e P, assim como visto na Tabela 5.6. Em trabalho de JIAN e PRINS. (1998), com a adição de 2% de fósforo em catalisadores NiMo/Al₂O₃, observou-se uma diminuição na área superficial específica de 212 para 174 m²/g.

A Figura 5.15 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores de Mo, NiMo e PNiMo, suportados em TiO₂ comercial. As amostras dos óxidos suportados apresentaram também, isotermas do tipo III como seu respectivo suporte, bem como o fenômeno de histerese do tipo H₃, característico de materiais mesoporosos e materiais com poros no formato de fendas CONDON (2006).

Figura 5. 15. Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Mo, NiMo e PNiMo suportados em titânia comercial.

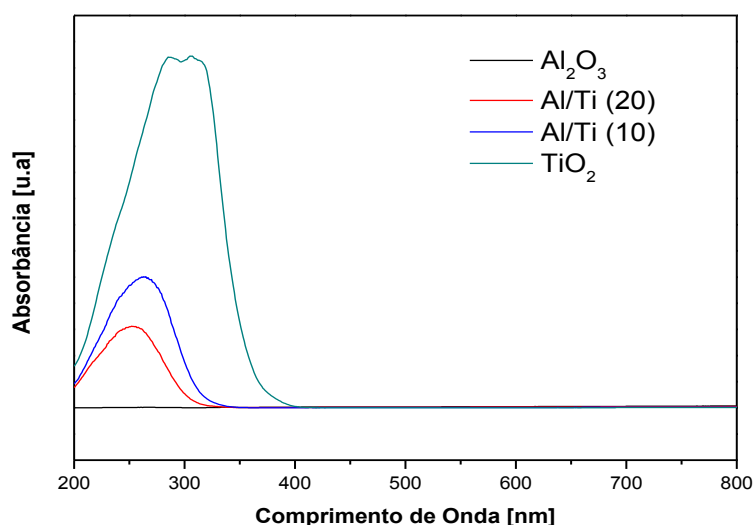


Fonte: Acervo pessoal

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

Os espectros de DRS–UV-VIS, entre 200 e 800 nm, dos suportes, γ -Al₂O₃, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO₂, são apresentados na Figura 5.16. Observa-se que a γ -Al₂O₃, não apresenta absorção. Observa-se que em comparação com a alumina, os suportes Al/Ti(20) e Al/Ti(10) exibem bandas largas de absorbância entre 220-265 e 320-355 nm. Essas bandas ocorrem pela transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$, correspondendo à excitação de elétrons da banda de valência (do oxigênio 2p) para a banda de condução 3d do Ti, a que é característica da TiO₂ anatase (GUTIÉRREZ-ALEJANDRE 1998; DAMYANOVA 1995). Isso confirma que a titânia está incorporada na alumina.

Figura 5. 16. Espectros de DRSUV-VIS dos suportes γ -Al₂O₃, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO₂.



Fonte: Acervo pessoal

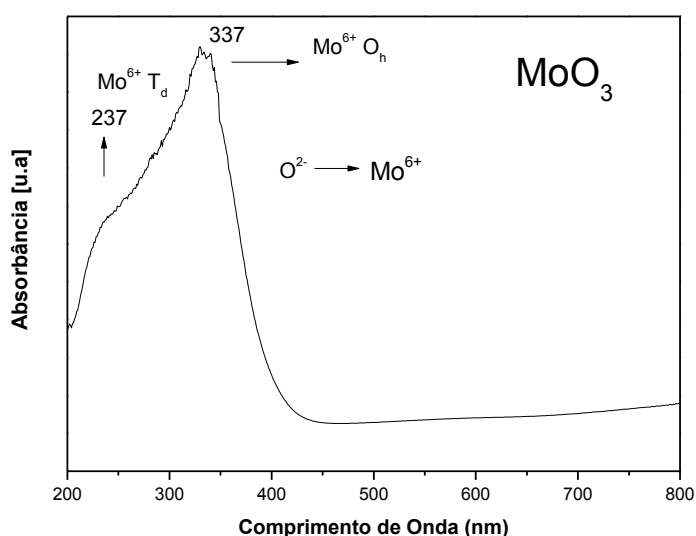
Na Figura 5.16 observa-se uma banda para o suporte TiO₂ entre 200-380 nm, a que segundo NUR (2006), corresponde à transferência de carga entre titânio (IV) tetraédrico e O^{2-} .

Os espectros de DRS-UV-vis de óxido de Mo suportado apresentam geralmente bandas entre 200 e 400 nm, as quais correspondem ao íon Mo^{6+} 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 Mo^{6+} O_h . Espécies de polimolibdatos com coordenação octaédrica, como o MoO_3 , apresentam bandas de absorção entre 300-330 nm, as que com o aumento da dispersão das espécies de Mo octaédrico se deslocam para comprimentos de onda menores (entre 280-300 nm) (HIGASHIMOTO et al., 2005; DUAN et al., 2006; KLIMOVA et al., 2010).

Para uma visualização melhor das bandas de absorção do óxido de molibdênio, uma amostra de MoO_3 foi preparada pela calcinação do heptamolibdato de amônio a $550^\circ C$ por 2,5 h e submetida a análise de DRS-UV-vis (Figura 5.17). Nessa Figura é possível observar duas bandas de absorção em 237 e 337 nm atribuídas a espécies de Mo^{6+} com geometria tetraédrica e octaédrica, respectivamente.

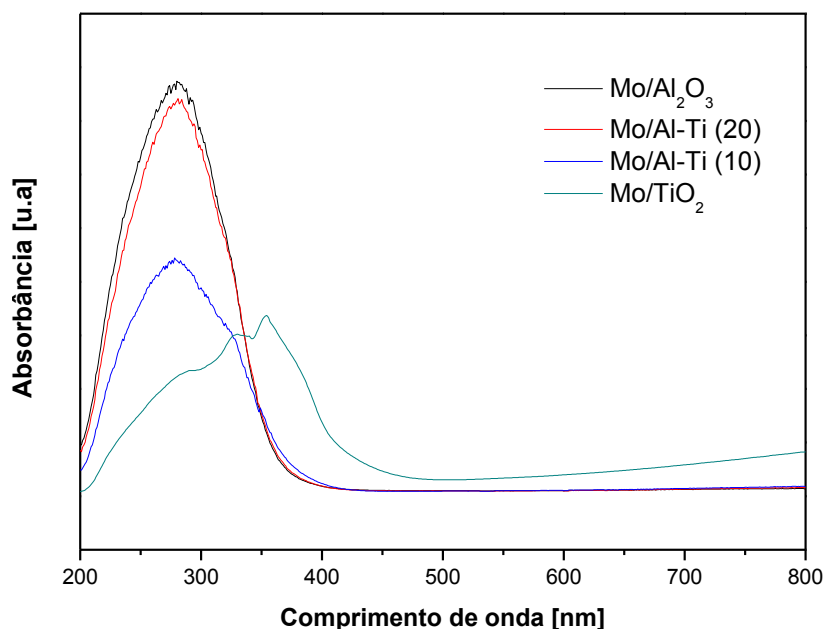
Figura 5.17. Espectro de DRSUV-Vis do óxido de molibdênio preparado pela calcinação do heptamolibdato de amônio a $550^\circ C$ por 2,5 h.



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme mencionado anteriormente, com o aumento da dispersão das espécies de Mo octaédrico, a banda de absorção desloca-se para comprimentos de ondas menores (entre 280-300 nm). Esse fato pode ser observado através da Figura 5.18, onde tem-se os espectros de DRS_{UV-VIS} de óxido de Mo suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 . A Figura 5.18 apresenta os espectros com a banda centrada em 280-300 nm para Mo suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), já para o Mo suportado em Al/Ti (10) tem-se uma banda centrada em 278-330 nm. Para Mo suportado em TiO_2 , a banda de absorção se estende entre 200-380 nm para Mo com coordenação tetraédrica. As bandas entre 328 nm e 353 nm, que pertencem as espécies com coordenação octaédrica mudam para comprimentos de onda maiores e intensidade cada vez mais forte, mostrando que com o aumento do teor de Ti (até TiO_2 puro), a interação metal-suporte se enfraquece e é propícia para a formação de espécies ativas de Mo octaédricos (HUANG et al., 2008).

Figura 5. 18. Espectro de DRS_{UV-Vis} do óxido de molibdênio suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 .



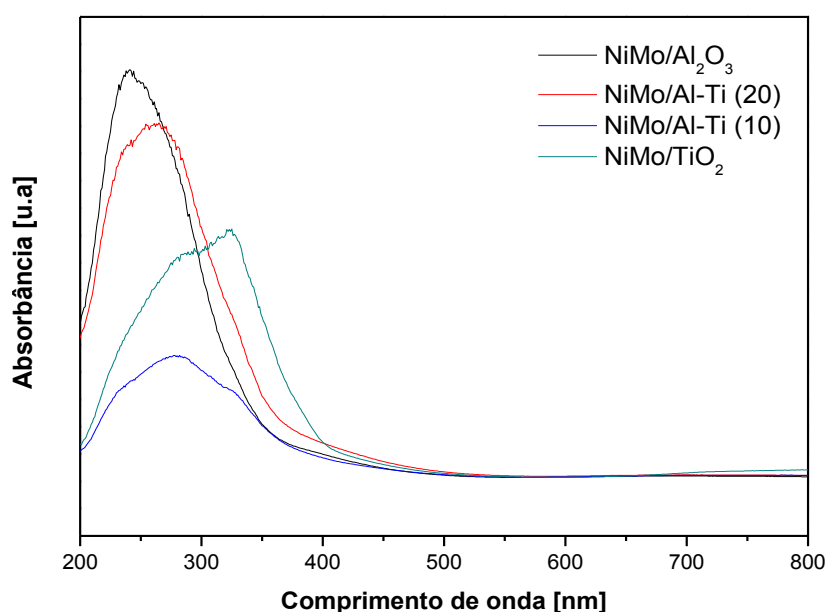
Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.19, apresenta os espectros de DRS_{UV-VIS} entre 200-800 nm dos óxidos NiMo, suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 .

É possível observar que com a incorporação do Ni ocorreu um leve deslocamento das bandas de Mo para comprimentos de onda menores em todas as amostras. Observou-se também que, as bandas de absorção para as espécies de Mo coordenadas *Td* e *Oh*, como já discutido anteriormente, apresentam bandas próximas a 300 nm indicando uma alta dispersão das fases nos suportes.

Pelo menor teor do Ni nos catalisadores de NiMo suportados em Al_2O_3 , Al/Ti(20), Al/Ti(10) e TiO_2 , não se observou uma banda em 390nm e nem uma entre 600 e 800 nm, as que são atribuídas a Ni^{+2} em coordenação octaédrica (SALERNO et al. (2004).

Figura 5. 19. Espectro de DRSUV-Vis dos óxidos NiMo suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 .

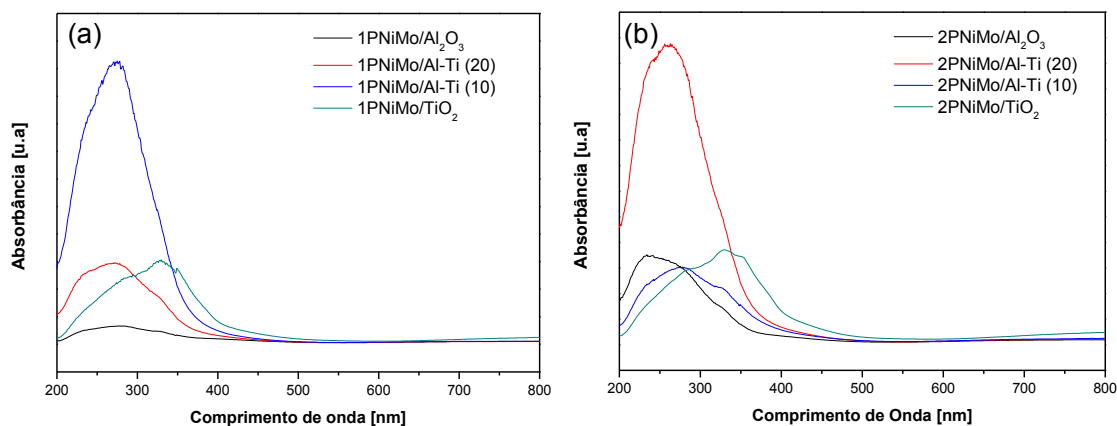


Fonte: Acervo pessoal.

Os espectros de $\text{DRS}_{\text{UV-Vis}}$ dos óxidos NiMo na forma oxida suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 , com adição de 1% (m/m) e 2% (m/m) de fósforo, são apresentados nas Figuras 5.20a e b, respectivamente. Pode-se observar que a adição de fósforo não influencia de maneira significativa na absorção dos suportes e dos óxidos NiMo. Da Figura 5.20 verifica-se que ocorreu um alargamento das bandas de absorção, pois antes da adição de fósforo estavam localizadas próximas a 300 nm, com a adição desse elemento essas bandas passaram a localizar-se

entre 200-400 nm. Isso, ocorre como consequência de um aumento de espécies de Mo octaédrica (CHADWICK et al., 1983; ATANASOVA et al., 1997).

Figura 5. 20. (a) Espectro de DRSUV-Vis dos óxidos NiMo com adição de 1% (m/m) de fósforo suportados em γ -Al₂O₃, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO₂; (b) com adição de 2% (m/m) de fósforo .



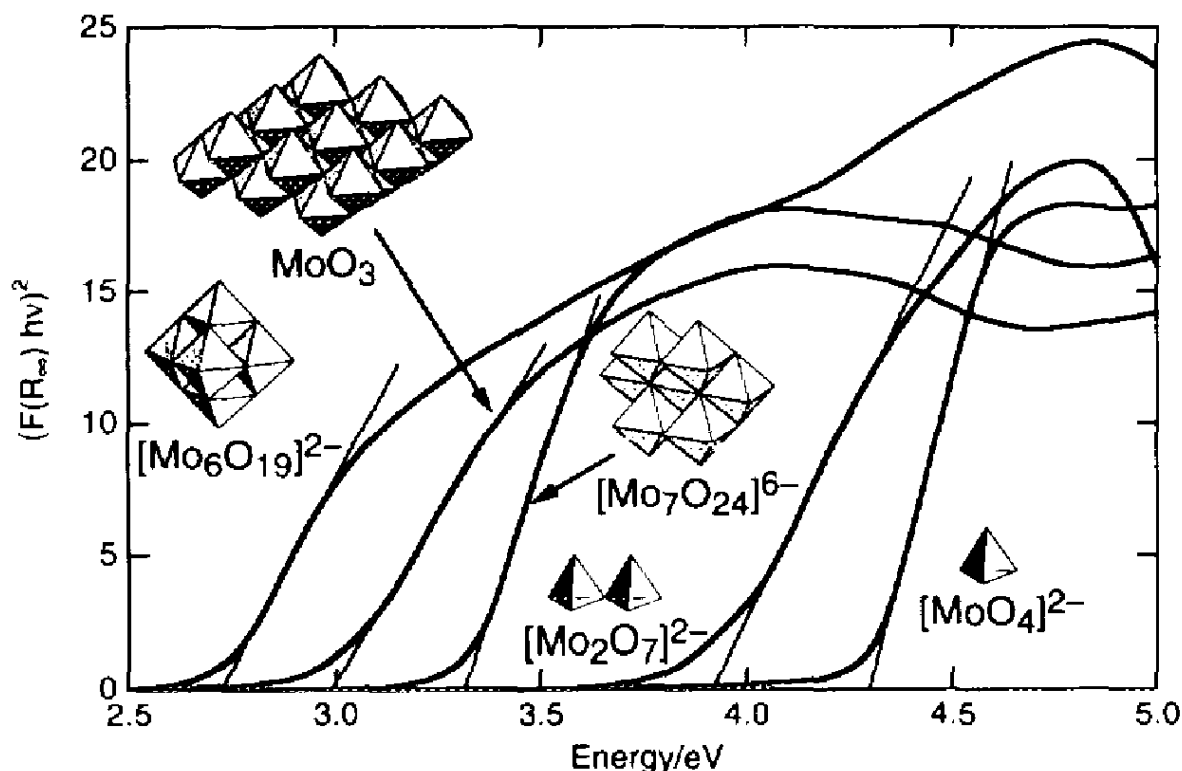
Fonte: Acervo pessoal.

A espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (DRS_{UV-Vis}) permite também determinar a geometria e o ambiente dos íons de metais de transição suportados, assim determinando o número 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 e as correlaciona com o número médio de vizinhos das espécies de Mo. O cálculo da energia da borda de absorção consiste em plotar os resultados de DRS num gráfico $[F(R).hv]^2 \times hv$, 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 5.21 (Weber 1995; Herrera et al., 2001). A Tabela 5.7 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 5.21. Bordas de absorção no UV visível de compostos padrões: (tetrabutilamonio)₂Mo₆O₁₉, MoO₃, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, (tetrabutilamonio)₂Mo₂O₇, Na₂MoO₄.



Fonte: Adaptado de WEBER (2005).

Tabela 5. 7. Valores de energia da borda de absorção para as espécies de Mo.

Espécies de Mo	Energia da borda de absorção (eV)
Mo ₆ O ₁₉ ²⁻	2,7 eV
MoO ₃	2,9 eV
Mo ₇ O ₂₄ ²⁻	3,3 eV
Mo ₂ O ₇ ²⁻	3,9 eV
MoO ₄ ²⁻	4,2 eV

Fonte: Weber, 1995.

Para os catalisadores em estudo foram calculadas as energias de borda conforme descrito anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Valores de energia da borda de absorção para as espécies de Mo dos catalisadores em estudo.

Espécies de Mo	Energia da borda de absorção (eV)
Mo/Al ₂ O ₃	3,49
Mo/Al/Ti(20)	3,37
Mo/Al/Ti(10)	3,48
Mo/TiO ₂	2,97
NiMo/Al ₂ O ₃	3,75
NiMo/Al/Ti(20)	3,28
NiMo/Al/Ti(10)	3,68
NiMo/TiO ₂	3,26
1PNiMo/Al ₂ O ₃	3,35
1PNiMo/Al/Ti(20)	3,67
1PNiMo/Al/Ti(10)	3,38
1PNiMo/TiO ₂	3,11
2PNiMo/Al ₂ O ₃	3,35
2PNiMo/Al/Ti(20)	3,25
2PNiMo/Al/Ti(10)	3,28
2PNiMo/TiO ₂	3,00

Fonte: Acervo pessoal

De acordo com a Tabela 5.8, observa-se a predominância das espécies de Mo₇O₂₄²⁻ nos catalisadores em estudo, comparando com os resultados de referência da Tabela 5.8. Estes resultados indicam uma maior dispersão da fase ativa, assim como um indício de que as espécies de Mo nos catalisadores apresentam tamanho relativamente pequeno, como foi sugerido a partir de dados de raios X, onde não se observou picos de difração referentes à fase MoO₃ (HERRERA et al. 2001; HERRERA e RESASCO, 2004).

Analisando os dados dos catalisadores suportados em Al₂O₃ observa-se que na amostra NiMo/Al₂O₃ ocorreu um aumento da energia de borda, confirmando a formação de espécies de polimolibdatos, as que são mais fáceis de serem reduzidas. Isso pode ser verificado através dos dados de RTP-H₂, onde o pico de redução foi deslocado para temperaturas menores na presença do promotor níquel.

A incorporação da titânia não influenciou significativamente na estrutura das espécies de Mo formadas. Somente nos catalisadores suportados em Al/Ti (20) observou-se um comportamento diferente com a adição do promotor Ni e do aditivo fósforo. Os dados de RTP-H₂ dos óxidos suportados em Al/Ti (20) apresentaram um

aumento na temperatura de redução, sugerindo que possam existir espécies de MoO_x , mais difíceis de serem reduzidas.

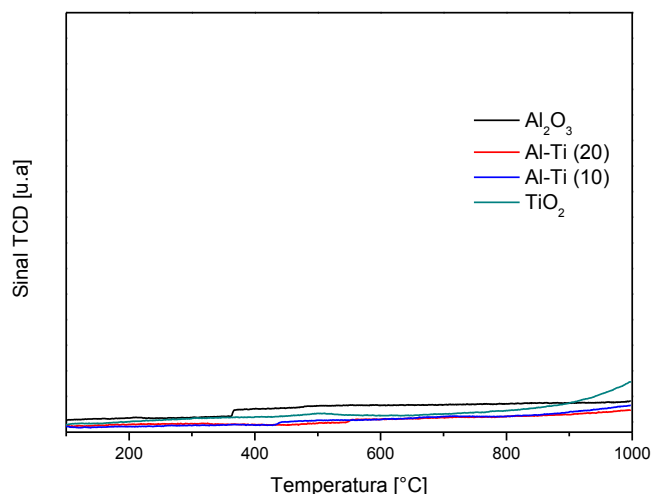
Em comparação ao catalisador sem P, o contendo P apresenta, de maneira geral, uma menor energia de borda (Tabela 5.8), o que leva a sugerir que a adição desse elemento conduz à formação de espécies de Mo de maior grau de polimerização/aglomeração o que também condiz com os dados de RTP- H_2 .

5.7. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP- H_2).

A redução com H_2 à temperatura programada é uma técnica importante no estudo do estado de oxidação das espécies metálicas suportadas. Em alguns casos, os perfis de redução dos óxidos metálicos fornecem informações úteis sobre o grau de interação do óxido metálico com o suporte.

Na Figura 5.22 se apresentam os perfis de redução dos suportes utilizados na preparação dos catalisadores. Verifica-se dessa Figura, os suportes não apresentam consumo de hidrogênio apreciável na faixa de temperatura estudada.

Figura 5. 22. Perfil de redução dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 .



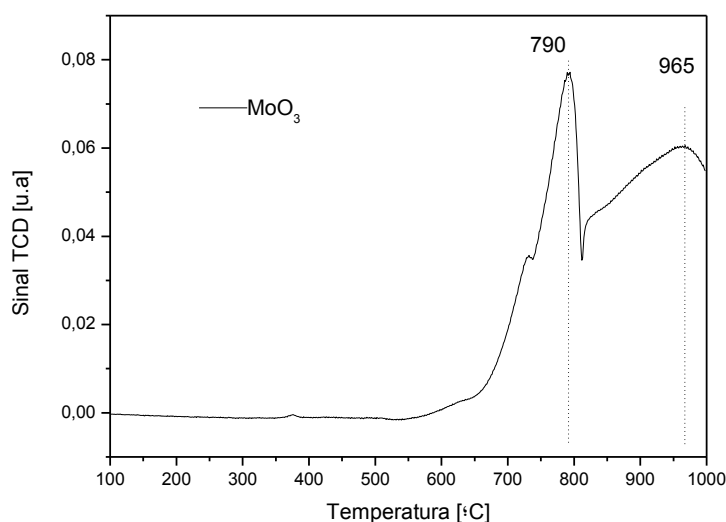
Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 5.23 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 com máximo consumo de H_2 em 790 e 965°C referente, respectivamente, às reduções apresentadas nas equações 5.1 e 5.2:





Figura 5.23. Perfil de redução de MoO_3 mássico preparado pela a calcinação do heptamolibdato de amônio a 550°C .

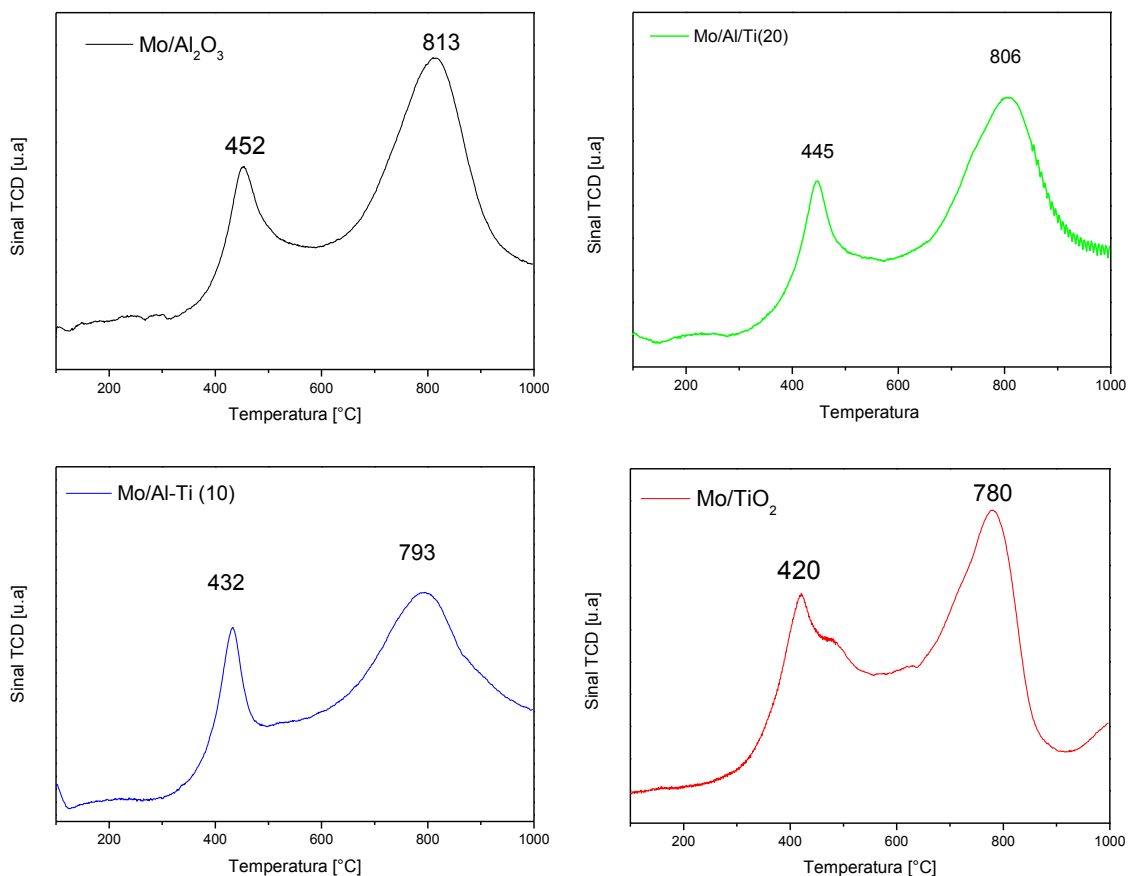


Fonte: Acervo pessoal.

De acordo com dados da literatura, quando o óxido de molibdênio (MoO_3) está suportado, as temperaturas de redução diminuem significativamente. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato do tamanho das partículas do óxido no suporte serem menores em relação às que formam o MoO_3 mássico (ZEPEDA et al., 2006). Esse fato pode ser observado na Figura 5.24, a qual apresenta, os perfis de redução do óxido de Mo suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 . Os perfis de redução apresentam dois picos principais de consumo de H_2 , que correspondem às duas etapas de redução do MoO_3 . A primeira sendo a redução de $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$), correspondente as espécies de Mo polimérico com estrutura octaédrica, com baixa interação com o suporte. A segunda etapa que ocorre na faixa $780\text{-}835^\circ\text{C}$ é referente à redução de espécies de Mo poliméricas com estrutura octaédrica de Mo^{4+} a Mo^0 ($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}^0$), mas também, pode estar relacionado à redução de espécies de Mo^{6+} tetraédricas com alta interação com suporte, bem como a MoO_3 mássico (GUTIERREZ et al., 2007; GARG et al., 2008). Neste trabalho, entretanto, a formação de MoO_3 deve ser considerada com cautela,

pois, os difratogramas de raios X não apresentaram picos de difração relacionados com esse óxido.

Figura 5. 24. Perfis de redução do óxido de Mo suportado em γ - Al_2O_3 , Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 .



Fonte: Acervo pessoal.

As amostras Mo/Al/Ti(10) e Mo/Al/Ti(20) apresentam uma ligeira diminuição das temperaturas de redução do Mo. De acordo com HUANG et al. (2008), a incorporação da TiO_2 na Al_2O_3 resulta em uma interação metal-suporte mais fraca, gerando ligações menos polarizadas com os polimolibdatos, os que se reduzem mais facilmente que aqueles ligados diretamente à alumina (SALERMO et al. 2004, HUANG et al. 2008). As espécies de Mo^0 devem contribuir com a dissociação do hidrogênio, facilitando em altas temperaturas a redução de espécies de Mo não reduzidas. Esse comportamento é mais claramente observado na redução da amostra Mo/ TiO_2 , que apresenta picos de redução do Mo a temperaturas menores (420 °C e 780 °C), quando comparada com o Mo suportado somente em Al_2O_3 .

ZHAOBIN et al. (1991) explicam que a diminuição na temperatura de redução do Mo, com o aumento do teor de TiO_2 , pode ser atribuído ao aumento da

reduzibilidade do Mo em TiO_2 , devido ao enfraquecimento da interação Mo- TiO_2 em comparação com a alumina.

A Tabela 5.9 apresenta o consumo de hidrogênio para os catalisadores de Mo suportados em Al_2O_3 , Al/Ti (20), Al/Ti(10) e TiO_2 . Observa-se dessa Tabela que as amostras Al/Ti reduziram menos, possivelmente pelo molibdênio se encontrar mais na forma tetraédrica.

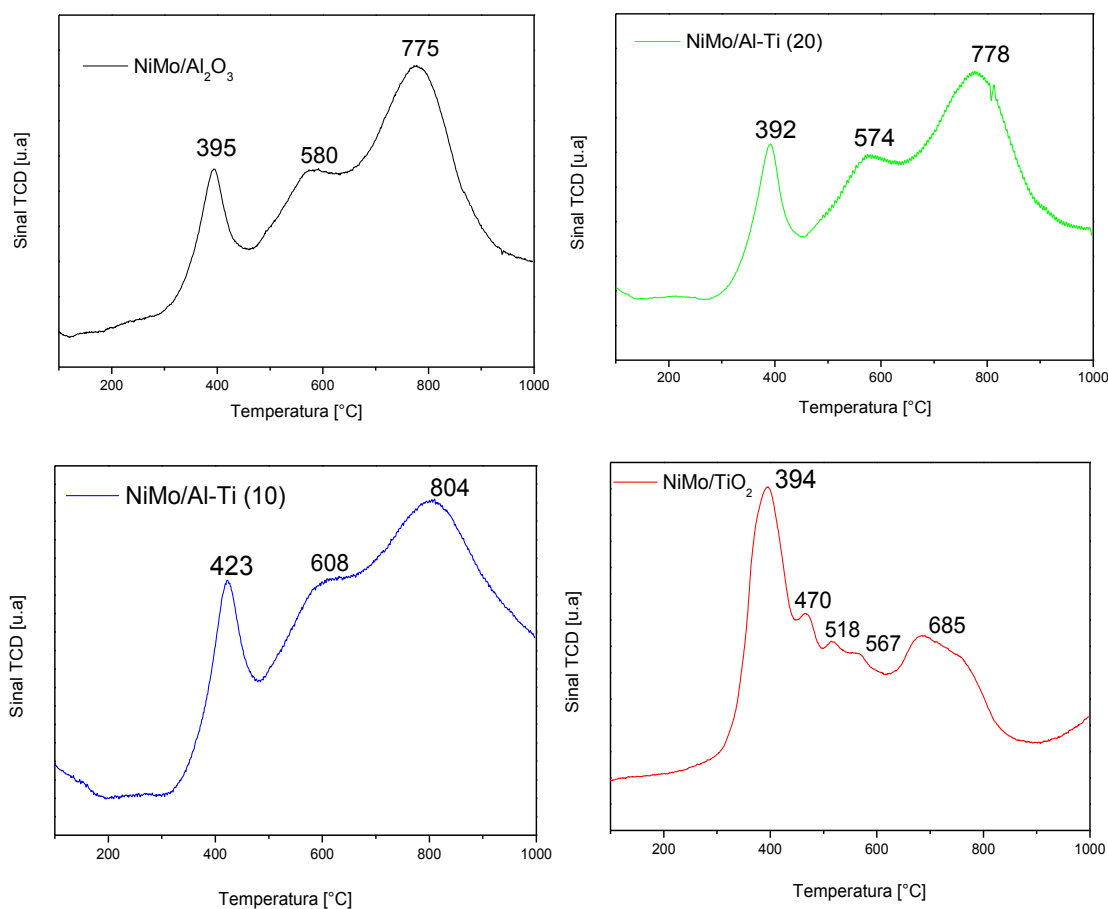
Tabela 5.9. Consumo de H_2 na redução do óxido de Mo suportado.

Catalisadores	Teor MoO_3 (%)	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol/gMo}$)
Mo/Al_2O_3	11,3	9,28
Mo/Al/Ti(20)	11,2	8,82
Mo/Al/Ti(10)	11,1	7,85
Mo/TiO_2	11,1	9,89

Fonte: Acervo pessoal

O perfil de RTP- H_2 dos catalisadores NiMo suportados apresentam três regiões de consumo de hidrogênio, cada uma com temperatura de máximo indicada na Figura 5.25. A primeira região é atribuída à redução de Ni^{2+} a Ni^0 e à redução parcial de Mo^{+6} a Mo^{+4} . A segunda e terceira regiões se relacionam, respectivamente, à redução do restante de Mo^{+6} a Mo^{+4} e de Mo^{+4} a Mo^0 (FERDOUS et al., 2004). A redução do Mo^{+6} em temperaturas mais baixas, observadas nos catalisadores contendo NiMo, em relação ao catalisador contendo somente Mo, tem sido atribuída a uma melhor interação das espécies octaédricas de Mo que se reduzem a temperaturas mais baixas, bem como à alta interação do Ni com o Mo, formando a fase NiMoO_4 , que se reduz a temperaturas mais baixas (GUTIÉRREZ et al ., 2007; ZEPEDA et al., 2008).

Figura 5. 25. Perfis de redução dos óxidos de NiMo suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 .



Fonte: Acervo pessoal.

WANG et al. (2002) atribuíram a diminuição da temperatura a alta interação entre os metais, bem como ao efeito de spillover de H_2 sobre os sítios de Ni para os sítios de Mo na superfície do suporte. DAMYANOVA et al., (1995), também atribuíram ao efeito de spillover do hidrogênio sobre os átomos de Ni para explicar a diminuição da temperatura de redução do molibdênio em catalisadores de NiMo/ Al_2O_3 . O níquel começa a se 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, conforme as reações 5.3 a 5.5.





Como se observa nos perfis de RTP-H₂ dos sólidos contendo Mo e Ni, (Figura 5.25), não é possível atribuir nenhum evento específico de consumo de hidrogênio à redução de espécies de Ni em temperaturas menores que 400 °C, o que sugere a ocorrência de forma consecutiva da redução dessas espécies com a redução das espécies de Mo⁺⁶, visto que a presença de Ni foi verificada através da análise química por EDX e FRX.

A diminuição da temperatura de redução do Mo, na presença de Ni, tem sido apontada como um indicativo de facilidade de sulfetação dos óxidos metálicos, o que leva à criação de mais sítios catalíticos. ZEPEDA et al. (2006), verificaram que houve uma relação direta entre a redutibilidade dos precursores óxidos e a atividade para HDS do DBT dos catalisadores sulfetados. Segundo esses autores, quanto menor for à temperatura de redução das espécies metálicas suportadas mais facilmente ocorre a sulfetação, o que resulta em maior atividade para o HDS. Segundo GUTIÉRREZ e KLIMOVA (2011), em Al₂O₃ e ZrO₂ que possuem forte interação com as espécies de Mo, a redução de uma fração importante das espécies de Mo só é possível a uma temperatura elevada, isto é, espécies de Mo T_d são reduzidas acima de 597 °C. Com a adição do promotor Ni essa interação é enfraquecida, aumentando a proporção de espécies de Mo O_h, mais fáceis de serem reduzidas.

Observa-se também da Figura 5.25 que o perfil de redução da amostra NiMo/Al/Ti(10) teve consumo de H₂ em maiores temperaturas, comparadas com a amostra NiMo/Al₂O₃ (GUTIÉRREZ et.al., 2006). Embora o TiO₂ puro não tenha apresentado consumo de H₂ (Figura 5.22), Ni⁰ e/ou Mo⁰, podem promover sua redução em alta temperatura.

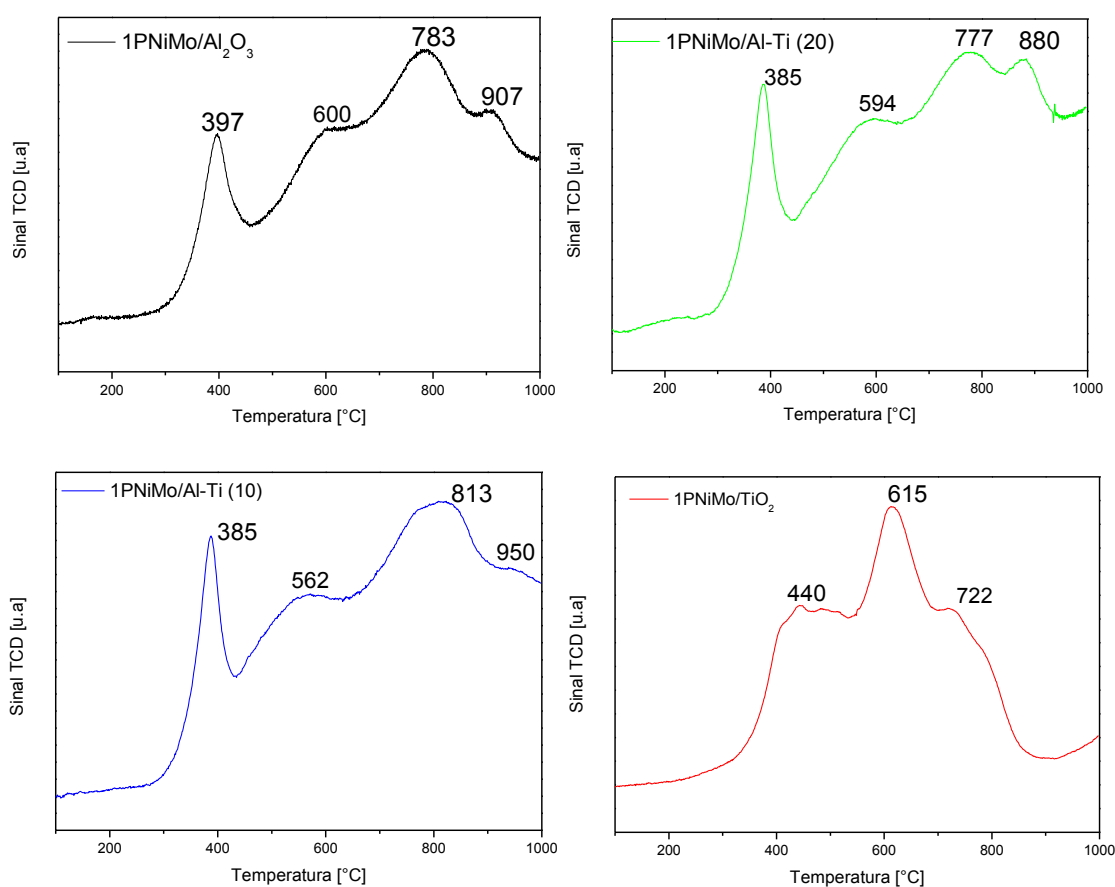
A Tabela 5.10 apresenta o consumo de hidrogênio para os catalisadores contendo Ni e Mo suportados em Al₂O₃, Al/Ti(20), Al/Ti(10) e TiO₂. Como se verifica dessa Tabela, esses catalisadores apresentam comportamento semelhante aos catalisadores contendo somente Mo (Tabela 5.9).

Tabela 5.10. Consumo de H₂ na redução dos óxidos de Ni e Mo suportados.

Catalisadores	Teor MoO ₃ (%)	Teor NiO(%)	Consumo de H ₂ (μmol/gMo)
NiMo/Al ₂ O ₃	11,5	2,5	9,66
NiMo/Al/Ti(20)	11,1	2,8	7,82
NiMo/Al/Ti(10)	11,3	2,6	7,89
NiMo/TiO ₂	11,3	2,9	10,1

Fonte: Acervo pessoal.

Os perfis de RTP-H₂ do óxido de NiMo suportados, contendo 1% (m/m) do aditivo fósforo, são apresentados na Figura 5.26. Observa-se dessa Figura que ocorre uma ligeira diminuição das temperaturas de redução, assim como ocorre nos catalisadores NiMo sem o aditivo fósforo, explicado anteriormente.

Figura 5.26. Perfis de redução dos óxidos de Ni e Mo com 1% de fósforo, suportados em γ-Al₂O₃, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO₂.

Fonte: Acervo pessoal.

Por outro lado, com a adição de fósforo nos catalisadores, ocorre um aumento da temperatura de redução das espécies de Mo^{+4} , (Figura 5.26), as que segundo MAITY et al. (2008, 2005), na presença de fósforo tornam-se mais fortemente ligadas ao suporte, e também, à possível formação de MoO_3 cristalino e de complexos $(\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23})^{-6}$ mais difíceis de serem reduzidos. A formação de espécies como MoO_3 , também pode ser verificado através de dados da energia de borda (Tabela 5.10), que apresentou energias menores. A região com temperaturas de redução acima de 850°C são atribuídas à redução de Mo interagindo com AlPO_4 , MAITY et al. (2005).

Em trabalho de FERDOUS et al. (2004), a temperatura de redução do polimolibdato e tetramolibdato aumentou de 520°C para 550°C e 920°C para 1000°C , respectivamente, com a adição de 2,7% (m/m) de fósforo em catalisadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Segundo os autores a redutibilidade do catalisador diminuiu, provavelmente por causa da forte interação de Ni com a fase contendo alumínio e por causa da formação de AlPO_4 na superfície do suporte.

A Tabela 5.11 apresenta o consumo de hidrogênio na redução dos óxidos suportados em Al_2O_3 , $\text{Al}/\text{Ti}(20)$, $\text{Al}/\text{Ti}(10)$ e TiO_2 , contendo 1% de P. No caso desse último catalisador, além da possível redução do suporte TiO_2 em altas temperaturas, já comentada, pode estar ocorrendo, também, a redução de espécies P_2O_5 , o que justificaria os valores mais elevados no consumo de hidrogênio para esse catalisador (MAITY et al., 2005, 2008).

Tabela 5.11. Consumo de H_2 na redução dos óxidos de Ni e Mo suportados, contendo 1% P.

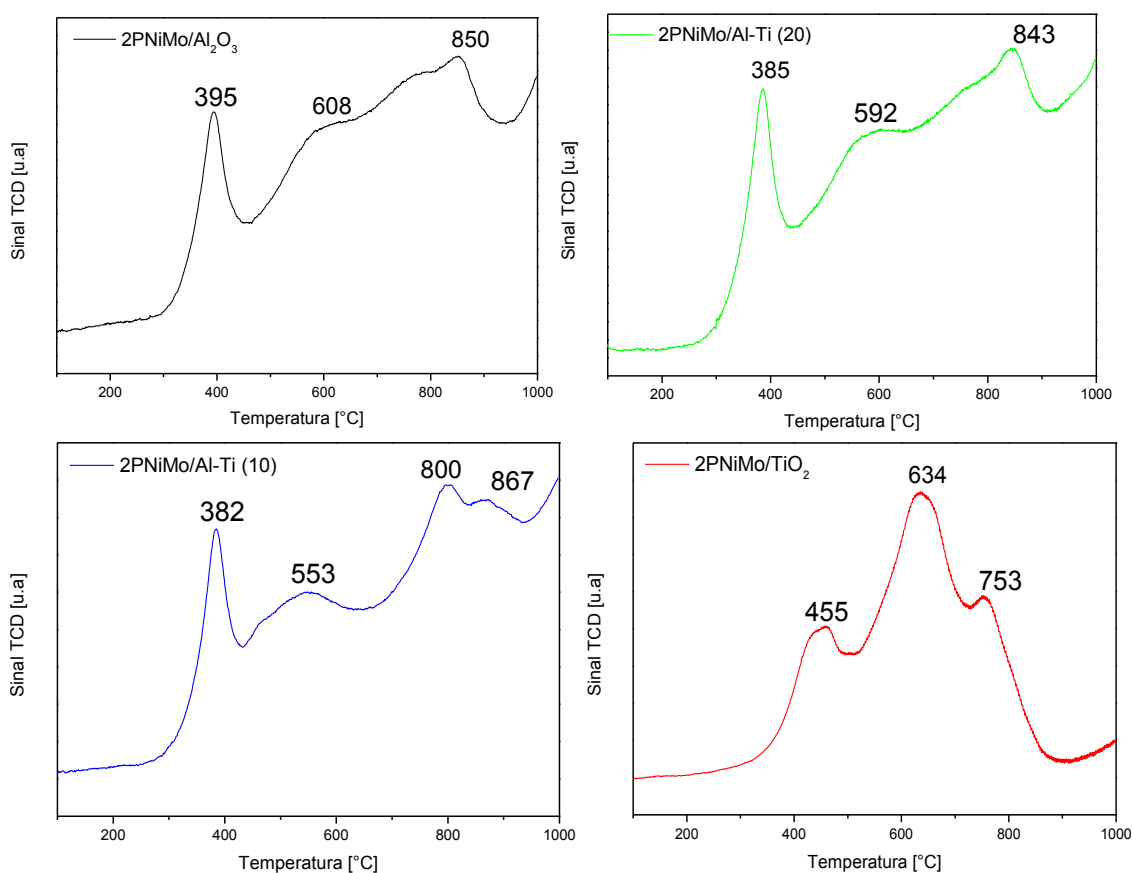
Catalisadores	Teor MoO_3 (%)	Teor NiO (%)	Teor P (%)	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol}/\text{gMo}$)
1PNiMo/Al_2O_3	10,2	2,8	1,4	7,85
1PNiMo/$\text{Al}/\text{Ti}(20)$	10,2	2,2	1,4	7,29
1PNiMo/$\text{Al}/\text{Ti}(10)$	10,2	2,7	1,3	7,47
1PNiMo/TiO_2	10,3	2,3	1,4	13,3

Fonte: Acervo pessoal

Para os catalisadores NiMo suportados contendo 2% (m/m) de fósforo, Figura 5.27, os perfis de redução seguem o mesmo padrão dos catalisadores contendo 1%

(m/m) de fósforo, conforme discutido anteriormente, ocorre um aumento da temperatura de redução das espécies de Mo^{+4} .

Figura 5. 27. Perfis de redução dos catalisadores NiMo com 2% de fósforo, suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al/Ti (20), Al/Ti (10) e TiO_2 .



Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 5.12 apresenta o consumo de hidrogênio na redução dos óxidos de Ni e Mo contendo 2% de P, suportados em Al_2O_3 , Al/Ti(20), Al/Ti(10) e TiO_2 . Como se observa dessa Tabela, o comportamento foi muito parecido aos catalisadores contendo 1% de P (Tabela 5.13).

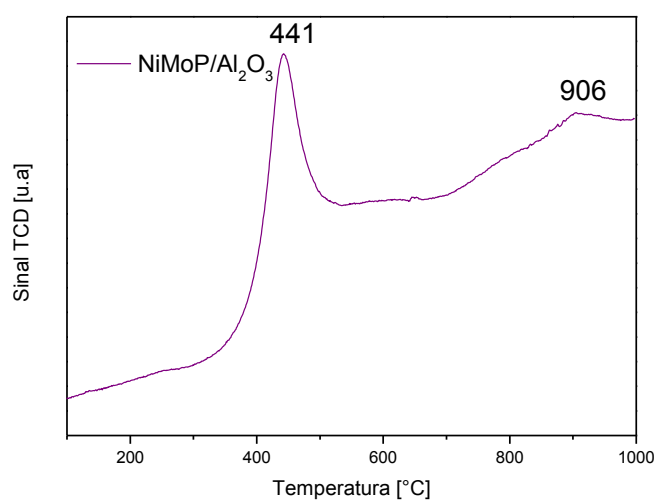
Tabela 5.12. Consumo de H_2 para redução dos óxidos de Ni e Mo suportados, contendo 2% de P.

Catalisadores	Teor MoO_3 (%)	Teor NiO (%)	Teor P (%)	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol/gMo}$)
2PNiMo/ Al_2O_3	10,5	2,2	2,8	7,53
2PNiMo/Al/Ti(20)	10,5	2,5	2,8	7,03
2PNiMo/Al/Ti(10)	10,7	2,5	2,9	7,58
2PNiMo/ TiO_2	10,5	2,5	2,7	13,6

Fonte: Acervo pessoal.

Para efeito de comparação, na Figura 5.28 é apresentado o perfil de RTP-H₂ de um catalisador comercial (NiMoP/Al₂O₃), contendo 18% de MoO₃, 5,3% NiO e 6,1% P₂O₅. Como se verifica dessa Figura, o perfil de redução desse catalisador corrobora os resultados obtidos com os catalisadores contendo P estudados neste trabalho. As temperaturas de redução maiores observadas para esse catalisador comercial se justificam pelo seu maior conteúdo de P.

Figura 5. 28. Perfil de redução do catalisador comercial NiMoP/Al₂O₃

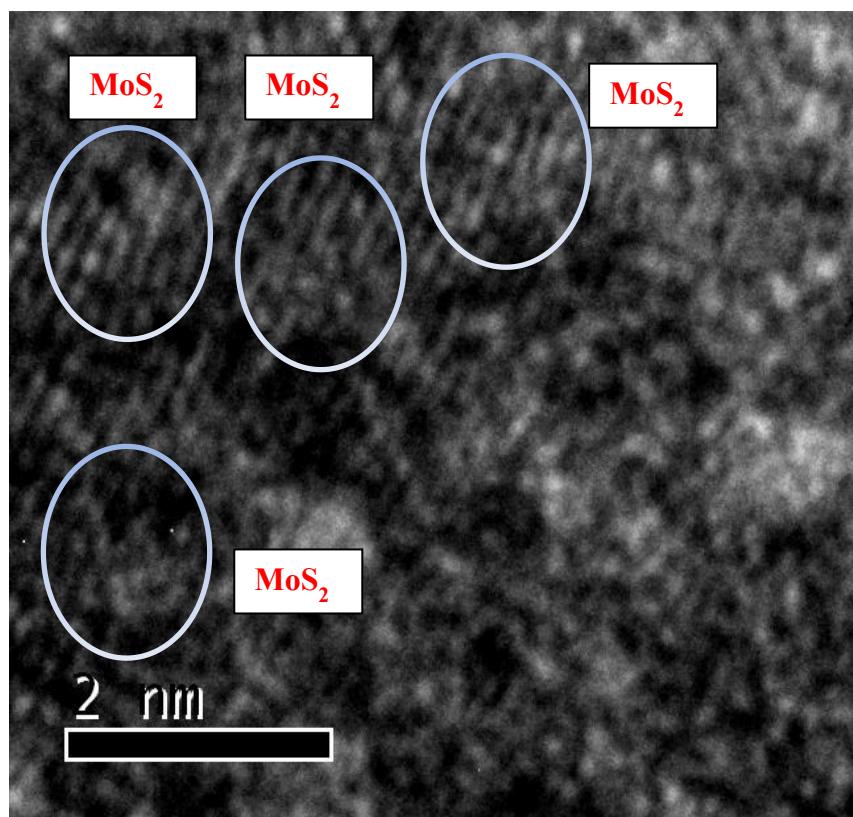


Fonte: Acervo pessoal.

5.8. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A imagem da Figura 5.29, obtida através de observação no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, corresponde ao catalisador NiMo/Al₂O₃ na forma sulfetada, onde pode se observar, nas regiões indicadas, a presença de cristalitos de MoS₂, o qual se encontra disperso na superfície do suporte alumina (GUICHARD et al., 2012). Na imagem não é possível evidenciar a presença de cristalitos de Ni₃S₂ nas bordas do MoS₂ (Xueqin et al., 2004; Eijsbouts et al., 2005). GUTIÉRREZ e KLIMOVA (2011) apresentaram imagens de MET, mas também, não conseguiram identificar cristalitos Ni₃S₂ nas bordas de MoS₂. A presença de Ni, entretanto, foi justificada por esses autores pelo aumento da atividade catalítica do Mo.

Figura 5. 29. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do catalisador NiMo-Al₂O₃ sulfetado.



Fonte: Acervo pessoal

5.9. Avaliação Catalítica

A Tabela 5.13 apresenta a conversão de tiofeno a compostos não sulfurados sobre os catalisadores do estudo e nas condições operacionais descritas na seção 4.5. Confirma-se através desses dados o alto efeito promotor do Ni, cuja presença aumenta muito a atividade do catalisador, quando comparado ao contendo somente Mo. Como já discutido na seção 2.5.2, esse efeito pode ser explicado, por um lado, pela ligação mais forte entre os átomos de Mo e S do que entre os átomos Ni e S (WANG et al., 2001) e, por outro, pela formação de sulfetos de Ni e Mo com alta interação (DELMON, 1979; GRANGE e VANHAREN, 1997). Coerente com resultados publicados e discutidos na seção 2.5.5 (WEI et al., 2006; RAYO et al., 2012; XIANG et al., 2011), verifica-se também da Tabela 5.13, um aumento significativo da atividade dos catalisadores ao se adicionar fósforo.

A atividade apresentada pelos catalisadores, em especial os suportados em Al_2O_3 , é condizente e se justifica pelas suas interessantes propriedades físicas e texturais. Como discutido, dados de difração de raios X (Figura 5.2.(a)) evidenciaram, em todos os catalisadores preparados, uma alta distribuição das espécies de Ni e Mo sobre a alumina meso-macroporosa de alta área específica. Essas espécies apresentam significativa interação, que resulta em substancial interferência nas propriedades de oxido-redução do Mo quando da presença do Ni e/ou P (Figuras 5.25, 5.26, 5.27).

Tabela 5.13. Conversão do tiofeno e taxa de reação sobre catalisadores em estudo.

Catalisador	Conversão (%)	Taxa de reação ($\text{moles}_{\text{tiofeno}} \cdot \text{g}_{\text{Mo}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Mo/ Al_2O_3	1,7	$4,74 \times 10^{-6}$
NiMo/ Al_2O_3	11,4	$3,12 \times 10^{-5}$
1PNiMo/ Al_2O_3	16,9	$5,22 \times 10^{-5}$
2PNiMo/ Al_2O_3	16,9	$5,07 \times 10^{-5}$
Comercial (NiMoP/ Al_2O_3)	15,2	$2,66 \times 10^{-5}$
1P/ Al_2O_3	n.d	n.d
Ni/ Al_2O_3	n.d	n.d
Mo/Al-Ti (20)	1,4	$3,93 \times 10^{-6}$
NiMo/Al-Ti (20)	9,8	$2,78 \times 10^{-5}$
1PNiMo/Al-Ti (20)	14,2	$4,38 \times 10^{-5}$
2PNiMo/Al-Ti (20)	15	$4,50 \times 10^{-5}$
Mo/Al-Ti (10)	1,3	$3,69 \times 10^{-6}$
NiMo/Al-Ti (10)	7,3	$2,03 \times 10^{-5}$
1PNiMo/Al-Ti (10)	9,8	$3,02 \times 10^{-5}$
2PNiMo/Al-Ti (10)	10	$2,94 \times 10^{-5}$
Mo/ TiO_2	0,9	$2,55 \times 10^{-6}$
NiMo/ TiO_2	6,7	$1,87 \times 10^{-5}$
1PNiMo/ TiO_2	7,9	$2,41 \times 10^{-5}$
2PNiMo/ TiO_2	3,7	$1,11 \times 10^{-5}$

$m_{\text{catalisador}} = 200 \text{ mg}$; $T_{\text{reação}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$; Fluxo de $\text{H}_2 = 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; Vazão do Tiofeno = $0,02 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.
WHSV = $0,15 \text{ h}^{-1}$.

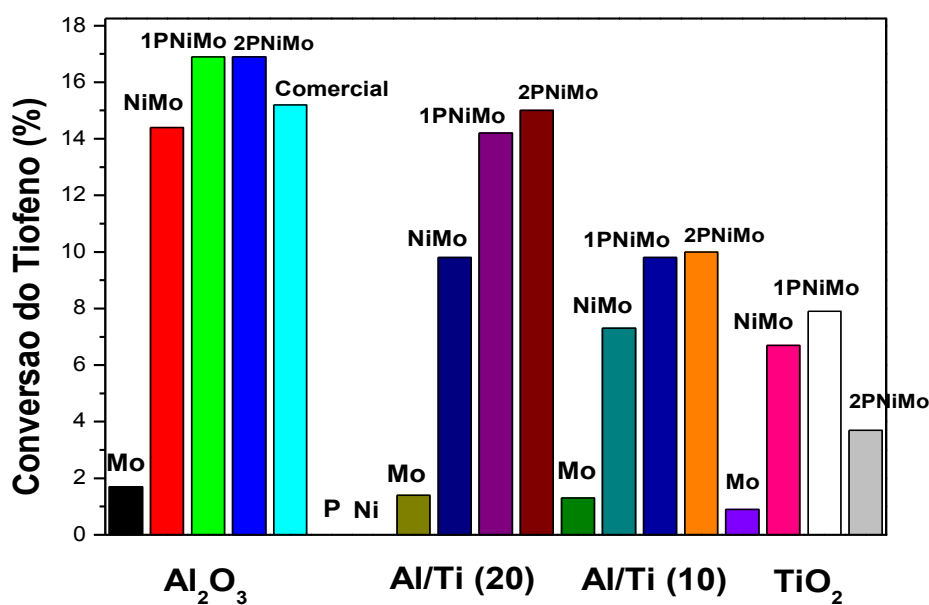
n.d = não detectado.

Fonte: Acervo pessoal

Conforme esperado, o catalisador contendo somente Ni não apresenta atividade, funcionando apenas como um promotor do aumento de atividade do Mo.

A Figura 5.30 apresenta na forma de gráfico de barras a conversão do tiofeno para os catalisadores em estudo. Conforme apresentado na Tabela 5.13, os catalisadores NiMo suportados em Al_2O_3 apresentaram a maior conversão para o tiofeno e o aumento da mesma com a adição de fósforo.

Figura 5. 30. Conversão do tiofeno para os catalisadores em estudo.



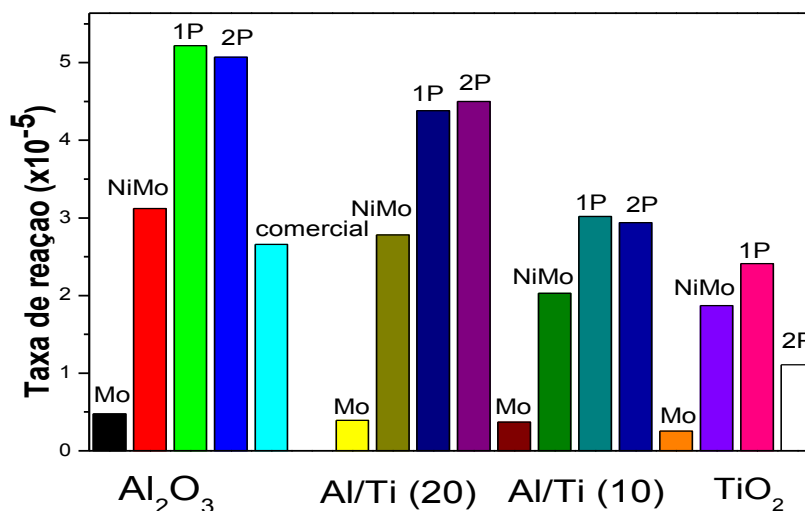
Fonte: acervo pessoal

A Tabela 5.13 apresenta também a taxa de reação ($\text{mols de tiofeno/g.Mo s}^{-1}$) para os catalisadores estudados bem como para um catalisador comercial – NiMoP/ Al_2O_3 (referência), contendo 18% de MoO_3 , 5,3% NiO e 6,1% de P_2O_5 , com área superficial específica de $172,16 \text{ m}^2/\text{g}$. O catalisador NiMo/ Al_2O_3 , apresenta um desempenho ligeiramente superior ao catalisador de referência, entretanto, as taxas de reação dos catalisadores 1PNiMo/ Al_2O_3 e 2PNiMo/ Al_2O_3 são substancialmente superiores à do catalisador comercial. Esse comportamento é atribuído às propriedades físicas e químicas das fases ativas e do aditivo P e às propriedades texturais do suporte alumina, que proporciona aos catalisadores do estudo alta área específica e um sistema hierárquico de meso e macroporos, o qual deve permitir uma melhor distribuição das fases metálicas ativas e favorecer a difusão dos reagentes e produtos para ou desde aos sítios ativos, respectivamente.

A Figura 5.31 apresenta na forma de gráfico de barras a taxa de reação para os catalisadores em estudo. Conforme apresentado na Tabela 5.13, o catalisador

1PNiMo suportado em Al_2O_3 apresentou a maior taxa de reação comparada aos outros catalisadores, principalmente ao catalisador de referência (comercial).

Figura 5.31. Taxa de reação para os catalisadores em estudo.



Fonte: Acervo pessoal

Os resultados de atividade mostram, também, que os catalisadores suportados em TiO_2 comercial tiveram uma conversão baixa comparada aos suportados em Al_2O_3 , Al/Ti(20) e Al/Ti(10) . Esse fato pode ser explicado pela baixa área superficial específica que este suporte apresenta, implicando em uma menor dispersão das fases ativas.

Apesar dos catalisadores suportados em Al/Ti(20) e Al/Ti(10) apresentarem perfis de redução sem grandes diferenças, eles apresentaram menores atividades que os catalisadores suportados em Al_2O_3 . Uma justificativa parcial para esse comportamento pode ser a diminuição da área superficial específica dos catalisadores com a incorporação da titânia (WEI et al., 1998). Entretanto outros fatores devem ser considerados e que interferem no mecanismo do HDS do tiofeno. Neste caso, deve elucidar-se como o suporte composto por alumina e titânia interfere na ativação da molécula ou como esse suporte composto interfere na atividade do Mo e do promotor Ni. Como já discutido, OLGUIN et al. (1997), atribuíram a diminuição na atividade de catalisadores NiMo suportados em alumina-titânia pela formação de espécies de Ni e Mo não interagindo e, por conseguinte não se formando espécies “NiMoS” de alta atividade para o HDS.

Como se observa da Tabela 5.14 a hidrodessulfurização do tiofeno sobre os catalisadores estudados teve como produtos o butano, 1-buteno, cis-2-buteno e trans-2-buteno, que são os produtos típicos dessa reação (SOUZA et al., 2007), com a seletividade sendo notoriamente maior a hidrocarbonetos insaturados. Como se observa, o catalisador NiMo/Al₂O₃ apresenta maior seletividade a butano, quando comparado com o catalisador Mo/Al₂O₃, evidenciando o potencial hidrogenante do Ni (VILLARROEL et al., 2009). Os dados da Tabela 5.14 ratificam, também, o aumento do caráter hidrogenante do catalisador NiMo/Al₂O₃ com a incorporação de fósforo (LÓPEZ et al., 1989; ATANASOVA et al., 1988; XIANG et al., 2011).

Tabela 5.15. Seletividade a compostos dessulfurizados durante o HDS de tiofeno sobre os catalisadores do estudo.

Catalisador	Butano (%)	1-Buteno (%)	Cis-2-Buteno (%)	Trans-2-Buteno (%)
Mo/Al₂O₃	12,23	21,19	26,20	40,37
NiMo/Al₂O₃	16,27	16,05	26,07	41,60
1PNiMo/Al₂O₃	20,42	14,98	24,84	39,74
2PNiMo/Al₂O₃	20,66	14,82	24,74	39,76
Comercial (NiMoP/ Al₂O₃)	18,00	15,80	25,25	41,00
1P/Al₂O₃	0	0	0	0
Ni/Al₂O₃	0	0	0	0
Mo/Al-Ti (20)	12,87	20,55	26,04	40,54
NiMo/Al-Ti (20)	13,22	16,61	27,07	43,08
1PNiMo/Al-Ti (20)	14,61	15,98	26,71	42,70
2PNiMo/Al-Ti (20)	16,6	15,50	26,08	41,81
Mo/Al-Ti (10)	14,10	19,46	26,16	40,27
NiMo/Al-Ti (10)	9,27	17,39	28,32	45,06
1PNiMo/Al-Ti (10)	13,13	16,37	27,17	43,32
2PNiMo/Al-Ti (10)	11,00	16,78	27,80	44,40
Mo/TiO₂	8,90	30,70	25,20	35,00
NiMo/TiO₂	3,50	19,70	29,70	47,00
1PNiMo/TiO₂	8,00	17,50	27,50	46,90
2PNiMo/TiO₂	4,70	19,20	29,00	47,00

Fonte: Acervo pessoal.

Como já discutido no item 2.5.3, existem muitas teorias sobre o mecanismo de reação. 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 produto primário do enxofre, o qual é um

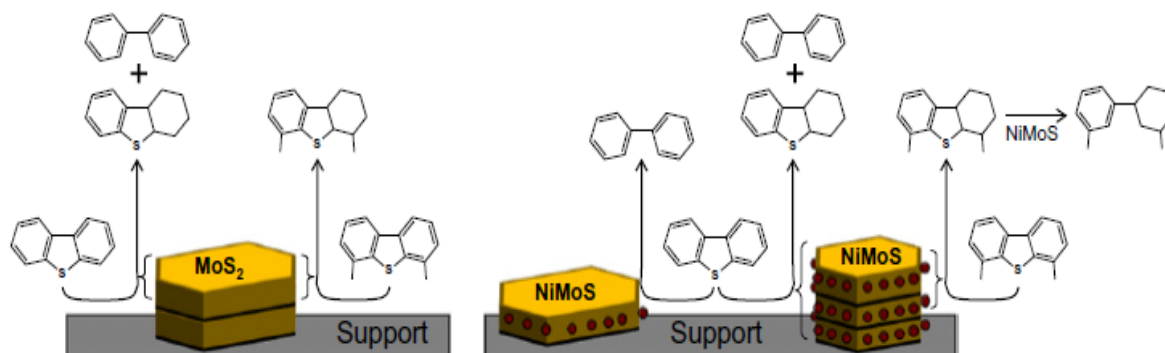
intermediário na formação de outros produtos. O butadieno, a ser rapidamente hidrogenado, ocorre a formação de 1-buteno e em etapas subsequentes a formação dos isômeros *cis* e *trans*-2-buteno. Outro produto que se forma durante a reação é o butano, proveniente da hidrogenação dos compostos insaturados.

GUTIÉRREZ e KLIMOVA. (2011), sugerem que a presença do Ni promove o surgimento da fase NiMoS, nas bordas das espécies MoS₂, de acordo com a teoria “Ni-Mo-S e Co-Mo-S” discutida no item 2.5.2. A fase NiMoS mostrou-se intrinsecamente muito mais ativa que a fase MoS₂. Embora a fase NiMoS não possa ser distinguida na imagem de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 5.29), o aumento na atividade dos catalisadores promovidos pelo Ni (Tabela 5.14), permite supor que essa fase deve fazer parte do conjunto de espécies sulfetadas presentes no catalisador. Ainda segundo esses autores, a formação da fase NiMoS muda não somente a morfologia, mas também a atividade intrínseca da fase MoS₂. Isto é evidente no aumento da taxa de reação do Mo na reação de HDS, quando na presença do Ni.

Segundo BATAILLE et al. (2000) a fase NiMoS cria centros especialmente mais ativos para a remoção do enxofre a partir de intermediários hidrogenados. O promotor aumenta a taxa de quebra da ligação C-S. Essa analogia também pode ser feita com a adição do aditivo fósforo, discutido neste trabalho. O fósforo potencializa esta influência eletrônica do promotor Ni, devido ao fósforo atuar como um possível promotor, aumentando os centros ativos, como consequência apresentando um aumento significativo na atividade intrínseca dos catalisadores (LÓPEZ et al., 1989).

A interação com o suporte também deve ser levada em consideração. A relação morfologia-atividade para catalisadores não promovidos com Ni ou Co, sugerem que a camada de MoS₂ ligado ao suporte tem baixa reatividade na reação de HDS de moléculas como tiofeno, dibenzotiofeno e 4,6 – dimeti-dibenzotiofeno, (Figura 5.32). A formação da fase NiMoS sobre os catalisadores promovidos diminui a interação com o suporte e maximiza a atividade e acessibilidade da superfície ativa.

Figura 5.32. Representação esquemática da interação das moléculas com o suporte e as fases ativas MoS_2 e NiMoS .



Fonte: Adaptado de GUTIÉRREZ e KLIMOVA (2011)

A menor atividade nos catalisadores Al-Ti (10 e 20) pode ser atribuída a uma menor interação dos sulfetos de Ni com o sulfeto de Mo, e conseqüentemente a uma menor formação da fase NiMoS de maior atividade. Outra explicação para a baixa atividade dos catalisadores suportados em Al/Ti (10) e Al/Ti (20) comparados com os catalisadores suportados em Al_2O_3 pode ser feita com base nos resultados de RTP- H_2 . Segundo SCHEFFER, ARNOLD e MOULIJN, (1988), com a incorporação da titânia, ocorre uma maior formação de MoO_3 que é reduzido durante a sulfetação com $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a MoO_2 , sendo dificilmente reduzido não ocorrendo a formação dos MoS_2 . Os autores observaram durante a sulfetação dos catalisadores, a formação de MoO_2 que é dificilmente sulfetado e por isso, inativo na reação de HDS. Sendo esta uma explicação para a baixa atividade de alguns catalisadores preparados.

O efeito do aditivo fósforo também foi bem evidenciado nos catalisadores estudados, pois levou a um aumento na atividade dos mesmos. Segundo a literatura, o fósforo em catalisadores $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$, pode modificar a estrutura das fases ativas, promovendo a formação da fase ativa do tipo II “Ni-Mo-S” (ZHOU et al., 2010). Alguns autores também justificam esse aumento na atividade catalítica, com a adição de fósforo, pelo fato desse elemento poder atuar como um “promotor” da fase ativa “Ni-Mo-S” (LÓPEZ et al., 1989).

Para constatação do efeito aditivo do fósforo, foi preparado um catalisador contendo somente fósforo no suporte alumina, denominado $1\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O resultado de atividade é apresentado nas Tabelas 5.14 e 5.15, onde se verifica que esse

catalisador não possui atividade, ou seja, o fósforo não funciona como uma fase ativa.

O fato do óxido misto (Al/Ti), em especial Al/Ti(10), não ter atuado como potencial suporte levam a uma discussão que a própria literatura reporta (seção 2.5.8). No caso desses óxidos, o ponto chave é encontrar a melhor forma de dispersar a titânia na rede da alumina, mantendo as características positivas de cada óxido. Uma forma que a literatura apresenta é por um método denominado “grafting” (GUTIÉRREZ e et al. 2006), no qual Ti ou Zr foram depositadas quimicamente sobre a superfície da SBA-15, sem alterar a sua estrutura. As espécies de Ti ou Zr quando depositadas na superfície do suporte, tornam-se mais acessíveis para a interação com as fases ativas NiMo. Em resumo, a técnica de “grafting” permite a modificação das propriedades químicas da superfície sólida, sem modificações substanciais nas características texturais do material, o que resulta em catalisadores mais ativos.

Capítulo 6. Conclusões

A síntese sol-gel da alumina e alumina-titânia possibilitou a obtenção de suportes com alta área superficial específica, o que é muito interessante para uma maior dispersão das fases ativas e, conseqüentemente, levar a catalisadores mais ativos. Os difratogramas de raios X dos catalisadores não apresentaram picos de difração característicos das fases ativas, o que foi atribuído à sua alta dispersão nos diferentes suportes. Essas fases devem possuir dimensões nanométricas, as que não apresentam difração de raios X detectável. Os baixos valores de energia de borda das espécies de Mo (valores entre 3 e 3,5 eV), determinadas a partir de dados de DRS-UV-VIS, corroboraram a alta dispersão das espécies de Mo nos diferentes suportes. Para essa alta dispersão, foi crucial o uso de alumina meso/macroporosa, confirmando que a busca por novas tecnologias na preparação de catalisadores, pode contribuir significativamente para sua aplicação em processos catalíticos de remoção ou tratamento de compostos indesejáveis, como o enxofre.

Os perfis de RTP-H₂ confirmaram a diminuição de temperatura que ocorre na redução das espécies de Mo na presença do promotor níquel. Esse efeito promotor foi claramente observado na atividade de catalisadores NiMo para o HDS da molécula de tiofeno. Por outro lado, a presença de fósforo levou a um aumento do consumo de hidrogênio em altas temperaturas, que foi atribuído à possível redução de MoO₃ cristalino e de complexos (P₂Mo₅O₂₃)⁶⁻ mais difíceis de serem reduzidos. Entretanto, os catalisadores contendo fósforo foram os mais ativos para o HDS de tiofeno, ratificando seu uso potencial como aditivo na preparação de catalisadores para esse processo. O fosforo deve atuar como um promotor na formação de espécies “NiMoS” durante o processo de sulfetação dos óxidos de Mo e Ni.

Os catalisadores contendo fósforo, preparados neste trabalho, apresentaram atividade específica superior à de um catalisador comercial contendo, inclusive, um maior teor de fósforo, o que valida os procedimentos de preparação utilizados no presente trabalho.

A adição de titânia na alumina durante a síntese sol-gel conduziu a catalisadores de menor atividade. Esse resultado foi atribuído à formação de sulfetos de Ni e Mo não interativos, com a conseqüente diminuição da formação da fase “NiMoS” de alta atividade para reações de HDS.

Capítulo 7. Sugestões para trabalhos futuros

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

- ✓ Avaliar a atividade dos catalisadores NiMo e PNiMo suportados em Al_2O_3 e Al/Ti(20) usando o dibenzotiofeno como molécula modelo;
- ✓ Utilizar a técnica de XPS para elucidar o estado das fases de NiS e MoS_2 após a sulfetação;
- ✓ Continuar estudos de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos catalisadores, incluindo-se amostras contendo fósforo;
- ✓ Evidenciar a interação Ti-Al através da análise de RMN de Al;
- ✓ Modificar suportes como alumina ou sílicas através do método de “grafting”, com posterior incorporação da fase ativa via impregnação. Após necessária e adequada caracterização, realizar testes dos catalisadores preparados para se verificar a sua atividade no HDS de diferentes moléculas modelo (tiofeno e dibenzotiofenos).

Capítulo 8. Referências bibliográficas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível - <http://www.anp.gov.br>. Acesso em Julho-2012

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

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

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

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

BAIRD, Colin. Química ambiental [Environmental Chemistry]. Maria Angeles Lobo Recio (Trad); Luiz Carlos Marques Carrera (Trad). 2 ed. Porto Alegre: **Bookman**, 1995. 622p.

BARRERA, M. C., ESCOBAR, J., DE LOS REYES, J.A., CORTÉS, M.A., VINIEGRA, M., HERNÁNDEZ, A. Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO₂-TiO₂ mixed oxides as HDS catalyst supports. **Catalysis Today**, v. 116, n. 4, p. 498-504, 2006.

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

BASTON, E. P.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Direct addition of the precursor salts of Mo, Co or Ni oxides during the sol formation of 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.175, p.671-674., 2010.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

DUAN, A., LI R., JIANG G., GAO J., ZHAO Z., WAN G., ZHANG D., HUANG W., CHUNG K. Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for ultra clean diesel. **Catalysis Today**, v. 140, n. 3-4, p. 187-191, 2009.

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

DUMEIGNIL, F., SATO, K., IMAMURA, M., MATSUBAYASHI, N., PAYEN, E., SHIMADA, H. Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol-gel prepared 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.

EIJSBOUTS, S., VAN DEN, L.C.A., VAN PUIJENBROEK, R.R. MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial type 2 Ni-Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 229, p. 352-364, 2005.

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

FERDOUS, D., DALAI, A.K., ADJAYE, J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorous Part I. Synthesis and characterization. **Applied Catalysis**, v. 260, p. 137-151, 2004.

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

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

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

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

GISHTI, K., IANNIBELLO, A., MARENGO, S., MORELLI, G., TITARELLI, P. On the role of phosphate anion in the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ based catalysts. **Applied Catalysis.**, v. 12, n.4, p. 381-393, 1984.

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

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

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

GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A., GONZÁLEZ-CRUZ, M., TROMBETTA, M., BUSCA, G., RAMÍREZ, J. Characterization of alumina-titania mixed oxide supports Part II: Al_2O_3 -based supports. **Microporous and Mesoporous Materials.**, v. 23, n. 5-6, p. 265-275, 1998.

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

GUTIÉRREZ, O. Y., et al. Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO_2 species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 140-153, 2007

GUTIERREZ, O. Y., KLIMOVA, T. Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ ZrO_2 -SBA-15 catalysts in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6 DBT. **Journal of Catalysis**, v. 281, p. 50-62, 2011.

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

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 Pocess. **Chemical Review.**, v. 90, p. 33-71, 1990.

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

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

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

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

HUANG Y., ZHOU Z., QI Y., LI X., CHENG Z., YUAN W. Hierarchically macro-/mesoporous structured Co-Mo-Ni/Y-Al₂O₃ catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. **Chemical Engineering Journal**., v. 172, n.1, p. 444-451, 2011.

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

JIAN, M., PRINS, R. Mechanism of the hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMo(P)Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 179, p. 18-27, 1998.

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

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

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.

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

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

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

KLIMOVA, T., GUTIÉRREZ O., LIZAMA L., AMEZCUA J. Advantages of 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.

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

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

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

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

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

LAURITSEN, J. V., KIBSGAARD, J., OLESEN, G.H., MOSES, P.G., HINNEMANN, B., HELVEG, S., NORSKOV, J.K., CLAUSEN, B.S., TOPSOE, H., LAEGSGAARD, E., BESENBACHER, F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 220-233, 2007.

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

LIU F., XU S.P., CAO L., CHI Y., ZHANG T., XUE D.F. A. Comparison of NiMo/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene., **Journal Phys. Chem.**, v. 111, p. 7396-7402, 2007.

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

LÓPEZ, R.C., ESQUIVEL, N. Effect of phosphorus on molybdenum-based hydrotreating catalysts:I. Characterization of the oxidic state of P/Mo/Al₂O₃ systems. **Applied Catalysis.**, v. 48, p. 341-352, 1989.

LYRA, D. G. P. **Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador.** 2008, 255. Tese (Doutorado com Especialidade em

Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2008.

MAITY, S. K., RANA, M.S., BEJ, S.K., ANCHEYTA-JUÁREZ, J., DHAR, G.M., PRASADA RAO, T.R.S. Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 205, n. 1-2, p. 215-225, 2001.

MAITY, S.K., RANA, M.S., SRINIVAS, B.N., BEJ, S.K., DHAR, M.G., RAO, T.S.R.P. Characterization and evaluation of ZrO₂ supported hydrotreating catalysts. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 153, n. 1-2, p. 121-127, 2000.

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

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

MARTINS, M.V.N. "Catalisadores de Mo suportados sobre Y-Al₂O₃, promovidos por Co ou Ni e dopados com Pt – Avaliação na reação de HDS do Tiofeno: . 2012, 99. **Dissertação(Mestrado em Engenharia Química) - UFSCar**, São Carlos, 2012.

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

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

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

MORALES, A., RAMÍREZ DE AGUDELO, M.M. Promoter role of octahedral Co (and Ni) in modified Co(Ni)Mo-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization reactions. **Applied Catalysis**, v. 23, n.1, p. 23-34, 1986.

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.

NÚÑEZ, S., ESCOBAR, J., VÁZQUEZ, A., DE LOS REYES, J.A., HERNÁNDEZ-BARRERA, M., 4,6-Dimethyl-dibenzothiophene conversion over Al₂O₃-TiO₂-

supported noble metal catalysts. **Materials Chemistry and Physics.**, v. 126, p. 237-247, 2011.

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

OKAMOTO, Y. et al. Surface copper-TiO₂ interaction species for NOCO reactions. **Applied Surface Science**, v. 121-122, n. 0, p. 509-512, 1997.

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

OLGUIN, E., VRINAT, M., CEDEÑO, L., RAMIREZ, J., BORQUE, M., LÓPEZ-AGUDO, A. The use of TiO₂-Al₂O₃ binary oxides as supports for Mo-bases catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General.**, v. 165, p. 1-13, 1997.

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

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

RAYO, P., RAMÍREZ, J., TORRES-MANCERA, P., MARROQUÍN, G., MAITY, S. K., ANCHEYTA J. Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts. **FUEL.**, v. 100, p. 34-42, 2012.

RINALDI, R., SCHUCHARDT, U., J. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H₂O₂. **Journal of Catalysis**, v.227, p.109-116, 2004.

RIVERA-MUNOS, E. R., LARDIZABAL, D., ALONSO, G., AGUILAR, A., SIADATI, M. H., CHIANELLI, R.R. Silica gel- and MCM-41-supported MoS₂ catalysts for HDS reactions. **Catalysis Letters**, v. 85, n. 3-4, p. 147-151, 2003.

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

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

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

SCHACHT, P., HÉRNANDEZ, G., CEDEÑO, L., MENDOZA, J.H., RAMÍREZ, S., GARCÍA, L., ANCHEYTA, J. Hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on stabilized TiO₂. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 1, p. 81-86, 2003.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

XIANG, C., CHAI, Y., FAN, J., LIU, C. Effect of phosphorus on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of presulfide NiMo/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, n.5, p. 355-360, 2011.

XIAOYUAN, J. et al. Effects of CuO/CeO₂ and CuO/Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 197, n. 1-2, p. 193-205, 2003.

XUEQIN, W., LI, G., OZKAN, U. Hydrogenation of hexanal over sulfide Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 217, p. 219-229, 2004.

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

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

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

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

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

WEI, Z.B., YAN, W., ZHANG, H., REN, T., XIN, Q., LI, Z. Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: general**, v. 167, p. 39-48, 1998.

WEI, L., SHENGXIANG, L., MINGHUI, Z., KEYI, T. The effect of phosphorus on nano-sized TiO₂ particles dispersed on Al₂O₃. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 272, p. 189-193, 2006.

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

YAMAMOTO, T., KUBOTA, T., OKAMOTO, Y.,. Effect of phosphorus addition on the active sites of a Co-Mo/Al₂O₃ catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. **Applied Catalysis**, v. 328, p. 219-225, 2007.

YANG, M., MEN, Y., LI, S., CHEN, G. Enhancement of catalytic activity over TiO₂-modified Al₂O₃ and ZnO-Cr₂O₃ composite catalyst for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming. **Applied Catalysis**, v. 433-434, p. 26-34. 2012.

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

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

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

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

ZHOU, T.; YIN, H., LIU, Y., HAN, S., CHAI, Y., LIU, C. Effect of phosphorus content on the active phase structure of NiMoP/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, p. 69-74, 2010.