



## **PROGRAMA EQ-ANP**

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria  
do Petróleo e Gás Natural



### **Estudo do P em catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrodessulfurização de 4,6- dimetildibenzotiofeno**

**Matheus Dorneles de Mello**

## **Projeto de Final de Curso**

Orientadores

**Prof.<sup>a</sup> Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.  
José Luiz Zotin, D.Sc.**

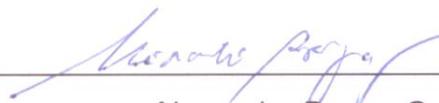
**Março de 2014**

**EFEITO DO P EM CATALISADORES NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO  
DE 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO**

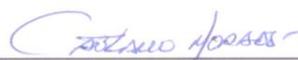
***Matheus Dorneles de Mello***

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

Aprovado por:



Alexandre Barros Gaspar, D.Sc.



Caetano Moraes, Ph.D.

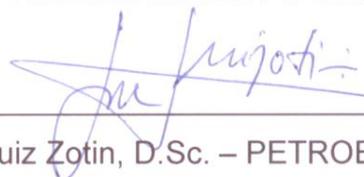


Carmen Lucia Tavares da Silva, M.Sc.

Orientado por:



Prof.ª Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.



José Luiz Zotin, D.Sc. – PETROBRAS/CENPES

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2014

Mello, Matheus Dorneles de.

Efeito do P em Catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na Hidrodessulfurização de 4,6-dimetildibenzotiofeno

/ Matheus Dorneles de Mello. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xv, 79 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013. Orientadores: Dra. Mônica Antunes Pereira da Silva e Dr. José Luiz Zotin

1 Hidrodessulfurização. 2. 4,6-Dimetildibenzotiofeno. 3. NiMoP/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Dra. Mônica Antunes Pereira da Silva e Dr. José Luiz Zotin. I. Título

Dedico este texto a Deus, quem acrescenta todo o resto na vida.

“Uns confiam nos carros, outros nos cavalos, mas nossa força está no nome do SENHOR nosso Deus” (Sl 20, 8)

## AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

A Deus por fazer de nós, frágeis instrumentos, verdadeiras obras de superação nas Suas mãos.

Aos meus pais, Mário e Ana e ao meu irmão Gabriel, que sempre me deram apoio para concluir esta etapa da caminhada profissional.

Aos meus orientadores Mônica Antunes Pereira da Silva e José Luiz Zotin pela grande preocupação com o aprendizado e aquisição de um senso crítico durante a execução deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Flávia Braggio, Joyce Almawi, Jorge Bezerra e Roberta Costa, por toda ajuda e empenho em fazer com que todas as adversidades encontradas durante o projeto fossem superadas.

Ao Gabriel Loureiro da SINC, pelo empenho em consertar a unidade PID *Eng & Tech*.

Ao Sidônio e ao Alexandre, por toda a ajuda em resolver os problemas encontrados.

Ao professor Nielson Ribeiro e a Raquel Massad do Laboratório de tecnologia de Hidrogênio (LABTECH/EQ/UFRJ), pela análise de difração de raios-X, e a professora Mariana de Mattos, que permitiu a realização da mesma.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT/ PEQ / COPPE / UFRJ) pelas análises de fluorescência de raios-X, redução a temperatura programada, espectroscopia de reflectância difusa.

À Julianne do GreenTec/EQ/UFRJ pelas análises texturais.

À Rosana, do LabTer/EQ/UFRJ, pela realização das análises térmicas e à Professora Verônica Calado, que permitiu a realização das mesmas.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X no CENANO – Centro de Caracterização de Nanomateriais (realizadas por Marlucy Silva e Fabiana Magalhães) e de espectroscopia de Laser RAMAN, na DCAP – Divisão de Catálises e Processos Químicos (realizada pela Fabiana Magalhães).

À Marlucy Silva e a Fabiana Magalhães do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelas análises de

Ao CENPES - PETROBRAS pelo fornecimento de gama alumina extrudada e de carga reacional de n-parafinas, a Denise Costa e Denise Filgueiras pelas análises de acidez e de quimissorção de NO, a Sonia Cabral Menezes, pela análise de ressonância magnética nuclear e ao Departamento de Processos Inorgânicos (EQ-UFRJ) pelo empréstimo do medidor digital de pH.

À todos os que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

## **EFEITO DO P EM CATALISADORES NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO DE 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO**

Matheus Dorneles de Mello

Março, 2014

Orientadores: Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.  
José Luiz Zotin, D.Sc.

O controle do teor de poluentes emitidos para a atmosfera vem sendo cada vez mais exigido pelos órgãos reguladores, sobretudo, quanto à questão do aquecimento global e do efeito estufa. É nesse contexto que surge a preocupação com as quantidades de enxofre emitidas por processos de combustão, principalmente em combustíveis derivados do petróleo como o óleo diesel. O objetivo deste trabalho foi modelar a cinética de hidrodessulfurização de 4,6-dimetildibenzotiofeno, molécula modelo mais refratária ao processo, utilizando catalisadores NiMoP suportados em alumina. Além disso, buscou-se estudar o efeito da adição de fósforo sobre a atividade de catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foram preparados 5 catalisadores com teores fixos de Ni e Mo, variando o teor de fósforo entre 0 e 4 % m/m pelo método de impregnação ao ponto úmido. Os resultados de caracterização indicam que a adição de fósforo reduz tanto área superficial como volume de poros, promove a diminuição das espécies tetraédricas e o aumento das espécies octaédricas, além de aumentar a redutibilidade dos catalisadores com até 2 % m/m P. As análises de difração de raios-X indicam ausência de cristalinidade dos precursores no suporte. A análise térmica confirma a escolha da temperatura de calcinação (450 °C). As análises de acidez indicam a presença de um teor ótimo de sítios ácidos de Bronsted (1 %m/m de P) e uma redução na acidez de Lewis com a adição de fósforo. As análises de ressonância indicam a formação de polifosfatos na superfície da alumina e a quimissorção de NO indica uma densidade máxima de sítios para o catalisador com 1% mm de P. Os resultados dos testes catalíticos indicam que o 4,6-DMDBT reage preferencialmente pela rota HID. A conversão do 4,6-DMDBT foi bem ajustada por um modelo de lei potências.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

## **EFFECT OF P ON NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS ON THE HIDRODESSULFURIZATION OF 4,6-DIMETILDIBENZOTIOPHENE**

Matheus Dorneles de Mello

March, 2014

Supervisors: Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

José Luiz Zotin, D.Sc.

Emissions have been issue of interest of regulation organisms, especially because of the global warming and greenhouse effect. In this context, there is a concern about the sulfur emission by combustion processes, like diesel oil combustion. The aim of this work was to model de kinetics of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, the most sulfur refractory molecule using NiMoP catalyst supported on alumina. Besides that, we focused on the study of the effect of phosphorus addition on the activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method with fixed amount of molybdenum and nickel, and phosphorus contents from 0-4 wt%. Characterization results indicate that the increase in phosphorus promotes the decrease in specific area and pore volume, besides decreasing the number of tetrahedral species and increasing the octahedral species. The reducibility increased for the catalysts until 2 wt% P. X-ray diffraction results indicate the absence of crystallinity of the precursors on the support. Thermal analysis confirmed the choice for the calcinations temperature (450 °C). Acidity analysis indicate the presence of an optimal Brönsted acid sites concentration (1 wt%) and a reduction of Lewis acidity with an increase in the phosphorus content. NMR analysis indicate the formation of polyphosphates on the support surface and NO chemisorption indicates a maximum in active sites for the catalyst with 1 wt% P. The catalytic tests indicate that 4,6-DMDBT reacts preferentially through HYD route. The power-law model fitted well the experimental data.

## ÍNDICE

I. Introdução .....	1
II. Objetivos .....	4
III. Revisão bibliográfica .....	5
III.1 Hidrotratamento .....	5
III.1.1 Processo .....	5
III.1.2 Reações .....	7
III.1.3 Hidrodessulfurização .....	9
III.1.4 Hidrodesnitrogenação .....	13
III.2 Catalisadores de HDS e HDN .....	14
III.2.1 Estrutura dos catalisadores .....	15
III.2.2 Técnicas de preparo de catalisadores .....	20
III.2.3 Aditivos dos catalisadores .....	22
III.3 Efeitos de inibição .....	25
IV. Materiais e métodos .....	27
IV.1 Materiais .....	27
IV.1.1 Reagentes .....	27
IV.2 Métodos .....	27
IV.2.1 Preparo dos catalisadores .....	27
IV.2.2 Caracterização dos catalisadores .....	28
IV.2.3 Avaliação catalítica .....	33
V. Resultados e Discussão .....	41
V.1 Caracterização .....	41
V.1.1 Fluorescência de raios-X .....	41
V.1.2 Análise estrutural .....	41
V.1.3 Análise textural .....	43
V.1.4 Análise térmica .....	44

V.1.5	Análise de propriedades redutoras.....	45
V.1.6	Espectroscopia de reflectância difusa .....	48
V.1.7	Análise da composição química na superfície.....	52
V.1.8	Espectroscopia de laser RAMAN .....	54
V.1.9	Análise de acidez .....	56
V.1.10	Ressonância magnética nuclear de <sup>27</sup> Al e <sup>31</sup> P.....	62
V.1.11	Quimissorção de NO em catalisadores sulfetados.....	66
V.1.12	Resumo dos resultados de caracterização.....	67
V.2	Testes catalíticos .....	68
V.3	Distribuição de produtos de reação .....	68
VI.	Conclusões.....	70
VII.	Referências Bibliográficas .....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1. Estrutura do Consumo no setor de transportes (BEN, 2012).....	1
Figura III-1. Fluxograma do processo de HDT (DO BRASIL <i>et al.</i> , 2011) .....	7
Figura III-2. Principais tipos de compostos sulfurados e suas reações. ....	10
Figura III-3. Rotas de HDS para DBT (adaptado de LAREDO <i>et al.</i> , 2004). ....	12
Figura III-4. Rotas de HDS para o 4,6-DMDBT (GARCIA-MARTINEZ <i>et al.</i> , 2012)..	12
Figura III-5 Esquema reacional da Quinolina (adaptado de GARCÍA-MARTINEZ <i>et al.</i> , 2012) .....	14
Figura III-6 Esquema reacional do carbazol (SÁNCHEZ-MINERO <i>et al.</i> , 2006) .....	14
Figura III-7. Sítios ativos para os catalisadores sulfetados .....	19
Figura III-8. Esquema geral de preparação de catalisadores (SCHMAL, 2011).....	21
Figura IV-1. Unidade de testes catalíticos <i>PID Eng &amp; Tech</i> (BASTOS, 2011).....	34
Figura IV-2. Reator da unidade de hidrodessulfurização (BASTOS, 2011).....	34
Figura IV-3. Diagrama da unidade (Manual do usuário <i>PID Eng &amp; Tech</i> versão 8.2). .....	35
Figura IV-4. Carregamento do reator (BASTOS, 2011).....	38
Figura V-1. Difractogramas dos catalisadores NiMoxP calcinados. ....	42
Figura V-2. Perfis de perda de massa para os catalisadores calcinados: .....	45
Figura V-3. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores: .....	46
Figura V-4. Análise de DRS para os catalisadores calcinados.....	49
Figura V-5. Espécies superficiais do molibdênio previstas empregando-se a função transformada de Kubella-Munk (adaptado de WEBER <i>et al.</i> , 1995). ....	51
Figura V-6. Análise de DRS para os catalisadores calcinados em função da energia da banda. ....	51
Figura V-7. Espectros da análise XPS dos catalisadores: .....	54
Figura V-8. Espectros de laser RAMAN para os catalisadores calcinados .....	55
Figura V-9. Espectros de FTIR região de adsorção de piridina para os catalisadores NiMoxP calcinados.....	59

Figura V-10. Espectros de FTIR região de hidroxilas para os catalisadores NiMoxP calcinados .....	61
Figura V-11. Tipos de hidroxilas em aluminas.....	62
Figura V-12. Espectros de RMN de $^{27}\text{Al}$ .....	63
Figura V-13. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}$ .....	65
Figura V-14. Distribuição dos produtos formados na HDS de 4,6-DMDBT (P =31 bar) em função da conversão para o catalisador NiMo1P .....	69

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III-1. Reações de Hidrotratamento (adaptado de DO BRASIL <i>et al.</i> , 2011).....	6
Tabela IV-1. Condições experimentais utilizadas.....	39
Tabela V-1. Análise química dos catalisadores NiMoxP calcinados. ....	41
Tabela V-2. Análise textural dos catalisadores NiMoxP calcinados. ....	43
Tabela V-3. Resultado da análise termogravimétrica para os catalisadores calcinados. ....	44
Tabela V-4. Consumo de H <sub>2</sub> , temperatura de picos e grau de redução .....	47
Tabela V-5. Energias de ligação e percentuais das espécies de Mo para os catalisadores NiMoxP calcinados.....	52
Tabela V-6. Razões atômicas globais e superficiais para os catalisadores NiMoxP calcinados. ....	52
Tabela V-7. Densidade de sítios de Brønsted para os catalisadores NiMoxP calcinados .....	57
Tabela V-8. Distinção entre os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis utilizando a piridina como molécula sonda. (adaptado de Yurdakoç <i>et al.</i> , 1999).....	57
Tabela V-9. Densidade de sítios ácidos de Brønsted e Lewis para os catalisadores NiMoxP calcinados.....	60
Tabela V-10. Distribuição de coordenação dos alumínio para os catalisadores calcinados .....	64
Tabela V-11. Sinais observados nos espectros de RMN de <sup>31</sup> P dos catalisadores ..	66
Tabela V-12. Densidade de sítios ativos para os catalisadores NiMoxP sulfetados .	66
Tabela V-13. Conversão e rendimentos do catalisador NiMo1P para a HDS do 4,6-DMDBT.....	68

## NOMENCLATURA

HC – Hidrocarbonetos

SO<sub>x</sub> – Óxidos de enxofre

NO<sub>x</sub> – Óxidos de nitrogênio

MP – Material particulado

BEN – Balanço Energético Nacional

PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

4,6-DMDBT – 4,6-dimetildibenzotiofeno

HDT – Hidrotratamento

HDS – Hidrodessulfurização

HDN – Hidrodesnitrogenação

HDA – Hidrodesaromatização

HDO – Hidrodesoxigenação

HO – Hidrogenação de olefinas

HDM – Hidrodesmetalização

FCC – Craqueamento catalítico fluido

DEA – Dietilamina

ULSD – *Ultra low sulfur diesel*

DBT – Dibenzotiofeno

1,2,3,4-th-DBT – 1,2,3,4,-tetrahidrodibenzotiofeno

1,2,3,4,10,11-hh-DBT – 1,2,3,4,10,11- hexahidrodibenzotiofeno

BF – Bifenil

CHB – Ciclohexilbenzeno

DCH - Diciclohexano

HID – Rota de dessulfurização com hidrogenação prévia

DDS – Rota de dessulfurização direta

3,3-DMBF – 3,3-dimetilbifenil

4,6-DM-th-DBT – 4,6-dimetil-tetrahidrodibenzotiofeno  
MCHT – Metilciclohexiltolueno  
4,6-DM-ph-DBT – 4,6-dimetil-parahidrodibenzotiofeno  
3,3'-DMBCH – 3,3'-dimetilbiciclohexano  
1,4-THQ – Tetrahydroquinolina  
Q – Quinolina  
OPA – Ortopropilanilina  
5,8-THQ – 5,8 dimetil-tetrahydroquinolina  
DHQ – Decahidroquinolina  
PCHE – Propilciclohexeno  
PCH – Propilciclohexano  
PB – Propilbenzeno  
THC - Tetrahydrocarbazol  
AC – Ácido cítrico  
EDTA - Ácido etilendiaminotetraacético  
CyDTA - Ácido ciclohexanodiaminotetraacético  
NTA – Ácido nitriloacético

## I. Introdução

O óleo diesel é o principal combustível empregado no Brasil. É utilizado principalmente em veículos pesados, sendo uma das peças chave no setor de transporte. Segundo o Balanço Energético Nacional (2012), o óleo diesel corresponde a 47,5% dos combustíveis utilizados no referido setor. Os dados históricos do consumo de combustíveis no Brasil são representados na Figura I-1.

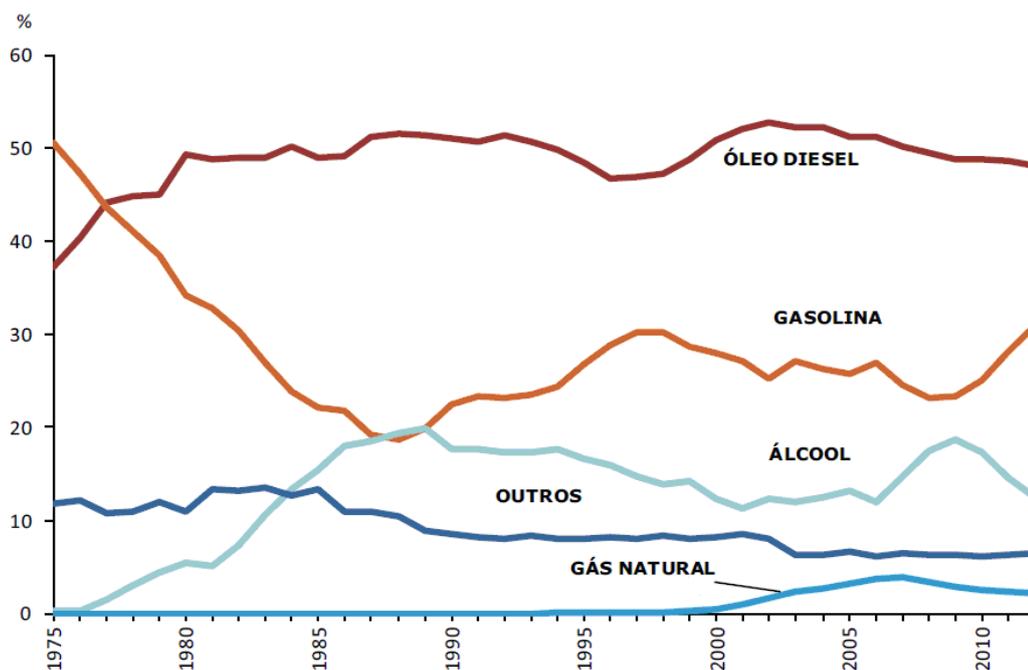


Figura I-1. Estrutura do Consumo no setor de transportes (BEN, 2012).

O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos (HC) e compostos com heteroátomos, com uma faixa de destilação entre 150 e 400°C. Sua combustão leva à emissão de gases poluentes como os óxidos de enxofre (SOx), nitrogênio (NOx) e material particulado (MP).

O controle do teor de poluentes emitidos para a atmosfera vem sendo cada vez mais exigido pelos órgãos reguladores, sobretudo, quanto à questão do aquecimento global e do efeito estufa. É nesse contexto que surge a preocupação com as quantidades de enxofre emitidas por processos de combustão, principalmente em combustíveis derivados do petróleo. No caso do óleo diesel, as emissões de uma maneira geral e, em especial, de material particulado estão diretamente relacionadas com o teor de enxofre do combustível. Além disso, novas tecnologias de motores bem como a implantação de sistemas de abatimento de

poluentes (catalisadores automotivos) requerem combustíveis com menores teores de enxofre.

Para controlar tais emissões, no Brasil foi implantado o PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. Tal programa tem por objetivo instituir metas de redução de emissões de poluentes através da diminuição dos teores de contaminantes nos combustíveis. Para o enxofre, em 2013, o óleo diesel metropolitano até então especificado em 50 mg/kg (S50) foi substituído integralmente pelo S10 – 10 mg/kg. Para o diesel interior, a previsão é de que em 2014, o atual o S1800 – 1800 mg/kg seja substituído integralmente pelo diesel S500 – 500 mg/kg.

Para atingir tais metas, a hidrodessulfurização profunda (HDS), que diz respeito à produção de combustíveis com baixos teores de enxofre através do processo hidrotratamento (HDT), vem sendo muito estudada, principalmente porque tal processo requer altos investimentos com a instalação de novas unidades ou melhoria das existentes, além de elevado custo de operação associado ao consumo de hidrogênio.

Dentre as moléculas mais refratárias ao processo de HDS estão os alquildibenzotiofenos, sendo o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) o mais refratário deles, uma vez que seus grupos alquila impedem estericamente a interação adequada com os sítios ativos dos catalisadores. Sendo assim, são frequentemente utilizadas como moléculas modelo para o estudo de reações de HDS.

Quanto aos catalisadores atualmente empregados, os utilizados comercialmente são os do tipo CoMo e NiMo, ou seja, formados por sulfetos de molibdênio promovidos por cobalto ou níquel. Alguns aditivos como boro e fósforo podem ser incluídos na formulação desses catalisadores, contribuindo para modificar várias propriedades, tais como a atividade, seletividade para as diferentes reações de HDT e eventualmente contribuindo com alguma acidez para o catalisador. Quanto ao papel do fósforo, embora muito estudado por vários autores, encontram-se resultados muitas vezes contraditórios na literatura. Além disso, dentro de um contexto de dessulfurização profunda, não somente o impacto na reação de HDS necessita maiores estudos como também sua atuação em outras reações que ocorrem simultaneamente à HDS, tais como hidrodessnitrogenação (HDN) e

hidrogenação de aromáticos (HDA) pela importância que tem na transformação dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel.

Juntamente com a presença de moléculas sulfuradas no óleo, também são encontradas moléculas contendo nitrogênio, dentre elas o carbazol e a quinolina, que prejudicam as reações de hidrodessulfurização, pois adsorvem competitivamente nos sítios do catalisador. Nesse sentido, é importante entender como funciona essa competição, conhecendo os mecanismos de reação de ambos os tipos de compostos, tanto sulfurados como nitrogenados, bem como a influência de cada componente do catalisador no mesmo.

Uma vez que o óleo brasileiro apresenta grande teor de compostos nitrogenados e diante desses efeitos inibitórios, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos, que consigam atingir os teores de enxofre especificados pela legislação, se torna uma necessidade,

## **II. Objetivos**

A melhoria na qualidade dos combustíveis é de grande interesse da indústria de petróleo, o que sugere grandes incentivos para investimentos em pesquisas sobre o hidroprocessamento. Além disso, a significativa redução dos teores de enxofre nos combustíveis é fortemente afetada pela presença de outros contaminantes presentes no meio, o que justifica o estudo e o desenvolvimento de modelos cinéticos utilizando a molécula sulfurada mais refratária (4,6-DMDBT) como modelo em presença de compostos nitrogenados.

Também, o preparo de novos catalisadores modificados com fósforo pretende responder qual o efeito da adição de fósforo para as reações de HDS, ajudar a entender quais os mecanismos de ação e influência do aditivo, além da verificação da existência de um teor ótimo.

### **III. Revisão bibliográfica**

#### **III.1 Hidrotratamento**

##### **III.1.1 Processo**

O HDT faz parte de uma classe maior de processos de refino conhecidos como hidroprocessamento. O que há de comum nesses processos é o fato de que em todos eles frações de petróleo são submetidas a reações com hidrogênio na presença de catalisadores em condições severas de temperatura e pressão. Quanto às diferenças, além do objetivo em si de cada processo, também acontecem mudanças de configuração do fluxograma, tipo de carga processada, condições de operação e catalisadores utilizados (DO BRASIL *et al.*, 2011).

O processo de HDT aceita uma grande variedade de cargas, podendo ser realizado em uma quantidade grande de correntes, desde aquelas vindas da destilação do petróleo às advindas do FCC (craqueamento catalítico fluido) e outros processos. Essas cargas também podem ser de correntes leves como a nafta, de correntes médias como a querosene e o diesel, e de correntes pesadas como o gasóleo de vácuo, lubrificantes e parafinas.

Os objetivos do processo de HDT são basicamente a remoção de compostos com heteroátomos que são encontrados na carga, na saturação de olefinas e diolefinas (HO) e da hidrogenação de anéis aromáticos (HDA). Para a remoção de enxofre da carga, as reações são conhecidas como hidrodessulfurização (HDS). Para as reações que retiram nitrogênio dá-se o nome de hidrodesnitrogenação (HDN) e para a remoção de oxigênio há a hidrodesoxigenação (HDO). Há ainda as reações de hidrodesmetalização (HDM), que promovem a remoção de metais presentes na carga na forma de compostos organometálicos. As reações de HDS, HDN e HDO formam como subprodutos  $H_2S$ ,  $NH_3$  e  $H_2O$  respectivamente que saem da unidade na forma gasosa. Nas reações de HDM, os metais ficam retidos no catalisador, em geral bloqueando poros ou envenenando sítios, o que reduz sua atividade progressivamente. Na Tabela III-1 são ilustradas algumas reações de HDT.

**Tabela III-1. Reações de Hidrotratamento (adaptado de DO BRASIL *et al.*, 2011)**

HDS	Compostos sulfurados + H <sub>2</sub> → Hidrocarbonetos + H <sub>2</sub> S
HDN	Compostos nitrogenados + H <sub>2</sub> → Hidrocarbonetos + NH <sub>3</sub>
HDO	Compostos oxigenados + H <sub>2</sub> → Hidrocarbonetos + H <sub>2</sub> O
HDA	Compostos sulfurados aromáticos + H <sub>2</sub> → Hidrocarbonetos naftênicos+ H <sub>2</sub> S
HO	Olefinas e diolefinas + H <sub>2</sub> → Hidrocarbonetos saturados
HDM	Compostos organo-metálicos + H <sub>2</sub> → Hidrocarbonetos + Sulfetos metálicos

Além de estabilizar as correntes de modo a obter produtos finais dentro de suas especificações, o hidrotratamento também é utilizado como etapa auxiliar de outros processos, como pré-tratamento de suas cargas, protegendo catalisadores sensíveis a impurezas. É importante destacar também o fato do processo de HDT não alterar significativamente a faixa de destilação das correntes, uma vez que a conversão do processo é baixa (DO BRASIL *et al.*, 2011).

Há diferentes configurações possíveis no processo industrial de HDT, no entanto as etapas básicas são comuns. Dessa forma, pode-se dividir um processo de HDT nas seguintes seções: carga, pré-aquecimento, reação, separação, estabilização do produto, sistema de gás.

- Seção de carga: vaso de carga por onde a carga entra na unidade e é bombeada para outras seções. Conta com a presença de uma bomba a fim de colocar a carga na mesma pressão do processo.
- Seção de pré-aquecimento: ponto no qual há a mistura entre a carga e o gás rico em hidrogênio. Essa seção também promove o aquecimento da mistura até a temperatura de reação. Boa parte da energia necessária é fornecida pelo efluente da reação, mas normalmente há necessidade de uma quantidade adicional de energia que é fornecida por um forno.
- Seção de reação: local onde as reações acontecem. A carga pode ser parcialmente vaporizada e as reações ocorrem num sistema trifásico (reatores *trickle bed*). Quanto aos leitos catalíticos, podem ser simples ou múltiplos, dependendo da necessidade de resfriamento intermediário a fim de evitar elevação excessiva de temperatura. Esse resfriamento é feito por injeção de gás de reciclo.

- Seção de separação: pode ser composta por um vaso separador trifásico ou um conjunto de dois vasos separadores, um de alta pressão e outro de baixa pressão. Neste ponto, separam-se os produtos líquido e gasoso.
- Seção de estabilização do produto: torre de retificação que promoverá a retirada de  $H_2$  e  $H_2S$ , além de hidrocarbonetos leves ( $C_1 - C_4$ ). Quando a carga é diesel, pode-se injetar vapor d'água diretamente.
- Sistema de gás: sistema composto por um compressor de gás de reciclo e um de gás de reposição. Ele é responsável pela movimentação de gás no processo. Como o gás de reciclo contém  $H_2S$ , quando essa concentração é muito alta, pode-se tratar esse gás em uma torre de absorção com dietanolamina (DEA), de modo a purificar a corrente. Pode também ser necessário realizar purgas do gás de reciclo.

Na Figura III-1 é apresentado um fluxograma simplificado do processo de HDT.

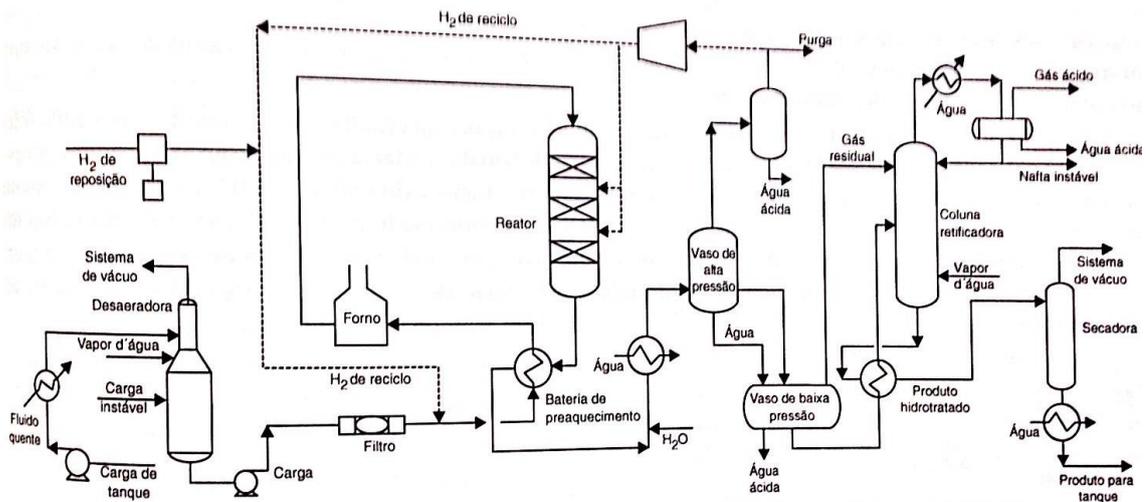


Figura III-1. Fluxograma do processo de HDT (DO BRASIL *et al.*, 2011)

### III.1.2 Reações

Anteriormente, foram mencionadas as reações que ocorrem no processo de HDT. Neste item abordaremos com mais detalhe o que acontece em cada um dos tipos de reação, a saber: hidrodessulfurização (HDS), hidrodessulfurização (HDO), hidrodessulfurização (HDA), hidrodessulfurização (HDM) e hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO). Como as reações de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodessulfurização (HDN) são o principal foco do presente trabalho, elas serão apresentadas em tópicos separados.

As reações de HO são rápidas e importantes quando a carga é proveniente de processos que produzem correntes ricas em frações instáveis que polimerizam em contato com o ar. Alguns deles são o FCC, o craqueamento térmico brando e o coqueamento retardado. Pelo fato de se tratar de reações exotérmicas, se a carga contiver muitos hidrocarbonetos desse tipo deve-se prestar atenção ao controle de temperatura (DO BRASIL *et al.*, 2011).

As reações de HDO requerem pouca atenção, uma vez que o teor de moléculas contendo o oxigênio como heteroátomo chega a menos de 2% da carga oriunda do petróleo (FURIMSKY, 2000). São reações exotérmicas, sendo em geral facilmente hidrogenadas, com exceção de resinas complexas, asfaltenos e de moléculas contendo enxofre e/ou nitrogênio (DO BRASIL *et al.*, 2011). Atualmente o HDO é empregado em cargas provenientes de biomassa, onde o teor de moléculas oxigenadas pode chegar a 50 % m/m (FURIMSKY, 2000).

Quanto à reversibilidade, GIRGIS E GATES (1991) sugerem que as reações são virtualmente irreversíveis, sendo que reações intermediárias dos compostos orgânicos que ainda possuam o heteroátomo são reversíveis uma vez que envolvem, em geral, etapas de hidrogenação de ciclos aromáticos ou olefinas. Os principais compostos estudados são os fenóis e os furanos.

Quanto às reações de HDA, as mesmas são exotérmicas e reversíveis, tendo forte dependência da temperatura e da pressão parcial de H<sub>2</sub>. O equilíbrio da reação de hidrogenação é tão mais deslocado no sentido dos reagentes, quanto mais condensada for a molécula (DO BRASIL *et al.*, 2011). COOPER E DONNIS (1996) indicam que para compostos contendo mais de um anel aromático, a hidrogenação ocorre de forma que um anel seja hidrogenado por vez e cada etapa seja reversível. Ainda no caso de compostos poliaromáticos, KORRE E KLEIN (1995) sugerem que a hidrogenação ocorre dos anéis mais externos para os mais internos.

Nas reações de HDM, os compostos organo-metálicos são degradados e ficam depositados sobre um catalisador, desativando-o. Esses compostos podem ser Ni ou V, por exemplo, e são muito comuns no HDT de correntes pesadas e resíduos (DO BRASIL *et al.*, 2011).

### III.1.3 Hidrodessulfurização

O óleo diesel vem sendo amplamente utilizado nos dias de hoje e é uma das principais fontes combustíveis da matriz energética na maioria dos países. A presença do enxofre, contaminante natural encontrado nos óleos crus, é uma das principais causas para a diminuição das propriedades energéticas desses óleos (STANISLAUS *et al.*, 2010).

A hidrodessulfurização é um processo antigo e bem estabelecido que envolve a retirada de enxofre de compostos sulfurados formando  $H_2S$  (SHAFI E HUTCHINGS, 2000). A preocupação no que diz respeito ao enxofre liberado remete aos gases poluentes emitidos como o  $SO_x$  e ao material particulado gerado da combustão parcial desses compostos. Como a legislação ambiental vem exigindo uma redução progressiva nos teores máximos de enxofre nos combustíveis e o fato dos óleos estarem cada vez mais pesados, surge a necessidade de modificar as condições de reação, a fim de produzir o chamado *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD). Para isso, é necessário buscar catalisadores mais ativos e condições operacionais a fim de se atingir as elevadas conversões de HDS (> 99,5%), a chamada hidrodessulfurização profunda (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Quanto à termodinâmica, as reações de HDS são essencialmente exotérmicas e irreversíveis nas condições empregadas industrialmente (GIRGIS E GATES, 1991).

O enxofre pode ser encontrado nas frações do petróleo sob a forma de moléculas diferentes, como por exemplo, tiofenos, sulfetos, mercaptanas, benzotiofenos e dibenzotiofenos. Reações típicas dos principais tipos de compostos sulfurados são apresentadas na Figura III-2.

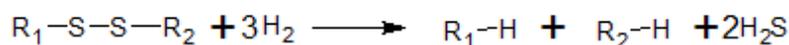
### Mercaptanas



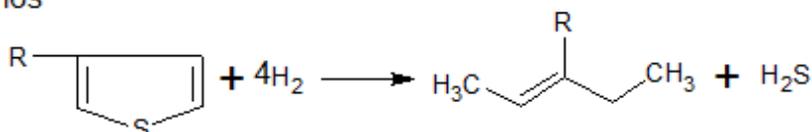
### Sulfetos



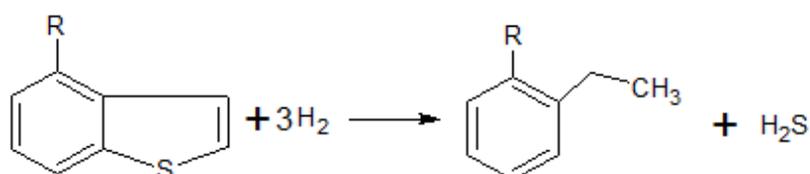
### Dissulfetos



### Tiofenos



### Benzotiofenos



### Dibenzotiofenos

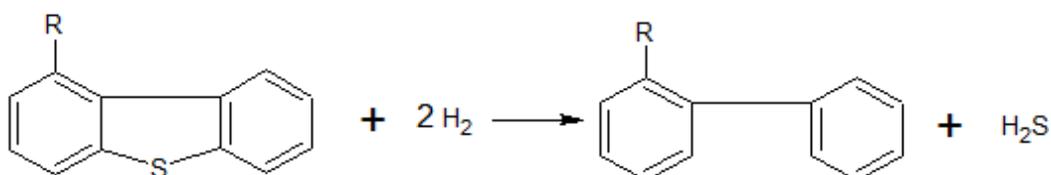


Figura III-2. Principais tipos de compostos sulfurados e suas reações.

Segundo KNUDSEN *et al.*(1999), os compostos sulfurados mais refratários são os dibenzotiofenos de maior massa molecular que contenham substituintes laterais em posições próximas do átomo de enxofre. Dentre eles, estão os alquildibenzotiofenos, principalmente aquelas com substituições nas posições 4 e 6 dos anéis aromáticos (GAO *et al.*, 2011). As moléculas usualmente utilizadas como modelos para a reação de HDS são o dibenzotiofeno (DBT) e o 4,6 dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), uma vez que nas condições normais de HDS apresentam menores conversões (SHAFI E HUTCHINGS, 2000).

As reações de HDS ocorrem por duas rotas: dessulfurização direta (DDS) ou hidrogenólise, na qual ocorre a quebra de pelo menos uma ligação C – S da molécula ou a hidrogenação de um dos anéis benzênicos (HID) levando à formação de intermediários hidrodibenzotiofênicos seguido da dessulfurização a

ciclohexilbenzenos e biciclohexilbenzenos (KNUDSEN *et al.*,1999; SHAFI E HUTCHINGS, 2000; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006).

A ocorrência preferencial de uma ou outra rota depende da forma como a molécula adsorve na superfície do sítio catalítico. Quando a adsorção ocorre através do átomo de enxofre, a rota preferencial é a DDS, se a adsorção for pela ligação  $\pi$ , a rota preferencial é a HID (LANDAU, 1997; GAO *et al.*, 2011). Há evidências na literatura de que as moléculas de DBT reagem preferencialmente pela via DDS enquanto o 4,6-DMDBT reage preferencialmente pela via HID (EGOROVA E PRINS, 2004; SANCHEZ-MINERO *et al.*, 2006; STANISLAUS *et al.*, 2010; GARCÍA-MARTINEZ *et al.*, 2012), o que ocorre provavelmente devido ao impedimento estérico do átomo de enxofre, causado pelos grupamentos metila.

A existência de dois tipos de sítios no catalisador de HDT é bem estabelecida (RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; GAO *et al.*, 2011). A presença de metilas adjacentes ao átomo de S dificulta a adsorção nos sítios de hidrogenólise mas não impedem a adsorção nos sítios de hidrogenação. Por outro lado, a taxa de reação de hidrogenação é menor que a de desulfurização. Desse modo, o 4,6-DMDBT segue a rota de hidrogenação, pois uma vez hidrogenado um dos ciclos aromáticos, o impedimento estérico do átomo de enxofre diminui e a molécula pode se coordenar ao sítio de hidrogenólise (LANDAU, 1997; SHAFI E HUTCHINGS, 2000).

LANDAU (1997) afirma ainda que os substituintes influenciam a HDS de DBTs de duas maneiras: reduzindo a reatividade e modificando a distribuição de produtos.

Nas Figuras III-3 e III-4 são apresentadas as principais rotas de reação do DBT e do 4,6-DMDBT, respectivamente.

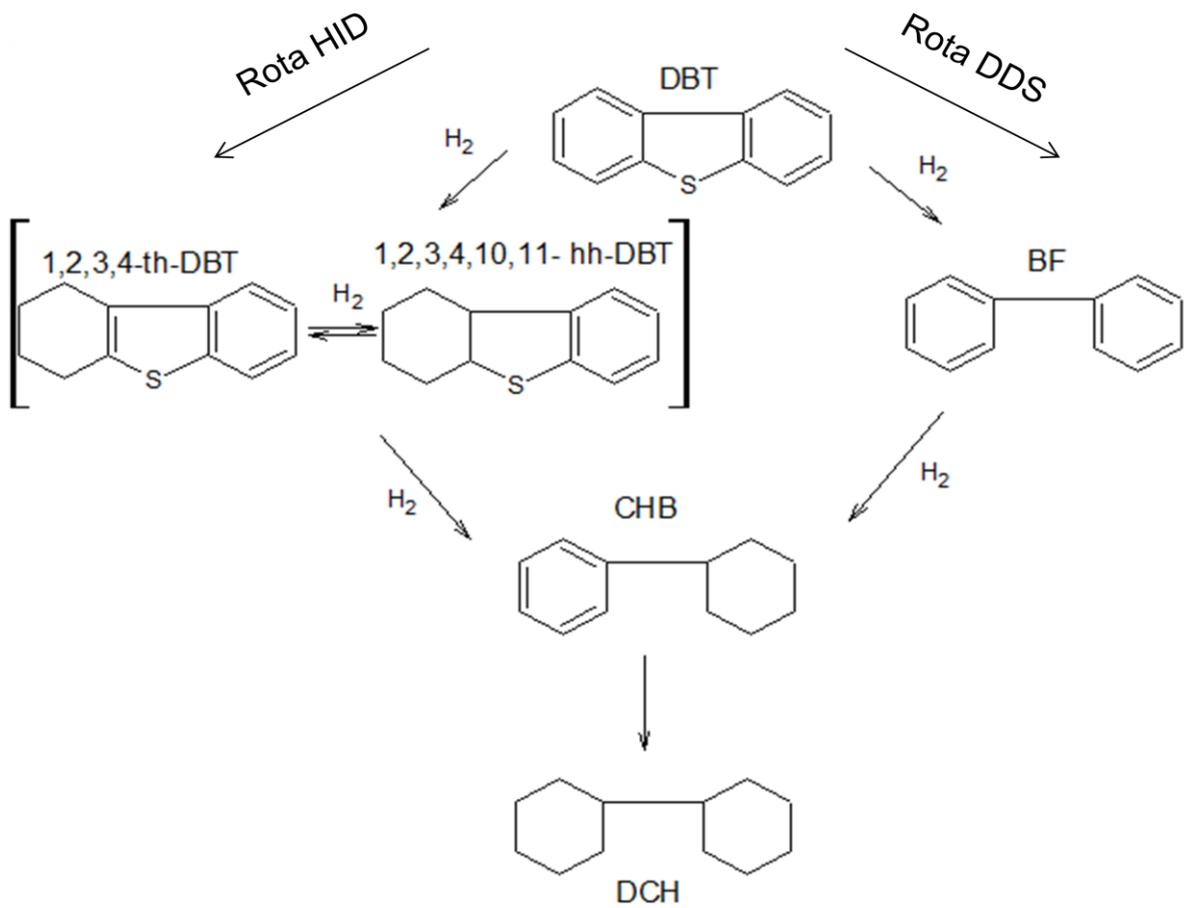


Figura III-3. Rotas de HDS para DBT (adaptado de LAREDO *et al.*, 2004).

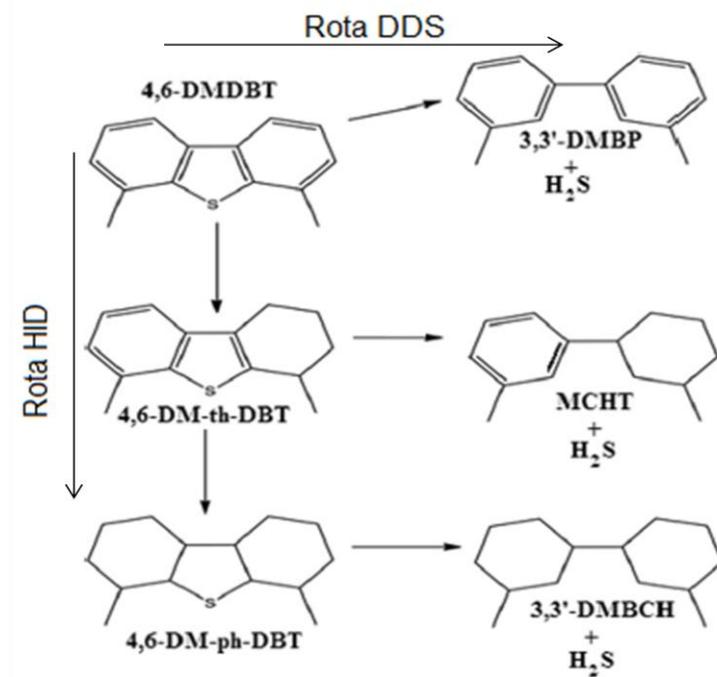


Figura III-4. Rotas de HDS para o 4,6-DMDBT (GARCIA-MARTINEZ *et al.*, 2012)

### III.1.4 Hidrodesnitrogenação

A compreensão e a otimização do processo de hidrodesnitrogenação que visa a retirada de nitrogênio de compostos presentes nos destilados médios de petróleo vêm sendo cada vez mais incentivadas, uma vez que há uma grande preocupação quanto às propriedades do combustível como estabilidade, formação de depósitos, evolução de cor, além de melhorar o desempenho de outras reações de HDT e proteger catalisadores sensíveis a nitrogenados em outros processos de refino (SHAW, 1988).

O nitrogênio está presente nas frações médias de petróleo, basicamente, na forma de compostos heterocíclicos. Há também a presença de compostos não heterocíclicos, como aminas alifáticas e nitrilas, mas estes são hidrogenados rapidamente, não oferecendo dificuldades ao processo de HDN (GIRGIS E GATES, 1991). Segundo LAREDO *et al.* (2013), a natureza dos compostos nitrogenados nas frações de óleo depende da origem da carga, do tipo de processo e da fração de destilação.

Os compostos heterocíclicos nitrogenados são separados em dois grandes grupos, os neutros e os básicos. Os neutros podem ser do tipo indol e carbazol e os básicos do tipo quinolina e acridina (ADAM *et al.*, 2009).

Para estudar as reações de HDN, a molécula mais utilizada é o carbazol, porque é a mais refratária, mas a quinolina também é largamente utilizada. JIAN E PRINS (1998) argumentam que a quinolina é uma ótima molécula para as reações de HDN devido ao seu mecanismo de reação, que representa a maior parte dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel. Além disso a característica básica desta molécula faz com que seja adsorvida mais fortemente nos catalisadores de HDT que os compostos nitrogenados não básicos.

Quanto à termodinâmica, acredita-se que a remoção de nitrogênio requer primeiro uma hidrogenação do anel aromático com a posterior quebra da ligação C – N (GIRGIS E GATES, 1991). A hidrogenólise se apresenta como uma etapa irreversível, mas a hidrogenação é uma etapa reversível.

Nas Figuras III-5 e III-6 são apresentados os esquemas reacionais da quinolina e do carbazol, respectivamente.

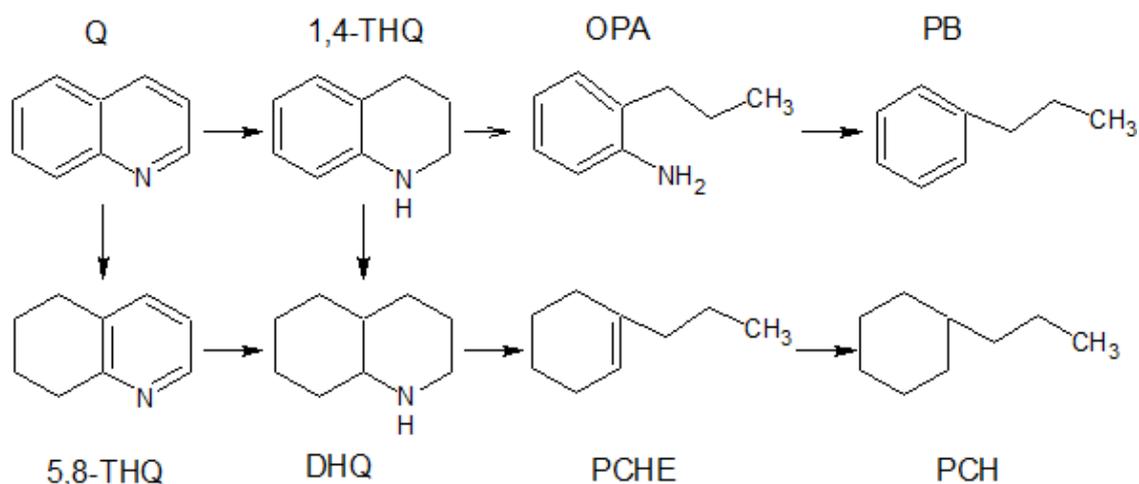


Figura III-5 Esquema reacional da Quinolina (adaptado de GARCÍA-MARTINEZ *et al.*, 2012)

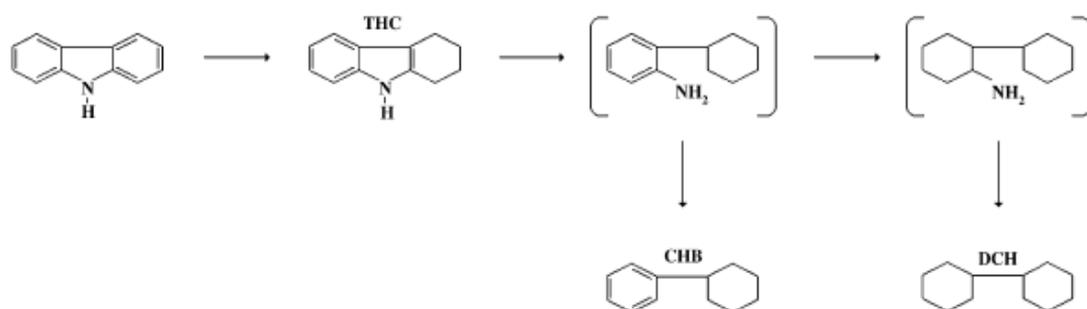


Figura III-6 Esquema reacional do carbazol (SÁNCHEZ-MINERO *et al.*, 2006)

### III.2 Catalisadores de HDS e HDN

Os catalisadores de HDS e HDN são geralmente constituídos de sulfetos mistos de metais de transição do grupo VI-B (Mo ou W) e do grupo VIII (Ni ou Co) suportados em óxido refratário, podendo haver alguns aditivos como fósforo e boro. Industrialmente, os catalisadores são preparados na forma oxidada e são sulfetados a temperaturas geralmente maiores que 300°C de modo a garantir total transformação do metal de óxido para sulfeto, maximizando a formação de fase ativa.

Em suas formulações, os óxidos de Mo, Ni, Co podem representar uma composição típica como: 15-25% m/m de MoO<sub>3</sub> e 2-6% m/m de NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Embora o teor total possa variar conforme a aplicação, a relação entre os metais do grupo VIII e do grupo IV não apresenta grandes variações, pois níveis máximos de atividade catalítica, são encontrados para relações atômicas Co(Ni)/[Co(Ni) + Mo(W)] de aproximadamente 0,3 (GRANGE E VANHAEREN, 1997). Tal resultado também foi encontrado por GAO *et al.* (2011), que estudaram o efeito da adição de

Ni em reações de HDS de DBT e 4,6-DMDBT. As taxas de reação alcançaram um máximo numa razão Ni/[Ni+Mo] de 0,3. É importante destacar que essa formulação é bem estabelecida para os catalisadores industriais.

No que diz respeito aos catalisadores contendo Ni ou Co, considera-se que este último é mais seletivo para reações de HDS direta enquanto que os catalisadores com Ni têm maior atividade de hidrogenação, favorecendo, portanto as reações de HDN, hidrogenação de aromáticos e a rota HID da transformação de compostos sulfurados refratários (KNUDSEN *et al.*, 1999).

O suporte no catalisador de HDT deve apresentar algumas características desejáveis tais como integridade mecânica e térmica, forma, área específica elevada para dispersão da fase ativa, porosidade adequada para permitir a difusão tanto de reagentes como produtos, interação adequada com os precursores da fase ativa (FERRAZ, 2007). O suporte mais empregado é a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e suas associações com sílica e zeólitas. A larga utilização da alumina como suporte é devido às suas boas propriedades mecânicas e texturais associadas a um baixo custo de produção quando comparado com outros materiais (BREYSSE *et al.*, 2003).

### **III.2.1 Estrutura dos catalisadores**

A célula unitária do sulfeto de molibdênio é constituída de um prisma triangular no qual os átomos de S ocupam os vértices do mesmo e o átomo de molibdênio o seu centro. Isto confere uma estrutura em forma de lamelas a este sulfeto, as quais podem formar empilhamentos onde as camadas de enxofre são separadas por forças de van der Waals. Esta é a base para o entendimento do papel do promotor na estrutura e na atividade dos catalisadores de HDT.

Há na literatura, vários modelos para a estrutura da fase ativa dos catalisadores de sulfetos mistos (JIAN E PRINS, 1996). Neste trabalho serão abordados os modelos da monocamada, do pseudo intercalamento, da sinergia de contato e da doação de elétrons ou modelo “Co – Mo – S”, que representam, aproximadamente, a evolução histórica do entendimento do comportamento dos catalisadores de HDT.

### **III.2.1.1 Modelo da monocamada**

LIPSCH E SCHUIT (1969) avaliaram a estrutura de catalisadores de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em suas conclusões, propuseram a inexistência de formação de espécies do tipo  $\text{CoMoO}_4$  e que o Co estaria disperso na alumina na forma de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Além disso, admitiram que a fase ativa do catalisador seria uma forma de  $\text{MoO}_3$  organizado em uma monocamada que ocuparia somente 20% do catalisador e que se mantém intacta quando da sua sulfetação. Tal proposta foi modificada por MASSOTH (1974), que também considerou efeitos estéricos. O autor propôs a existência de uma distribuição de forças na interação entre o molibdênio e a alumina, que seria afetada de forma diferente frente às etapas de redução e sulfetação. A etapa de sulfetação criaria vacâncias aniônicas e os átomos de Mo associados a essas vacâncias seriam coordenadamente insaturados, formando sítios de Lewis. O autor propôs ainda uma camada de  $\text{MoO}_2$  ligada em forma de cadeia na superfície do catalisador com o terceiro átomo de oxigênio ligando o molibdênio à alumina.

### **III.2.1.2 Modelo de pseudo intercalamento**

Esse modelo foi proposto inicialmente por VOORHOEVE E STUIVER (1971), que avaliaram o efeito da adição de níquel em catalisadores de tungstênio. Mais tarde, foi confirmado por FARRAGHER E COSEEE (1973), que trabalharam com catalisadores de molibdênio e cobalto. Tal modelo propõe a importância dos planos das bordas das camadas dos catalisadores de  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$ , na promoção com Co e Ni, respectivamente.

O termo pseudo-intercalamento se refere ao fato de que os átomos de Ni e Co estariam entre as camadas de  $\text{WS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ , respectivamente, o que aumentaria o número de sítios que promovem a hidrogenação de aromáticos (VOORHOEVE E STUIVER, 1971).

No entanto, se houver uma grande concentração do promotor, uma segunda fase contendo o mesmo pode ser formada, se separando daquela ligada ao Mo ou W. Tal evidência proporcionou o surgimento de outro modelo estrutural, o da sinergia de contato (CHIANELLI E DAAGE, 1989).

### **III.2.1.3 Modelo de sinergia de contato**

Esse modelo tenta explicar a formação dos sítios ativos e sua modificação durante a reação e foi proposto inicialmente por Delmon em 1979. Ele propõe que a atividade e a seletividade dos catalisadores estariam relacionadas à interação de duas fases distintas. Uma sinergia de contato entre essas duas fases ocorre durante a reação de HDS (GRANGE E VANHAEREN, 1997).

Uma das fases é  $\text{Co}_9\text{S}_8$  que é capaz de ativar o hidrogênio o qual migra, através de um mecanismo conhecido como derramamento (*spillover*) de hidrogênio, para a fase  $\text{MoS}_2$  modificando a natureza dos sítios ali presentes e aumentando sua atividade. Neste modelo, o composto orgânico interage com a fase  $\text{MoS}_2$ .

Dois tipos de sítio podem ser formados: um sítio seria formado por um átomo de Mo triplamente insaturado tendo acoplado a ele um radical  $-\text{SH}$ . Esse sítio seria responsável pelo rompimento da ligação C – S, promovendo a reação de hidrogenólise. O outro tipo de sítio seria constituído somente pelo átomo de Mo triplamente insaturado, promovendo então a hidrogenação do anel aromático (DELMON, 1993). A criação destas vacâncias e a disponibilidade de  $\text{H}_2$  ativado para a reação seriam regulados pela fase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Muitos dos experimentos utilizados na demonstração deste conceito foram realizados com misturas mecânicas de catalisadores contendo as fases ativas separadamente. Neste contexto, a ocorrência de *spillover* de hidrogênio, fenômeno também verificado em outros sistemas catalíticos, parece ser a explicação mais adequada para o aumento de atividade dos sistemas catalíticos contendo ambos os sulfetos do grupo VI e VIII.

### **III.2.1.4 Modelo de fase Co-Mo-S**

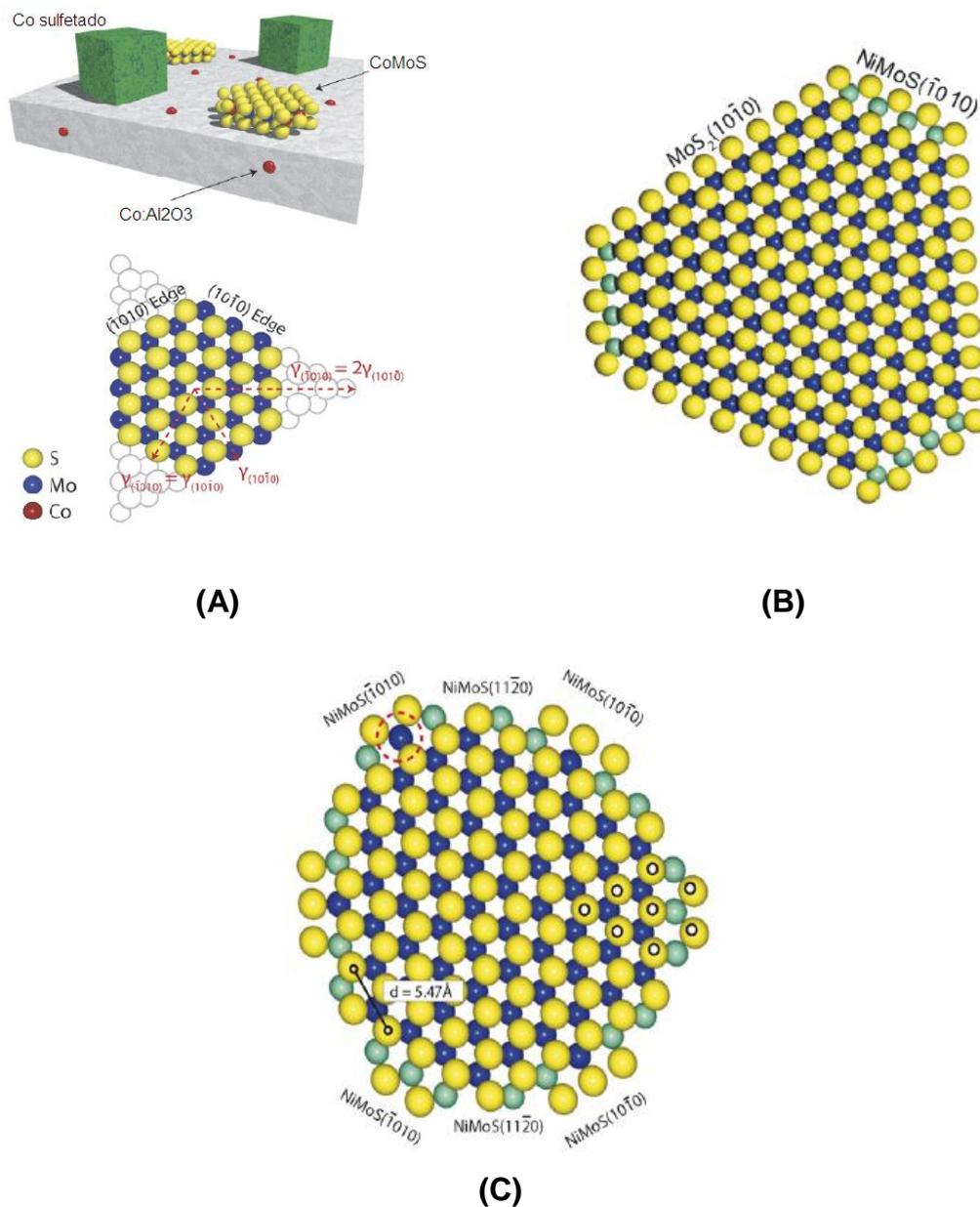
Estudos de espectroscopia Mossbauer realizados na década de 80 sugeriram a formação de uma nova fase sulfetada ao se incorporar Co ao sulfeto de molibdênio, a qual se denominou, genericamente, de fase CoMoS. Mostrou-se também a existência de uma correlação entre a intensidade do sinal associado a esta fase e a atividade catalítica.

Do ponto de vista estrutural, acredita-se que esses átomos estejam localizados nas bordas das nanoestruturas de  $\text{MoS}_2$  formando espécies Co–Mo–S e Ni–Mo–S que promoveriam o aumento da atividade dos catalisadores (TOPSOE, 2007; LAURITSEN *et al.*, 2007).

A maior parte dos estudos foi realizada com o objetivo de compreender o papel do cobalto sobre a fase ativa dos catalisadores (TOPSOE, 2007; VOGELAAR *et al.*, 2009). Além disso, há evidências da existência de dois tipos de estrutura para as fases ativas dos catalisadores (TOPSOE *et al.*, 1996). A fase do tipo I possui uma forte interação com o suporte, contemplando interações Mo-O-Al e apresentando menor atividade catalítica. Ao contrário, a fase do tipo II seria completamente sulfetada, com menor interação com o suporte e uma maior atividade catalítica (EIJSBOUTS *et al.*, 1991; ZHOU *et al.*, 2009).

Em relação aos catalisadores NiMo poucos trabalhos são relatados na literatura. No entanto, LAURITSEN *et al.* (2007) observaram a formação de dois tipos de sítios ativos. O primeiro é um tipo de sítio similar ao do Co – Mo – S, com estrutura triangular truncada; o outro sítio apresenta uma estrutura mais complexa com forma dodecagonal. Há indícios de que os sítios Ni – Mo – S tipo I têm coordenação tetraédrica enquanto os de tipo II possuem coordenação octaédrica. Na Figura III-7 é apresentada uma representação esquemática desses sítios.

Há relatos de que a elevação da temperatura de sulfetação diminua o número de sítios do tipo I e aumente o número dos do tipo II (EIJSBOUTS *et al.*, 1991). Isso ocorre por que o aumento na temperatura provoca a quebra de ligações entre os promotores e a alumina. No entanto, a formação de sítios do tipo II em temperaturas elevadas não é muito adequada uma vez que altas temperaturas podem causar a sinterização do catalisador. Para resolver esta questão, novas técnicas de preparo vêm sendo pesquisadas utilizando outros aditivos e agentes quelantes (TOPSOE, 2007).



**Figura III-7. Sítios ativos para os catalisadores sulfetados**  
 (A) Co – Mo – S, (B) Ni – Mo – S – Tipo I, (C) Ni – Mo – S – Tipo II (Lauritsen *et al.*, 2007)

O uso de agentes quelantes, por exemplo ácido cítrico, promove uma sulfetação completa do Ni, formando mais fase ativa do tipo II e maior distribuição dos sulfetos metálicos na superfície. Essa maior distribuição de Ni e Mo é devido à formação de complexos tais como níquel-citrato e molibdênio-citrato. Tais complexos retardam a sulfetação do níquel a baixas temperaturas, fazendo com que o molibdênio seja sulfetado primeiro, permitindo, assim, a deposição do níquel nas extremidades da camada  $\text{MoS}_2$ , promovendo maior formação de fase mais ativa do

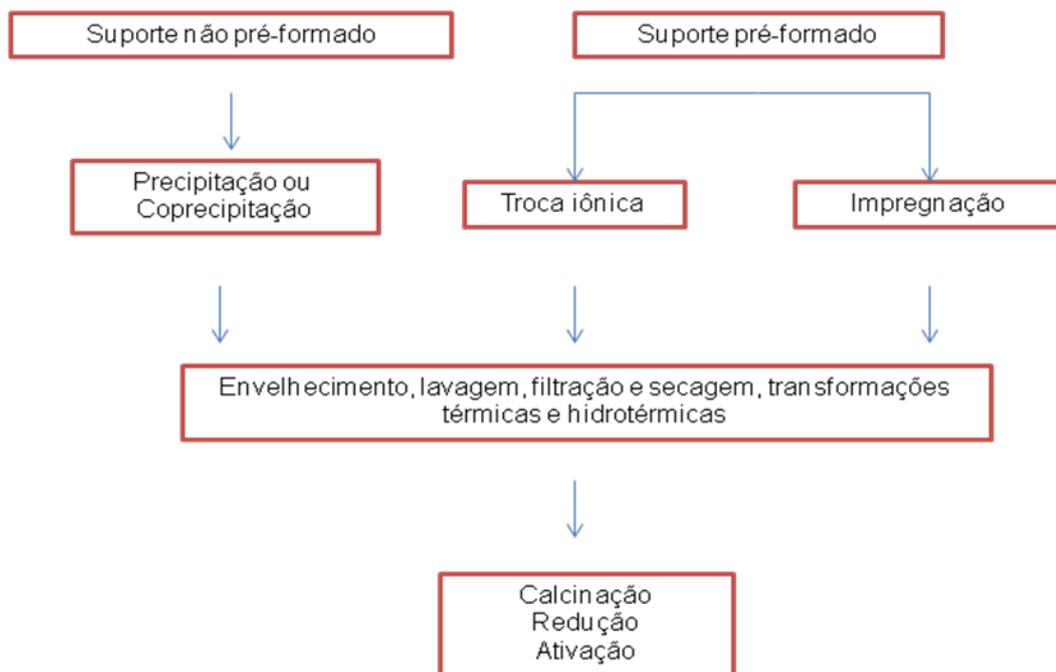
tipo II. Se não houvesse esse retardo, o níquel seria sulfetado antes, formando uma menor quantidade de fase do tipo II, além de possibilitar a deposição desse composto de níquel sulfetado sobre a fase ativa do catalisador (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2013; KLIMOVA *et al.*, 2013).

Um dos agentes quelantes mais estudado atualmente é o ácido cítrico (AC), principalmente devido à sua facilidade de manuseio, obtenção e custo relativamente menor se comparado a outros agentes, como ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CyDTA) e ácido nitriloacético (NTA) (CALDERÓN-MAGDALENO *et al.*, 2013; KLIMOVA *et al.*, 2013).

### **III.2.2 Técnicas de preparo de catalisadores**

A preparação de catalisadores não é uma tentativa de vários experimentos, mas requer conhecimentos de fenômenos químicos, físicos e físico-químicos para ser bem realizada. O que se busca na realidade é identificar quais os parâmetros fundamentais no preparo que vão levar a um catalisador com as características desejadas. Em geral, procura-se conhecer os fenômenos de adsorção e dessorção: forças de ligação, energias de atração e de repulsão, fenômenos geométricos e eletrônicos, que prevêm com razoável precisão a otimização do processo de preparação (SCHMAL, 2011).

As principais técnicas de preparo de catalisadores são a precipitação/co-precipitação, a troca iônica e a impregnação, cada uma com sua especificação e finalidade. Um esquema simplificado da preparação de catalisadores é apresentado na Figura III-8.



**Figura III-8. Esquema geral de preparação de catalisadores (SCHMAL, 2011).**

Após o preparo são normalmente realizadas etapas de secagem e calcinação. Durante a secagem, eliminam-se solventes e resíduos. Há perda de massa e esta depende da taxa de aquecimento. Quando a secagem é feita após a impregnação úmida, a taxa de aquecimento é importante para a eliminação do solvente.

Durante a calcinação, há a decomposição dos hidróxidos, carbonatos para formar os óxidos ou reação química, transformando compostos. Pode-se ter decomposição ou transformação de fases. O processo de calcinação tem um papel importante nas propriedades texturais e morfológicas, afetando área específica, volume de poros e estrutura (SCHMAL, 2011).

### **III.2.2.1 Impregnação**

A técnica de impregnação se baseia na adsorção da fase ativa sobre um suporte. Parte-se de uma solução do metal com concentração tal que atinja um teor desejado sobre o suporte. Após a adsorção, o catalisador é seco e calcinado, garantindo que o metal esteja fixo e estável sobre o suporte. Quanto ao suporte, este pode ser inerte ou parcialmente ativo (SCHMAL, 2011).

A impregnação é feita com uma solução do precursor que provoque o preenchimento dos poros do suporte, devendo-se conhecer previamente o volume de poros do mesmo. A esse tipo de impregnação na qual o volume de solução equivale ao volume de poros do suporte se dá o nome de impregnação ao ponto

úmido ou impregnação seca. Quando o volume de solução é bem maior que o volume de poros, chama-se impregnação úmida. Dessa forma, pode-se classificar a técnica em dois tipos: Sem interação com o suporte e com interação com o suporte.

Na impregnação sem interação com o suporte, tem-se o fenômeno de difusão ou molhamento. Quando há difusão, é importante garantir que o tempo de impregnação seja maior que o tempo de difusão. Quanto à impregnação com interação, há ligações covalentes e ligações iônicas, formando espécies melhor aderidas à superfície.

Em geral, esta técnica deve ser feita de tal maneira que se obtenha uma distribuição o mais homogênea possível.

Na impregnação, os parâmetros mais importantes são os precursores, a concentração, a temperatura, o tempo de impregnação, o pH e o número de impregnações. Quanto aos precursores, sua escolha influi sobre os tamanhos de diâmetro de partícula e sobre a distribuição das partículas no catalisador.

Quanto ao tempo de impregnação, há limites de concentração máxima depositada sobre um suporte. Tempos muito curtos geram uma distribuição do metal concentrado na superfície externa. Tempos mais longos melhoram a distribuição do metal no interior dos poros, uma vez que a difusão já aconteceu.

O tempo de impregnação é importante principalmente para catalisadores pré-moldados. Para aumentar a concentração do metal, podem-se utilizar impregnações sucessivas até atingir o teor desejado (SCHMAL, 2011).

O pH também é importante uma vez que dependendo do pH utilizado, o ponto isoelétrico do suporte pode ser alcançado e a relação dos precursores com o suporte pode ser modificada, podendo alterar as espécies formadas na superfície do catalisador.

### **III.2.3 Aditivos dos catalisadores**

Além dos metais do grupo VIII, consagrados industrialmente como promotores dos catalisadores de HDT, outros aditivos são investigados pela literatura e indústria. Dentre eles estão o flúor, fósforo, boro. Tais aditivos não interagem com os sítios ativos sulfetados em si, apresentando efeitos secundários (SUN *et al.*, 2003).

Ao flúor é atribuído um aumento na acidez do catalisador, levando a um aumento da atividade em reações de HDS e HDN para teores até 3 % m/m. Além

disso, reações de isomerização e craqueamento de hidrocarbonetos também são facilitadas. É aceito que o flúor altera a estrutura dos sulfetos metálicos, criando sítios mais ativos (SUN *et al.*, 2003). Não é um aditivo de uso generalizado em catalisadores comerciais.

Quanto ao efeito do boro, FERDOUS *et al.* (2004b) indicam que a adição do promotor provoca um aumento na acidez, aumentando a atividade das reações de HDN e hidrogenação de aromáticos. Industrialmente é utilizado sozinho ou em formulações também contendo fósforo.

### **III.2.3.1 Efeitos da adição de fósforo em catalisadores de HDS e HDN**

SUN *et al.* (2003) avaliaram o papel do fósforo em catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores constataram que a adição de fósforo a alumina reduz a quantidade de sítios básicos, sua área específica, além de modificar sua carga superficial.

ZHOU *et al.* (2009) afirmam que o aumento do teor de fósforo provoca uma alteração na dispersão do molibdênio sobre o suporte. A adição de até 1 % m/m de P provoca um aumento do número de camadas de MoS<sub>2</sub>, diminuindo a interação com o suporte, formando maior proporção de sítios do tipo II. Teores mais elevados de fósforo (até 2,3% m/m) provocam um aumento das camadas de fase ativa, diminuindo a dispersão. FERDOUS *et al.* (2004) relataram que o fósforo não provoca alterações na cristalinidade da alumina, mas pode provocar redução da sua área específica devido ao bloqueio dos poros da alumina pelo material impregnado e pela sua solubilidade parcial em meio ácido. No entanto, os autores não observaram esse efeito para catalisadores com teor de P de 2,7 % m/m. LIU *et al.* (2004) observaram que o fósforo pode provocar leve aumento na área específica devido ao melhoramento na dispersão metálica.

A presença do fósforo diminui a interação do molibdênio com a alumina resultando na formação de poliânions que são sulfetados mais facilmente produzindo catalisadores mais ativos, induzindo a formação de estruturas Ni – Mo – S tipo II (EIJSBOUTS *et al.* 1991; SUN *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2004). FERDOUS *et al.* (2005) afirmam que a capacidade de sulfetação dos catalisadores aumenta com a utilização de fósforo como promotor, isso para catalisadores com até 2,7 % m/m de P.

Os sítios do tipo II são mais bem formados na presença de fósforo uma vez que a maior polarização do  $P^{5+}$  em relação ao  $Al^{3+}$  provoca uma diminuição da redutibilidade do Ni (ZHOU *et al.*, 2009).

O fósforo não influencia somente a estrutura do molibdênio, mas também promove a formação de maior proporção de espécies de Ni em coordenação octaédrica, em detrimento das tetraédricas, conhecidas por interagir mais fortemente com a alumina e, portanto, serem mais difíceis de se sulfetar. Assim, aumenta a densidade de sítios NiMoS, a fase ativa do catalisador (JONES *et al.*, 1995; SUN *et al.*, 2003).

Não há consenso entre os pesquisadores quanto aos efeitos do fósforo na HDS de tiofenos. Alguns consideram que a atividade do catalisador aumenta enquanto outros constataram sua diminuição. EIJSBOUTS *et al.* (1991) estudaram a HDS de tiofenos e perceberam que a adição de fósforo diminuía a atividade do catalisador, o mesmo efeito negativo foi constatado por FERDOUS *et al.* (2004b), que afirmaram que a adição de fósforo não alterou significativamente a conversão de DBT. No entanto, para ZHOU *et al.* (2009) e JONES *et al.* (1995), a conversão de DBT aumentou devido à adição de fósforo sendo a rota HID priorizada.

KWAK *et al.* (1999) sugerem ainda que a conversão de sulfurados aumentou devido ao aumento na acidez de Brønsted provocada pelo promotor, o que ocorreria da seguinte forma: ácido fosfórico interage com a alumina através uma ligação única, permitindo que as outras duas hidroxilas fiquem disponíveis e formem sítios de Brønsted. LIU *et al.* (2004) sugerem que a adição de fósforo aumenta levemente a densidade de sítios ácidos moderados e fortes.

Segundo EIJSBOUTS *et al.* (1991), a adição de fósforo para catalisadores com elevados teores de níquel reduz a atividade devido à diminuição da dispersão da fase Ni – Mo – S, além de promover as reações de eliminação de nitrogênio e enxofre.

A adição de fósforo em catalisadores NiMo promove um aumento da conversão nas reações de HDN (EIJSBOUTS *et al.*, 1991; FERDOUS *et al.*, 2004b; LIU *et al.* 2004). LEWIS E KYDD (1991) e JONES *et al.* (1995) reportaram que um aumento na acidez da superfície do catalisador decorrente da adição de fósforo em pequenas quantidades, o que causaria um aumento na atividade para as reações de HDN. Segundo FERDOUS *et al.* (2004b), a adição de fósforo a catalisadores do tipo

NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta o número de sítios ácidos fracos e intermediários e por isso há um aumento da atividade em reações de HDN.

Segundo JIAN E PRINS (1996), o fósforo aumenta o número de sítios ativos do catalisador responsáveis pela hidrogenação do anel aromático da orto-propilanilina nas reações de HDN. Em trabalho posterior, JIAN E PRINS (1998) estudaram a hidrogenação de quinolina e também observaram um pequeno efeito positivo do fósforo sobre essa reação.

ZHOU *et al.* (2009) avaliaram o papel do fósforo em reações de HDN de quinolina. Eles observaram que a presença de fósforo nos catalisadores aumentou a conversão de quinolina devido ao maior número de sítios ativos do tipo II existentes nos catalisadores com fósforo.

### III.3 Efeitos de inibição

Alguns compostos podem provocar a inibição dos sítios ativos dos catalisadores de HDS. Dentre eles se encontram o próprio H<sub>2</sub>S, subproduto da reação, e os compostos nitrogenados, geralmente presentes nas frações de petróleo.

EGOROVA E PRINS (2004) estudaram o efeito da pressão parcial de H<sub>2</sub>S na conversão de DBT e 4,6-DMDBT. Os autores observaram que a presença de H<sub>2</sub>S no meio reacional inibe fortemente as reações de HDS, tanto para o DBT quanto para o 4,6-DMDBT e esse efeito é mais acentuado para catalisadores contendo promotores como os do tipo NiMo e CoMo. Os autores também sugeriram que a pressão parcial de H<sub>2</sub>S aumenta a seletividade para intermediários parcialmente hidrogenados.

Quanto às rotas de reação, os autores indicam que a rota DDS é mais prejudicada pela presença de H<sub>2</sub>S em relação à HID. Para KABE *et al.* (2001), este comportamento pode ser atribuído ao fato do H<sub>2</sub>S se adsorver mais fortemente aos sítios que promovem a reação via DDS. Constatações similares foram feitas por outros autores (SHAFI E HUTCHINGS, 2000; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006; STANISLAUS *et al.*, 2010).

Quanto à inibição por compostos nitrogenados, é geralmente sugerido que há uma competição entre os compostos nitrogenados e os sulfurados pela adsorção nos sítios ativos durante as reações de HDS (GARCÍA-MARTINEZ *et al.*, 2012). O impacto do efeito inibitório, no entanto, depende do tipo de composto nitrogenado

presente no meio reacional. De acordo com STANISLAUS *et al.* (2010), os compostos nitrogenados básicos como a acridina são os que têm maiores efeitos sobre as reações de HDS. Segundo LAREDO *et al.* (2013), há uma divergência quanto às espécies nitrogenadas que provocam maior inibição. Alguns autores afirmam que a quinolina apresenta um maior efeito inibitório do que o carbazol (KWAK *et al.*, 2001; LAREDO *et al.*, 2001), enquanto HAN *et al.* (2010) obtiveram um resultado oposto.

MURTI *et al.* (2003) estudaram o efeito de espécies nitrogenadas em reações de HDS utilizando catalisadores do tipo Ni – Mo – S e Co – Mo – S/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores observaram que catalisadores com grande quantidade de sítios ácidos são mais suscetíveis à inibição. Além disso, afirmam que esses efeitos são evidenciados quando a competição ocorre entre um composto nitrogenado e um composto sulfurado refratário, como é o caso do 4,6-DMDBT.

A rota HID é mais inibida do que a DDS para o 4,6-DMDBT. O comportamento inverso é observado para o DBT. Em alguns casos, a rota DDS é favorecida, mesmo havendo uma redução global da HDS. Tais resultados sugerem que as reações de HDS ocorrem em dois tipos de sítios diferentes (STANISLAUS *et al.*, 2010). GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.* (2012) observaram que os compostos nitrogenados inibem tanto a rota DDS quanto a HID. Em trabalho anterior do grupo, POLCK (2010) observou que a quinolina compete pelos mesmos sítios de hidrogenação nos quais o 4,6-DMDBT é adsorvido na superfícies do catalisador, inibindo mais a rota HID.

## IV. Materiais e métodos

### IV.1 Materiais

#### IV.1.1 Reagentes

- Hidrogênio U.P. (Linde Gás)
- Nitrogênio U.P. (Linde Gás)
- 4,6-Dimetildibenzotiofeno 97% (Sigma-Aldrich)
- 3,3'-Dimetilbifenil 99% (Sigma-Aldrich)
- 4,4'-Dimetilbifenil 97% (Sigma-Aldrich)
- Quinolina 96% (Acros Organics)
- 1,2,3,4-Tetrahydroquinolina (THQ) 98% (Sigma-Aldrich)
- 2-Propilanilina 97% (Sigma-Aldrich)
- Decahidroquinolina 97% (Sigma-Aldrich)
- Propilbenzeno 99% (Sigma-Aldrich)
- Propilciclohexano (PCH) 99% (Sigma-Aldrich)
- Dissulfeto de carbono P.A. (Vetec)
- n-hexano 97% (Vetec)
- Mistura de n-parafinas (C13 - C18)<sup>1</sup>
- Alumina PURAL SB (CENPES/ PETROBRAS)
- Nitrato de níquel P.A. (Acros)
- Ácido fosfórico 85% P.A. (Isofar)
- Heptamolibdato de amônio P.A. (Merck)

### IV.2 Métodos

#### IV.2.1 Preparo dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados utilizando alumina Pural SB (Sasol) na granulometria 60-100 *mesh* Tyler (0,250 – 0,149 mm).

, através da técnica de impregnação ao ponto úmido. A formulação foi baseada na composição de um catalisador comercial relatada por GARCÍA-

---

<sup>1</sup> Mistura de hidrocarbonetos C13 - C18 fornecida pelo CENPES-PETROBRAS.

MARTÍNEZ *et al.*, 2012: composição de 15% m/m de MoO<sub>3</sub> e razão atômica Ni/(Ni+Mo) de 0,3. Essa razão Ni/Mo é bem estabelecida na literatura, conforme apontam GRANGE E VANHAEREN (1997). Os precursores utilizados para a impregnação foram o heptamolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). O teor de fósforo variou entre 0 e 4 % m/m, sendo preparados 5 catalisadores.

O volume de poros da alumina seca foi medido utilizando água deionizada com o objetivo de calcular o volume máximo de líquido permitido durante todo o procedimento de solubilização de sais e impregnação. A alumina foi previamente seca em estufa a 120 °C por 95 minutos.

No processo de solubilização, o ácido fosfórico foi adicionado à água deionizada, com posterior medição do pH. Em seguida, solubilizou-se lentamente heptamolibdato de amônio com vigorosa agitação para total mistura e adicionou-se o nitrato de níquel. Foi realizado então o ajuste do pH da solução para 3 através de ácido nítrico ou hidróxido de amônio. Por fim, a solução com pH já corrigido foi adicionada lentamente à alumina com constante homogeneização, de modo a evitar formação de grânulos.

Para o catalisador sem fósforo foram realizadas duas etapas de impregnação ao ponto úmido de forma sucessiva, visto que ocorre precipitação dos sais durante a correção do pH quando feita somente uma etapa de impregnação. Para os demais catalisadores, foi possível realizar uma única etapa de impregnação.

Após a impregnação, foi feita a secagem dos catalisadores a 120°C por 12 horas e posterior calcinação a 450°C por 1 hora (FERRAZ, 2007).

A padronização da identificação dos catalisadores foi realizada da seguinte maneira: NiMoXP, sendo X o percentual mássico de fósforo presente.

## **IV.2.2 Caracterização dos catalisadores**

### **IV.2.2.1 Análise química**

#### ***Fluorescência de raios X (FRX)***

A composição química dos catalisadores calcinados foi determinada através de um espectrômetro de raios X Rigaku modelo Primini utilizando pastilhas auto suportadas dos catalisadores.

#### **IV.2.2.2 Análise estrutural**

##### **Difração de raios X (DRX)**

Trata-se de uma técnica utilizada para a identificação da estrutura e composição de materiais cristalinos. As análises de difração de raios-X foram feitas em um difratômetro Rigaku – Miniflex usando radiação  $K\alpha$  do cobre filtrada usando um monocromador a 30 kV, 15 mA, com velocidade de  $0,05^\circ \cdot s^{-1}$  e uma varredura de um ângulo ( $2\theta$ ) em uma faixa de 2-80°.

#### **IV.2.2.3 Análise textural**

##### **Adsorção de nitrogênio**

A realização de análise textural tem como objetivo determinar a área específica e a distribuição de volume de poros.

As medidas de adsorção física de  $N_2$  foram realizadas a  $-196^\circ C$  em um equipamento TriStar 3000 da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a  $300^\circ C$  por 18 h. A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller) (CIOLA, 1988). A área e o volume de microporos foram determinados pelo método t, enquanto a área e volume de mesoporos pelo método BJH (BARRETT *et al.*, 1951).

#### **IV.2.2.4 Análise térmica**

##### **Termogravimetria**

A termogravimetria foi a técnica empregada para a medição da variação de massa de uma determinada amostra em função do aumento de temperatura.

As análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras calcinadas, sendo utilizado o Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer modelo Pyris 1 TGA. Cerca de 10 mg de amostra foram aquecidas até  $700^\circ C$  a uma taxa de  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , sob fluxo de  $N_2$  de  $20 mL \cdot min^{-1}$ .

#### **IV.2.2.5 Análise de propriedades redutoras**

##### **Redução em temperatura programada (TPR)**

Os catalisadores foram analisados pela técnica de redução em temperatura programada em uma unidade de multipropósito equipada com detector de condutividade térmica. As amostras, previamente secas em estufa a  $120^\circ C$  por 12

horas, foram pesadas e introduzidas em um reator de quartzo. Foi realizado um pré-tratamento que consistiu na secagem *in situ* a 150°C durante 30 minutos sob fluxo de argônio. Em seguida, os catalisadores foram esfriados até a temperatura ambiente e, então, reduzidos por uma mistura de 10% v/v de hidrogênio em argônio com vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup>. O conjunto foi aquecido até 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e a amperagem do detector mantida em 140 mA, sendo mantida essa temperatura por 30 min.

#### **IV.2.2.6 Espectroscopia de refletância difusa – DRS**

A técnica de DRS na região do UV-VIS foi utilizada de modo a caracterizar o estado de eletrônico dos metais (Ni e Mo) presentes nos catalisadores.

Os espectros de DRS dos catalisadores calcinados foram obtidos na faixa de varredura de 200 a 850 nm. A alumina foi utilizada como referência. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Cary 5000, com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. A função  $F(R^\infty)$  da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) foi utilizada para obtenção dos espectros ( $R^\infty$  é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência). Não houve pré-tratamento das amostras (WECKHUYSEN e SCHOONHEYDT, 2000).

#### **IV.2.2.7 Análise da composição química na superfície**

##### **Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)**

A técnica de XPS tem como objetivo medir composição elementar, fórmula empírica e estados químico e eletrônico dos elementos existentes na superfície do material.

A análise foi realizada utilizando uma estação de análise de superfícies que opera em ultra alto vácuo (UHV), utilizando um espectrômetro eletrônico equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS 150 - SPECS e com canhão de raios X (XR-50) com fonte de  $K\alpha$  Al (fonte de raios X suave de 1486,6 eV não monocromática). A pressão de base na câmara de análise foi mantida na faixa de  $5 \times 10^{-10}$  a  $1 \times 10^{-9}$  mbar. O anodo foi operado a 10 W (10 kV, 10 mA) e o analisador a uma energia de passagem constante de 50 eV para espectros de varredura e 20 eV para as regiões selecionadas. A energia de ligação do C1s de 284,6 eV foi utilizada

como referência para a determinação da energia de ligação, sendo o software de análise o CasaXPS versão 2.3.14 e a identificação das espécies feita de acordo com o banco de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology).

#### ***IV.2.2.8 Espectroscopia de Laser Raman***

A análise de espectroscopia Raman tem como base a excitação vibracional das moléculas quando atingidas por um fóton. A partir da energia liberada, é possível identificar ligações químicas e espécies presentes na amostra.

O equipamento utilizado foi o HORIBA HR8000, com excitação de laser de 632 nm. Os espectros foram obtidos utilizando uma potência de 20 mW.

#### ***IV.2.2.9 Análise de Acidez***

Foram utilizadas duas técnicas para caracterização da acidez dos catalisadores: dessorção por temperatura programada de n-propilamina (TPD) para quantificar a densidade de sítios ácidos de Brönsted e a espectroscopia na região do infravermelho por piridina adsorvida para caracterizar a natureza dos sítios ácidos.

#### ***Dessorção de n-propilamina por temperatura programada (TPD)***

A técnica de TPD de n-propilamina se baseia na adsorção de alquilaminas em sólidos ácidos, que reagem na superfície do catalisador através de reações do tipo eliminação de Hoffman, indicando a presença do íon alquilamônio e o sítio como sendo um sítio ácido de Brönsted.

Durante a termodessorção, as moléculas de n-propilamina fisissorvidas e aquelas adsorvidas em sítios não específicos são dessorvidas sem reagir a temperaturas inferiores a 300 °C. A partir dessa temperatura, o complexo formado nos sítios de Brönsted se decompõe produzindo propeno e amônia.

As análises de TPD de n-propilamina foram realizadas no equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas PFEIFFER, modelo OMNISTAR™ 422.

Para o ensaio foram utilizados 0,2 g de amostra, tratadas a 500 °C por 1h sob fluxo de hélio de 20 mL.min<sup>-1</sup> com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. A amostra foi então resfriada a temperatura ambiente e submetida a pulsos de n-propilamina em hélio na mesma temperatura. Após a saturação, a amostra foi mantida sob fluxo de

hélio por 30 min. A temperatura da amostra foi elevada para 200 °C sob taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup> de modo a remover a n-propilamina fisissorvida. A amostra foi então aquecida até 500 °C com uma taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup>, sendo a temperatura mantida em 500 °C por 2h.

As massas 15 (amônia), 41 (propeno) e 59 (n-propilamina) foram acompanhadas pelo espectrômetro de massas, mas somente a massa de propeno foi utilizada para quantificação dos sítios ácidos. Ao final do TPD, foram injetados pulsos de propeno de modo a fazer a calibração do sinal do espectrômetro de massas e quantificação da densidade de sítios.

### ***Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)***

Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Nicolet, modelo Magna-IR 760, utilizando-se pastilhas auto-suportadas de menor espessura possível (aproximadamente 10 mg.cm<sup>-2</sup>).

As pastilhas foram pré-tratadas em célula de vidro sob fluxo de O<sub>2</sub> na temperatura de 450 °C, de modo a retirar material orgânico e água da superfície durante 1h. Após esse período e na mesma temperatura, as pastilhas foram submetidas a vácuo de 5,0 x 10<sup>-6</sup> MPa, durante 5 horas. As amostras foram, então resfriadas até a temperatura ambiente e o espectro de referência foi coletado.

A adsorção de piridina foi realizada a uma pressão do reagente de 0,06 MPa durante 10 min. A dessorção foi feita em 150 °C durante 2 horas. Após esse período, um novo espectro foi coletado. Os espectros analisados são obtidos a partir da subtração dos espectros obtidos da adsorção em relação aos seus respectivos espectro de referência.

### ***IV.2.2.10 Ressonância magnética nuclear de <sup>27</sup>Al e <sup>31</sup>P***

As análises de RMN de sólidos <sup>27</sup>Al e <sup>31</sup>P foram realizadas utilizando um equipamento Varian IINFINITY-PLUS-400 equipado com sondas VT CP/MAS de 4.0 mm e 2.5 mm, específicas para amostras sólidas, respectivamente. Para as análises de RMN de <sup>27</sup>Al, foi utilizada uma frequência de 103,9 MHz, com pulsos de 1 μs (180°), com 5000 scans em um intervalo de 0,5 s. As mudanças químicas foram referenciadas ao AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0 ppm). A análise de RMN de <sup>31</sup>P foi realizada em uma

frequência de ressonância de 161,4 MHz. As mudanças químicas foram referenciadas ao ácido fosfórico 85% (0 ppm). Foram obtidos pulsos de 4  $\mu$ s (90°), com 2048 scans em um intervalo de 5 s.

#### **IV.2.2.11 Quimissorção de NO**

O objetivo da técnica é a quantificação da densidade de sítios ativos totais através de quantificação de NO adsorvido nos catalisadores sulfetados.

As amostras foram pesadas (0,1g) e tratadas termicamente *in situ*, utilizando o equipamento AutoChem 2920 da Micromeritics, sob fluxo de ar sintético (60  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), a uma taxa de  $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  até  $140^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta condição por 20 min.

Após o tratamento térmico, as amostras foram purgadas com He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) por 30 min. Em seguida foi iniciada a sulfetação, utilizando uma mistura 1%  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) utilizando o seguinte procedimento: aquecimento até  $230^\circ\text{C}$  utilizando uma taxa de  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , permanecendo nessa temperatura por 30 min. Após esse período, novo aquecimento até  $400^\circ\text{C}$  com taxa de  $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  permanecendo aí por 1h. Após a sulfetação, as amostras foram purgadas com He ( $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) durante 15 min, para remover o  $\text{H}_2\text{S}$  fisissorvido. O sistema foi então resfriado com He para  $25^\circ\text{C}$ .

A quimissorção do NO foi realizada através de pulsos (0,6266 mL) de uma mistura 10% NO/He. Foram realizados 40 pulsos de modo a garantir a saturação da superfície pelo NO. A quantificação do NO adsorvido foi feita através da diferença entre o volume de NO injetado por pulso menos o volume de NO que não foi adsorvido (que passou pelo TCD). A calibração da área dos pulsos de NO foi feita considerando o último pulso como o volume de NO no *loop*. O somatório dos volumes de NO adsorvido em cada pulso fornece a informação da quantidade total de NO adsorvido na amostra.

### **IV.2.3 Avaliação catalítica**

#### **IV.2.3.1 Unidade de testes catalíticos**

A unidade de testes catalíticos *PID Eng & Tech* (Figura IV-1) consiste de um reator tubular de leito gotejante (Autoclave Engineers) (Figura IV-2). A carga é

alimentada no sentido *downflow*, ou seja, os reagentes entram no reator pela parte superior e deixam o mesmo pela parte inferior.



Figura IV-1. Unidade de testes catalíticos *PID Eng & Tech* (BASTOS, 2011)

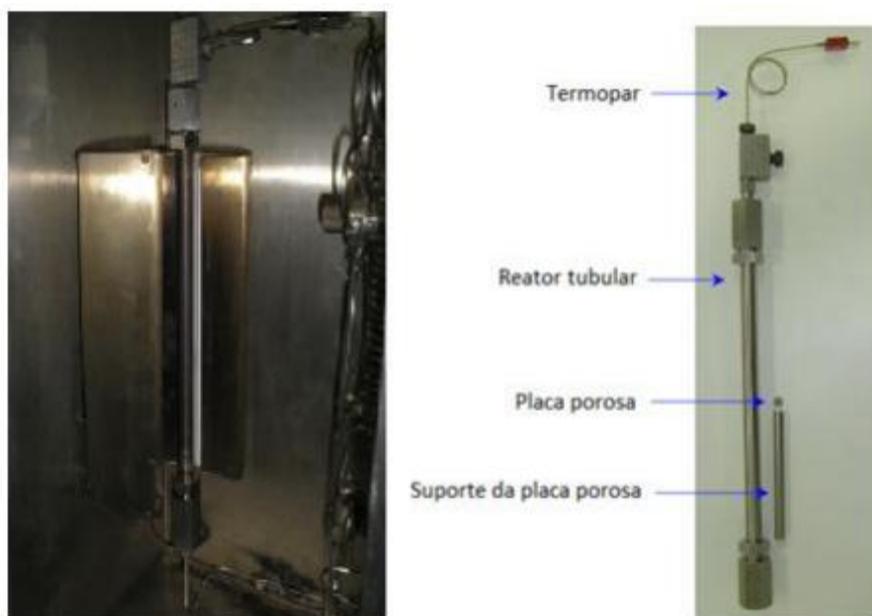
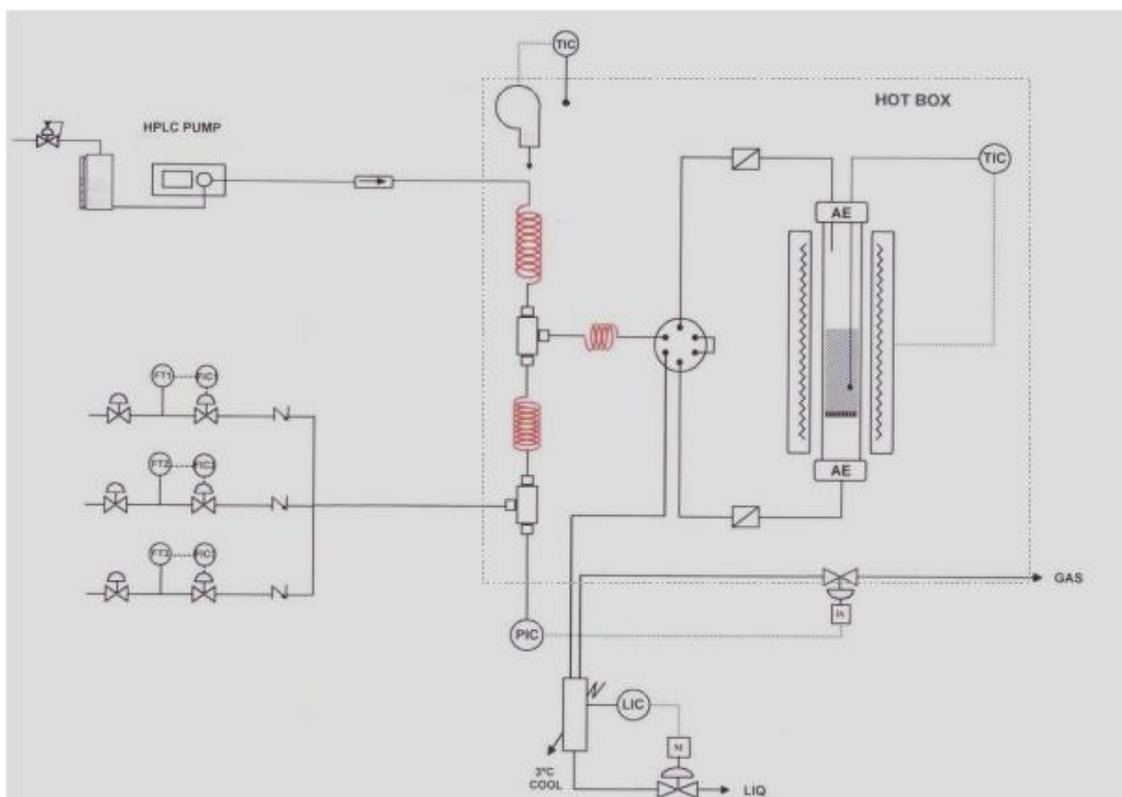


Figura IV-2. Reator da unidade de hidrodessulfurização (BASTOS, 2011).

As soluções utilizadas nos testes catalíticos são armazenadas em dois tanques de aço inox com capacidade de 1,5 L ao lado da unidade. A escolha da solução a ser bombeada é feita através uma válvula de três vias. A entrada da solução na unidade é feita através de bombeamento, sendo utilizada uma bomba de deslocamento positivo alternativo HPLC da Gilson, Inc. (modelo 307 HPLC), cuja vazão pode variar entre  $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O fluxograma da unidade é apresentado na Figura IV-3.



**Figura IV-3. Diagrama da unidade (Manual do usuário *PID Eng & Tech* versão 8.2).**

O reator, vaporizador de carga e sistema de válvulas são instalados em uma estufa aquecida de forma a garantir uma homogeneidade de temperatura no sistema e, quando trabalhando em fase gasosa, evitar a condensação de reagentes e produtos nas linhas e válvulas. As temperaturas do reator e da estufa são monitoradas através de termopares e são controladas utilizando controladores do tipo PID. Quanto aos gases, a unidade possui medidores de vazão mássica da Bronkhorst® HIGH-TECH (modelo EL-FLOW) que permitem o ajuste das vazões utilizadas.

O efluente do reator dirige-se a um separador gás-líquido e o controlador de nível acoplado ao sistema permite a retirada de líquido a partir de um volume máximo especificado. Na parte superior do separador localiza-se a saída de gases, os quais são reintroduzidos na estufa e direcionados para o sistema de controle de pressão que consiste de uma válvula reguladora micrométrica (precisão de 0,2 bar) e fornece uma vazão de gás contínua e constante na saída. A análise da fase gasosa é realizada em cromatógrafo a gás provido de válvula de injeção automática.

A unidade é equipada com alarme sonoro e intertravamento, sendo acionados quando pressão, nível ou temperatura ultrapassam valores de segurança previamente especificados para o experimento.

A operação, monitoramento e programação de receitas da unidade é realizada através de uma interface do sistema supervisorio, permitindo o registro dos dados, acompanhamento de tendências das variáveis e ações de alarme e intertravamento (POLCK, 2010).

#### **IV.2.3.2 Cromatografia gasosa**

A identificação e quantificação de reagentes e produtos das reações de HDS foram realizadas utilizando o cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (modelo 6890N), dotado de detector de ionização por chama (300 °C) e coluna capilar DB-1 (60,0 m x 320 µm x 5,00 µm).

As curvas de calibração dos reagentes e produtos foram obtidas através do preparo de soluções de concentrações conhecidas de cada composto, relacionando essas concentrações às áreas obtidas nos cromatogramas.

O sistema permite uma análise em linha e uma condensação e injeção do conteúdo líquido presente nos vials.

#### **IV.2.3.3 Cromatógrafo a Gás com espectrômetro de massas (CG-MS)**

Como várias substâncias formadas na HDS do 4,6-DMDBT não possuem produtos comerciais ou são de difícil aquisição, um equipamento de cromatografia a gás acoplado com espectrômetro de massas com detector quadrupolo da Agilent (5975 MS / 7820A CG) e coluna capilar DB-1 (60,0 m x 250 µm x 0,25 µm) foi utilizado para a identificação de todos os compostos formados nas reações de HDS.

As curvas de calibração dos reagentes e produtos comerciais foram obtidas através do preparo de soluções de concentrações conhecidas de cada composto, relacionando essas concentrações às áreas obtidas nos cromatogramas.

Através do uso do CG-MS pode-se identificar os compostos que não possuem padrões comerciais e que podem ser formados na HDS de 4,6-DMDBT, possibilitando uma quantificação mais acurada para o balanço de carbono.

#### **IV.2.3.4 Peneiramento do suporte e do SiC**

Como o suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi fornecido em forma extrudada e o leito catalítico também é composto por carbetto de silício (SiC), é necessário adequar a granulometria, tanto para a impregnação dos precursores no caso do suporte como para evitar caminhos preferenciais dos reagentes no caso do leito reacional. A faixa granulométrica escolhida foi de +60 -100 *mesh* Tyler (0,250 – 0,149 mm).

#### **IV.2.3.5 Carregamento do reator**

Os catalisadores e carbetto de silício (SiC) foram peneirados separadamente utilizando uma mesma faixa granulométrica (60-100 *mesh* Tyler) a fim de evitar escoamento preferencial.

Para carregar o reator, cerca de 1,5 g de catalisador foi calcinado a 300 °C (com taxa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup>) em mufla por 1 h para remoção de umidade. Após resfriamento em dessecador, pesam-se cerca de 1,0 g de catalisador e 1,5 g de SiC, misturando os materiais. Adiciona-se então uma fina camada de lã de quartzo sobre a placa porosa pertencente ao reator de modo a evitar passagem de sólidos que poderiam aderir à superfície da placa. A mistura composta por catalisador e SiC foi inserida no reator no espaço em torno do poço que contém o termopar.

O leito catalítico também foi coberto com uma camada de lã de quartzo para que o mesmo se mantivesse fixo ao longo das reações. Sobre esta camada foram adicionados aproximadamente 10 g de SiC, previamente pesados, para minimizar o espaço vazio dentro do sistema e manter a temperatura uniforme ao longo do reator. Antes do fechamento do reator foi adicionada sobre o sistema uma terceira camada de lã para impedir que partículas sólidas causem entupimentos e proteger válvulas e conexões, como medida de segurança (BASTOS, 2011). A Figura IV-4 mostra o carregamento do reator com suas respectivas camadas.

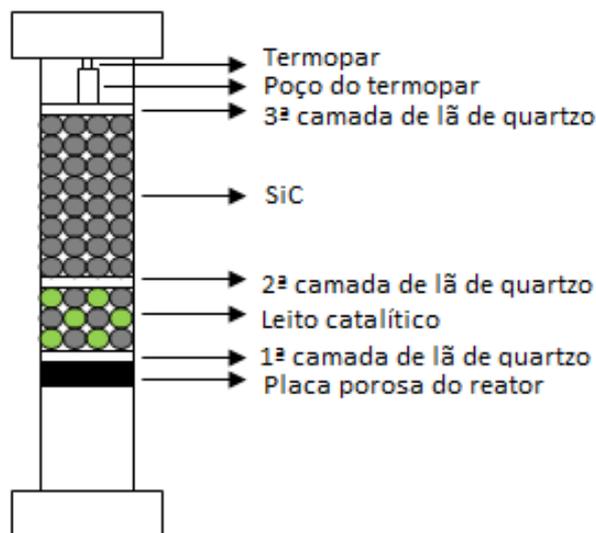


Figura IV-4. Carregamento do reator (BASTOS, 2011).

#### IV.2.3.6 Teste de pressão

O teste de pressão permite avaliar a existência de vazamentos após a montagem do reator. O teste foi conduzido à pressão de 85 bar, pressão 20% maior que a maior pressão possivelmente utilizada para as reações de HDS (70 bar). Considera-se a unidade apta para testes catalíticos se após 3 horas, houver variação de no máximo 1 bar.

#### IV.2.3.7 Secagem e sulfetação

Após o teste de pressão, procedeu-se a secagem do sistema do leito catalítico utilizando-se  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (taxa de aquecimento de  $4,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e 6 bar, permanecendo por 30 min nessas condições. Este procedimento faz-se necessário para remoção de umidade do sistema.

A etapa de sulfetação é realizada após a secagem e tem por objetivo a ativação do catalisador. Este processo foi feito com uma solução de dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) em n-hexano (4% em massa). A pressão foi elevada até 30 bar para, posteriormente, a alimentação da carga de sulfetação ser iniciada e a vazão de  $\text{H}_2$  ser ajustada em  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Espera-se o tempo necessário para garantir que a unidade esteja totalmente saturada com a carga, determinado através da presença de líquido na saída do separador gás-líquido. Só a partir deste momento é que se inicia o aumento da temperatura do reator até  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (taxa de aquecimento de  $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ); isso é importante para garantir que o catalisador esteja totalmente

molhado pelo CS<sub>2</sub>, evitando assim uma possível redução do Ni e de Mo pelo H<sub>2</sub>, acarretando uma diminuição dos sítios ativos. A vazão de carga de sulfetação foi ajustada em 0,1 mL.min<sup>-1</sup>. Ao se atingir a temperatura de sulfetação, o sistema permaneceu nestas condições por duas horas de forma a garantir que o catalisador foi exposto a uma quantidade de enxofre pelo menos duas vezes superior á estequiométrica.

#### **IV.2.3.8 Reação**

Para as reações de HDS, foram preparadas soluções com 1000 mg.kg<sup>-1</sup> de enxofre em uma mistura de parafinas na faixa de C13 a C18.

Ensaio em branco (sem catalisador), utilizando apenas SiC, foi realizado em trabalho anterior (POLCK, 2010) não sendo observados conversão de 4,6-DMDBT ou qualquer alteração das características iniciais da carga. A avaliação de limitações difusionais extra e intrapartícula também foi realizada em trabalho anterior (POLCK, 2010), onde se verificou que as condições hidrodinâmicas e de tamanho de partícula são adequadas para se trabalhar no regime cinético das reações de HDS.

Após a sulfetação, primeiramente, a pressão é elevada à de trabalho, assim como as vazões de carga e de H<sub>2</sub>. O início da reação acontece quando a temperatura do reator chega à de trabalho, sendo coletadas amostras a cada 30 min para avaliação da conversão e da distribuição de produtos. O regime permanente é alcançado em torno de 5 horas de reação, caracterizado por uma variação na conversão de reagente inferior a 0,2 % (avaliada por cromatografia gasosa).

Na Tabela IV-1. Condições experimentais utilizadas são apresentadas as condições experimentais utilizadas.

**Tabela IV-1. Condições experimentais utilizadas**

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )
1	260	30	4
2	275	30	4
3	245	50	6
4	260	50	8
5	230	30	4
6	260	30	4

A conversão de 4,6-DMDBT foi calculada segundo a Equação IV-1.

**Equação IV-1**

$$X_{4,6DMDBT}(\%) = \left( \frac{C_{4,6DMDBT_0} - C_{4,6DMDBT}}{C_{4,6DMDBT_0}} \right) * 100$$

Já os rendimentos dos produtos foram calculados com base na concentração inicial de 4,6-DMDBT, de acordo com a Equação IV-2:

**Equação IV-2**

$$R_i(\%) = \left( \frac{C_i}{C_{4,6DMDBT_0}} \right) * 100, i=3,3DMBF, DMBCH, MCHT$$

## V. Resultados e Discussão

### V.1 Caracterização

#### V.1.1 Fluorescência de raios-X

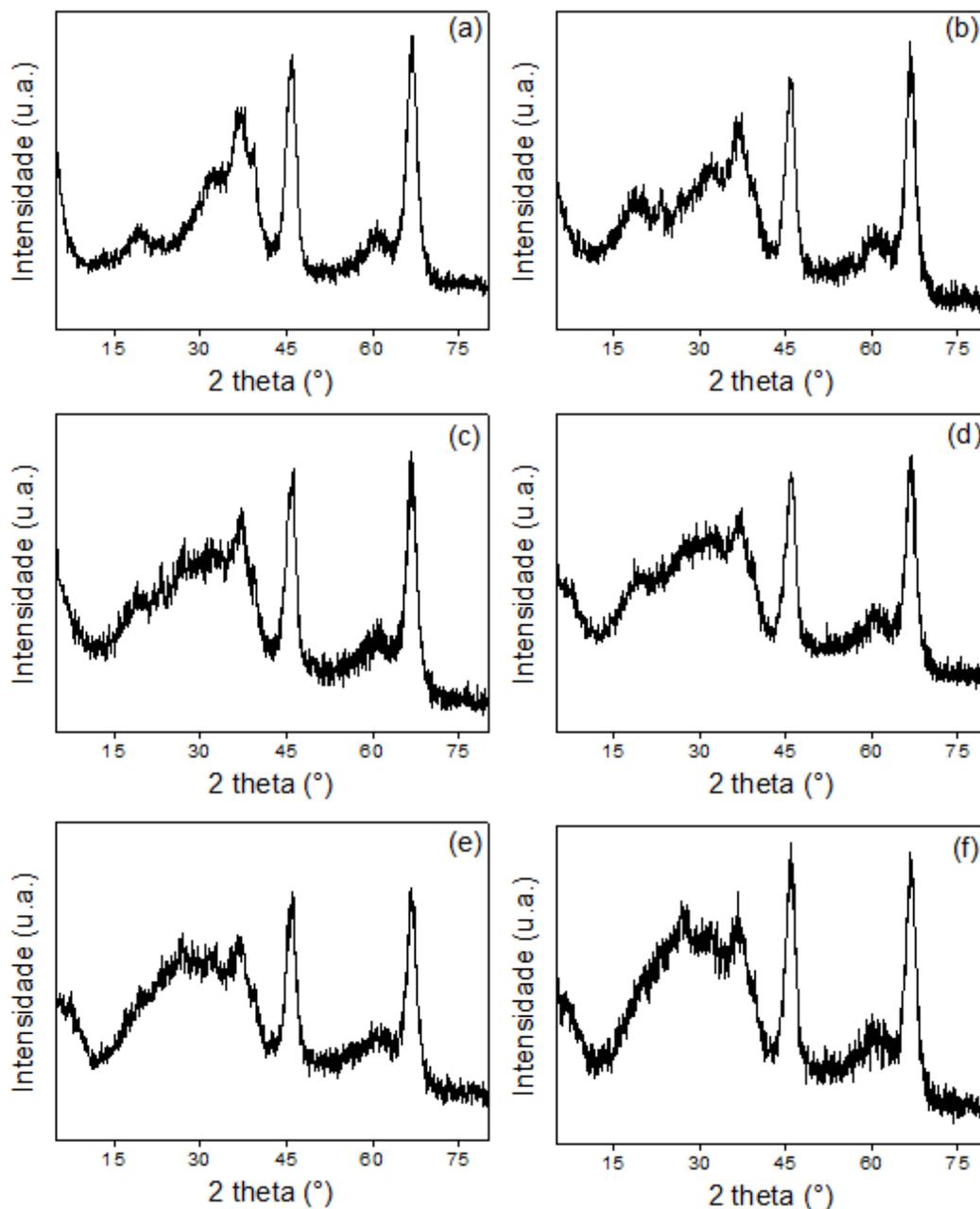
A análise elementar dos catalisadores foi realizada pela técnica de fluorescência de raios-X. Na Tabela V-1 são apresentados os teores nominais e os reais determinados por FRX. Os resultados obtidos estão de acordo com a composição nominal.

**Tabela V-1. Análise química dos catalisadores NiMoxP calcinados.**

Catalisador	Nominal (%m/m)				Real (%m/m)			
	Mo	Ni	P	Al	Mo	Ni	P	Al
NiMo0P	10	2,6	0	43,2	9,8	2,9	0,0	43,2
NiMo1P	10	2,6	1	42,0	9,1	2,8	1,3	42,4
NiMo2P	10	2,6	2	40,8	8,6	2,6	2,3	41,5
NiMo3P	10	2,6	3	39,6	9,4	2,6	3,4	39,6
NiMo4P	10	2,6	4	38,4	9,1	2,7	4,1	38,9

#### V.1.2 Análise estrutural

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores calcinados são apresentados na Figura V-1. A partir de sua análise é possível identificar os picos referentes à  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $2\theta = 37,3, 45,8$  e  $66,6^\circ$  (JCPDF-47-1049).



**Figura V-1. Difratogramas dos catalisadores NiMoxP calcinados.**  
 (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NiMo0P, (c) NiMo1P, (d) NiMo2P, (e) NiMo3P e (f) NiMo4P.

A adição de Mo, Ni e P alterou o difratograma da alumina principalmente na faixa de 15 – 40°.

ZHOU *et al.* (2009) verificaram picos mais intensos a  $2\theta = 27,4^\circ$  (JCPDS 35-609), atribuídos ao plano (021) do cristal de MoO<sub>3</sub>, com o aumento do teor de fósforo nos catalisadores. Dessa forma, o aumento do teor de fósforo diminuiria a dispersão do molibdênio sobre o suporte, provocando a formação de cristais de MoO<sub>3</sub>. Tal efeito pode ser observado para os catalisadores contendo 3 e 4% P m/m, cujos difratogramas revelam a formação de um ombro mais intenso a 27,4°.

Os picos de NiO cristalino ( $2\theta = 37,2^\circ, 43,3^\circ$  e  $67,2^\circ$ ) são bem próximos aos da  $\gamma$ -alumina e não foram identificados nos difratogramas dos catalisadores. XIANG *et al.* (2011) também não observaram picos relativos às fases cristalinas de Ni empregando catalisadores com teor de 3,5% m/m de Ni. RYNKOWSKI *et al.* (1993) observaram formação de NiO cristalino empregando catalisadores com teores de níquel mais elevados (5 e 15 % m/m).

ZÃVOIANU *et al.* (2001) estudaram a formação de NiMoO<sub>4</sub> em catalisadores suportados. Os autores indicam que tal estrutura apresenta picos nos difratogramas para os ângulos  $2\theta = 10,8, 20,6, 21,4, 26,9, 29,5$  e  $33,0^\circ$ . Esses picos foram observados de maneira mais intensa para os catalisadores com teores de fósforo superior a 2 % m/m, indicando a presença de espécies NiMoO<sub>4</sub> cristalinas.

### V.1.3 Análise textural

A análise textural dos catalisadores calcinados é apresentada na Tabela V-2. Observa-se a diminuição da área específica e do volume de poros para teores de fósforo a partir de 3% (m/m), quando se consideram os valores normalizados por massa de suporte nos catalisadores, comportamento também observado por FERDOUS *et al.* (2004). A redução da área BET pode ser atribuída ao bloqueio dos poros da alumina pelo material impregnado e à solubilidade parcial da alumina em meio ácido na etapa do preparo (EIJSBOUTS *et al.*, 1991). No entanto, essa variação da área pode se dever ao erro atribuído à análise, uma vez que os valores estão muito próximos entre si.

**Tabela V-2. Análise textural dos catalisadores NiMoxP calcinados.**

Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo0P	NiMo1P	NiMo2P	NiMo3P	NiMo4P
Área específica <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	191	164	149	145	134	130
Área corrigida <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	191	201	188	189	180	180
Volume de poros <sup>3</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,50	0,39	0,36	0,33	0,30	0,29
Volume corrigido <sup>4</sup> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,50	0,48	0,46	0,43	0,40	0,40
Diâmetro de poros <sup>5</sup> (Å)	80,1	78,8	78,3	77,8	77,5	75,6

<sup>1</sup> Pelo método BET; <sup>2</sup> Área específica normalizada pela massa de suporte na amostra; <sup>3</sup> Da curva de dessorção, pelo método BJH; <sup>4</sup> Volume de poros normalizado pela massa de suporte na amostra; <sup>5</sup> Diâmetro médio, da curva de dessorção, pelo método BJH (4V/A).

Segundo EIJSBOUTS *et al.* (1991), a adição de baixos teores de fósforo ao catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praticamente não altera o diâmetro médio de poros. Para teores de P cerca de 6% (m/m), o aumento do diâmetro é mais significativo, atribuído à formação de fosfato de alumínio, resultante de uma maior interação com a alumina.

Todas as isotermas de adsorção de nitrogênio são do tipo IV, características de sólidos mesoporosos e apresentam um patamar bem definido a pressões elevadas por causa da condensação capilar do nitrogênio, sugerindo preenchimento total dos poros.

#### V.1.4 Análise térmica

Na Figura V-2 são apresentados os perfis de perda de massa dos catalisadores calcinados. Através da curva que representa a derivada da análise termogravimétrica é possível melhor identificar picos de temperatura, permitindo separar a perda de massa em faixas de temperatura. As perdas de massa para diferentes faixas de temperatura são apresentadas na Tabela V-3.

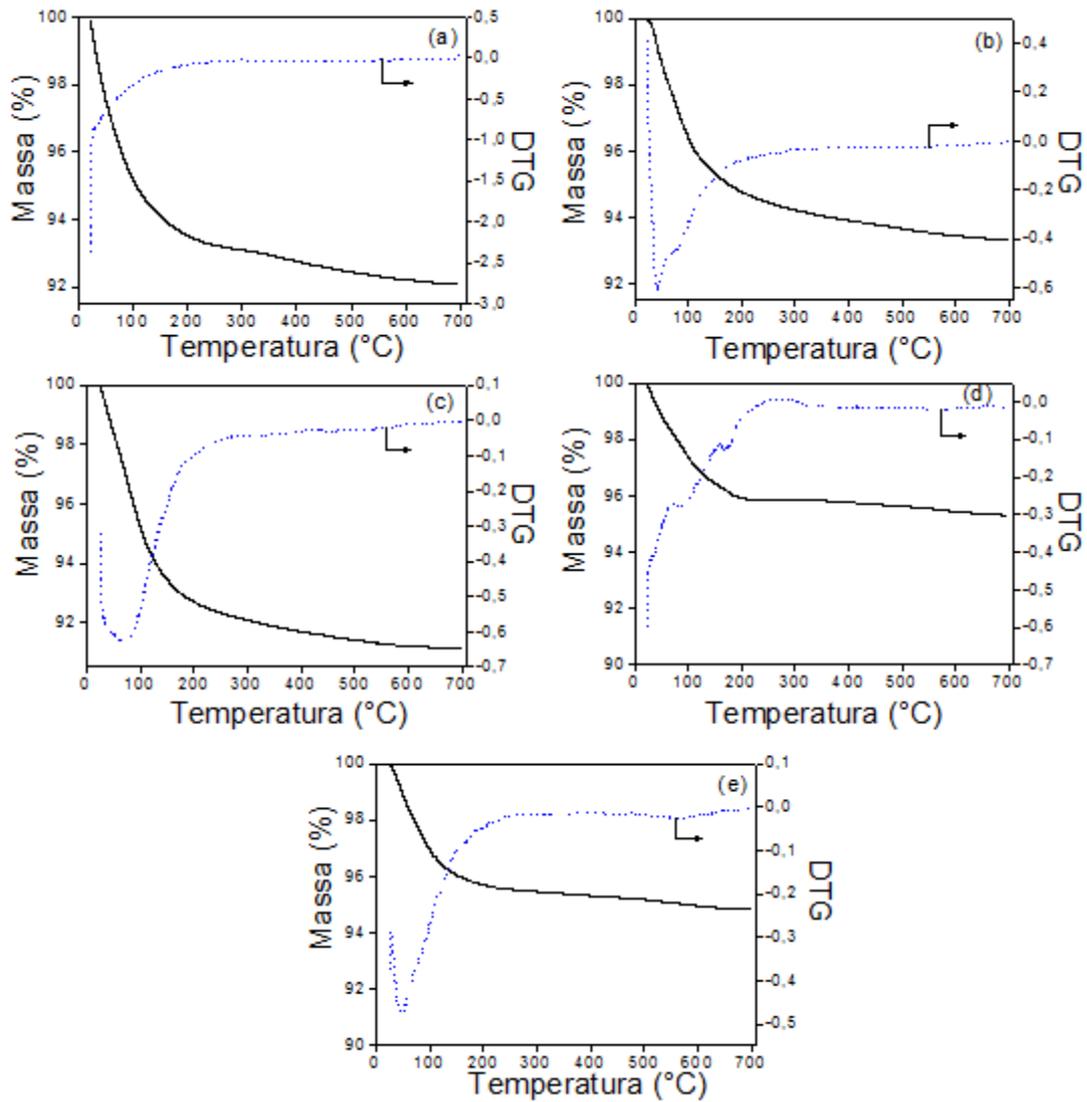
**Tabela V-3. Resultado da análise termogravimétrica para os catalisadores calcinados.**

Catalisador	Perda de Massa (%)		
	20 - 200 °C	200 - 450 °C	450 - 700 °C
NiMo0P	6,5	0,9	0,5
NiMo1P	5,2	1,0	0,4
NiMo2P	7,3	1,1	0,4
NiMo3P	4,1	0,9	0,4
NiMo4P	4,3	0,5	0,4

Através da análise da Tabela V-3, pode-se perceber uma perda de massa mais significativa a temperaturas mais baixas (entre 20 e 200°C), que pode ser atribuída à dessorção de água adsorvida (MORGADO JR *et al.*, 2009; ESCOBAR *et al.*, 2011).

Para maiores faixas de temperatura as perdas de massa são bem reduzidas, sugerindo uma alta estabilidade térmica dos catalisadores. No caso da faixa de temperatura entre 450 e 700°C, a pequeníssima variação de massa indica uma escolha adequada da temperatura de calcinação, garantindo que não há mais saída

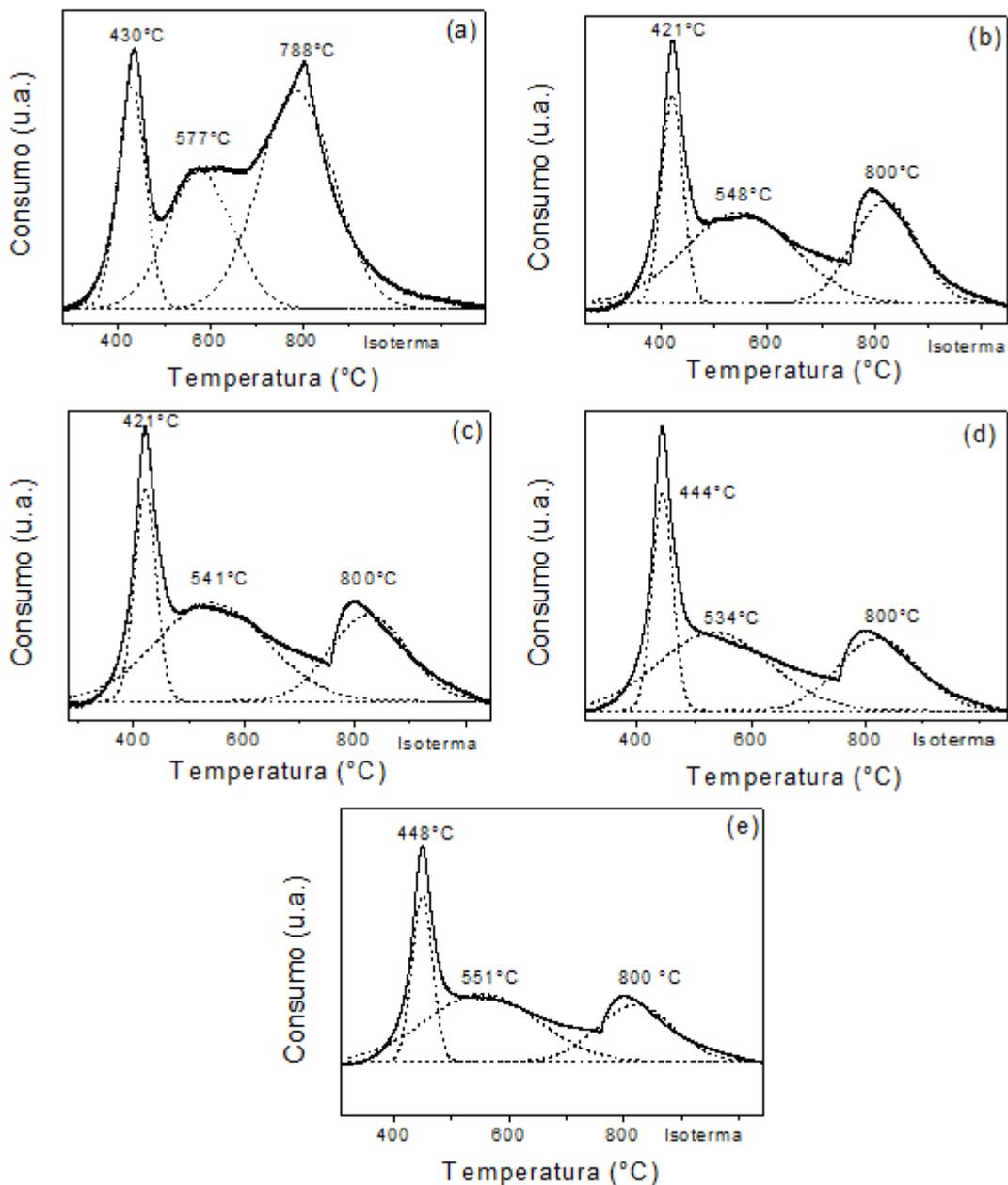
de intermediários que poderiam diminuir a formação das espécies oxidas precursoras da fase ativa (MORGADO JR *et al.*, 2009).



**Figura V-2. Perfis de perda de massa para os catalisadores calcinados:**  
(a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P, (d) NiMo3P e (e) NiMo4P.

### V.1.5 Análise de propriedades redutoras

Os perfis de redução dos catalisadores NiMoxP calcinados decompostos em picos são apresentados na Figura V-3.



**Figura V-3. Decomposição de picos dos perfis de redução dos catalisadores:**

(a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P, (d) NiMo3P e (e) NiMo4P

Os perfis de TPR apresentaram três picos de redução: o primeiro, entre 421 e 448 °C, foi atribuído à redução de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^0$  e de  $\text{Mo}^{6+}$  com coordenação octaédrica e menor interação com a alumina para  $\text{Mo}^{4+}$  (BRITO E LAINE, 1993; CORDERO E AGUDO, 2000; SOLÍS *et al*, 2006). QU *et al*. (2003) afirmam que esse pico a temperatura mais baixa pode também estar relacionado à espécie de molibdênio amorfo, com pouca interação com o suporte.

O segundo pico, situado entre 534 e 577 °C, pode estar relacionado à redução de espécies de  $\text{Ni}^{2+}$  octaedricamente coordenadas sobre a superfície da

alumina, à redução de NiO fortemente ligado ao suporte ou à presença de estruturas de MoO<sub>3</sub> em maior interação com o suporte e MoO<sub>3</sub> mássico (HOFFER *et al.*, 2000; SOLÍS *et al.*, 2006).

O terceiro pico de redução, entre 788 e 800 °C, foi atribuído à redução de espécies de molibdênio não reduzidas na primeira etapa, principalmente espécies tetraédricas (Mo<sup>4+</sup> para Mo<sup>0</sup>), com maior interação com a alumina (CORDERO E AGUDO, 2000; QU *et al.*, 2003; FERDOUS *et al.*, 2004).

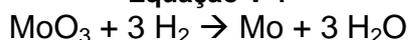
Na Tabela V-4 são apresentadas as temperaturas dos picos de redução obtidos pela decomposição gaussiana, o consumo de H<sub>2</sub> durante a redução e os graus de redução total e até 700°C.

**Tabela V-4. Consumo de H<sub>2</sub>, temperatura de picos e grau de redução para os catalisadores NiMoxP calcinados.**

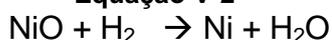
Catalisador	Consumo H <sub>2</sub> total (μmols/g)	Temperatura (°C)			Grau de Redução Total (%)	Grau de Redução até 700°C (%)
		1° pico	2° pico	3° pico		
NiMo0P	1831	430	577	788	51,2	27,0
NiMo1P	1683	421	548	819	47,0	31,4
NiMo2P	1526	421	541	825	42,7	29,2
NiMo3P	2019	444	534	822	56,4	38,3
NiMo4P	1857	448	551	820	51,9	35,4

O grau de redução foi determinado a partir da razão entre os consumos experimental e teórico de hidrogênio das reações de redução dos referidos óxidos de Ni e Mo, de acordo com a estequiometria das Equações V-1 e V-2. O consumo de hidrogênio foi determinado pela integração das áreas sob os picos dos perfis de redução, sendo relacionado às massas de óxidos metálicos presentes nos catalisadores.

**Equação V-1**



**Equação V-2**



Da Tabela V-4, percebe-se que a adição de teores de fósforo até 2% (m/m) promove uma diminuição da temperatura de redução da primeira etapa, indicando que o fósforo diminui a interação dos óxidos metálicos com a alumina. Para teores maiores que 2% (m/m), há um deslocamento da etapa de redução para temperaturas maiores, talvez indicando que muito fósforo aumenta a interação com a alumina, dificultando a redução. A diminuição da redutibilidade de catalisadores contendo fósforo foi observada por FERDOUS *et al.* (2004b), que relatam que a redutibilidade do catalisador diminui provavelmente devido à forte interação de Ni com a alumina e à formação de  $\text{AlPO}_4$  na superfície de suporte.

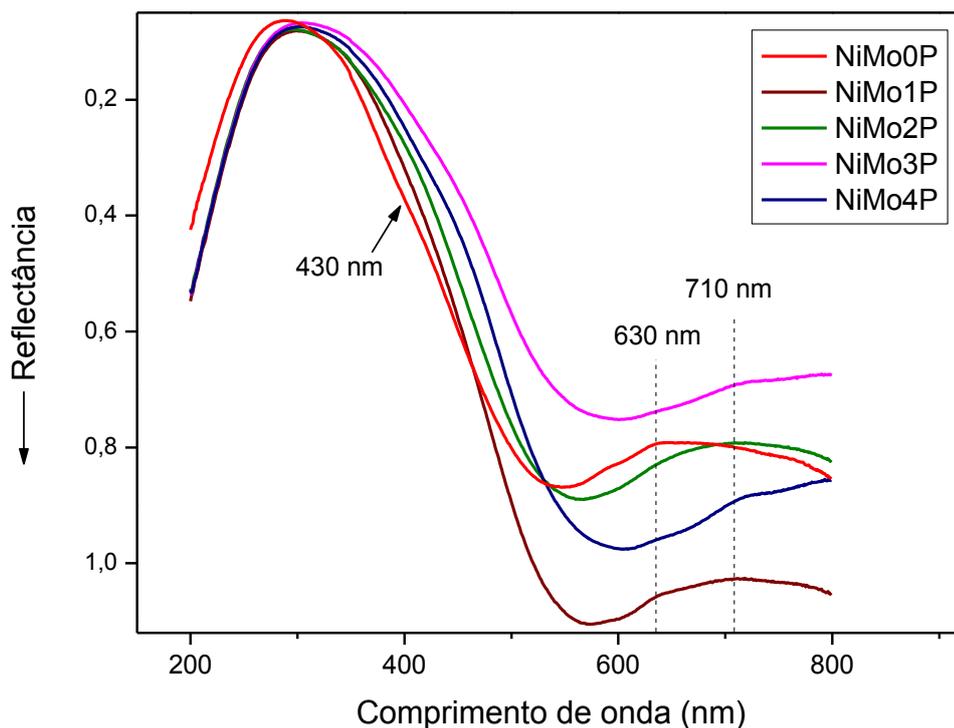
Em relação ao segundo pico, percebe-se que a adição de fósforo provoca um deslocamento para temperaturas menores, indicando uma diminuição da interação das espécies de Ni octaédrico com a alumina ou uma diminuição do Mo com o suporte.

Os graus de redução total ficaram na faixa de 42 a 57%, o que pode estar associado à redução incompleta dos óxidos de molibdênio. MORGADO JR *et al.* (2009) obtiveram redução completa para um catalisador  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  com teores similares de níquel e molibdênio, contudo a redução foi feita em outra condição, até 1000 °C.

A redutibilidade até 700 °C foi calculada uma vez que essa faixa de temperatura é atribuída à redução de espécies responsáveis por formar a fase ativa do catalisador ( $\text{Mo}^{6+}$  para  $\text{Mo}^{4+}$  e de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^0$ ). Segundo ZHOU *et al.* (2010), as espécies octaédricas de Mo são geralmente admitidas como sendo as precursoras da fase ativa de Ni-Mo-S tipo II. Dessa forma, o grau de redução a 700 °C e a capacidade de sulfetação podem estar relacionados. Nessa faixa, percebe-se que o aumento do teor de fósforo aumenta o grau de redução e este aumento foi mais significativo para teores maiores que 2% (m/m).

#### **V.1.6 Espectroscopia de reflectância difusa**

Os espectros de reflectância difusa dos catalisadores calcinados são apresentados na Figura V-4.



**Figura V-4. Análise de DRS para os catalisadores calcinados**

Segundo a literatura, bandas na região de 600-650 nm são atribuídas às espécies de níquel tetraédricas e bandas na região de 700-720 nm representam níquel em coordenação octaédrica (SILVA *et al.*, 1994; SALERNO *et al.*, 2004; BACAUD *et al.*, 2007). Da Figura V-4, observa-se que, na ausência de fósforo, há uma banda na região de 600-650 nm, indicando que a coordenação do níquel é predominantemente tetraédrica. Com o aumento do teor de fósforo, há um deslocamento dos picos da região de 600-650 nm para a região de 700-720 nm, indicando a formação de NiO com coordenação octaédrica. Percebe-se ainda a formação de um ombro a 430 nm com o aumento do teor de fósforo, sugerindo a formação de  $\text{NiMoO}_4$ , também com coordenação octaédrica, corroborando os indícios da difração de raios-X (SILVA *et al.*, 1994).

Quanto ao molibdênio, segundo DUAN *et al.* (2007), bandas na região de 220-250 nm são atribuídas a espécies de molibdênio tetraédrico e bandas em 320 nm, a espécies de molibdênio na forma octaédrica. Outros autores também admitem essas regiões como características para o molibdênio (ABELLO *et al.*, 2001; BACAUD *et al.*, 2007). Em 280 nm, pode haver monômeros, dímeros ou polímeros de molibdênio (XIONG *et al.*, 1999). Uma banda larga na faixa de 280-400 nm sugere a existência tanto de espécies de molibdênio tetraédrico quanto octaédrico.

KIM E WOO (1992) argumentam que a presença de fósforo faz com que a banda em 320 nm aumente, indicando um aumento no número de sítios de molibdênio octaédricos. Da Figura V-4, verifica-se que, com a adição de fósforo, há um deslocamento da banda a 280 nm para comprimentos de onda maiores (300 nm), indicando um aumento do número de espécies com coordenação octaédrica.

Com o intuito de avaliar a energia de borda da banda (“*band gap energy*”) foi utilizado o gráfico construído do quadrado da função Kubella-Munk multiplicada pela energia do fóton em função da energia dos fótons, mostrado na Figura V-5. A posição do pico é obtida pela extrapolação da parte linear da curva até o zero. O valor obtido para y igual a zero fornece informações a respeito do grau de polimerização das espécies óxidas presentes.

WEBER *et al.* (1995) representaram o espectro de reflectância difusa em função da energia de banda dos fótons e fizeram uma revisão quanto à identificação das possíveis espécies de molibdênio com base em cada energia. Comparando-se seus resultados com a Figura V-6, verifica-se que, para o catalisador sem fósforo, a energia de banda indica a presença de espécies de  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  em coordenação tetraédrica. Com o aumento do teor de fósforo, há um deslocamento das energias de banda para valores menores, indicando a formação de polimolibdatos  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  com coordenação octaédrica. SUN *et al.* (2003) também relataram que a presença de fósforo nos catalisadores aumenta o número de polimolibdatos com coordenação octaédrica em detrimento de espécies de molibdênio em coordenação tetraédrica. Esses autores argumentaram que as espécies de Mo e Ni em coordenação octaédrica são as responsáveis pela atividade dos catalisadores nas reações de HDS.

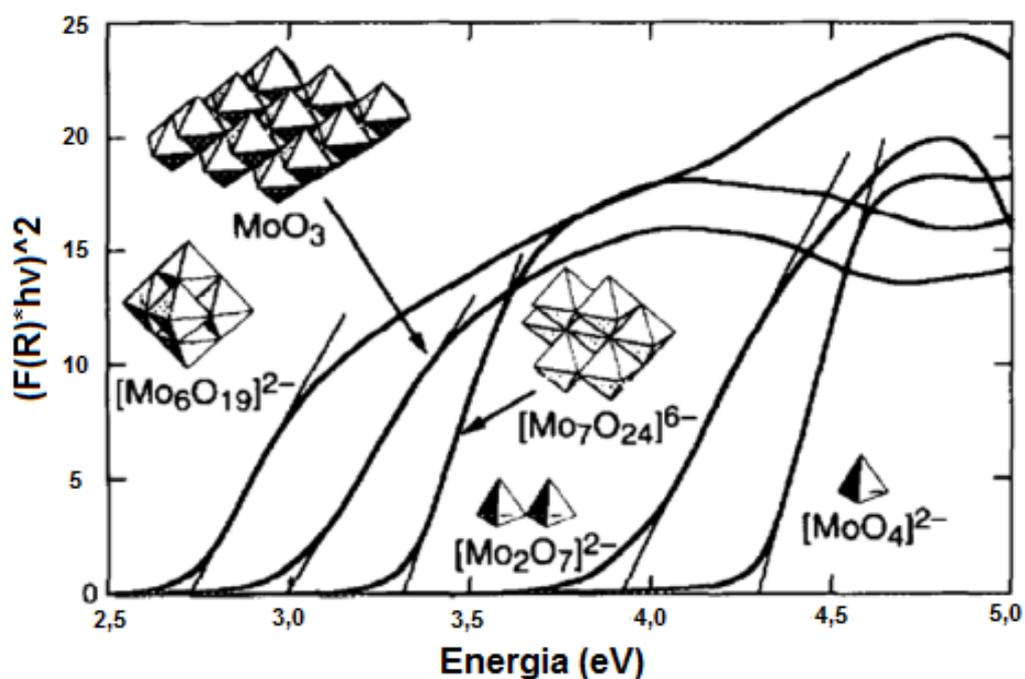


Figura V-5. Espécies superficiais do molibdênio previstas empregando-se a função transformada de Kubella-Munk (adaptado de WEBER *et al.*, 1995).

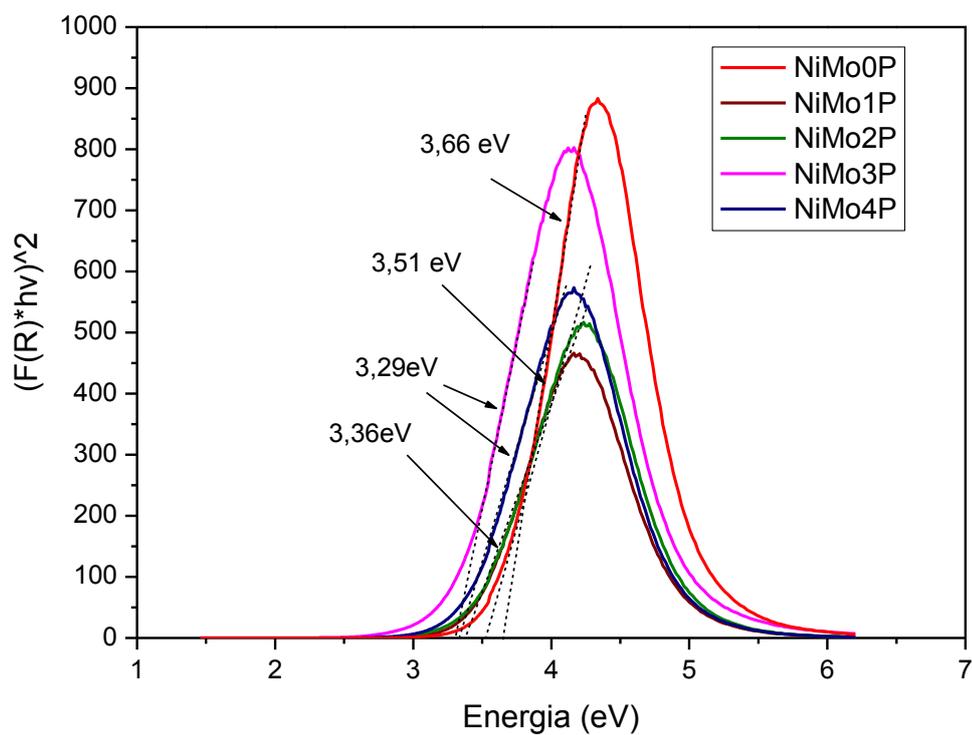


Figura V-6. Análise de DRS para os catalisadores calcinados em função da energia da banda.

### V.1.7 Análise da composição química na superfície

Na Tabela V-5 são apresentadas as energias de ligação para os catalisadores com 2 e 4% (m/m) de fósforo e a composição atômica das espécies de molibdênio. Para os espectros de Mo<sub>3d</sub>, são identificados dois dubletos, indicando a presença de mais de um tipo de espécie de Mo. Para Mo<sub>3d</sub>, o pico com energia de 230,6 eV pode ser atribuído a espécies parcialmente reduzidas Mo<sup>4+</sup> e/ou Mo<sup>5+</sup>, enquanto o pico a 232,0 eV pode estar relacionado a íons Mo<sup>6+</sup> (GAO *et al.*, 2011; INFANTES-MOLINA *et al.*, 2012). Quanto aos espectros de Ni<sub>2p</sub>, somente um dubleto foi identificado a 855,8 eV, sugerindo a presença de Ni<sup>2+</sup>/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GAO *et al.*, 2011; NINH *et al.*, 2011). Para os espectros de P<sub>2p</sub>, percebe-se um único singleto a 133,5 eV, que pode ser atribuído à espécie de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (INFANTES-MOLINA *et al.*, 2012).

Para o catalisador NiMo2P, a concentração superficial de espécies de Mo<sup>6+</sup> é maior do que a avaliada para o NiMo4P. Uma maior concentração de íons Mo<sup>6+</sup> pode indicar uma quantidade maior de óxidos na forma octaédrica (ZHOU *et al.*, 2010).

**Tabela V-5. Energias de ligação e percentuais das espécies de Mo para os catalisadores NiMoxP calcinados.**

Catalisador	Energia de Ligação (eV)				Espécies de Mo (%at.)	
	Mo3d <sub>5/2</sub>		Ni2p <sub>3/2</sub>	P2p	Mo <sup>6+</sup>	Mo <sup>4+</sup> /Mo <sup>5+</sup>
	Mo <sup>6+</sup>	Mo <sup>4+</sup> /Mo <sup>5+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	P <sup>5+</sup>		
NiMo2P	232,0	230,6	855,8	133,5	87	13
NiMo4P	232,3	231,5	855,3	133,6	67	33

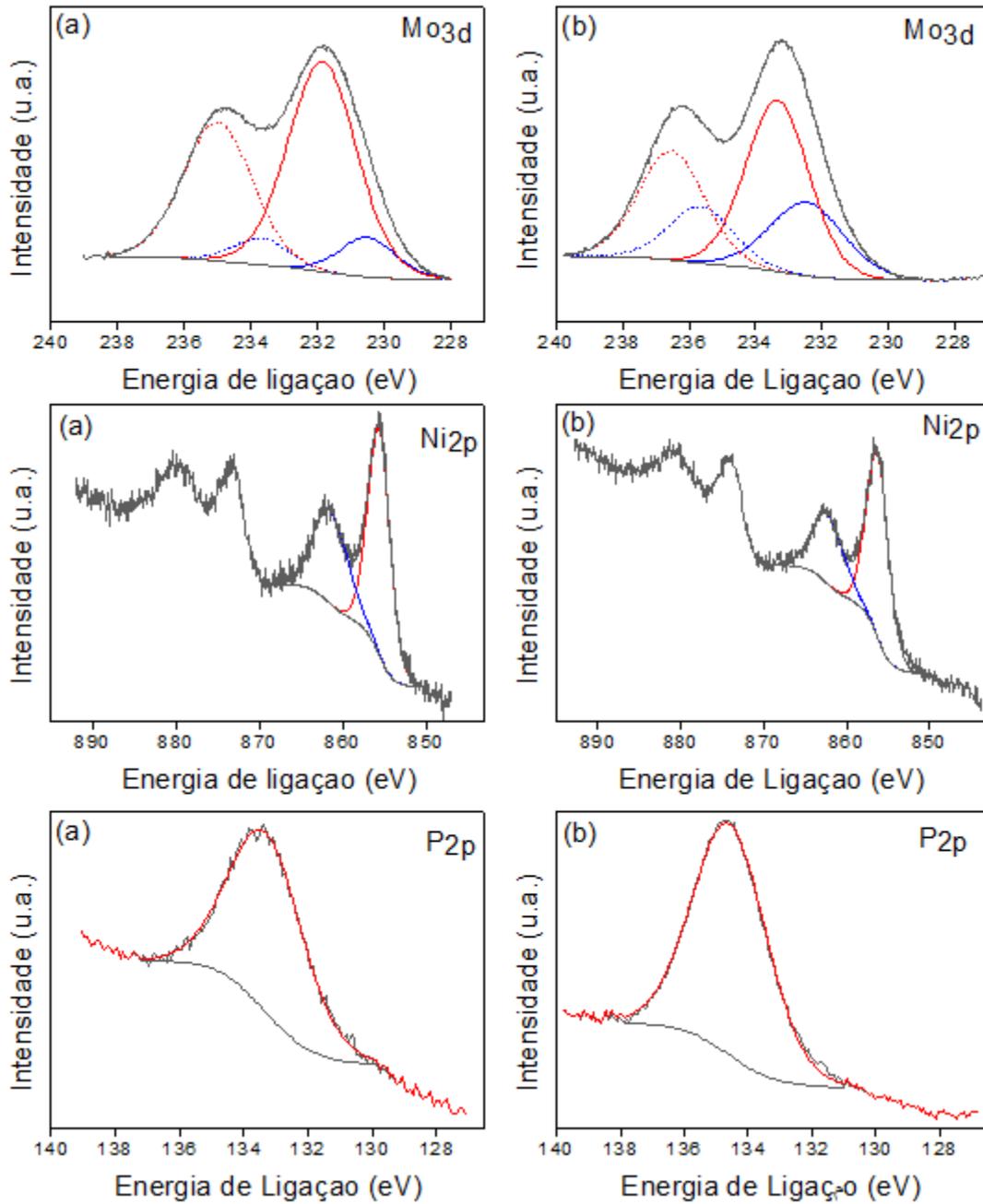
Na Tabela V-6 são apresentadas as razões atômicas globais e superficiais. Verifica-se que, para os catalisadores NiMo2P e NiMo4P, as razões atômicas superficiais Ni/Al e Mo/Al são similares às globais..

**Tabela V-6. Razões atômicas globais e superficiais para os catalisadores NiMoxP calcinados.**

Catalisador	Global				Superfície			
	Ni/Al	Mo/Al	P/Al	Ni/Mo	Ni/Al	Mo/Al	P/Al	Ni/Mo
NiMo2P	0,03	0,07	0,04	0,42	0,04	0,08	0,08	0,44
NiMo4P	0,03	0,07	0,09	0,42	0,03	0,09	0,16	0,34

Por outro lado, a razão Ni/Mo diminuiu em relação ao valor global para o catalisador NiMo4P. Comparando-se os valores da razão P/Al de ambos os catalisadores com os valores globais, verifica-se um enriquecimento superficial do fósforo nos dois casos. Esses resultados sugerem uma menor dispersão para o catalisador com maior teor de fósforo.

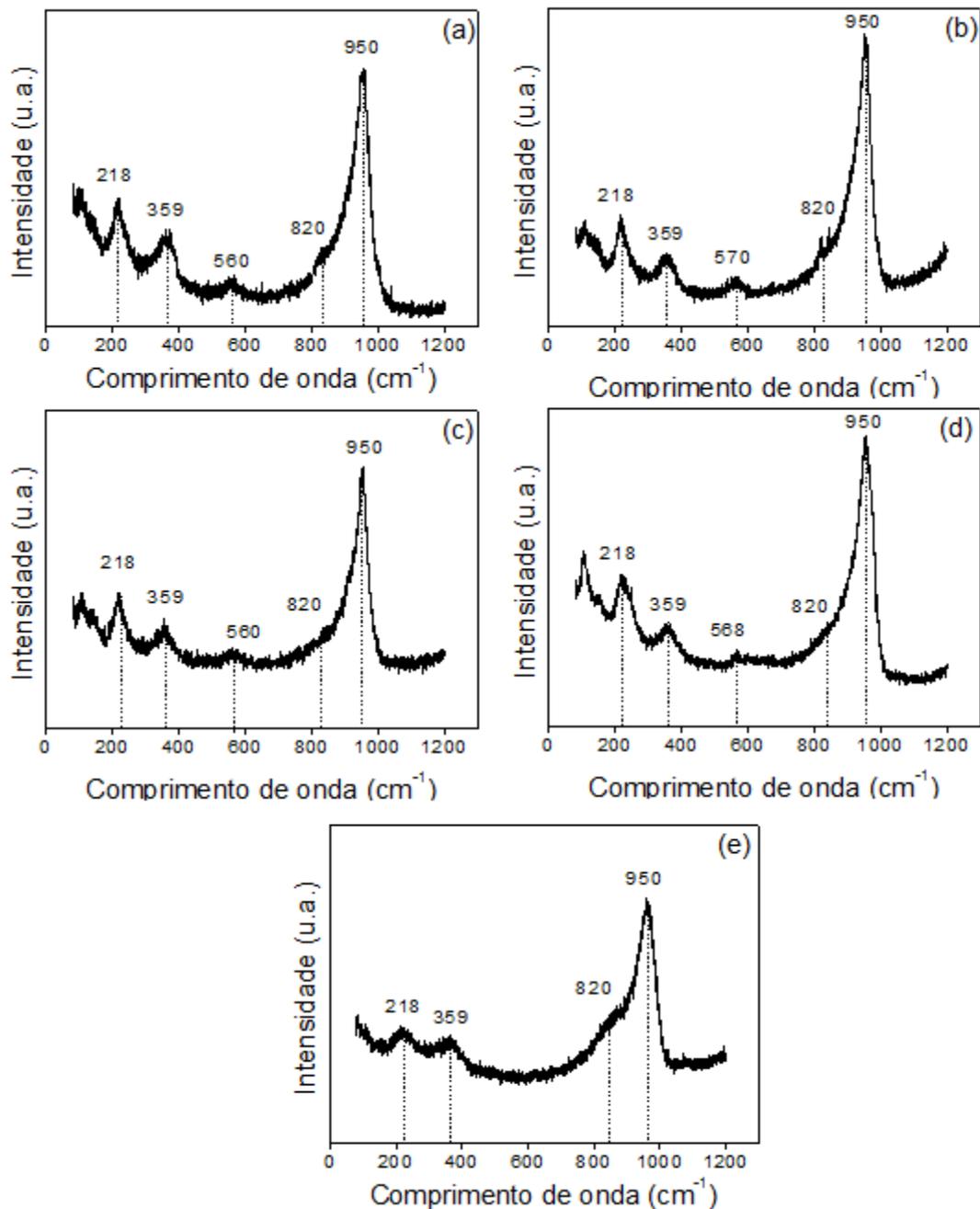
Os espectros da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X dos catalisadores NiMo2P e NiMo4P calcinados se encontram na Figura V-7. Os espectros foram obtidos através de decomposição do espectro através de curvas gaussianas. Cores diferentes de curva num mesmo espectro estão relacionadas a espécies distintas. Na análise de Mo 3d, a curva vermelha corresponde a espécie Mo<sup>6+</sup> e a azul a Mo<sup>4+</sup>/Mo<sup>5+</sup>; e para o espectro de Ni2p, a curva vermelha foi atribuída ao Ni<sup>2+</sup>, sendo a curva azul correspondente a um pico satélite.



**Figura V-7. Espectros da análise XPS dos catalisadores:**  
**(a) NiMo2P e (b) NiMo4P**  
 (Dados originais sem a convenção da Energia de ligação de referência)

### V.1.8 Espectroscopia de laser RAMAN

Na Figura V-8 são apresentados os espectros de laser RAMAN dos catalisadores calcinados por comprimento de onda.



**Figura V-8. Espectros de laser RAMAN para os catalisadores calcinados**

(a) NiMo0P, (b) NiMo1P, (c) NiMo2P, (d) NiMo3P e (e) NiMo4P.

Picos na região de 950 – 970  $\text{cm}^{-1}$  indicam espécies de polimolibdatos com grande interação com a alumina (KAZTELAN *et al.*, 1983). Da Figura V-8, observa-se a presença de picos na região de 218, 359 e 960  $\text{cm}^{-1}$  para todos os catalisadores calcinados. Esses picos também foram observados por YIN *et al.* (2010), que estudaram o papel do fósforo em catalisadores NiMoP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e atribuíram tais picos a

poliânions de molibdênio da espécie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . Para o pico de  $218\text{ cm}^{-1}$  também é possível que haja a presença de espécies  $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$ .

Percebe-se a formação de um ombro na faixa de  $820\text{ cm}^{-1}$  atribuído por WEI *et al.* (1998) à presença de  $\text{MoO}_3$  cristalino, livre na superfície. Esse pico representa uma diminuição da dispersão do molibdênio no suporte e é mais acentuado para o catalisador contendo 4 % (m/m) de fósforo. Tal resultado já havia sido apontado pela técnica de difração de raios-X.

Quanto ao níquel, JIANG *et al.* (2013) indicam que bandas nas regiões de  $380$ ,  $520$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de  $\text{NiO}$  octaédrico. Segundo MIRONOVA-ULMANE *et al.* (2007), picos na faixa  $560$ - $580\text{ cm}^{-1}$  também são indicativos de  $\text{NiO}$ . Da Figura V-8, observa-se um pico na região de  $560 - 570\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído a presença de  $\text{NiO}$ . Nenhum outro pico referente ao níquel foi observado nos espectros.

### **V.1.9 Análise de acidez**

#### **V.1.9.1 Dessorção por temperatura programada de n-propilamina**

Após a adsorção de n-propilamina, o aumento da temperatura promove sua decomposição em sítios de Brønsted em propeno e amônia, formados em quantidades equimolares. No entanto, a quantificação da densidade de sítios de Brønsted se mostra mais adequada através do propeno uma vez que a amônia sofre vários ciclos de adsorção/dessorção nos sítios do catalisador com o aumento da temperatura.

Na Tabela V-7, são apresentadas as densidades de sítios de Brønsted para os catalisadores  $\text{NiMoxP}$  calcinados. A partir de sua análise, percebe-se que a adição de fósforo promove um aumento na acidez de Brønsted dos catalisadores até 2% P m/m, sendo o catalisador com 1% P m/m o que apresenta maior acidez. Tal aumento na acidez de Brønsted também foi proposto por KWAK *et al.* (1999), que avaliaram o efeito de fósforo na acidez de catalisadores  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  através de infravermelho de piridina. O teor de fósforo variou entre 0 e 3% m/m para esses catalisadores.

**Tabela V-7. Densidade de sítios de Brönsted para os catalisadores NiMoxP calcinados**

Amostra	Propeno formado ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Propeno formado por massa de suporte( $\mu\text{mol.g}_{\text{sup}}^{-1}$ )	Propeno formado por área ( $\mu\text{mol.m}^{-2}$ )
NiMo0P	91	111	0,55
NiMo1P	136	171	0,91
NiMo2P	119	155	0,82
NiMo3P	85	114	0,63
NiMo4P	76	101	0,56

**V.1.9.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier utilizando piridina como molécula sonda**

Foram obtidos espectros no infravermelho na região de vibração das hidroxilas e na região da piridina adsorvida na superfície dos catalisadores. No caso da piridina, o espectro apresentado foi obtido após a subtração do espectro da amostra antes da adsorção da base.

A adsorção de piridina na região do infravermelho permite identificar e quantificar a presença de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis, possibilitando avaliar a influência da acidez nas reações de hidrotratamento.

Os modos vibracionais usados para distinguir os sítios de Brönsted (BPY) e de Lewis (LPY) e seus respectivos números de onda (na região entre  $1660\text{ cm}^{-1}$  –  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) estão representados na Tabela V-8 (YURDAKOÇ *et al.*, 1999).

**Tabela V-8. Distinção entre os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis utilizando a piridina como molécula sonda. (adaptado de Yurdakoç *et al.*, 1999).**

Modos Vibracionais	BPY $\text{cm}^{-1}$	LPY $\text{cm}^{-1}$
Modo 8a	1639	1617
8b	1613	---
19a	1489	1495
19b	1539	1451

Para fazer a identificação e quantificação dos sítios de Brønsted e Lewis geralmente são utilizadas as bandas em  $1539\text{ cm}^{-1}$  e  $1451\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Na formação dos sítios de Brønsted ocorre formação de ligações covalentes com formação de íons piridinium. Nos de sítios de Lewis ocorre uma interação entre o par de elétrons livres do nitrogênio da piridina e sítios catiônicos insaturados. As bandas em  $1491$  e  $1615\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas tanto à acidez de Brønsted quanto de Lewis, tornando difícil a sua quantificação (PARRY *et al.*, 1963; KWAK *et al.*, 1999; YURDAKOÇ *et al.*, 1999; SANCHEZ-MINERO *et al.*, 2008).

Na Figura V-9 são apresentados os espectros de FTIR na região de piridina ( $1700\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ) para os catalisadores NiMoxP calcinados. Os espectros apresentam as bandas de adsorção da piridina após o tratamento térmico das amostras a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Percebe-se um aumento da intensidade do pico a  $1545\text{ cm}^{-1}$  para um teor de fósforo de 1% m/m, indicando um maior teor de sítios de Brønsted para este catalisador. Na região de  $1613\text{ cm}^{-1}$  percebe-se a formação de um ombro que vai diminuindo com a adição de fósforo, através de uma decomposição de espectros é possível inferir que o aumento do teor de fósforo diminui a contribuição da banda em  $1617\text{ cm}^{-1}$ , referente à formação de sítios de Lewis. O mesmo perfil pode ser observado se compararmos a banda formada em  $1451\text{ cm}^{-1}$ .

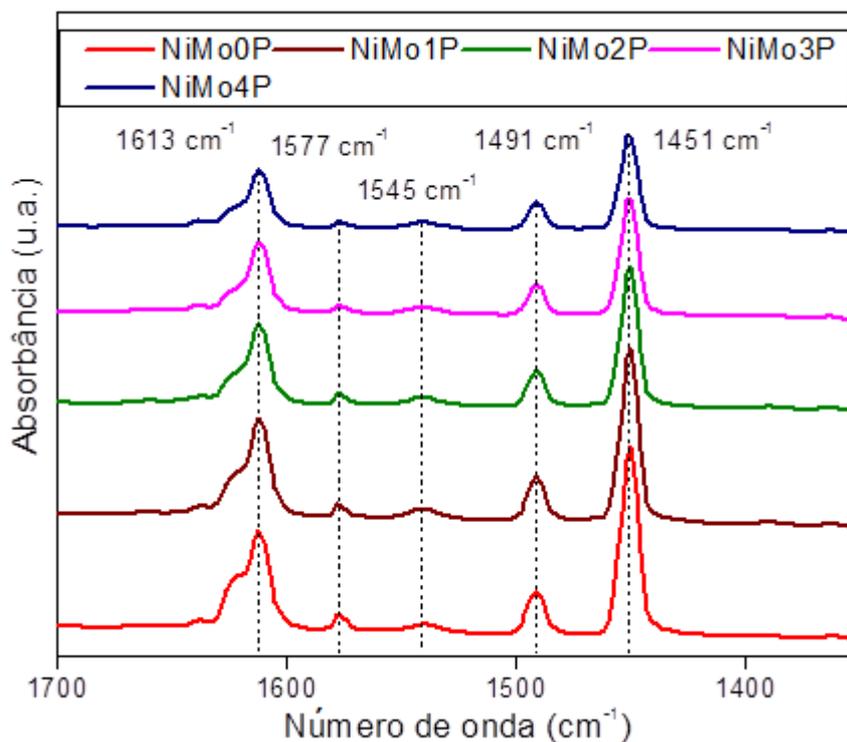


Figura V-9. Espectros de FTIR região de adsorção de piridina para os catalisadores NiMoxP calcinados

A quantificação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis foi a partir da expressão de Lambert-Beer, apresentada na Equação V-3 (EMEIS, 1993; YURDAKOÇ *et al.*, 1999):

**Equação V-3**

$$q_H = \frac{A\pi R^2}{w\varepsilon}$$

Onde:

$q_H$  = concentração das espécies adsorvidas ( $\mu\text{mol de piridina} \cdot \text{mg}^{-1}$ );

$A$  = área integrada obtida a  $150^\circ\text{C}$  ( $\text{cm}^{-1}$ );

$R$  = raio da pastilha (cm);

$w$  = massa da pastilha (mg);

$\varepsilon$  = coeficiente de extinção ou de adsortividade molar ( $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ ).

Os valores de  $\epsilon$  são relativos aos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis. Para os cálculos foram adotados os coeficientes de extinção fornecidos por EMEIS (1993):

$$\epsilon_B = 1,67 \text{ cm} / \mu\text{mol}$$

$$\epsilon_L = 2,22 \text{ cm} / \mu\text{mol}$$

onde  $\epsilon_B$  é coeficiente de extinção associado ao pico em  $1545 \text{ cm}^{-1}$  devido à adsorção de piridina no sítio ácido de Brönsted e  $\epsilon_L$  é o coeficiente de extinção associado ao pico em  $1455 \text{ cm}^{-1}$  devido à adsorção de piridina no sítio ácido de Lewis. As quantidades de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted são apresentadas na Tabela V-9.

**Tabela V-9. Densidade de sítios ácidos de Brönsted e Lewis para os catalisadores NiMoxP calcinados.**

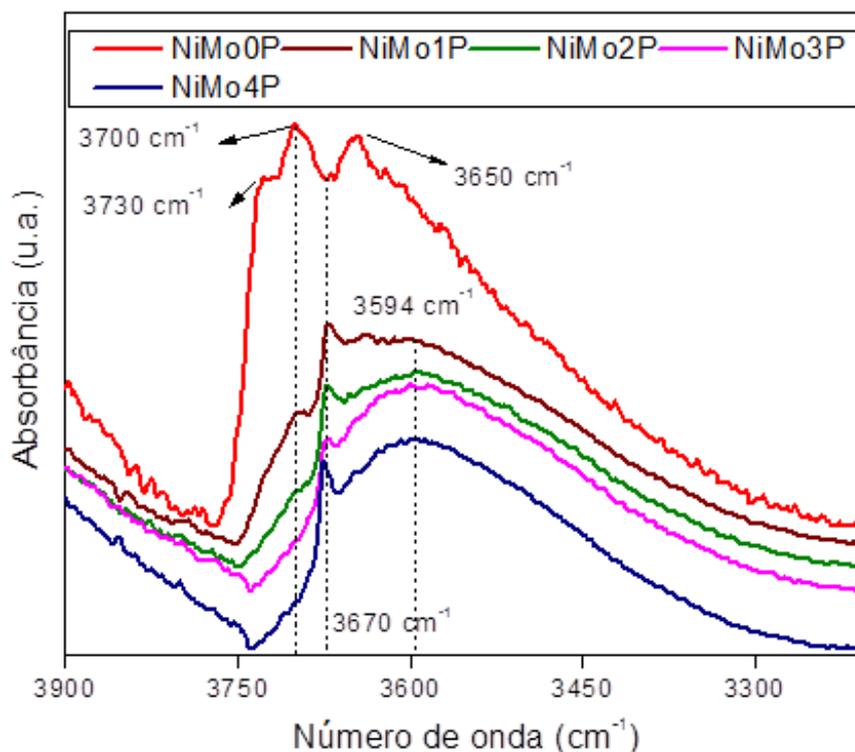
Amostra	Sítios ácidos de Brönsted ( $\mu\text{mol piridina.g}^{-1}$ )	Sítios ácidos de Lewis ( $\mu\text{mol piridina.g}^{-1}$ )	Total de sítios ácidos ( $\mu\text{mol piridina.g}^{-1}$ )	Total de sítios ácidos ( $\mu\text{mol piridina.m}^{-2}$ )
NiMo0P	16	130	146	0,73
NiMo1P	24	121	144	0,77
NiMo2P	19	98	117	0,62
NiMo3P	17	84	101	0,56
NiMo4P	14	68	82	0,46

A partir da análise da Tabela V-9, observa-se um aumento dos sítios de Brönsted com o aumento do teor de fósforo até 2 % m/m, resultado em consonância com o TPD-propilamina, sendo o máximo em 1% P m/m. Além disso, observa-se uma diminuição da densidade de sítios de Lewis. KWAK *et al.*(1999) reportaram que o aumento no teor de fósforo promoveria um aumento na acidez de Brönsted, mas não alteraria a acidez de Lewis. Já SANCHEZ-MINERO *et al.*(2008) indicaram que a presença de fósforo reduz a quantidade de sítios de Lewis e aumenta os sítios de Brönsted. Os autores sugerem ainda que a presença de uma banda em  $1615 \text{ cm}^{-1}$  indica a presença de alumina em coordenação octaédrica.

O menor teor de sítios de Brönsted obtido pela técnica de infravermelho com adsorção de piridina em relação à dessorção de n-propilamina pode ser atribuído ao

fato da n-propilamina ser uma base mais forte que a piridina, adsorvendo em sítios de menor força. Além disso, há também a incerteza inerente a cada análise, a técnica de infravermelho menos precisa.

Na Figura V-10 está ilustrada a região das hidroxilas ( $3900 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ ) para os catalisadores NiMoxP calcinados.



**Figura V-10. Espectros de FTIR região de hidroxilas para os catalisadores NiMoxP calcinados**

A alumina apresentou os grupamentos OH típicos das aluminas de transição, cujas atribuições (Figura V-11) são aceitas amplamente e constam dos trabalhos de KNÖZINGER e RATNASAMY (1978). Segundo os autores, a região de OH pode apresentar bandas referentes a cinco configurações diferentes de alumina e sua ocorrência depende da contribuição relativa de cada plano cristalográfico e da coordenação da hidroxila com os íons de alumínio da estrutura da alumina. Na Figura V-11 são apresentadas essas configurações. Quanto maior a basicidade do OH superficial, mais sua banda se desloca para números de onda maiores. Por outro lado, quanto maior a coordenação da hidroxila, maior seu caráter ácido e menor o número de onda da banda associada.

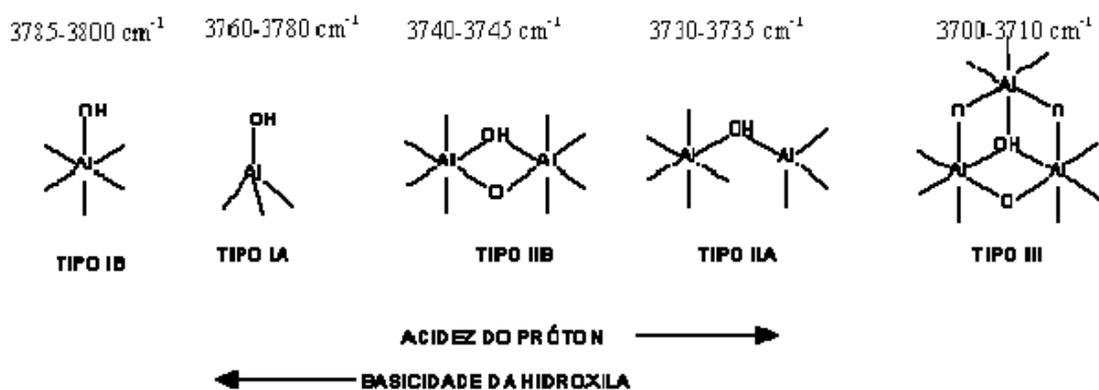
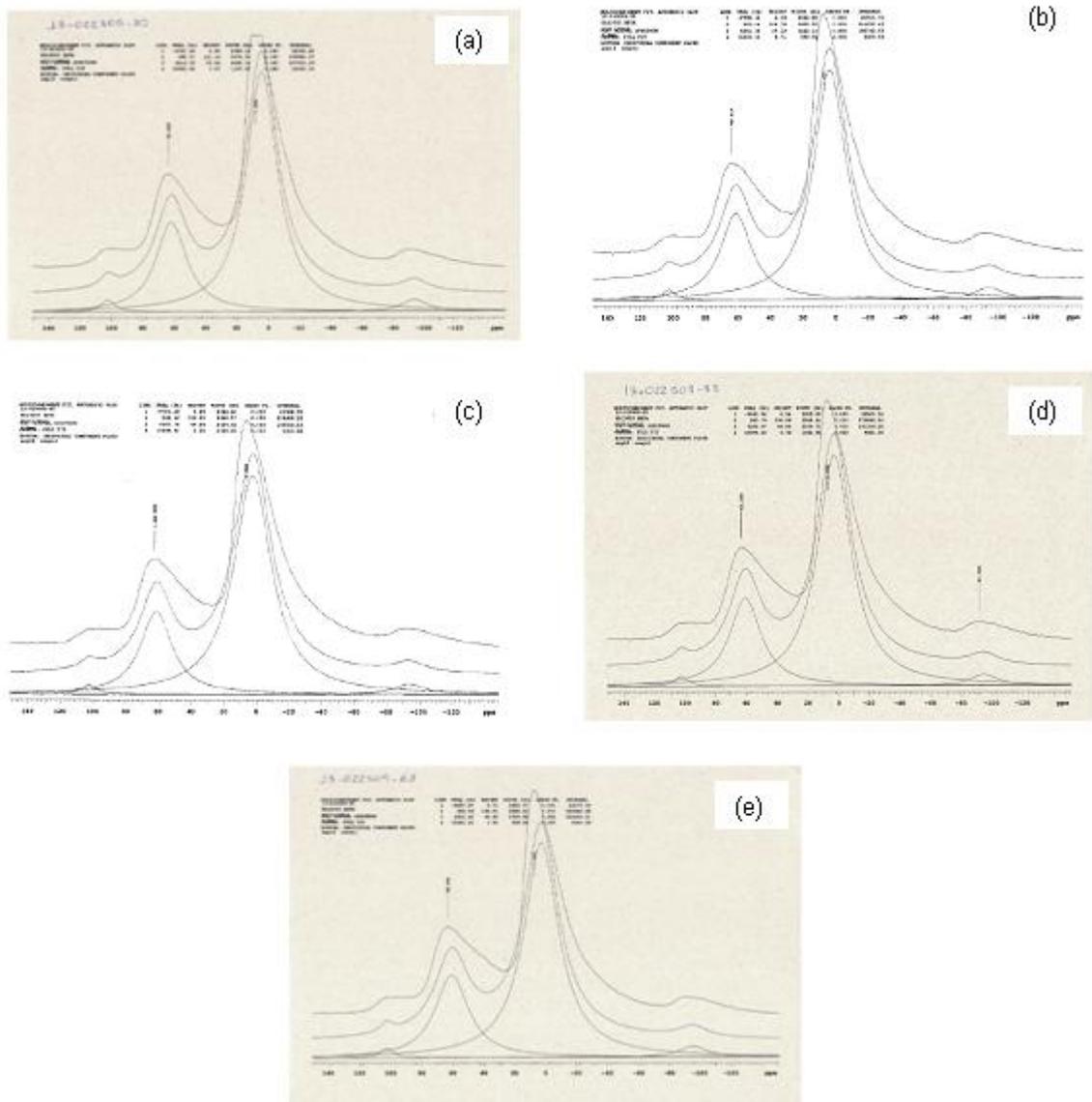


Figura V-11. Tipos de hidroxilas em aluminas

Da análise da Figura V-10, percebe-se que para o catalisador sem fósforo há uma banda em 3730  $\text{cm}^{-1}$  e uma em 3700  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira diz respeito a uma hidroxila do tipo IIA e a segunda diz respeito a uma hidroxila do tipo III. Percebe-se que quando da adição de fósforo há uma diminuição até extinção da banda em 3720  $\text{cm}^{-1}$ , indicando um aumento da acidez no suporte. O mesmo ocorre para a banda em 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Para os catalisadores com fósforo, percebe-se uma banda característica em 3670  $\text{cm}^{-1}$ , que indica, segundo FERDOUS *et al.* (2004) uma ligação entre o radical OH e o fosfato, responsável pela formação de sítios de Brönsted. Além disso, tem-se também para os catalisadores com fósforo uma faixa com pico em 3594  $\text{cm}^{-1}$ , que pode se dar devido à formação de novos grupamentos OH por conta da adição de fósforo (FITZ *et al.*, 1983).

#### V.1.10 Ressonância magnética nuclear de $^{27}\text{Al}$ e $^{31}\text{P}$

Na Figura V-12 são apresentados os espectros de ressonância de  $^{27}\text{Al}$  para os catalisadores NiMoxP calcinados.



**Figura V-12. Espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$ .**

(a) NiMo0P    (b) NiMo1P    (c) NiMo2P    (d) NiMo3P    (e) NiMo4P

Para os espectros de ressonância de  $^{27}\text{Al}$ , sinais entre 0 e 8 ppm indicam a presença de alumínio em coordenação octaédrica, enquanto sinais em 72-73 ppm indicam alumínio tetraédrico, típicos de alumina. Para avaliar a formação de fosfato de alumínio, dependendo da cristalinidade diferentes mudanças de sinal podem ser observadas: se o composto formado for amorfo, o sinal encontrado é de 38 ppm; caso seja cristalino, 40 ppm. Outros compostos com maior interação com o suporte podem ser formados, como é o caso do  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , que apresenta sinais entre -8 e -13,7 ppm (DECANIO *et al.*, 1991; IWAMOTO E GRIMBLOT, 1999).

A partir da análise dos espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS dos catalisadores, pode-se perceber a presença de sinais largos entre 60 e 0 ppm, característicos de alumina. Tais sinais podem ser atribuídos a alumínio em coordenação octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Através de uma decomposição de espectros, é possível estimar os percentuais de cada espécie, apresentado na Tabela V-10.

**Tabela V-10. Distribuição de coordenação dos alumínios para os catalisadores calcinados**

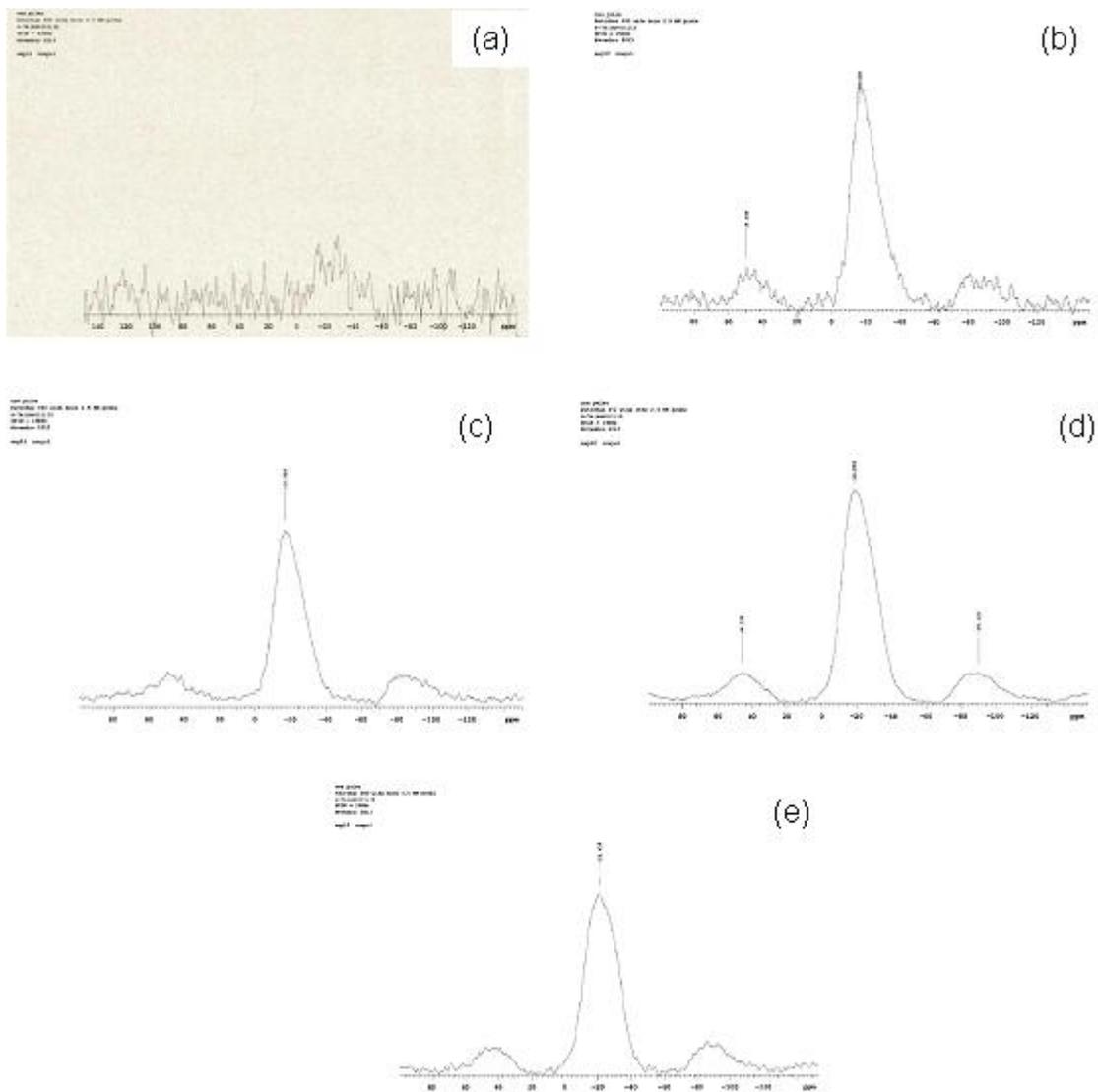
Amostra	Al tetraédrico (~60 ppm)	Al octaédrico (~0 ppm)
NiMo0P	26,9	73
NiMo1P	26,1	73,9
NiMo2P	24,0	76,0
NiMo3P	25,6	74,4
NiMo4P	26,3	73,8

Observa-se que a adição de fósforo não alterou a coordenação dos alumínios presentes na amostra. Além disso, não foram identificadas mudanças de sinal nas regiões típicas de formação de fosfato de alumínio amorfo e cristalino (38 e 40 ppm, respectivamente).

Para o catalisador com 0 % m/m de fósforo, percebe-se um pequeno ombro em -13,7 ppm, indicando a formação de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , o que não ocorre para os catalisadores que contém fósforo, sugerindo que o fósforo diminui a interação entre o molibdênio e o alumínio.

Considerando os espectros de ressonância de  $^{31}\text{P}$ , mudanças de sinal químico em -10 indicam a presença de fosfato monomérico e em -20 ppm são atribuídas à presença de fosfato polimérico (DECANIO *et al.*, 1991; IWAMOTO E GRIMBLLOT, 1999) e mudanças em sinais inferiores a -25 e -32 ppm indicam a presença de espécies de fosfato de alumínio, com maior interação com o suporte (DECANIO *et al.*, 1991; KRAUS E PRINS, 1997).

Na Figura V-13 são apresentados os espectros de ressonância  $^{31}\text{P}$  para os catalisadores NiMoxP calcinados. Os sinais obtidos são apresentados na Tabela V-11.



**Figura V-13. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$**

(a) NiMo0P    (b) NiMo1P    (c) NiMo2P    (d) NiMo3P    (e) NiMo4P

Quanto aos espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS, é possível observar na Figura V-13 um sinal largo na faixa entre -5 e -40 ppm, com centro em torno de -20 ppm, atribuídos a presença de espécies fosfato. Percebe-se que com o aumento do teor de fósforo nos catalisadores há um deslocamento de -10 para -20 ppm, sugerindo a formação de mais espécies polifosfatadas (LIMA *et al.*, 1995). Nota-se ainda sinais largos em 60 ppm e -80 ppm, provocados por bandas laterais de rotação, que são normalmente observadas em espectros de RMN. Não foram observados sinais na faixa -25 a -32 ppm, indicando ausência de fosfato de alumínio.

**Tabela V-11. Sinais observados nos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  dos catalisadores**

Amostra	Sinais observados (ppm)
NiMo0P	----
NiMo1P	-16,6
NiMo2P	-16,9
NiMo3P	-18,9
NiMo4P	-21,4

Segundo DECANIO *et al.* (1991), o fósforo promove a formação de espécies de molibdênio octaédricas em detrimento de espécies tetraédricas. Isso pode se dar por diferentes motivos: devido à competição pelos grupamentos hidroxila básicos, alteração do ponto isoelétrico da alumina, que favoreceria uma adsorção de maior quantidade de molibdênio ou predominância de polifosfatos para espécies com baixo teor de fósforo. Segundo SUN *et al.* (2003), grupamentos OH ácidos dos tipos II e III reagem com o ácido fosfórico formando um grupo fosfato ligado a uma alumina e um grupamento OH do tipo I. Tal reação seria responsável pela formação de sítios ácidos de Brønsted, de acordo com FERDOUS *et al.* (2004).

#### **V.1.11 Quimissorção de NO em catalisadores sulfetados**

Na Tabela V-12 são apresentadas as densidades de sítios ativos para os catalisadores NiMoxP sulfetados *in situ*.

**Tabela V-12. Densidade de sítios ativos para os catalisadores NiMoxP sulfetados**

Amostra	Densidade de sítios ativos ( $\mu\text{mols NO/g}$ )
NiMo0P	150
NiMo1P	165
NiMo2P	146
NiMo3P	128
NiMo4P	113

A partir da análise da Tabela V-12, percebe-se que o catalisador com 1% m/m de fósforo apresenta o maior teor de NO adsorvido, representando um máximo na faixa 0-4 % m/m de P. TOPSOE E TOPSOE (1983) afirmam que o NO adsorve

basicamente nas bordas dos sítios de MoS<sub>2</sub> ou nos átomos de níquel (ou cobalto) também nas bordas, aceitos como os sítios ativos dos catalisadores de HDS (VALYON E HALI, 1983; TOPSOE *et al.*, 1996; KWAK *et al.*, 1999). Além disso, segundo KWAK *et al.* (1999), que estudaram o efeito do fósforo em catalisadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o uso de NO como molécula sonda para determinação dos sítios ativos de catalisadores de HDS é interessante por essa molécula adsorver nos mesmos sítios que o H<sub>2</sub>. Os autores encontraram um teor máximo de sítios ativos para o catalisador com 0,1 % m/m de P.

Espera-se que o catalisador com maior quantidade de sítios ativos seja o mais ativo. No entanto, a técnica não permite discriminar a natureza dos sítios, outro fator determinante da atividade (TOPSOE E TOPSOE, 1983; NIELSEN *et al.*, 2000).

As densidades de sítios obtidas nos experimentos estão de acordo com aquelas obtidas por outros autores, que encontraram teores de NO em catalisadores de hidrotratamento na faixa entre 100 e 250 micromols de NO por grama de catalisador (VALYON E HALL, 1983; TOPSOE *et al.*, 1996; NIELSEN *et al.*, 2000).

#### **V.1.12      Resumo dos resultados de caracterização**

Os resultados de caracterização indicam que o método de preparo promoveu formação de fases cristalinas sobre o suporte como NiMoO<sub>4</sub>, corroborado pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa, e que teores de fósforo superiores a 2 % m/m promovem uma diminuição da área específica e do volume de poros, sem alterar o diâmetro de poros. Quanto à redutibilidade dos metais precursores da fase ativa, a incorporação de fósforo promoveu um aumento da mesma, além de promover uma modificação na coordenação metálica tanto do níquel como do molibdênio, favorecendo a formação de espécies em coordenação octaédrica em relação às tetraédricas. Os resultados das análises de XPS indicam um enriquecimento de fósforo na superfície do catalisador NiMo4P em relação ao catalisador NiMo2P. As análises de espectroscopia Laser RAMAN indicam a formação de espécies octaédricas sobre a superfície dos catalisadores e a formação de MoO<sub>3</sub> mássico para o catalisador NiMo4P, corroborando os resultados do DRX. As duas análises de acidez apontam o catalisador NiMo1P com uma maior densidade de sítios ácidos de Brønsted e esse mesmo catalisador tem uma maior densidade de sítios ativos totais segundo a quimissorção do NO. Os resultados de

RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$  indicam a formação de polifosfatos na superfície da alumina, que diminuem a interação dos metais com o suporte.

## V.2 Testes catalíticos

Com base nas análises de caracterização, o catalisador NiMo1P foi escolhido para a reação de HDS de 4,6-DMDBT.

Na Tabela V-13 estão resumidas as condições experimentais de temperatura, pressão de hidrogênio e WHSV, a conversão de reagente e os rendimentos dos seus respectivos produtos formados via rotas DDS e HID obtidos nas reações de hidrodesulfurização de 4,6-DMDBT utilizando o catalisador NiMo1P.

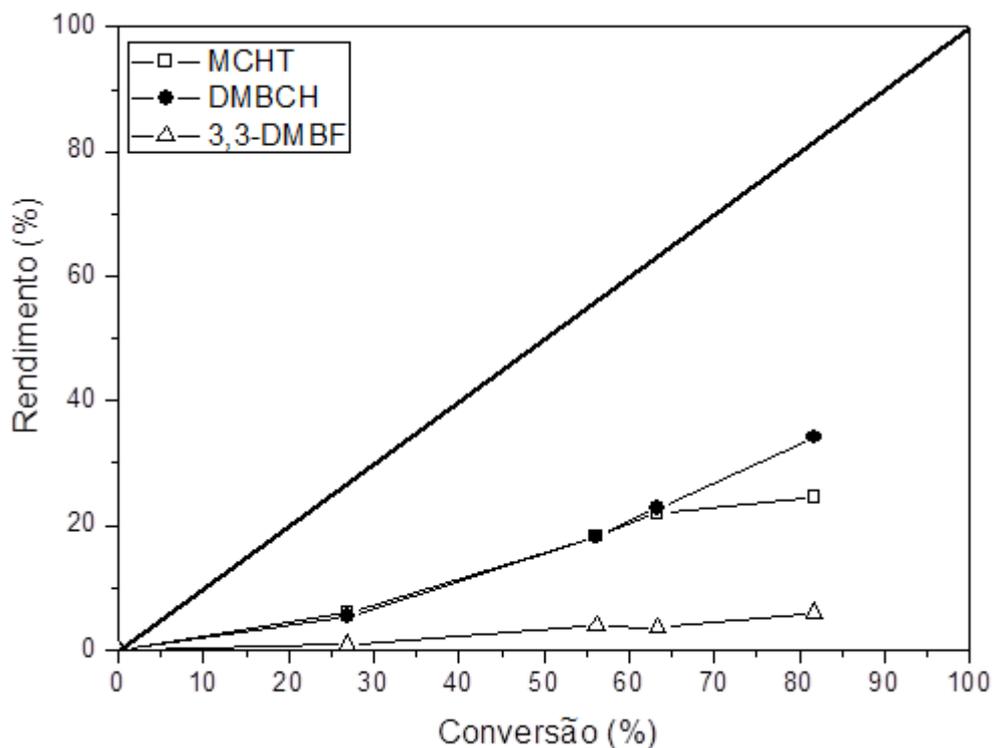
**Tabela V-13. Conversão e rendimentos do catalisador NiMo1P para a HDS do 4,6-DMDBT.**

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Conversão (%)	Rendimentos (%)		
					MCHT	DMBCH	3,3DMBF
1	260	31	4	63,3	22,0	22,8	3,6
2	275	31	4	81,8	24,6	34,2	6,0
3	245	51	6	35,7	9,6	5,0	1,3
4	260	51	8	44,4	13,3	11,1	2,2
5	230	31	4	26,9	6,0	5,4	0,9
6	260	31	4	56,2	18,2	18,2	3,9

A partir da análise da Tabela V-13, percebe-se que o rendimento em 3,3-DMBF foi baixo em todas as condições utilizadas, enquanto os produtos da rota HID foram os majoritários. Tais resultados estão de acordo com a literatura, revelando que a reação de HDS de 4,6-DMDBT ocorre preferencialmente via rota de hidrogenação prévia. Tal preferência ocorre pelo impedimento estérico provocado pelos grupamentos metila nas posições 4 e 6. Dessa forma, a molécula de 4,6-DMDBT é previamente hidrogenada para posteriormente sofrer a quebra da ligação C-S (EGOROVA E PRINS, 2004; SANCHEZ-MINERO *et al.*, 2006; STANISLAUS *et al.*, 2010; GARCÍA-MARTINEZ *et al.*, 2012).

## V.3 Distribuição de produtos de reação

A distribuição dos produtos da HDS de 4,6-DMDBT é apresentada na Figura V-14.



**Figura V-14. Distribuição dos produtos formados na HDS de 4,6-DMDBT (P =31 bar) em função da conversão para o catalisador NiMo1P**

Há uma equivalência na distribuição dos produtos da rota HID, sendo maior o rendimento em DMBCH somente para uma condição de conversão mais elevada. Foi observado por alguns autores um rendimento maior em MCHT em relação ao DMBCH (EGOROVA E PRINS, 2004; SANCHEZ-MINERO *et al.*, 2006; RABARIHOELA-RAKOTOVAO *et al.*, 2006).

O rendimento em 3,3-DMBF foi menos importante, confirmando a indicação de que a rota DDS é menos favorecida. Mesmo em quantidades menores, a formação de 3,3-DMBF aumentou ao longo de toda faixa de conversão, indicando um mecanismo de reação em paralelo.

## VI. Conclusões

No presente trabalho, foram preparados e caracterizados catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes teores de fósforo. O catalisador NiMo1P foi avaliado na hidrodessulfurização de 4,6-DMDBT.

A partir dos resultados de caracterização, foi possível concluir que:

- O método de preparo não promoveu formação de fases cristalinas sobre o suporte.
- A adição de fósforo em teores superiores a 2 % m/m promoveu uma diminuição da área específica e do volume de poros, sem alterar o diâmetro de poros.
- A incorporação de fósforo promoveu um aumento da redutibilidade dos metais precursores da fase ativa e uma modificação na coordenação metálica tanto do níquel como do molibdênio, favorecendo a formação de espécies em coordenação octaédrica em relação às tetraédricas.
- As análises de XPS indicam um enriquecimento de fósforo na superfície do catalisador NiMo4P em relação ao catalisador NiMo2P.
- Os resultados de espectroscopia Laser RAMAN indicam a formação de espécies octaédricas sobre a superfície dos catalisadores.
- As análises de acidez revelam uma maior densidade de sítios ácidos de Brønsted para o catalisador com 1%P m/m.
- Os resultados de RMN de <sup>27</sup>Al e <sup>31</sup>P indicam a formação de polifosfatos na superfície da alumina, que diminuem a interação dos metais com o suporte.
- A quimissorção de NO indica uma maior quantidade de sítios ativos para o catalisador NiMo1P.

Os resultados das reações de HDS de 4,6-DMDBT sugerem que:

- A rota HID ocorre preferencialmente em relação à DDS, corroborando a literatura, sendo o rendimento em 3,3 DMDF muito menor quando comparado com os demais.

Em trabalhos futuros, espera-se avaliar a cinética de HDS de 4,6-DMDBT utilizando os outros catalisadores preparados. Além disso, espera-se modelar a reação de HDS de 4,6-DMDBT utilizando modelos mais complexos, como o de Langmuir-Hinshelwood

## VII. Referências Bibliográficas

ABELLO, M.C.; GOMEZ, M.F.; FERRETTI, O. Mo/ $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. Effect of Mo loading. **Applied catalysis A: General**, v. 207, p. 421-431, 2001.

ADAM, F.; BERTONCINE, F.; DARTIGUELONGUE, C.; MARCHAND, K.; THIÉBAUT, D.; HENNION, M. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates. **Fuel**, v. 88, p. 938-946, 2009.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2012. Disponível em <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2012.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2012.pdf)>. Acesso em: 18/08/2013.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, v.73, p.373-380, 1951.

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

BRITO, J.L.; LAINE, J. Reducibility of Ni-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: A TPR Study. **Journal of Catalysis**, v.139, p. 540-550, 1993.

CALDERÓN-MAGDALENO, M.A.; MENDOZA-NIETO, J.A.; KLIMOVA, T.E. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds. **Catalysis Today**, 2013.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**, 1ª ed, São Paulo, Ed. Moderna: Ed. Da Universidade de São Paulo, p.74, 1981.

CHIANELLI, R.R.; DAAGE, M. Hydrotreating catalysts – Preparation, Characterization and Performance. Elsevier. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 50, p. 1- 20.

COOPER, B.H; DONNIS, B.B.L. Aromatic saturation of distillates: an overview. **Applied Catalysis A: General**, v.137, p. 203-223, 1996.

CORDERO, R.L.; AGUDO, A.L. Effect of water extraction on the surface properties of Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, p. 23-35, 2000.

DECANIO, E.C.; EDWARDS, J.C.; SCALZO, T.R.; STORM, D.A; BRUNO, J.W. FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalyst Precursors. **Journal of Catalysis**, v.132, p. 498-511, 1991.

DELMON, B. New technical challenges and recent advances in hydrotreatment catalysis. A critical updating review. **Catalysis Letters**, v. 22, p. 1-32, 1993.

DO BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M.A.S.; SOUZA, E.C.M. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

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, p.13-18, 2007.

EGOROVA, M.; PRINS, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v.225, p.417-427, 2004.

EMEIS, C.A. Determination of integrate molar extinction coefficients for infrared adsorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. **Journal of Catalysis**, v.141, p.347-354, 1993.

EIJSBOUTS, S.; VAN GESTEL, J.N.M.; VAN VEEN, J.A.R.; DE BEER, V.H.J.; PRINS, R. The effect of phosphate on the hydrodenitrogenation activity and Selectivity of Alumina-Supported Sulfided Mo, Ni, and Ni-Mo Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.131, p. 412-432, 1991.

FARAG, H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetic modeling approach for estimating selectivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 219 – 226, 2010.

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

FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. A series of NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen. **Applied Catalysis A: General**, v.260, p.153–162, 2004b.

FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. X-ray absorption near edge structure and X-ray photo electron spectroscopy analyses of NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.234, p.169–179, 2005.

FERRAZ, S.G.A. A influência da acidez do suporte de catalisadores NiMo sobre a atividade da reação de hidrogenação de aromáticos e abertura do ciclo naftênico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UERJ, 2007.

FITZ JR., C.W. E RASE, H.F. Effects of phosphorus on nickel-molybdenum hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation catalysts of varying metals content. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v.22, p.40-44, 1983.

FURIMSKY, E. Catalytic Hydrodeoxygenation. **Applied Catalysis A: General** v.199, p. 147-190, 2000.

GAO, Q.; OFOSU, T.N.K.; MA, S.; KOMVOKIS, V.G.; WILLIAMS, C.T.; SEGAWA, K. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 164, p.538-543, 2011.

GARCÍA-MARTINEZ, J.C.; CASTILLO-ARAIZA, C.O.; HEREDIA, J.A.R.; TREJO, E.; MONTESINOS, A. Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinolina on HDS of 4,6-DMDBT over a Ni-Mo-P/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Part I. **Chemical Engineering Journal**, v.210, p. 53-62, 2012.

GIRGIS, M.J.; GATES, B.C. Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. **Ind. Eng. Chem.**, v.30, p. 20021–2058, 1991.

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

GUEVARA-LARA, A.; BACAUD, R.; VRINAT, M. Highly active NiMo/TiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity. **Applied catalysis A: General**, v. 328, p. 99-108, 2007.

HOFFER, B.W.; VAN LANGEVELD, A.D.; JANSSENS, J.P.; BONNÉ, R.L.C.; LOK, C.M.; MOULIJN, I.A. Stability of Highly Dispersed Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effects of Pretreatment. **Journal of Catalysis**, v.192, p.432-440, 2000.

INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-LEÓN, C.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.L.G.; RODRÍGUES-CASTELLÓN, E. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113, p. 87–99, 2012.

IWAMOTO, R. E GRIMBLLOT, J. C. Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts. **Advances in catalysis**, v.44, p.417-503, 1999.

JIAN, M.; KAPTEIJN, F.; PRINS, R. Kinetics of the hydrodenitrogenation of ortho-propylaniline over NiMo(P)/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 168, p. 491-500, 1996.

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

JIANG, Y.; CHEN, D.; SONG, J.; JIAO, Z.; MA, Q.; ZHANG, H.; CHENG, L.; ZHAO, B.; CHU, Y. A facile hydrothermal synthesis of grapheme porous NiO nanocomposite and its application in electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 173–178, 2013.

JONES, J.M.; KYDD, R.A.; BOORMAN, M.; VAN RHYN, P.H. Ni-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with phosphorus and fluoride. **Fuel**, v. 74, p. 1875-1880, 1995.

KABE, T.; AOYAMA, Y.; WANG, D.; ISHIHARA, A.; QIAN, W.; HOSOYA, M.; ZHANG, Q. Effects of H<sub>2</sub>S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, p. 237–247, 2001.

KASZTELAN, S.; GRIMBLLOT, J.; BONNELLE, J.P.; PAYEW, E.; TOULHOAT, H.; JACQUIN, Y. Preparation of Co-Mo- $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo- $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by pH regulation of molybdenum solution. Characterization of supported species and hydrogenation activities. **Applied Catalysis A: General**, v. 7, p. 91-112, 1983.

KIM, S.I.; WOO, S.I. The Effect of Modifying Alumina with Sulfate and Phosphate on the Catalytic Properties of Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in HDS Reaction. **Journal of Catalysis**, v. 133, p. 124–135, 1992.

KLIMOVA, T.E.; VALENCIA, D.; MENDOZA-NIETO, J.A.; HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P. Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Journal of Catalysis**, v. 304, p. 29-46, 2013.

KNUDSEN, K.G.; COOPER, B.H.; TOPSOE, H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. **Applied Catalysis A: General**, v. 189, p. 205–215, 1999.

KORRE, S.C.; KLEIN, M.T. Polynuclear aromatic hydrocarbons hydrogenation. 1. Experimental reaction pathways and kinetics. **Industry Engineering Chemistry Research**, v.34, p. 101-117, 1995.

KRAUS, H. E PRINS, R. The effect of phosphorus on oxidic NiMo(CoMo)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: a solid state NMR investigation.

KWAK, C.; KIM, M.Y.; CHOI, K.; MOON, S.H. Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, v. 185 p. 19–27, 1999.

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

LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A.; DE LOS REYES, J. A. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p. 171–183, 2004.

LAREDO, G.C.; DE LOS REYES, J. A.; CANO, J. L.; CASTILLO, J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 103–112, 2001.

LAREDO, G.C.; VEGA-MERINO, P.M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILLO, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 21-32, 2013.

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

LEWIS, J.M.; KYDD, R.A. Adsorption Mechanism of Phosphoric Acid on  $\gamma$ -Alumina. **Journal of Catalysis**, v. 132, p. 465-471, 1991.

LI, X.; WANG, A.; EGOROVA, M.; PRINS, R. Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v.250, p.283-293, 2007.

LIMA, E.C.O.; NETO, J.M.M.; FUJIWARA, F.Y.; GALEMBECK, F. Aluminum polyphosphate thermoreversible gels: A study by <sup>31</sup>P and <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.176, p.388-396, 1995.

LIPSCH, J.M.J.G.; SHUIT, G.C.A. The CoO – MoO<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. II. The structure of the catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 15, p. 174-178, 1969.

LIU, C.; YU, Y.; ZHAO, H. Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni–Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified with fluorine and phosphorus. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 449– 460, 2004.

Manual do usuário, PID Eng & Tech, versão 8.2. Disponível em <http://www.pidengtech.com/documents/USER%20MANUAL%20v%208.2..pdf>. Acesso em 06/01/2014.

MASSOTH, F.E. Studies of Alumina Catalysts - IV. Rates and stoichiometry of sulfidation. **Journal of Catalysis**, v. 36, p. 164-184, 1974.

MORGADO JR, E.; ZOTIN, J.L.; ABREU, M.A.S.; ROSAS, D.O.; JARDIM, P.M.; MARINKOVIC, B.A. Characterization and hydrotreating performance of NiMo

catalysts supported on nanostructured titanate. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, p. 142-147, 2009.

MIRONOVA-ULMANE, N.; KUZMIN, A.; STEINS, I.; GRABIS, J.; SILDOS, I.; PÄRS, M. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 93, 2007.

MURTI, S.D.S.; YANG, H.; CHOI, K.H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of a gas oil over sulfide catalysts of variable activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, p. 331–346, 2003.

NIELSEN, L.P.; IBSEN, L.; CHRISTENSEN, S.V.; CLAUSEN, B.S. The effect of NO adsorption on the chemical state of promoted hydrotreating catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.162, p.375-379, 2000.

NINH, T.K.T.; MASSIN, L.; LAURENTI, D.; VRINAT, M. A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, p. 29–39, 2011.

PARRY, E.P. Na infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. **Journal of Catalysis**, v.2, p.371-379, 1963.

POLCK, D. G. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Dissertação de Mestrado, EQ-UFRJ, Rio de Janeiro, p. 139, 2010.

QU, L.; ZHANG, W.; KOOYMAN, P.; PRINS, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. **Journal of Catalysis**, v. 215, p.7-13, 2003.

RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BRUNET, S.; PEROT, G.; DIEHL, F. Effect of H<sub>2</sub>S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMoP/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.306, p.34-44, 2006.

RYNKOWSKI, J.M.; PARYJCZAK T.; LENIK, M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 106, p. 73–82, 1993.

SALERNO, P.; MENDIOROZ, S.; LÓPEZ-AGUDO, A. 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 A: General**, v. 259, p. 17-28, 2004.

SÁNCHEZ-MINERO, F.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; FERNANDEZ-VARGAS, G.; TORRES-MANCERA, P.; CUEVAS-GARCIA, R.

Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo-SiO<sub>2</sub>(x) catalysts. **Catalysis Today**, v. 133, p. 267-276, 2006.

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

SHAW, J.E. Hydrodenitrogenation of aromatic nitrogen compounds with reduced hydrogen consumption using a rhenium catalyst. **Fuel**, v.67, p.1706-1707, 1988.

SILVA, V.L.S.T.; FRETZ, R.; SCHMAL, M. Activation and Regeneration of a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **Hydrotreatment Catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 1692-1699, 1994.

SOLÍS, D.; AGUDO, A.L.; RAMÍREZ, J.; KLIMOVA, T. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites. **Catalysis Today**, v.116, p. 469-477, 2006.

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

SUN, M.; NICOSIA, D.; PRINS, R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. **Catalysis Today**, v. 86, p. 173-189, 2003.

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

TOPSOE, H.; CLAUSEN, B.S.; MASSOTH, F.E. In: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), **Catalysis—Science and Technology**, editado por J.R.Anderson e M.Boudart, Springer- Verlag, v. 11, Berlin-Heidelberg, p.162-167, 1996.

TOPSOE, N.Y. E TOPSOE, H. Characterization of the structures and active sites in sulfide Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by NO chemisorptions. **Journal of Catalysis**, v. 84, p.386-401, 1983.

VALENCIA, D.; KLIMOVA, T. Citric acid loading for MoS<sub>2</sub>-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 137-145, 2013.

VALYON, J. E HALL, W.K. The chemisorptions of O<sub>2</sub> and NO on reduced and sulfide molybdena-alumina catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 84, p.216-228, 1983.

VOGELAAR, B.M.; KAGAMI, N.; VAN DER ZIJDEN, T.F.; VAN LANGEVELD, A.D.; EIJSBOUTS, S.; MOULIJN, J.A. Relation between sulfur coordination of active sites

and HDS activity for Mo and NiMo catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, p. 79-88, 2009.

VOORHOEVE, R.J.H.; STUIVER, J.C.M. The Mechanism of the Hydrogenation of Cyclohexene and Benzene on Nyckel- Tungsten Sulfide Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 23, p. 243-252, 1971.

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, p. 470–474, 1995.

WECKHUYSEN, B.M.; SHOONHEYDT, R.A. In: B.M. Weckhuysen, P. van der Voort; G. Catana (Eds.), **Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces**, editado por B.M. Weckhuysen, P. van der Voort; G. Catana, Leuven University Press, p.221-268, 2000.

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

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

XIONG, G.; LI, C.; FENG, Z.; YING, P.; XIN, Q.; LIU, J. Surface Coordination Structure of Molybdate with Extremely Low Loading on  $\gamma$  Alumina Characterized by UV Resonance Raman Spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 186, p. 234-237, 1999.

YIN, H.; ZHOU, T.; LIU, Y.; CHAI, Y.; LIU, C. Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy 1. Effect of phosphorous content. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, p. 705-709, 2010.

YURDAKOÇ, M.; AKÇAY, M.; TONBUL, Y.; YURDAKOÇ, K. Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammet indicators and FT-IR study on pyridine adsorption. **Turkish Journal of Chemistry**, v.23, p.319-327, 1999.

ZĂVOIANU, R.; DIAS, C.R.; PORTELA, M.F. Stabilization of  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> in TiO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, v. 2, p. 37-42, 2001.

ZHOU, T.; YIN, H.; HAN, S.; CHAI, Y.; LIU, Y.; LIU, C. Influences of different phosphorus contents on NiMoP/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 37, p. 330-334, 2009.

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