

REDUÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DE FOSFETO DE NÍQUEL  
SUPORTADO EM SÍLICA ATRAVÉS DA ADIÇÃO DE BAIXOS TEORES DE  
METAIS NOBRES

Gabriel da Silva Azevedo Jorge

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da  
Silva

Rio de Janeiro

Julho de 2012

REDUÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DE FOSFETO DE NÍQUEL  
SUPPORTADO EM SÍLICA ATRAVÉS DA ADIÇÃO DE BAIXOS TEORES DE  
METAIS NOBRES

Gabriel da Silva Azevedo Jorge

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Cristiane Barbieri Rodella, D.Sc.

---

Dr. Arnaldo da Costa Faro Junior, D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2012

Jorge, Gabriel da Silva Azevedo

Redução da Temperatura de Síntese de Fosfeto de Níquel Suportado em Sílica Através da Adição de Baixos Teores de Metais Nobres/ Gabriel da Silva Azevedo Jorge.  
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XIV, 86 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 79-84.

1. Fosfeto de Níquel ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ). 2. Promoção por Metais Nobres. 3. HDS de Tiofeno. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Impossible is just a big word thrown around by small men who find it easier to live in the world they’ve been given than to explore the power they have to change it.*

*Impossible is not a fact. It’s an opinion. Impossible is not a declaration. It’s a dare. Impossible is potential. Impossible is temporary. Impossible is nothing.”*

Muhammad Ali

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus, por ter me dado forças em momentos em que fraquejei e pensei em desistir e por colocar pessoas fantásticas em minha vida.

Aos meus pais, Jorge e Vânia, pelo amor, carinho e afeto que sempre me deram. Pela formação de caráter, pelas oportunidades que me deram e por tudo o que fizeram por mim.

Aos meus irmãos, Mayra e Filippe, que nunca deixaram de me apoiar, mas que sempre me cobraram que eu não ia mais para casa.

À minha namorada, Carol, que me deu forças e caminhou sempre ao meu lado durante o desenvolvimento do mestrado.

Ao meu orientador, Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, pela orientação, paciência e pelos conhecimentos transmitidos durante a execução deste trabalho.

À Dr<sup>a</sup> Cristiane Barbieri Rodella do LNLS pela realização de análises de XPS. Esta caracterização foi de fundamental importância no presente trabalho.

Aos funcionários do NUCAT pelo suporte, conselhos e por que não pelos risos, durante a realização desta dissertação.

Aos amigos da turma de mestrado de 2010.

Aos amigos André Luís Alberton e Kese Pontes Freitas, pelos conselhos e por tudo o que fizeram por mim.

Aos doutores Arnaldo da Costa Faro Jr. e Monica Antunes Pereira da Silva por terem aceitado o convite para participar da minha banca examinadora.

Aos docentes do Programa de Engenharia Química da COPPE.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

REDUÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE DE FOSFETO DE NÍQUEL  
SUPPORTADO EM SÍLICA ATRAVÉS DA ADIÇÃO DE BAIXOS TEORES DE  
METAIS NOBRES

Gabriel da Silva Azevedo Jorge

Julho/2012

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

A adição de baixos teores (1 % em massa) de metais nobres (paládio, ródio e platina) ao precursor do 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  foi investigada de modo a verificar se a sua presença conduzia a uma redução da temperatura de síntese (996 K).

Resultados de redução à temperatura programada (TPR) mostraram que independentemente do metal nobre incorporado ao fosfato precursor houve uma redução de cerca de 160 K na temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Resultados de difração de raios-X (DRX) mostraram que, com o excesso de fósforo utilizado, obteve-se apenas a fase de interesse,  $\text{Ni}_2\text{P}$ . A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) mostrou que a transformação fosfato  $\rightarrow$  fosfeto ocorreu mas, após avaliação catalítica não foi possível confirmar a presença de enxofre. As amostras contendo metais nobres foram mais ativas que a não promovida e os resultados obtidos para a distribuição de produtos sugerem que os metais nobres estejam recobertos pelo fosfeto de níquel, em concordância com os dados obtidos através da análise de XPS.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

LOWERING THE SYNTHESIS TEMPERATURE OF NICKEL PHOSPHIDE  
SUPPORTED ON SILICA BY THE ADDITION OF LOW LEVELS OF NOBLE  
METALS

Gabriel da Silva Azevedo Jorge

July/2012

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

The addition of low amounts (1 wt %) of noble metals (palladium, platinum, and rhodium) to the precursor of a 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> catalyst was investigated in order to verify if their presence would lead to a decrease in the synthesis temperature (996 K).

Results of temperature programmed reduction (TPR) have shown that, regardless of the noble metal incorporated into the phosphate precursor, its reduction temperature decreased around 160 K. Results of X-ray diffraction (XRD) showed that, with the excess of phosphorus used, only the phase of interest, Ni<sub>2</sub>P, was obtained. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data showed that the transformation phosphate → phosphide occurred, but after catalytic evaluation it was not possible to confirm the presence of sulfur. Samples containing noble metals were more active than the non-promoted one and the results obtained for the distribution of products suggest that the noble metals were covered by nickel phosphide, in agreement with data obtained by XPS analysis.

# Sumário

Lista de Figuras .....	xi
Lista de Tabelas .....	xiv
Capítulo 1: Introdução .....	1
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica .....	4
2.1 Hidrotratamento .....	4
2.1.1. Hidrodessulfurização.....	5
2.2 Catalisadores Comerciais.....	7
2.3 Fosfetos.....	9
2.3.1. Propriedades Gerais .....	9
2.3.2. Fosfeto de Molibdênio .....	11
2.3.3. Fosfeto de Níquel .....	13
2.4 Síntese, Caracterização e Atividade do Fosfeto de Níquel .....	15
Capítulo 3: Materiais e Métodos .....	33
3.1 Introdução .....	33
3.2 Materiais .....	33
3.2.1. Reagentes.....	33
3.2.2. Gases .....	33
3.3 Síntese dos Precursores dos Catalisadores .....	34
3.3.1. Mássico ( $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ) .....	34
3.3.2. Suportado ( $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ ) .....	34
3.3.3. Adição de Paládio ao $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .....	35
3.3.4. Adição de Ródio ao $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .....	35
3.3.5. Adição de Platina ao $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .....	35
3.4 Síntese dos Catalisadores .....	36



---

3.4.1. Síntese do fosfeto de níquel mássico, suportado e promovido com metais nobres .....	36
3.4.2. Passivação.....	37
3.5 Caracterização.....	37
3.5.1. Difração de Raios-X (DRX) .....	37
3.5.2. Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	37
3.5.3. Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	38
3.5.4. Quimissorção de CO.....	40
3.5.5. Dessorção à Temperatura Programada (TPD).....	41
3.5.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) .....	41
3.6 Avaliação Catalítica .....	42
Capítulo 4: Resultados e Discussão.....	45
4.1 Caracterização dos Precursores .....	45
4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	45
4.1.2 Área Específica .....	46
4.1.3 Difração de Raios-X (DRX) .....	47
4.1.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) .....	48
4.1.5 Redução à Temperatura Programada (TPR) .....	51
4.2 Caracterização dos Catalisadores .....	54
4.2.1 Área Específica .....	54
4.2.2 Difração de Raios-X (DRX) .....	55
4.2.3 Quimissorção de CO e Dessorção à Temperatura Programada (TPD de CO) 57	
4.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) .....	61
4.3 Teste Catalítico.....	66
4.3.1 Distribuição de Produtos.....	69
4.4 Caracterização dos Catalisadores Após o Teste Catalítico.....	70
4.4.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	70

---

<b>4.4.2</b>	<b>Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) .....</b>	<b>72</b>
<b>Capítulo 5:</b>	<b>Conclusões e Sugestões.....</b>	<b>77</b>
<b>5.1</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>77</b>
<b>5.2</b>	<b>Sugestões .....</b>	<b>78</b>
<b>Capítulo 6:</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE 1:</b>	<b>Segregação de Fases .....</b>	<b>85</b>

# Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema idealizado de refinaria, com destaque para o HDT (TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).....	5
Figura 2.2: Fluxograma simplificado do processo de HDS.....	6
Figura 2.3: Atividade na reação de HDS para o Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e Ni-Mo-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Adaptado de LEE e OYAMA (2006).....	8
Figura 2.4: Algumas estruturas de fosfetos de metais de transição (OYAMA, 2003)... ..	10
Figura 2.5: Difratomogramas da sílica, 15, 25 e 40 % MoP/SiO <sub>2</sub> e MoP mássico (PHILLIPS <i>et al.</i> , 2002). .....	11
Figura 2.6: Atividade na reação de HDS do tiofeno (T = 673 K, P = 760 mmHg) dos catalisadores 15 e 25 % MoP/SiO <sub>2</sub> e 11,1 % Mo/SiO <sub>2</sub> sulfetado (PHILLIPS <i>et al.</i> , 2002).....	13
Figura 2.7: (a) Estrutura do Ni <sub>2</sub> P ilustrando os planos Ni <sub>3</sub> P e Ni <sub>3</sub> P <sub>2</sub> na direção [0 0 0 1]; (b) Plano Ni <sub>3</sub> P; (c) Plano Ni <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (esferas amarelas correspondem ao P, esferas azuis ao Ni); (d) Resultado na análise de LEED do Ni <sub>2</sub> P (0 0 0 1)-1 x 1 em 76 eV e sua célula unitária (HERNANDEZ <i>et al.</i> , 2011).....	14
Figura 2.8: Perfis de formação de H <sub>2</sub> O para os catalisadores sintetizados, com taxa de aquecimento de 1 K min <sup>-1</sup> (OYAMA <i>et al.</i> , 2002a).....	17
Figura 2.9: Difratomogramas dos catalisadores sintetizados ( $\alpha$ = Ni <sub>2</sub> P, $\beta$ = Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> ) (OYAMA <i>et al.</i> , 2002a).....	18
Figura 2.10: Difratomogramas dos catalisadores suportados em sílica com diferentes razões P/Ni (SAWHILL <i>et al.</i> , 2005). .....	19
Figura 2.11: Difratomogramas dos catalisadores suportados em alumina com diferentes razões P/Ni (SAWHILL <i>et al.</i> , 2005).....	20
Figura 2.12: Atividades dos catalisadores na reação de HDS do tiofeno. Adaptado de (SAWHILL <i>et al.</i> , 2005).....	21
Figura 2.13: Difrátograma dos catalisadores sintetizados empregando diferentes teores de Ni <sub>2</sub> P (SAWHILL <i>et al.</i> , 2003). .....	22
Figura 2.14: Espectro de XPS para as regiões Ni(2p) e P(2p) do precursor do Ni <sub>2</sub> P, 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e Ni <sub>2</sub> P mássico (SAWHILL <i>et al.</i> , 2003).....	24

Figura 2.15: Atividade para a reação de HDS do tiofeno. (a) 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> ; (b) Ni-Mo/SiO <sub>2</sub> sulfetado; (c) Mo/SiO <sub>2</sub> sulfetado; (d) Ni/SiO <sub>2</sub> sulfetado (SAWHILL <i>et al.</i> , 2003).....	25
Figura 2.16: Atividade da reação de HDS do tiofeno para o catalisador 20 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (a) tratamento com H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> , (b) redução, (c) tratamento com He; (d) precursor tratado com H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> a 823 K; (e) precursor tratado com H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub> a 650 K; (f) precursor tratado com He (SAWHILL <i>et al.</i> , 2003).....	26
Figura 2.17: Espectro de infravermelho de CO adsorvido em catalisadores Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> em função da temperatura de redução (P <sub>CO</sub> = 5 Torr; T = 298 K). ....	27
Figura 2.18: Perfis de formação de H <sub>2</sub> O durante TPR dos catalisadores sintetizados com taxa de aquecimento de 10 K min <sup>-1</sup> . Adaptado de AMORIM (2005). ....	28
Figura 2.19: Difrátogramas dos catalisadores sintetizados. Adaptado de AMORIM (2005).....	29
Figura 2.20: TOF dos catalisadores sintetizados e promovidos com Pd. Adaptado de AMORIM (2005).....	30
Figura 2.21: Distribuição de produtos na reação de HDS do tiofeno (TEIXEIRA DA SILVA <i>et al.</i> , 2011). ....	31
Figura 2.22: Esquema proposto da redução de uma partícula do fosfato precursor para diferentes teores de Pd (TEIXEIRA DA SILVA <i>et al.</i> , 2011). ....	32
Figura 3.1: Esquema da unidade multipropósito (AMORIM, 2005). ....	36
Figura 3.2: Picos do íon m/z = 28 (N <sub>2</sub> ) relativos às etapas de calibração, adsorção e dessorção numa análise típica de fisissorção de nitrogênio. ....	39
Figura 3.3: Sinal do íon m/z = 28 (CO) durante uma análise típica da quimissorção de CO por pulsos. ....	40
Figura 3.4: Esquema da unidade de avaliação catalítica (AMORIM, 2005).....	43
Figura 4.1: Difrátogramas de raios-X das amostras SiO <sub>2</sub> (a), Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> (b), Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (c), PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (d), Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (e), PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (f). ....	47
Figura 4.2: Espectros de XPS dos diversos precursores.....	48
Figura 4.3: Perfis de formação de H <sub>2</sub> O durante a redução da amostra Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 10 K min <sup>-1</sup> (a) e 1 K min <sup>-1</sup> (b). ....	52
Figura 4.4: Perfis de formação de H <sub>2</sub> O durante a redução das amostras Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (a), PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (b), Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (c), PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (d). ....	53
Figura 4.5: Difrátogramas de raios-X para Ni <sub>2</sub> P mássico (a), 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (b), 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (c), 1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (d), 1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (e). ....	55

Figura 4.6: Perfil de TPD de CO da amostra 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> .....	58
Figura 4.7: TPD de CO da amostra 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> .....	59
Figura 4.8: TPD de CO da amostra 1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> .....	59
Figura 4.9: TPD de CO da amostra 1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> .....	60
Figura 4.10: Espectros de XPS do catalisador 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e comparação com os espectros do precursor Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	61
Figura 4.11: Espectros de XPS do catalisador 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e comparação com os espectros do precursor PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	62
Figura 4.12: Espectros de XPS do catalisador 1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e comparação com os espectros do precursor Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	63
Figura 4.13: Espectros de XPS do catalisador 1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e comparação com os espectros do precursor PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	63
Figura 4.14: TOF dos catalisadores sintetizados na reação de HDS do tiofeno.....	66
Figura 4.15: Mecanismo de reação de HDS de tiofeno sobre Ni <sub>2</sub> P/MCM-41 (BANDO <i>et al.</i> , 2012).....	68
Figura 4.16: Mecanismo de reação de HDS de tiofeno sobre fosfossulfeto (BANDO <i>et al.</i> , 2012).....	68
Figura 4.17: Distribuição de produtos na reação de HDS do tiofeno para os catalisadores sintetizados.....	69
Figura 4.18: Difratoogramas de raios-X dos catalisadores 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (a), 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (b), 1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (c), 1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (d) após a avaliação catalítica na reação de HDS do tiofeno.....	71
Figura 4.19: Espectro de XPS do catalisador 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após reação de HDS do tiofeno.....	73
Figura 4.20: Espectro de XPS do catalisador 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após reação de HDS do tiofeno.....	73
Figura 4.21: Espectro de XPS do catalisador 1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após reação de HDS do tiofeno.....	74
Figura 4.22: Espectro de XPS do catalisador 1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após reação de HDS do tiofeno.....	74
Figura AP1.1: Difratoogramas obtidos quando a solução de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O é vertida sobre a solução de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> durante a síntese dos precursores. Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> /SiO <sub>2</sub> (a), Pd Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> /SiO <sub>2</sub> (b), Rh Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> /SiO <sub>2</sub> (c), Pt Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	85

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Reações típicas de hidrodessulfurização (POLCK, 2010).....	6
Tabela 2.2: Valores de quimissorção de CO e O <sub>2</sub> obtidos para os catalisadores 11,1 % Mo/SiO <sub>2</sub> e 15 % MoP/SiO <sub>2</sub> (PHILLIPS <i>et al.</i> , 2002).....	12
Tabela 2.3: Condições de síntese para Ni <sub>2</sub> P mássico e suportado em SiO <sub>2</sub> e as fases obtidas por DRX (STINNER <i>et al.</i> , 2002). ....	16
Tabela 2.4: Dados de área específica, quimissorção de O <sub>2</sub> e atividade catalítica na reação de HDS do tiofeno para os catalisadores sintetizados por SAWHILL <i>et al.</i> (2003).....	23
Tabela 4.1: Composição química real e nominal dos precursores. ....	45
Tabela 4.2: Área específica dos precursores e da sílica calcinada. ....	47
Tabela 4.3: Energia de Ligação determinada por XPS das espécies nos precursores. ...	49
Tabela 4.4: Concentração e razão atômica dos elementos presentes na superfície dos precursores.....	51
Tabela 4.5: Área específica dos catalisadores. ....	54
Tabela 4.6: Diâmetros de cristalitos calculados para os catalisadores sintetizados. ....	56
Tabela 4.7: Quimissorção de CO para os catalisadores sintetizados. ....	57
Tabela 4.8: Áreas normalizadas referentes aos picos observados no TPD de CO. ....	60
Tabela 4.9: Energia de Ligação determinada por XPS das espécies nos catalisadores..	64
Tabela 4.10: Concentração e razão atômica dos elementos presentes na superfície dos catalisadores.....	65
Tabela 4.11: Taxa de Reação dos Catalisadores sintetizados após 50 h de reação. ....	67
Tabela 4.12: Diâmetros de cristalitos estimados para os catalisadores após a avaliação catalítica.....	72
Tabela 4.13: Energia de Ligação determinada por XPS das espécies nos catalisadores após o teste catalítico. ....	75
Tabela 4.14: Concentração e razão atômica dos elementos presentes na superfície dos catalisadores após o teste catalítico. ....	76

# Capítulo 1

## Introdução

O petróleo é a base da economia moderna, e sua utilização é diversa, englobando não só combustíveis, mas também uma vasta gama de produtos químicos. Embora conhecido desde a antiguidade, sua exploração a partir da perfuração de poços teve início apenas em meados do século XIX.

Com o advento da invenção dos motores de combustão interna, o petróleo ganhou importância crescente no ramo energético, chegando a representar mais de 40 % da matriz energética mundial durante a década de 80 (IEA, 2011).

Embora sua participação na matriz energética tenha sido reduzida nos últimos anos, principalmente pelo aumento do consumo de carvão e de gás natural, ainda é a mais importante fonte, não só de energia, mas também de matéria-prima para a indústria química e petroquímica.

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, apresentando compostos parafínicos, naftênicos, aromáticos, nitrogenados, oxigenados, sulfurados, além de metais pesados.

Dentre os diversos contaminantes presentes em sua composição destaca-se, sobretudo, o enxofre. Este composto e seus derivados são responsáveis pela corrosão em dutos, desde a extração até a refinaria, pelo envenenamento de catalisadores em alguns processos de refino e também pela desativação dos conversores catalíticos automotivos (BRUNET *et al.*, 2005).

O enxofre também causa contaminação do ar atmosférico quando liberado na forma de SO<sub>x</sub>, durante a queima de combustíveis (gasolina e o diesel) (MACAUD *et al.*, 2000) e regeneração de catalisadores de FCC. A Organização Mundial da Saúde recomenda que a concentração de dióxido de enxofre no ar atmosférico não ultrapasse o valor médio de 20 µg m<sup>-3</sup> em um período de 24 horas de exposição (WHO, 2005).

Em uma tentativa de minimizar os impactos causados pelo  $\text{SO}_x$ , a legislação mundial tem reduzido consideravelmente os teores permitidos de enxofre em combustíveis.

Atualmente, no Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabelece o teor máximo de enxofre na gasolina em 800 ppm (Resolução ANP nº57/2011). Para o diesel, a ANP limita o teor máximo de enxofre a 50 ppm em diversas cidades do país, mas em outras cidades, principalmente no interior, é permitida a comercialização de diesel com teores de enxofre de até 1800 ppm (Resolução ANP nº65/2011).

De forma a alcançar teores de enxofre cada vez mais baixos os refinadores deparam-se com duas opções: aumentar a severidade do processo, gerando um aumento no custo de operação; ou desenvolver novos catalisadores para a reação. A abordagem para o desenvolvimento de catalisadores de hidrotratamento mais ativos pode ser feita através do uso de novas fases ativas, da utilização de novos suportes ou combinação de novas fases ativas e novos suportes.

Uma classe de materiais que recentemente se mostrou promissora para as reações de hidrotratamento foi a dos fosfetos de metal de transição (**WANG *et al.*, 2002**). Em particular, dentre os fosfetos monometálicos, o fosfeto de níquel, na forma  $\text{Ni}_2\text{P}$  apresentou maior atividade em uma série de reações de hidrotratamento (HDT) do que os catalisadores comerciais empregados atualmente nas refinarias de todo o mundo (**OYAMA *et al.*, 2002b**).

Diversas formas de síntese de  $\text{Ni}_2\text{P}$  são descritas na literatura (**LUKEHART e MILNE, 1998, XIE *et al.*, 2000 e PARK *et al.*, 2005**), no entanto apenas uma tem potencial de ser aplicada em larga escala: a síntese de um fosfato de níquel ( $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ) e sua posterior redução. A grande desvantagem desta metodologia de síntese está associada à alta temperatura necessária para redução do fosfato, em torno dos 990 K.

De forma a se reduzir a temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$  estudos foram realizados adicionando baixos teores de paládio ao fosfato de níquel precursor do fosfeto (**TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 2011**). Foi verificado que a adição de 1 % (m/m) de Pd conduziu a redução da temperatura de síntese do fosfeto de níquel de aproximadamente 200 K.

Assim, o principal objetivo desta dissertação foi o de estudar se a adição de baixos teores (1 % m/m) de platina e ródio seria capaz de promover uma maior diminuição na temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$  do que a observada para o Pd. Além disto,



objetivou-se também avaliar se a adição dos metais nobres afeta o desempenho catalítico do Ni<sub>2</sub>P.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Hidrotratamento

O hidrotratamento é um dos processos mais utilizados no refino do petróleo (SILVA, 2008). Consiste de um grupo de processos amplamente utilizado ao longo de 80 anos tratando-se, portanto, de uma tecnologia com elevado grau de amadurecimento. Atualmente, com o declínio da qualidade das cargas a serem tratadas e aumento da severidade das leis de controle ambiental, a demanda não só pela aplicação dos processos de hidrotratamento, mas também pelo desenvolvimento de novos catalisadores mais ativos que os atualmente empregados aumentou acentuadamente (OYAMA *et al.*, 2009).

O hidrotratamento tem como objetivo não só a remoção de impurezas para preservar equipamentos e catalisadores em operações à jusante (AMORIM, 2005 *apud* TOPSØE *et al.*, 1996), mas também para ajustar as propriedades dos produtos à legislação ambiental vigente (OYAMA, 2003), podendo ser empregado desde a faixa da nafta até à de gasóleos pesados. A maior parte dos processos catalíticos do hidrotratamento opera, geralmente, em condições severas de temperatura e pressão. A corrente que emerge do hidrotratamento apresenta a mesma faixa de destilação da carga, embora reações de hidrocraqueamento possam ocorrer em pequena escala, gerando produtos mais leves.

A Figura 2.1 apresenta um esquema idealizado de uma refinaria ressaltando os pontos onde uma unidade de hidrotratamento se faz necessária.

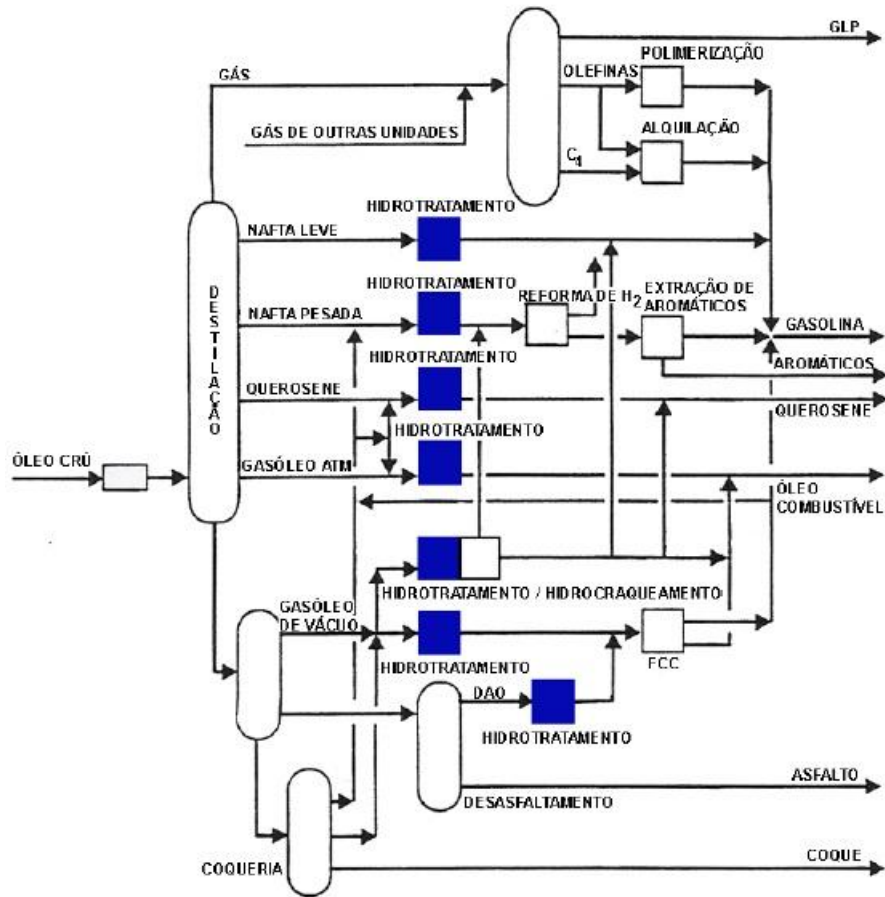


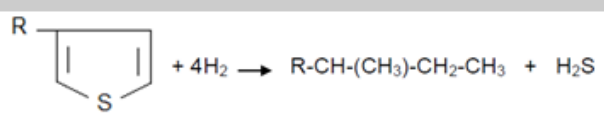
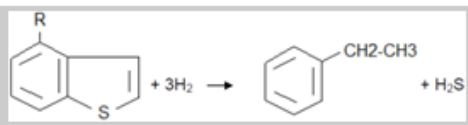
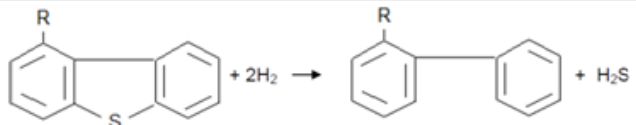
Figura 2.1: Esquema idealizado de refinaria, com destaque para o HDT (TOPSØE et al., 1996).

### 2.1.1. Hidrodessulfurização

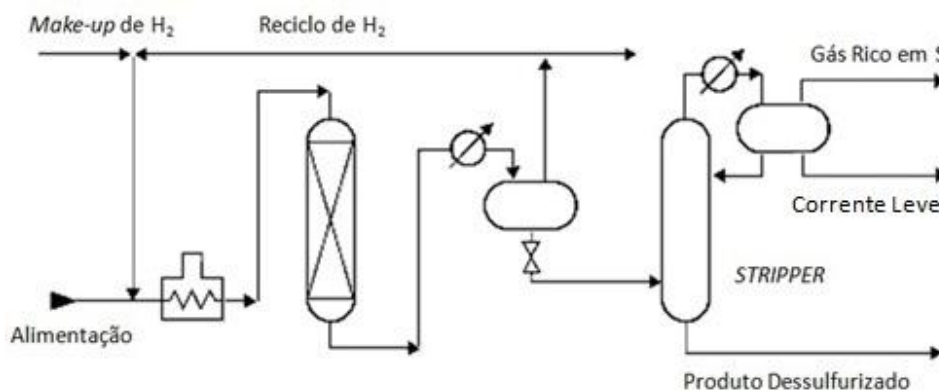
Dentre as diversas reações de hidrotratamento, destaca-se a hidrodessulfurização (HDS) cujo objetivo é a remoção do enxofre de correntes de petróleo, e vem ganhando destaque devido ao maior rigor de legislações ambientais.

A Tabela 2.1 apresenta as reações típicas que ocorrem durante a hidrodessulfurização das diversas correntes de uma refinaria.

**Tabela 2.1: Reações típicas de hidrodessulfurização (POLCK, 2010).**

Família de compostos presentes nas cargas a serem hidrodessulfurizadas	Reação
Mercaptanas	$R-SH + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sulfetos	$R_1-S-R_2 + H_2 \rightarrow R_1-H + R_2-H + H_2S$
Dissulfetos	$R_1-S-S-R_2 + 3H_2 \rightarrow R_1-H + R_2-H + 2H_2S$
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	

Um fluxograma simplificado do processo de hidrodessulfurização é apresentado na Figura 2.2.



**Figura 2.2: Fluxograma simplificado do processo de HDS.**

No estágio inicial do processo, hidrogênio é adicionado à corrente de alimentação, previamente pré-aquecida que é então enviada ao reator (leito fixo) onde o

enxofre contido nos hidrocarbonetos é convertido em  $H_2S$  através das reações apresentadas na Tabela 2.1. O efluente do reator tem então sua temperatura reduzida, sendo enviado ao separador gás/líquido de alta pressão. O gás rico em  $H_2$  proveniente do separador pode ser adicionado à corrente de alimentação do processo e, a corrente rica em  $H_2S$ , é enviada à seção de tratamento onde este gás é removido por *stripping*. A corrente de produtos leves pode ser utilizada como combustível para as caldeiras da refinaria e, a corrente de fundo é o produto dessulfurizado.

## 2.2 Catalisadores Comerciais

Conforme comentado, a legislação ambiental tem-se tornado cada vez mais rigorosa no que diz respeito às quantidades máximas permitidas de enxofre na gasolina e no diesel. Diante deste fato, estima-se um crescimento de 4 % ao ano para o mercado mundial de catalisadores de hidrotratamento. Existe, então, a demanda para que fabricantes de catalisadores de HDT desenvolvam produtos que atendam às necessidades de maior atividade, seletividade e estabilidade (**PACHECO, 2008**) de modo a que os produtos provenientes das refinarias atendam às especificações da legislação ambiental.

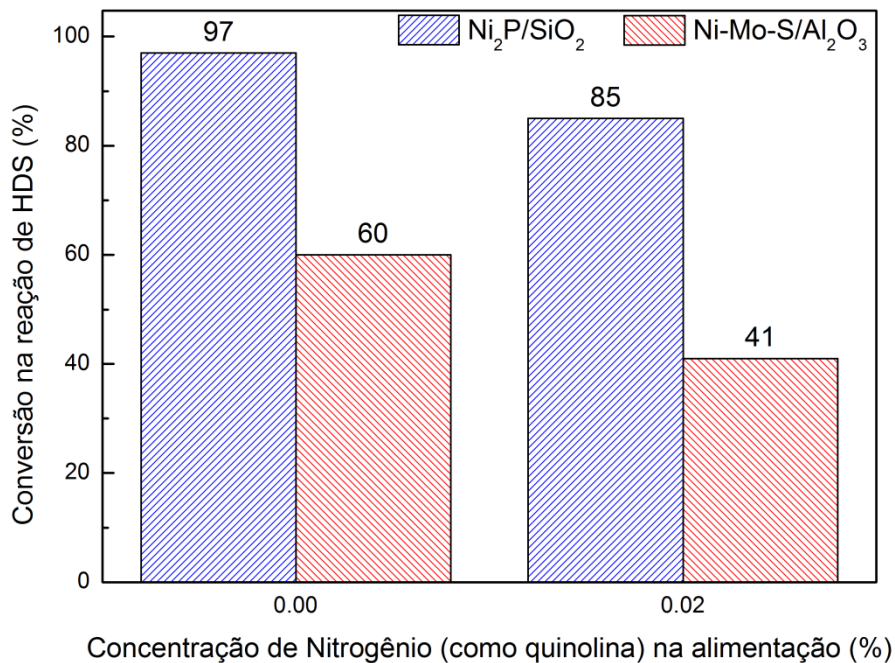
Os catalisadores comerciais utilizados atualmente em reações de HDS são sulfetos de molibdênio ou tungstênio promovidos por cobalto ou níquel e suportados em alumina (**OYAMA *et al.*, 2002b**). Este tipo de catalisador tem sido utilizado desde que foram relatados há cerca de 80 anos (**FARBEN, 1928**). As composições mais comuns são Co-Mo-S/ $Al_2O_3$  e Ni-Mo-S/ $Al_2O_3$  com teores totais de óxidos de cerca de 20 % (m/m) em aluminas com valores de área específica na faixa 100 - 180  $m^2 g^{-1}$  (**OYAMA *et al.*, 2002b**).

Nos últimos anos, pesquisas têm sido realizadas visando a utilização de novos aditivos como, por exemplo, o flúor (**MATRALIS *et al.*, 1988**), componentes ácidos (óxidos de Zr, Ce e Cr), componentes básicos (óxidos de Ca e Mg) (**POTAPENKO *et al.*, 2012**), ou até mesmo de novos suportes como, por exemplo, argilas pilarizadas (**KLOPROGGE *et al.*, 1993**) ou aluminosilicatos dopados com sódio (**PÉREZ-MARTINEZ *et al.*, 2012**). Mas, industrialmente, os catalisadores à base de Co-Mo e Ni-Mo, suportados em  $\gamma$ -alumina, ainda são os mais utilizados (**FARO *et al.*, 2010**).

Embora estes catalisadores sejam empregados na forma sulfetada, sua atividade é consequência direta da natureza e dispersão das espécies presentes nos catalisadores

em sua forma oxidada (FARO *et al.*, 2010). Por esse motivo, muitas das pesquisas realizadas procuram associar as propriedades do material na forma de óxidos à atividade na forma sulfetada.

Na busca por catalisadores mais ativos do que os tradicionais em reações de hidrotratamento, não só novos promotores foram investigados, mas também novas fases ativas tais como metais nobres, carbetos, nitretos, fosfetos, etc., novos suportes como SBA-15, MCM-41, carvão, etc. e até mesmo a combinação de novas fases ativas e novos suportes. Dentre as fases ativas estudadas, os fosfetos de metais de transição, em particular o fosfeto de níquel, apresentaram um desempenho superior quando comparado ao dos catalisadores comerciais, principalmente em presença de compostos nitrogenados. LEE e OYAMA (2006) compararam a atividade catalítica do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  com um catalisador comercial sulfetado ( $\text{Ni-Mo-S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na reação de HDS de dimetildissulfeto e 4,6-dimetildibenzotiofeno, na presença e ausência de quinolina na alimentação. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 2.3.



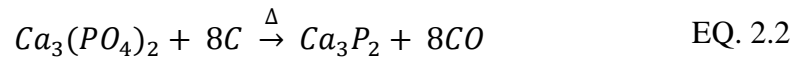
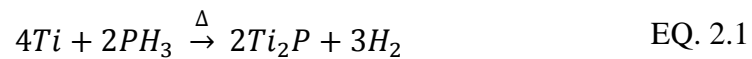
**Figura 2.3: Atividade na reação de HDS para o  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  e  $\text{Ni-Mo-S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Adaptado de LEE e OYAMA (2006).**

## 2.3 Fosfetos

### 2.3.1. Propriedades Gerais

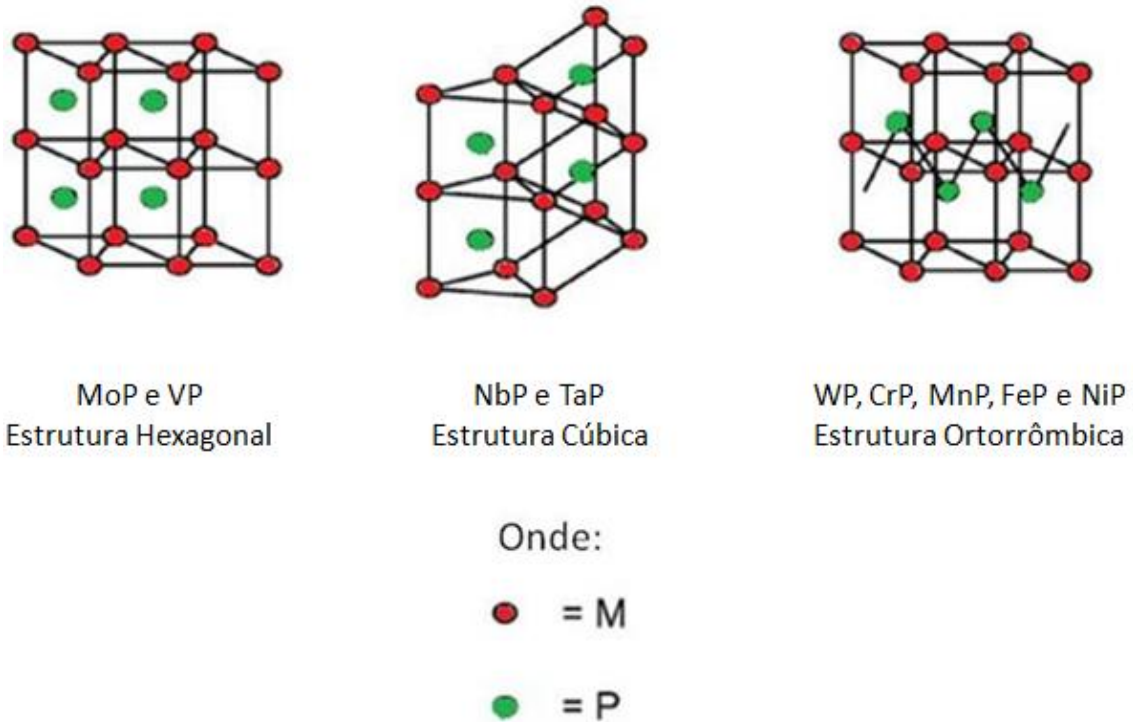
É uma classe de compostos químicos em que o fósforo se apresenta combinado a um metal. Fosfetos de quase todos os metais da tabela periódica são conhecidos e exibem uma ampla variedade de propriedades físicas e químicas.

Embora existam diversos métodos de síntese de fosfetos, o mais geral consiste no aquecimento de misturas estequiométricas de fósforo vermelho e metal de interesse a altas temperaturas e empregando atmosfera inerte ou vácuo. Outros métodos incluem a reação do metal com fosfina ( $\text{PH}_3$ ) e reduções de um fosfato com carbono a elevadas temperaturas. Exemplos de reação para obtenção de fosfetos são apresentadas nas Equações 2.1 e 2.2.



Os fosfetos metálicos são subdivididos em três categorias: fosfetos ricos em fósforo, onde a razão atômica metal/fósforo é menor que 1; fosfetos ricos em metais, onde a razão metal/fósforo é maior que 1; e monofosfetos, onde a razão metal/fosfeto é igual a 1. Fosfetos ricos em fósforo tendem a apresentar menor estabilidade térmica do que os outros tipos.

Uma grande variedade de estruturas de fosfetos é conhecida e depende de efeitos eletrônicos e estéricos, sendo determinada pelo tamanho do átomo metálico (ZUMDAHL, 2012). Algumas das estruturas típicas apresentadas por fosfetos de metais de transição estão representadas na Figura 2.4.



**Figura 2.4: Algumas estruturas de fosfetos de metais de transição (OYAMA, 2003).**

Fosfetos de metais de transição, incluindo lantanídeos e actinídeos, são quimicamente estáveis e não se decompõem em água ou ácidos diluídos. Suas propriedades são próximas às de semicondutores (e.g., UP, NbP, MnP) ou de metais (e.g., TiP, ZrP). Fosfetos de metais alcalinos e alcalinos terrosos exibem uma energia de ligação próxima a de uma ligação iônica e, por isso, reagem com água ou ácidos diluídos formando fosfina ( $\text{PH}_3$ ) podendo, assim, ser utilizados como sinalizadores, já que a fosfina queima espontaneamente ao ar (KUBASOVA, 1979).

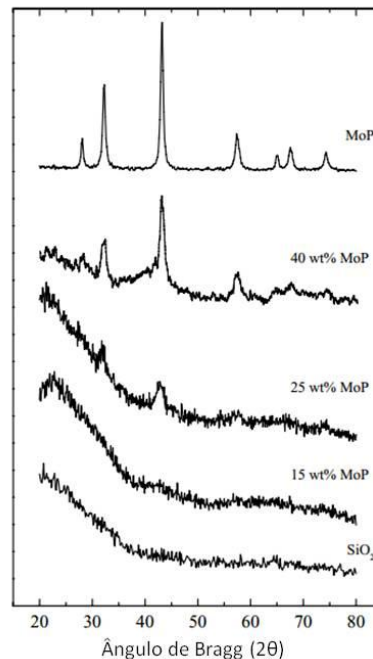


### 2.3.2. Fosfeto de Molibdênio

O primeiro trabalho publicado na literatura estudando a síntese e utilização de um fosfeto de metal de transição em reações de HDT foi publicado por **LI *et al.* (1998)** e estudou o MoP. A partir daí, um grande número de trabalhos foi publicado onde o potencial destes compostos como catalisadores de HDT é investigado.

**PHILLIPS *et al.* (2002)** prepararam MoP mássico e suportado em sílica, com teores de 15, 25 e 40 % (m/m) MoP e 11,1 % (m/m) Mo/SiO<sub>2</sub> (teor de molibdênio similar ao catalisador 15 % (m/m) MoP/SiO<sub>2</sub>) através da impregnação ao ponto úmido de uma solução contendo sais de molibdênio e fósforo, seguido de calcinação e posterior redução a 923 K com taxa de aquecimento de 1 K min<sup>-1</sup> sob vazão de 150 ml min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. Após a redução, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente, degaseificadas com He por 15 minutos e passivadas com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> de 1 % (mol) O<sub>2</sub>/He por 2 horas. A etapa de passivação é extremamente importante antes da retirada dos materiais do reator, já que os mesmos são pirofóricos. Assim, se não forem passivados, sofrem oxidação total quando expostos à atmosfera, o que inviabilizaria etapas de caracterização posterior.

A Figura 2.5 mostra os difratogramas dos catalisadores sintetizados por **PHILLIPS *et al.* (2002)**.



**Figura 2.5: Difratogramas da sílica, 15, 25 e 40 % MoP/SiO<sub>2</sub> e MoP mássico (PHILLIPS *et al.*, 2002).**

O catalisador 15 % MoP/SiO<sub>2</sub> não apresentou picos característicos da fase MoP, provavelmente devido ao fato de as partículas serem menores que o limite de detecção do aparelho, mas, em teores maiores, os difratogramas mostram que a fase de interesse foi corretamente sintetizada.

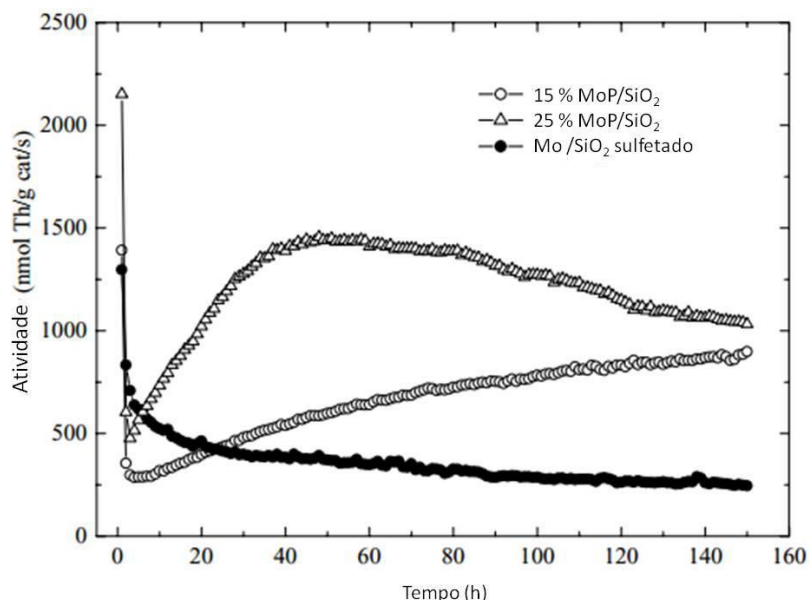
Resultados de quimissorção de CO e de O<sub>2</sub> revelaram, conforme apresentado na Tabela 2.2, que o catalisador 15 % MoP/SiO<sub>2</sub>, tanto na forma reduzida, quanto na forma sulfetada, apresentou valores superiores aos do catalisador 11,1 % Mo/SiO<sub>2</sub> na forma sulfetada. Segundo os autores, o MoP adsorve CO ou O<sub>2</sub> em todos os planos de sua superfície, enquanto que no MoS<sub>2</sub>, a adsorção ocorre somente nos planos de borda.

**Tabela 2.2: Valores de quimissorção de CO e O<sub>2</sub> obtidos para os catalisadores 11,1 % Mo/SiO<sub>2</sub> e 15 % MoP/SiO<sub>2</sub> (PHILLIPS *et al.*, 2002).**

	Quimissorção (μmols g <sup>-1</sup> )			
	CO		O <sub>2</sub>	
	Reduzido	Sulfetado	Reduzido	Sulfetado
<b>11,1 % Mo/SiO<sub>2</sub></b>	-	15,0	-	10,2
<b>15 % MoP/SiO<sub>2</sub></b>	103,2	56,0	138,2	44,8

Anteriormente à avaliação da atividade dos catalisadores sintetizados e passivados, os autores estudaram a influência do pré-tratamento utilizado. Três métodos foram investigados: sulfetação, redução e degaseificação com He. Após esses pré-tratamentos, as amostras foram avaliadas por um período de 24 horas na reação de hidrodesulfurização do tiofeno, tendo-se verificado que a atividade catalítica aumentou na seguinte ordem: sulfetação (1), redução (1,44), degaseificação com He (1,62). O resultado desta avaliação mostra que a sulfetação direta é prejudicial à atividade do catalisador MoP/SiO<sub>2</sub>, sugerindo que a incorporação de enxofre em elevados teores à rede cristalina desfavorece a atividade catalítica.

Escolhido o método de pré-tratamento (degaseificação com He), avaliou-se a atividade catalítica das amostras 15 e 25 % MoP/SiO<sub>2</sub> e 11,1 % Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado. A temperatura de reação foi de 643 K e a vazão de corrente de alimentação (mistura de 3 % (mol) de tiofeno/H<sub>2</sub>) foi de 50 mL min<sup>-1</sup>. Os resultados encontram-se na Figura 2.6.



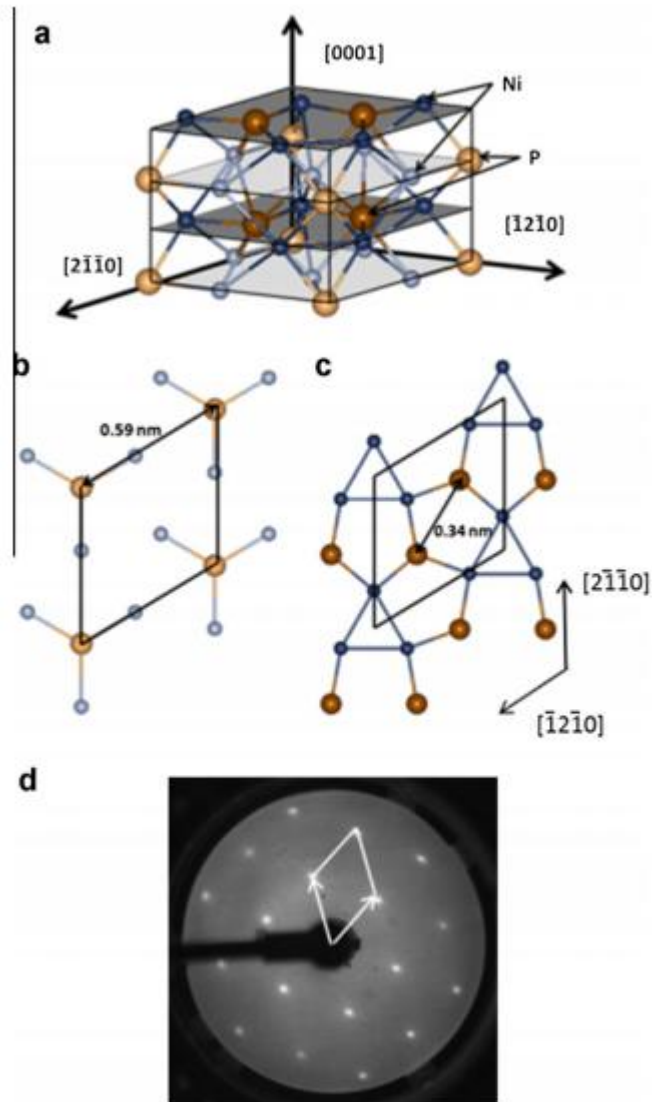
**Figura 2.6:** Atividade na reação de HDS do tiofeno ( $T = 673 \text{ K}$ ,  $P = 760 \text{ mmHg}$ ) dos catalisadores 15 e 25 % MoP/SiO<sub>2</sub> e 11,1 % Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado (PHILLIPS *et al.*, 2002).

Após 150 horas de reação, o catalisador 15 % MoP/SiO<sub>2</sub> mostrou-se, aproximadamente 4 vezes mais ativo que o 11,1 % Mo/SiO<sub>2</sub>, mesmo tendo teor similar de molibdênio. A curva de atividade obtida para o 15 % MoP/SiO<sub>2</sub> indica que a superfície das partículas de MoP sofre alterações, gerando estruturas mais ativas durante as 150 horas do teste catalítico.

Em função desses resultados, os autores concluíram que o pré-tratamento de degaseificação com He é mais adequado e boa atividade catalítica é observada para teores de MoP superiores a 15 %.

### 2.3.3. Fosfeto de Níquel

A estrutura do Ni<sub>2</sub>P pertence ao grupo espacial P62m com parâmetros de rede  $a = b = 0.5859 \text{ nm}$  e  $c = 0.3382 \text{ nm}$ , como mostrado na Figura 2.7. Na direção [0 0 0 1], a estrutura consiste de dois planos estequiométricos alternados, Ni<sub>3</sub>P e Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (HERNANDEZ *et al.*, 2011).



**Figura 2.7:** (a) Estrutura do  $\text{Ni}_2\text{P}$  ilustrando os planos  $\text{Ni}_3\text{P}$  e  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  na direção  $[0\ 0\ 0\ 1]$ ; (b) Plano  $\text{Ni}_3\text{P}$ ; (c) Plano  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  (esferas amarelas correspondem ao P, esferas azuis ao Ni); (d) Resultado na análise de LEED do  $\text{Ni}_2\text{P}$   $(0\ 0\ 0\ 1)$ -1 x 1 em 76 eV e sua célula unitária (HERNANDEZ *et al.*, 2011).

A primeira utilização de fosfeto de níquel ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) em catálise foi em 1996 quando ROBINSON *et al.* (1996) o empregaram em reações de hidrodessnitrogenação. Trabalhos posteriores indicaram que o  $\text{Ni}_2\text{P}$  apresenta elevadas atividades em reações de hidrodessulfurização e hidrodensitrogenação (OYAMA, 2003), hidrodecloração (CHEN *et al.*, 2010) e hidrogenação (CARENCO *et al.*, 2012).

Dentre todos os fosfetos monometálicos estudados na literatura, o que apresentou melhor desempenho foi o de níquel. Por isso, essa fase ativa foi escolhida para o desenvolvimento desta dissertação.

## 2.4 Síntese, Caracterização e Atividade do Fosfeto de Níquel

**STINNER *et al.* (2002)** prepararam amostras de fosfeto de níquel mássico e suportado em sílica em diferentes razões P/Ni. A saber: NiP<sub>0,5</sub> mássico, NiP<sub>0,5</sub>, NiP<sub>0,55</sub> e NiP<sub>0,65</sub>. Os catalisadores suportados foram preparados através de impregnações sucessivas de soluções de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> com secagem intermediária a 423 K por 5 h. Ao final da segunda impregnação, as amostras foram secas a 423 K por 5 h e calcinadas a 623 K por 5 h.

Os autores verificaram que a espécie de fosfeto de níquel obtida após a redução depende não só da razão P/Ni, mas também da vazão do gás utilizado para a redução do precursor. Ao reduzir a amostra NiP<sub>0,5</sub>/SiO<sub>2</sub> com uma vazão de 10 mL min<sup>-1</sup> empregando uma mistura 5 % (v/v) H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> os autores observaram a formação da fase Ni<sub>3</sub>P. Aumentando a vazão do gás de redução para 50 mL min<sup>-1</sup>, foi observada a formação da fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>.

A influência da variação da vazão da mistura redutora sobre a natureza das fases cristalinas formadas foi avaliada para a amostra NiP<sub>0,55</sub>/SiO<sub>2</sub>, que apresenta um pequeno excesso de fósforo em relação à quantidade estequiométrica. A variação da vazão do gás de redução na faixa de 50 a 600 mL min<sup>-1</sup> conduziu à obtenção de uma mistura de fases Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> e Ni<sub>2</sub>P, contendo mais Ni<sub>2</sub>P à medida que a vazão do gás redutor aumentou.

A fase Ni<sub>2</sub>P pura somente foi obtida quando a razão P/Ni foi elevada para 0,65, sendo que a redução da amostra NiP<sub>0,65</sub>/SiO<sub>2</sub> realizada empregando uma vazão de gás redutor de 200 mL min<sup>-1</sup>.

A Tabela 2.3 apresenta as condições de síntese utilizadas por **STINNER *et al.* (2002)** e os resultados de DRX obtidos.

**Tabela 2.3: Condições de síntese para Ni<sub>2</sub>P mássico e suportado em SiO<sub>2</sub> e as fases obtidas por DRX (STINNER *et al.*, 2002).**

Amostra	Programação de Temperatura <sup>a</sup>	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Gás Utilizado	Fases Observadas por DRX
Ni <sub>2</sub> P mássico	823	300	H <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> P
NiP <sub>0,5</sub>	473 / 723 <sup>b</sup>	300	H <sub>2</sub>	Ni
NiP <sub>0,5</sub>	523 / 1023	10	5 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Ni <sub>3</sub> P
NiP <sub>0,5</sub>	523 / 1023	50	5 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>
NiP <sub>0,55</sub>	523 / 1023	50	5 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> e Ni <sub>2</sub> P
NiP <sub>0,55</sub>	523 / 1023	200	5 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> e Ni <sub>2</sub> P
NiP <sub>0,55</sub>	523 / 1023	600	5 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub> e Ni <sub>2</sub> P
NiP <sub>0,65</sub>	523 / 1023	200	5 % H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Ni <sub>2</sub> P

<sup>a</sup> – A temperatura partiu da temperatura ambiente até a primeira temperatura indicada a uma taxa de 2 K min<sup>-1</sup> e depois até a segunda temperatura indicada a uma taxa de 1 K min<sup>-1</sup>.

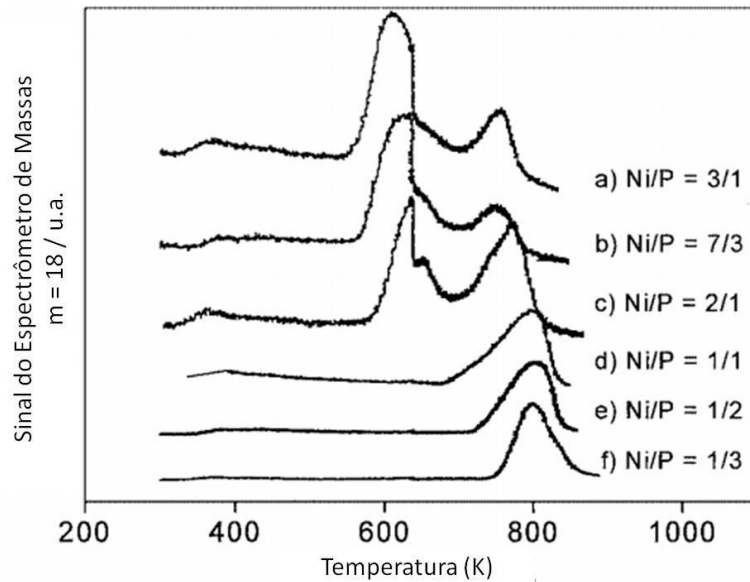
<sup>b</sup> – Esta amostra foi reduzida a 723 K por 60 minutos. Todas as outras foram reduzidas na temperatura final por 15 minutos.

Segundo os autores, espécies voláteis de fósforo como, por exemplo, fosfinas (P<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), provavelmente são formadas durante a redução. Parte da fosfina se decomporia catalisada pelos átomos de Ni gerando P elementar, o qual reagiria com o Ni gerando os fosfetos. O excesso de P se faz necessário, segundo STINNER *et al.* (2002), pois o aumento da concentração acarreta em mais espécies reativas de P para reagir com Ni, para obtenção da fase desejada.

O efeito da composição do precursor do fosfeto de níquel sobre a atividade catalítica também foi avaliado por OYAMA *et al.* (2002a) e SAWHILL *et al.* (2005).

No primeiro estudo (OYAMA *et al.*, 2002a), catalisadores Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> foram preparados com diferentes razões atômicas Ni/P. As razões utilizadas foram de 2/1, 1/1, 1/1,8, 1/2, 1/2,2, e 1/3.

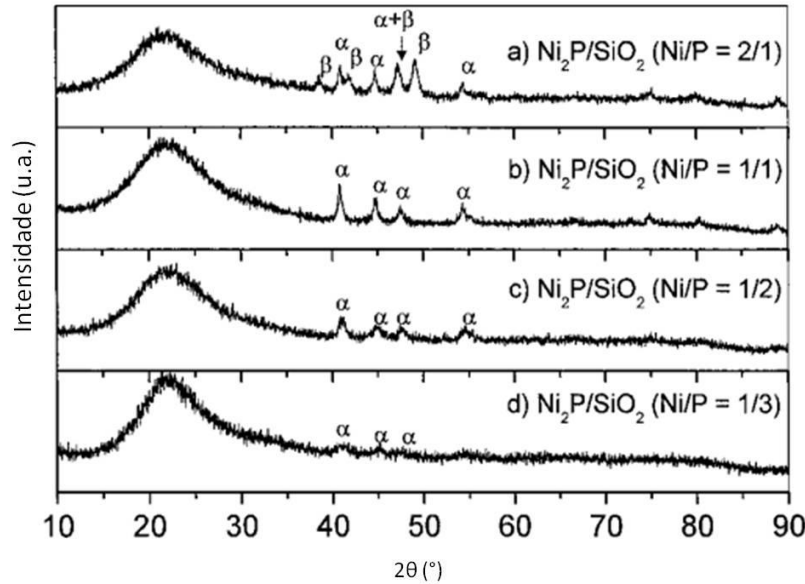
Os perfis de formação de água durante a etapa de redução para os diversos catalisadores sintetizados encontram-se na Figura 2.8.



**Figura 2.8: Perfis de formação de H<sub>2</sub>O para os catalisadores sintetizados, com taxa de aquecimento de 1 K min<sup>-1</sup> (OYAMA *et al.*, 2002a).**

Para os catalisadores com altas razões Ni/P (perfis a – c), os perfis se apresentam mais complicados e com mais de um pico. Isto sugere a presença de espécies de Ni como o óxido de níquel ou a presença de oxi-fosfatos de níquel. Para os catalisadores com alto teor de P (perfis d – f), o perfil é mais simples e apresenta somente um pico a elevadas temperaturas, compatível com a presença de um fosfato de níquel se reduzindo a fosfeto de níquel.

Os catalisadores sintetizados foram então passivados e analisados por DRX. Os resultados observados podem ser vistos na Figura 2.9.



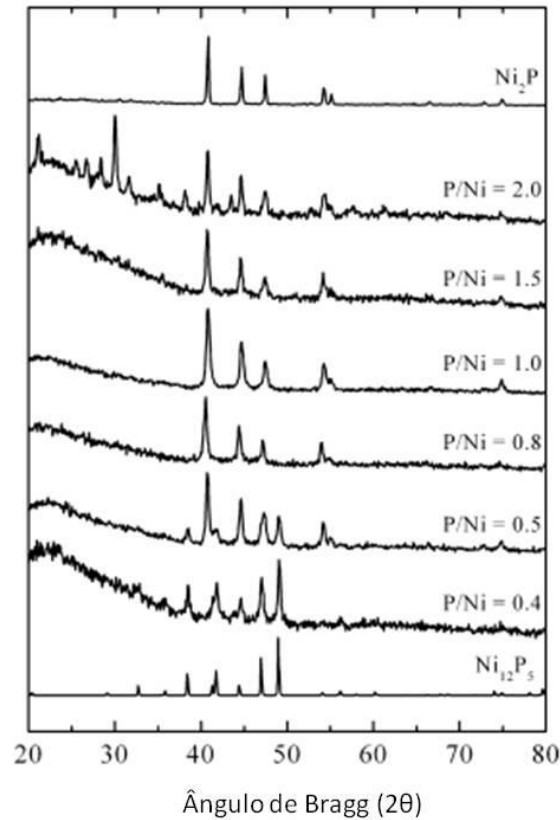
**Figura 2.9: Difratogramas dos catalisadores sintetizados ( $\alpha = \text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\beta = \text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ) (OYAMA *et al.*, 2002a).**

Para os catalisadores com alto teor de níquel (difratograma a), outra fase se apresentou juntamente com  $\text{Ni}_2\text{P}$ , a fase cataliticamente inativa em reações de HDT, o  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . Já os catalisadores com alto teor de fósforo (difratogramas b – d) apresentam apenas a fase desejada,  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Isto ocorreu pois a fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  apresenta menor proporção de fósforo quando comparada à fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ . A intensidade dos picos para a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  diminuiu com o aumento do teor de fósforo, o que se deve provavelmente a uma maior dispersão dos cristalitos de  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

No segundo estudo (SAWHILL *et al.*, 2005), diversos catalisadores foram sintetizados: em uma primeira série, catalisadores contendo 30 % (m/m)  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportados em  $\text{SiO}_2$  e com razões P/Ni de 0,4, 0,5, 0,8, 1,0, 1,5 e 2,0; em uma segunda série, catalisadores contendo 20 % (m/m)  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com razões P/Ni de 0,5, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5.

Os difratogramas obtidos para os catalisadores suportados em sílica na forma passivada se encontram na Figura 2.10.

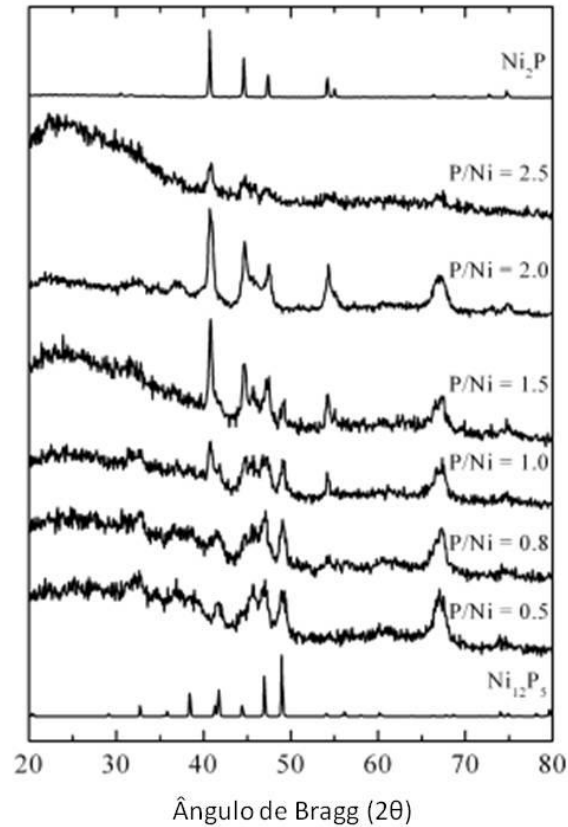




**Figura 2.10: Difratomogramas dos catalisadores suportados em sílica com diferentes razões P/Ni (SAWHILL *et al.*, 2005).**

O catalisador com razão P/Ni de 0,4 apresentou apenas picos característicos da fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. Já o catalisador com razão igual a 0,5, razão estequiométrica do Ni<sub>2</sub>P, apresentou picos referentes às fases Ni<sub>2</sub>P e Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. Os catalisadores sintetizados com excesso de fósforo (razões de 0,8, 1,0, e 1,5) apresentaram apenas picos característicos da fase Ni<sub>2</sub>P. Finalmente, o catalisador com razão P/Ni de 2,0, apresentou picos referentes à fase Ni<sub>2</sub>P e picos característicos das fases P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Os resultados de DRX obtidos para os catalisadores suportados em alumina são apresentados na Figura 2.11.

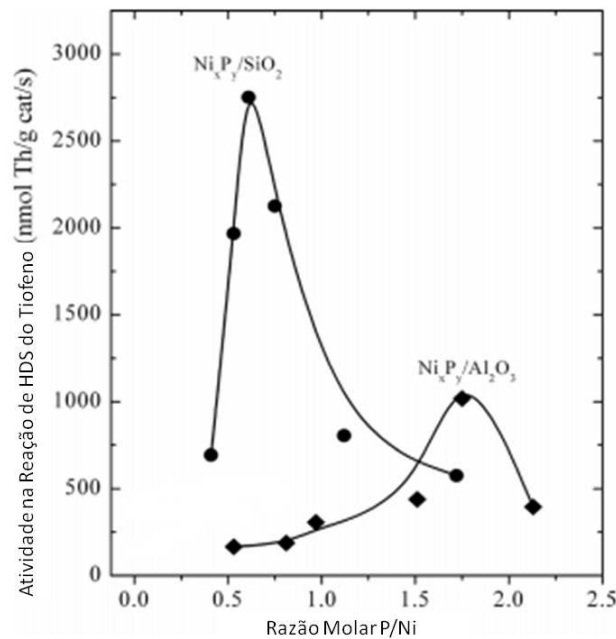


**Figura 2.11: Difratomogramas dos catalisadores suportados em alumina com diferentes razões P/Ni (SAWHILL *et al.*, 2005).**

Os catalisadores com razões P/Ni iguais a 0,5 e 0,8 suportados em alumina apresentaram apenas os picos característicos da fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. Os catalisadores preparados com razão P/Ni de 1,0 e 1,5 apresentaram picos referentes às fases Ni<sub>2</sub>P e Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>. Já os catalisadores com razão P/Ni de 2,0 e 2,5 exibiram apenas picos da fase Ni<sub>2</sub>P, diferindo apenas na intensidade desses picos, indicando que o catalisador com razão P/Ni de 2,5 apresentou uma maior dispersão do Ni<sub>2</sub>P. Em todos os casos apresentados nas Figuras 2.11, 2.12 e 2.13, observa-se que a cristalinidade da fase de interesse apresenta um máximo em função da razão P/Ni.

No caso dos catalisadores suportados em alumina, há a necessidade de um excesso de fósforo maior do que o empregado nas amostras suportadas em sílica, pois parte do ametal reage rapidamente com sítios da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduzindo à formação da fase AlPO. Assim, a maior interação entre o fosfato precursor do Ni<sub>2</sub>P com a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> explica a necessidade de maior excesso de P para os catalisadores suportados em alumina (P/Ni = 2,0) do que para os suportados em sílica (P/Ni = 0,8).

A atividade desses catalisadores foi avaliada na reação de hidrodessulfurização do tiofeno, durante um período de 48 horas. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 2.12.

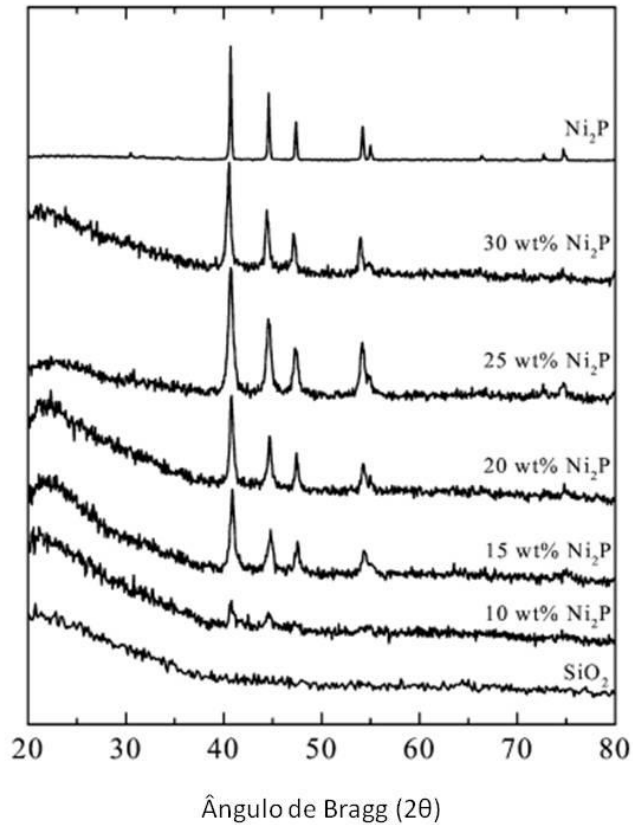


**Figura 2.12: Atividades dos catalisadores na reação de HDS do tiofeno. Adaptado de (SAWHILL *et al.*, 2005).**

Os autores verificaram que a atividade na reação de HDS do tiofeno é fortemente afetada não só pela razão P/Ni mas também pelo suporte utilizado. Os máximos de atividade se encontram em razões P/Ni iguais a 0,8 para os catalisadores suportados em sílica e P/Ni igual a 2,0 para os suportados em alumina. O catalisador mais ativo suportado em sílica apresentou atividade aproximadamente 3 vezes superior à do catalisador mais ativo suportado em alumina.

Em outro estudo (SAWHILL *et al.*, 2003) vários catalisadores foram preparados: Ni<sub>2</sub>P mássico, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (com razão Ni/P de 2/1,6), Ni/SiO<sub>2</sub> (quantidade de Ni similar ao 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>), Mo/SiO<sub>2</sub>, Ni-Mo/SiO<sub>2</sub>.

A Figura 2.13 mostra os difratogramas dos diversos fosfetos sintetizados onde se pode observar as difrações características do Ni<sub>2</sub>P para as amostras contendo entre 10 e 30 % (m/m) de Ni<sub>2</sub>P.



**Figura 2.13: Difratoograma dos catalisadores sintetizados empregando diferentes teores de Ni<sub>2</sub>P (SAWHILL *et al.*, 2003).**

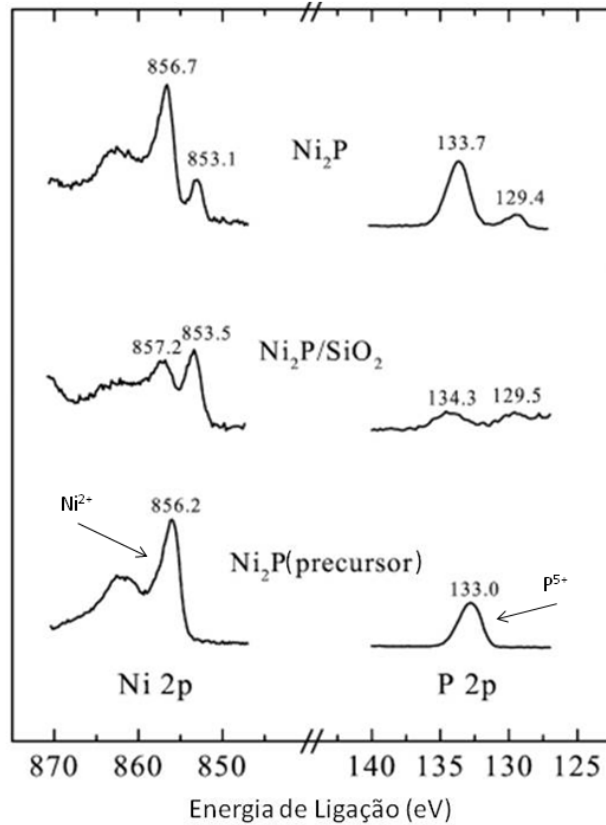
A Tabela 2.4 apresenta os resultados obtidos para os valores de área específica, quimissorção de O<sub>2</sub> e atividade na reação de hidrodessulfurização de tiofeno, realizada a 643 K com vazão da corrente de alimentação (mistura de 3,2 % (mol/mol) tiofeno/H<sub>2</sub>) de 50 mL min<sup>-1</sup>.

**Tabela 2.4: Dados de área específica, quimissorção de O<sub>2</sub> e atividade catalítica na reação de HDS do tiofeno para os catalisadores sintetizados por SAWHILL *et al.* (2003).**

Catalisador	Área específica ( $m^2/g_{cat}$ )	Quimissorção ( $\mu\text{mols de } O_2/g_{cat}$ )	Atividade Catalítica ( $\text{nmol de Tiofeno}/(g_{cat} \cdot s)$ )
5%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	102,5	29,9	544,5
10%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	96,2	67,2	1156,0
15%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	93,5	91,4	2031,4
20%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	103,1	123,9	2284,5
25%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	80,6	153,5	2458,0
30%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	66,1	166,1	2562,1
35%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	64,2	78,9	2551,1
Ni/SiO <sub>2</sub> sulfetado	112,6	71,9	81,5
Mo/SiO <sub>2</sub> sulfetado	91,5	18,1	173,2
Ni-Mo/SiO <sub>2</sub> sulfetado	96,4	22,8	741,7
20%Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> sulfetado	78,7	72,0	2002,3

Os catalisadores Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> apresentaram valores de quimissorção de O<sub>2</sub> e de atividade catalítica crescentes com o teor de Ni<sub>2</sub>P, atingindo um máximo para a amostra 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.

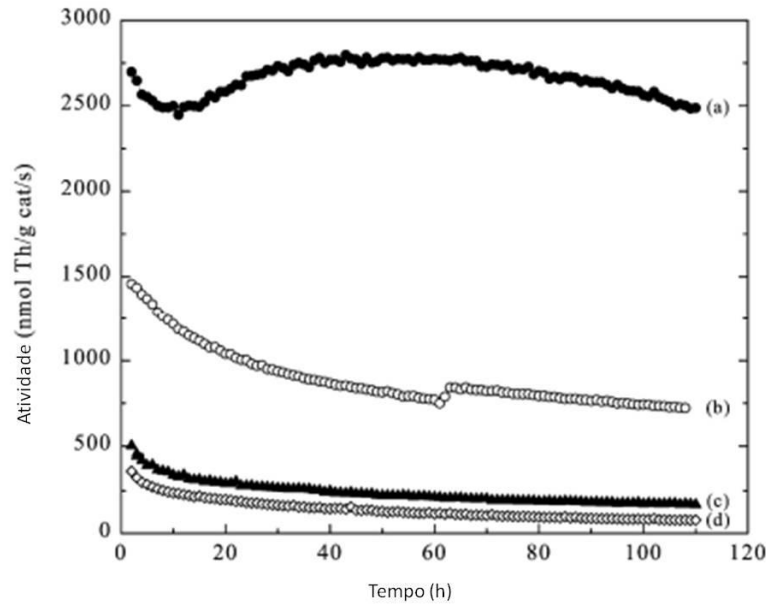
Também foi realizada caracterização por XPS, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 2.14.



**Figura 2.14: Espectro de XPS para as regiões Ni(2p) e P(2p) do precursor do Ni<sub>2</sub>P, 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e Ni<sub>2</sub>P mássico (SAWHILL *et al.*, 2003).**

No espectro de XPS do precursor do Ni<sub>2</sub>P, o pico em 856,2 eV (Ni 2p<sub>3/2</sub>) foi atribuído pelos autores ao Ni<sup>2+</sup> e o pico em 133 eV (P 2p<sub>3/2</sub>) ao P<sup>5+</sup>. Picos similares foram observados para o Ni<sub>2</sub>P mássico e suportado, tendo sido atribuídos a espécies Ni<sup>2+</sup> e P<sup>5+</sup> presentes na camada de óxido formada durante a etapa de passivação realizada após a síntese pelo método de TPR. Porém, as amostras passivadas apresentam picos adicionais nas regiões de 853,1 – 853,5 eV e 129,4 – 129,5 eV. Esses picos indicam que o Ni na fase Ni<sub>2</sub>P, carrega uma carga parcial positiva (Ni<sup>δ+</sup>) e o P uma carga parcial negativa (P<sup>δ-</sup>) o que é consistente com uma transferência de densidade eletrônica do Ni para o P, tanto no catalisador mássico quanto no suportado.

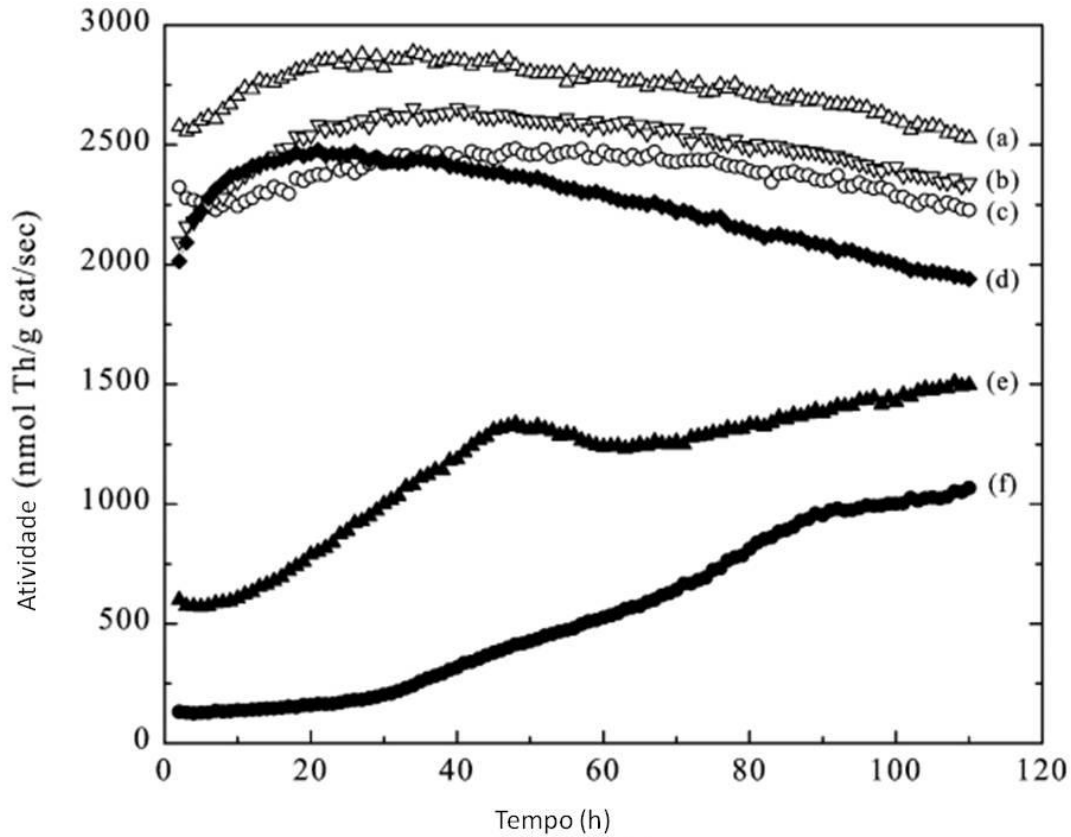
As atividades catalíticas de 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, Ni-Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado, Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado e Ni/SiO<sub>2</sub> sulfetado foram comparadas, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 2.15.



**Figura 2.15: Atividade para a reação de HDS do tiofeno. (a) 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>; (b) Ni-Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado; (c) Mo/SiO<sub>2</sub> sulfetado; (d) Ni/SiO<sub>2</sub> sulfetado (SAWHILL *et al.*, 2003).**

Anteriormente à avaliação, o catalisador 30 % (m/m) Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> foi reduzido a 923 K sob corrente de H<sub>2</sub> (150 mL min<sup>-1</sup>) com taxa de aquecimento de 1 K min<sup>-1</sup>. Depois de resfriado até a temperatura ambiente sob corrente de hidrogênio, o catalisador foi passivado por 2 horas com uma mistura de 1 % (mol) O<sub>2</sub>/He (30 mL min<sup>-1</sup>). Anteriormente à avaliação catalítica, o catalisador passivado foi degaseficado com He e apresentou uma atividade 31,4 vezes superior à do Ni/SiO<sub>2</sub>, 14,8 vezes superior à do Mo/SiO<sub>2</sub> e 3,5 vezes superior à do Ni-Mo/SiO<sub>2</sub>.

Para avaliar o efeito do pré-tratamento, o precursor do 20 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> foi submetido a 3 tipos de pré-tratamento: degaseificação com He, redução com H<sub>2</sub> e sulfetação com H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>. Os autores também investigaram a atividade do precursor tratado com H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a 650 e 823 K. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 2.16.



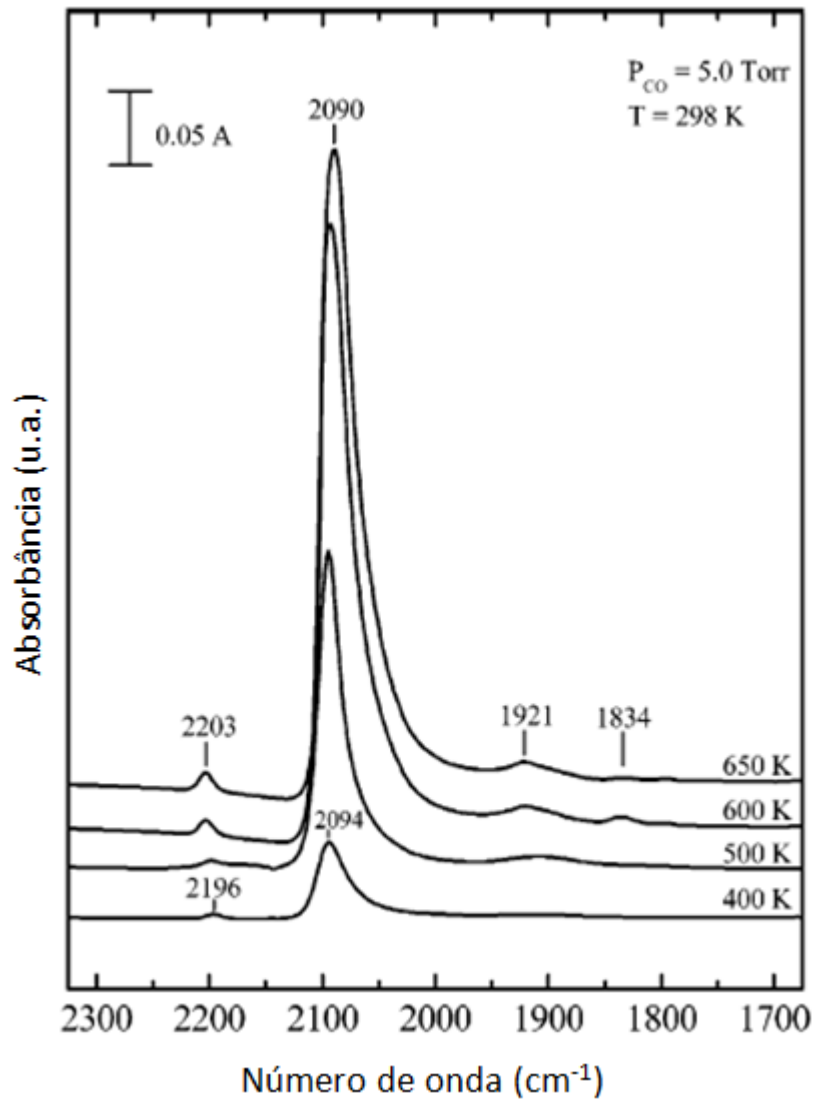
**Figura 2.16: Atividade da reação de HDS do tiofeno para o catalisador 20 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  (a) tratamento com  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ , (b) redução, (c) tratamento com He; (d) precursor tratado com  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  a 823 K; (e) precursor tratado com  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  a 650 K; (f) precursor tratado com He (SAWHILL *et al.*, 2003).**

Os precursores tratados com  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  e  $\text{H}_2$  se mostraram 12,8 % e 4 %, respectivamente, mais ativos que o catalisador tratado com He. Todos os catalisadores 20 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  se mostraram estáveis durante o período observado, apresentando, ao final de 110 horas de reação, atividades iguais ou superiores às do início da reação. Entretanto, os autores não discutiram neste trabalho sobre as possíveis causas que poderiam conduzir ao aumento de atividade.

Para o precursor tratado, tanto com  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  a 650 K, quanto com He, a atividade aumenta com o passar do tempo, indicando que a superfície do material está evoluindo para formas mais ativas.

LAYMAN *et al.* (2004) estudaram a adsorção de CO em catalisadores  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  utilizando espectroscopia no infravermelho, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 2.17.



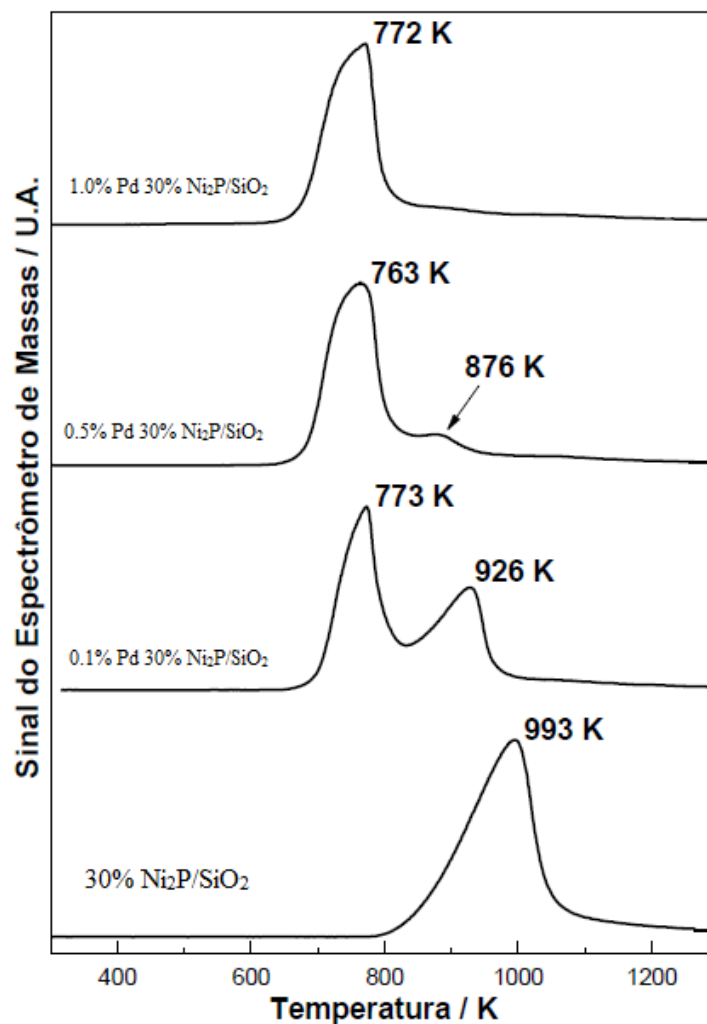


**Figura 2.17: Espectro de infravermelho de CO adsorvido em catalisadores Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> em função da temperatura de redução (P<sub>CO</sub> = 5 Torr; T = 298 K).**

Foram observadas quatro diferentes formas de adsorção de CO: adsorção linear de CO sobre os sítios de Ni (2090 cm<sup>-1</sup>); adsorção em ponte de CO sobre os sítios de Ni (1834 e 1921 cm<sup>-1</sup>); formação de espécies P=C=O na superfície do catalisador (2196 cm<sup>-1</sup>) e formação de Ni(CO)<sub>4</sub> (2056 cm<sup>-1</sup>). Os autores verificaram que, conforme a temperatura de redução aumenta de 400 K a 650 K, os picos característicos de cada uma das formas de adsorção de CO se tornavam mais intensos, com maior destaque para os picos de adsorção linear e adsorção em ponte sobre os sítios de Ni. A detecção de formação de espécies P=C=O em temperaturas mais altas, como 650 K, se mostrou intermitente, os autores atribuíram isto ao fato que, em condições mais drásticas de redução, as espécies P=C=O são hidrogenadas e formam PH<sub>3</sub>.

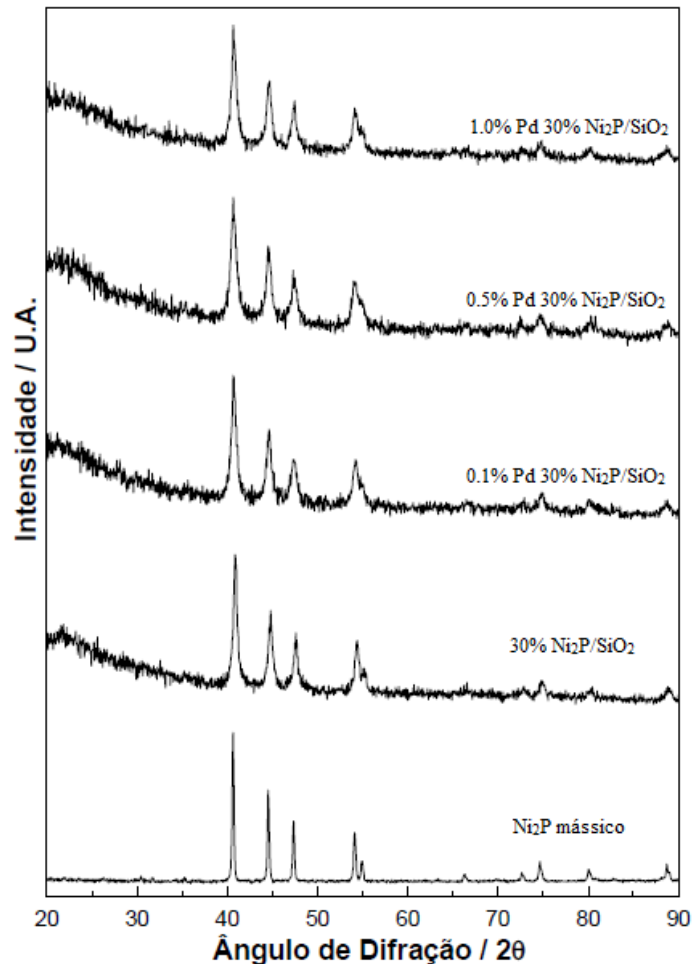
**TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)** investigaram o efeito da adição de diversos teores de Pd (0,1, 0,5 e 1,0 % m/m) ao precursor na forma óxido de 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, de modo a verificar se a presença do metal nobre conduzia a uma diminuição da temperatura de síntese.

Os perfis de formação de água obtidos durante o TPR dos diversos catalisadores sintetizados encontram-se na Figura 2.18, onde se observa que, à medida que o teor de paládio foi aumentado, a temperatura do máximo de formação de H<sub>2</sub>O passou de 993 K para 772 K. Isto foi atribuído ao fenômeno de *spillover* de hidrogênio, ativado pelos átomos de paládio.



**Figura 2.18:** Perfis de formação de H<sub>2</sub>O durante TPR dos catalisadores sintetizados com taxa de aquecimento de 10 K min<sup>-1</sup>. Adaptado de AMORIM (2005).

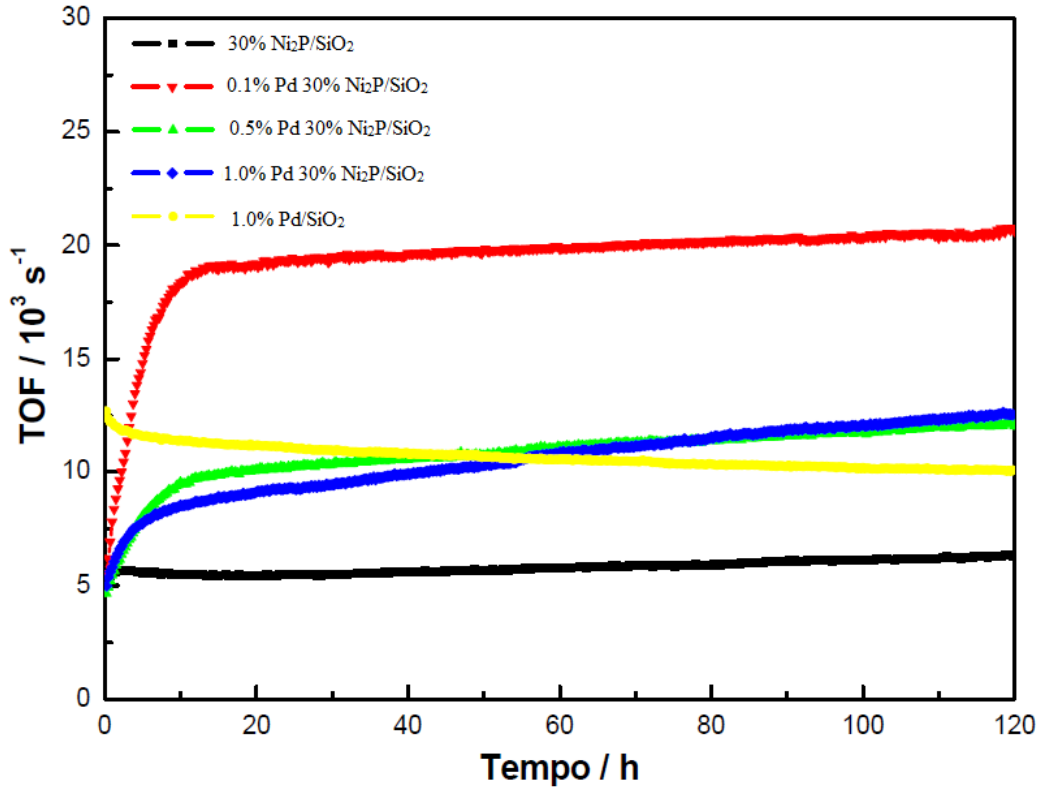
Os difratogramas obtidos dos catalisadores após a etapa de redução e na forma passivada encontram-se na Figura 2.19.



**Figura 2.19: Difratogramas dos catalisadores sintetizados. Adaptado de AMORIM (2005).**

Os resultados de DRX obtidos encontram-se de acordo com os da literatura (OYAMA *et al.*, 2002a, SAWHILL *et al.*, 2005 e SAWHILL *et al.*, 2003) no que diz respeito à formação da fase Ni<sub>2</sub>P pura, utilizando a razão Ni/P de 2/1,6. Os autores verificaram que a adição de baixos teores de paládio não alterou a formação da fase de interesse e que as partículas do metal nobre não foram observadas por DRX, indicando uma alta dispersão.

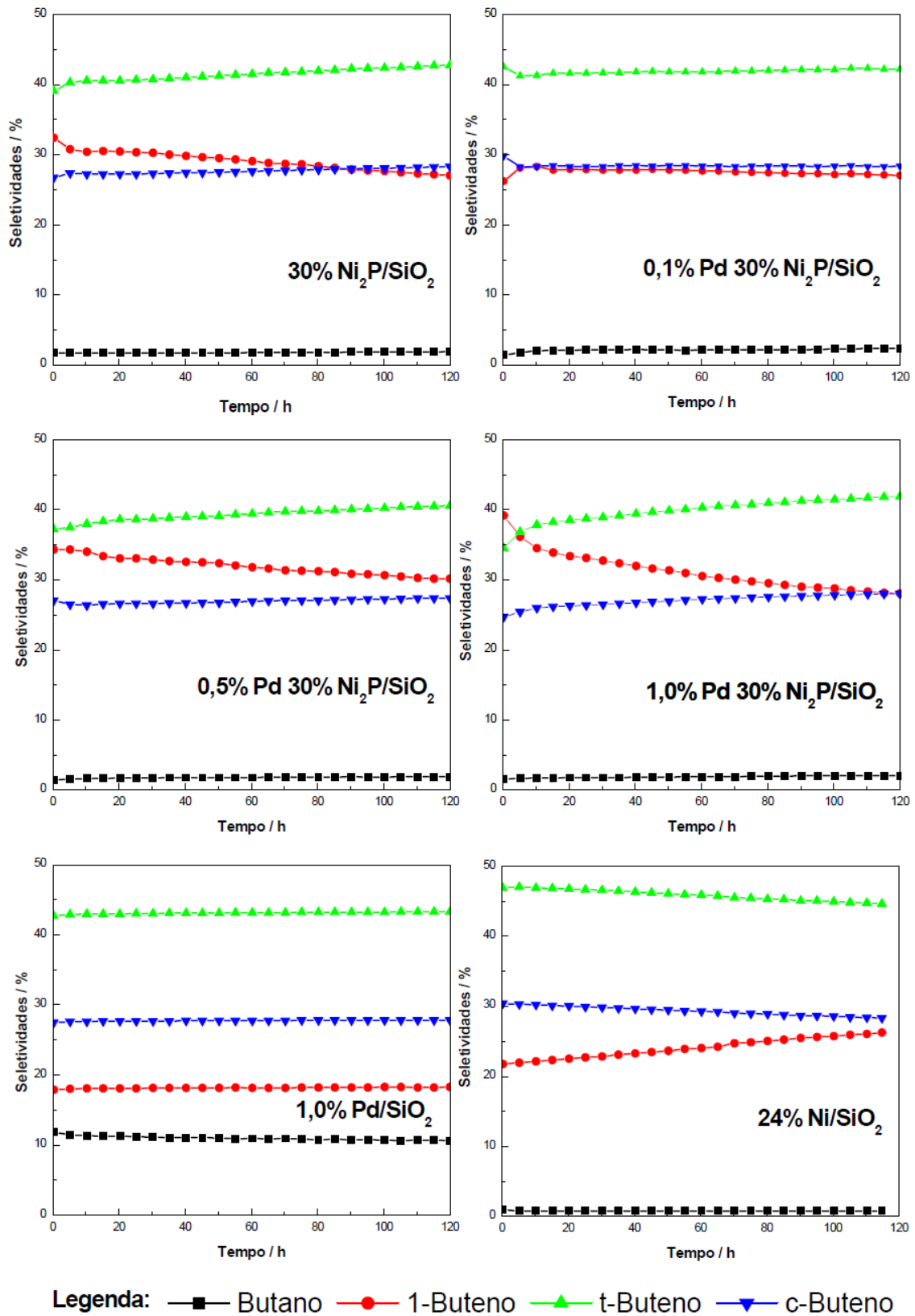
Os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de hidrodessulfurização de tiofeno, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 2.20.



**Figura 2.20: TOF dos catalisadores sintetizados e promovidos com Pd. Adaptado de AMORIM (2005).**

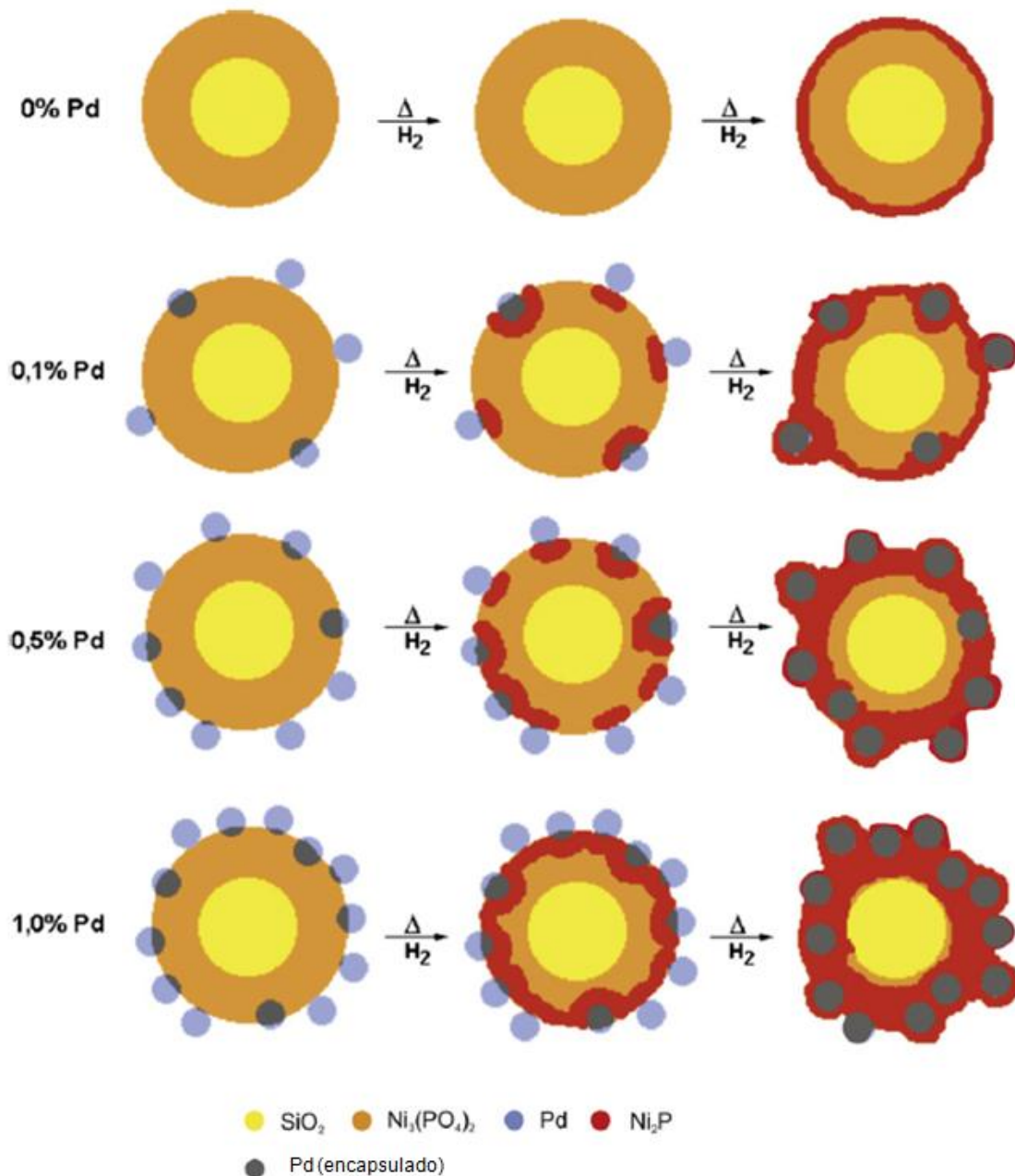
Os autores verificaram que o catalisador 30 % (m/m) Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> apresentou atividade catalítica estável durante o período de tempo avaliado. O catalisador 1,0 % (m/m) Pd/SiO<sub>2</sub>, sintetizado como referência, apresentou leve desativação durante as 120 horas de reação. No início da reação, todos os catalisadores de fosfeto de níquel apresentam um valor semelhante de atividade, mas as amostras promovidas com paládio apresentaram um processo de ativação ao longo das primeiras horas de reação. De acordo com estudos teóricos feitos por **NELSON *et al.* (2006)**, é possível que, nas condições de reação de hidrotratamento, o enxofre presente no H<sub>2</sub>S formado substitua até 50 % dos átomos de fósforo na superfície da fase Ni<sub>2</sub>P, criando um fosfossulfeto, Ni<sub>3</sub>PS, cuja formação poderia explicar o aumento da atividade observado nas amostras promovidas por Pd.

A distribuição de produtos na reação de HDS do tiofeno obtida por **TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)** é apresentada na Figura 2.21.



**Figura 2.21:** Distribuição de produtos na reação de HDS do tiofeno (TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 2011).

Nota-se que a distribuição de produtos obtida para o catalisador 1 % Pd/SiO<sub>2</sub> é significativamente distinta das obtidas para os catalisadores de fosfato. O catalisador 1 % Pd/SiO<sub>2</sub> produziu cerca de 10 % de butano, enquanto que nos catalisadores de fosfato este valor foi bem inferior, sugerindo que a fase obtida não sofre influência da presença de paládio. Estes resultados levaram os autores a sugerir que durante a etapa de redução, as partículas de metal nobre ou seriam cobertas pelo Ni<sub>2</sub>P formado ou migrariam para o interior do fosfato, de acordo com o esquema apresentado na Figura 2.22.



**Figura 2.22: Esquema proposto da redução de uma partícula do fosfato precursor para diferentes teores de Pd (TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 2011).**

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

### 3.1 Introdução

Nos itens a seguir apresentam-se os materiais, métodos de análise e cálculos utilizados durante a elaboração desta dissertação.

### 3.2 Materiais

#### 3.2.1. Reagentes

- Fosfato de amônio dibásico P.A. ACS (98%, Vetec Química Fina);
- Nitrato de níquel hexa-hidratado P.A. (97 %, Vetec Química Fina);
- Cloreto de paládio (99,999 %, Sigma-Aldrich);
- Cloreto de ródio (Acros Organics);
- Ácido hexacloroplatínico (99,995 %, Aldrich);
- Tiofeno P.A. (99%, Aldrich);
- Sílica Cab-O-Sil M-5 (Cabot);
- Ácido nítrico P.A. (65%, Vetec Química Fina);
- Ácido clorídrico P.A. (Vetec Química Fina);
- n-Hexano (95%, Vetec Química Fina);
- Água deionizada

#### 3.2.2. Gases

- Hélio (99,9995 %, Air Products);

- Hidrogênio (99,999 %, Air Products);
- Nitrogênio (99,999 %, Air Products);
- Mistura 30 % (v/v) N<sub>2</sub>/He (95 %, Linde);
- Mistura 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (95 % Linde);
- Mistura 20 % (v/v) CO/He (95 %, Linde)

### 3.3 Síntese dos Precursores dos Catalisadores

De modo a diferenciar as amostras na forma oxidada (fosfato) das na forma reduzida (fosfeto), as primeiras serão doravante denominadas de “precursores”, enquanto que as segundas serão denominadas de “catalisadores”.

#### 3.3.1. Mássico (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)

Em um bécher, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,054 mol) foi dissolvido na menor quantidade de água deionizada possível (20 mL). Em outro bécher, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,071 mol) também foi dissolvido na menor quantidade de água deionizada possível (20 mL). A solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> foi vertida sobre a solução de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O mantida sob agitação, o que conduziu à formação de um precipitado. Após a adição de 4,5 mL de HNO<sub>3</sub>, ocorreu a solubilização do precipitado. A solução foi, então, colocada em banho termoestático a 363 K. Após a evaporação da solução, houve a formação de um material gelatinoso esverdeado. Este material foi seco em mufla a 433 K por 12 horas. Após a maceração do material, este foi calcinado a 773 K por 6 horas, resultando na formação de um sólido castanho claro.

#### 3.3.2. Suportado (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>)

Anteriormente à impregnação, a sílica utilizada (Cab-O-Sil M-5) foi tratada com água deionizada até que se tornasse ligeiramente úmida, sendo em seguida seca a 393 K por 3 horas e calcinada a 773 K por 6 horas. O precursor do catalisador 30% Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>) foi preparado pelo método de impregnação ao ponto úmido. Em um bécher, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,023 mol) foi dissolvido na menor quantidade de água deionizada possível. Em outro bécher, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,028 mol) também foi



dissolvido na menor quantidade de água deionizada possível. A solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  foi vertida sobre a solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mantida sob agitação, o que conduziu à formação de um precipitado o qual foi dissolvido após a adição de 2,9 mL de  $\text{HNO}_3$ . Esta solução foi gotejada sobre a sílica (4,9 g). Após o término da impregnação, que foi intercalada por secagens em mufla a 373 K por 30 minutos, o material foi seco a 373 K por 1 hora e, em seguida, calcinado a 773 K por 6 horas. O teor de níquel foi escolhido de modo a que, uma vez reduzido, o catalisador apresentasse teor nominal, em massa, de 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

### 3.3.3. Adição de Paládio ao $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$

Uma solução contendo  $\text{PdCl}_2$  (0,0842 g) em 2,6 mL de  $\text{HCl}$  foi levada à secura em uma placa de aquecimento mantida a 373 K. A seguir, 0,74 mL de  $\text{HCl}$  foi adicionado e levada à secura. Adicionou-se, então, 5 mL de água deionizada e, mais uma vez, a solução foi levada à secura. Após a evaporação, adicionou-se 8 mL de água deionizada e a solução resultante foi utilizada na impregnação ao ponto úmido de 6,1585 g do precursor do 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  que foi intercalada por secagens em mufla a 373 K por 30 minutos. Ao término da adição da solução de  $\text{PdCl}_2$ , o material foi seco a 373 K por 1 hora e depois calcinado a 773 K por 2 horas. A massa de  $\text{PdCl}_2$  empregada na preparação da solução de impregnação foi tal de modo a que, após redução, os catalisadores apresentassem um teor nominal, em massa, de 1 %  $\text{Pd}$  30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ .

### 3.3.4. Adição de Ródio ao $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$

Uma solução contendo  $\text{RhCl}_3$  (0,1027 g) em 8 mL de água deionizada foi utilizada para a impregnação ao ponto úmido do precursor do 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ . Seguidas etapas de impregnação foram intercaladas com secagens em mufla a 373 K por 30 minutos. Após o término da adição da solução, o material foi seco em mufla a 373 K por 1 hora e depois calcinado a 773 K por 2 horas. A massa de  $\text{RhCl}_3$  foi escolhida de modo a que, após a redução, o catalisador apresentasse um teor nominal, em massa, de 1 %  $\text{Rh}$  30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ .

### 3.3.5. Adição de Platina ao $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$

Uma solução contendo 1 g de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 25 mL de água deionizada foi preparada. Desta solução, foi retirada uma alíquota de 3,35 mL e adicionada 8 mL de

água deionizada. Esta solução foi utilizada para a impregnação ao ponto úmido do precursor do 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Seguidas etapas de impregnação foram intercaladas com secagens em mufla a 373K por 30 minutos. Após o término da solução, o material foi seco em mufla a 373 K por 1 hora e depois calcinado a 773 K por 2 horas. A alíquota foi escolhida de modo a que, após a redução, o catalisador apresentasse um teor nominal, em massa, de 1 % Pt 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.

### 3.4 Síntese dos Catalisadores

#### 3.4.1. Síntese do fosfeto de níquel mássico, suportado e promovido com metais nobres

Os catalisadores estudados nesta dissertação foram sintetizados pelo método da Redução à Temperatura Programada (TPR) de seus respectivos precursores.

As reduções foram realizadas em uma unidade multipropósito que possui um reator em U de quartzo, um forno, um programador de temperatura (Therma, modelo TH2031P), um controlador de vazão de quatro canais (MKS, modelo Type 247) e um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) em linha com o reator. A Figura 3.1 apresenta um esquema da unidade empregada.

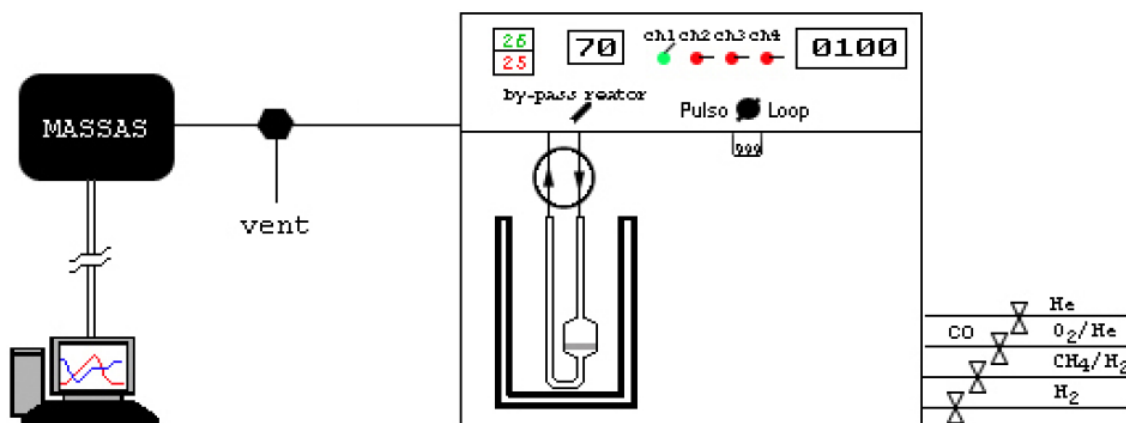


Figura 3.1: Esquema da unidade multipropósito (AMORIM, 2005).

Anteriormente à etapa de redução, 100 mg dos precursores eram colocados no reator de quartzo e secos a 773 K por 30 minutos sob vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> de He. Uma vez resfriados, os precursores foram aquecidos desde a temperatura ambiente até 1273 K a uma taxa de 1 K min<sup>-1</sup> sob vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. Durante a etapa de redução, o acompanhamento do sinal referente ao íon m/z = 18, referente à H<sub>2</sub>O, foi monitorado continuamente de modo a se acompanhar a etapa de redução. As linhas que conectam o reator ao espectrômetro de massas eram aquecidas a 383 K para evitar condensação de água.

### 3.4.2. Passivação

O fosfeto de níquel é um material pirofórico e, por isso, se as amostras recém-sintetizadas fossem expostas à atmosfera durante a retirada do reator ou transporte para caracterização, sofreriam oxidação, o que resultaria em uma alteração de suas propriedades. Por isso, imediatamente após a síntese e antes de serem expostas à atmosfera, todas as amostras foram passivadas, sendo que esta etapa consistiu em expor o catalisador a uma vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> da mistura gasosa 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, à temperatura ambiente por um período de 5 horas.

## 3.5 Caracterização

### 3.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

A determinação das fases cristalográficas das diferentes amostras foi efetuada empregando-se um difratômetro Rigaku modelo Miniflex com radiação K $\alpha$  do cobre (CuK $\alpha$ ) e com filtro de níquel. Os difratogramas foram obtidos variando-se continuamente o ângulo de difração entre 10 e 90° com velocidade de 1° min<sup>-1</sup>. Foram analisados os precursores, os catalisadores em sua forma passivada e os catalisadores depois do teste catalítico.

### 3.5.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

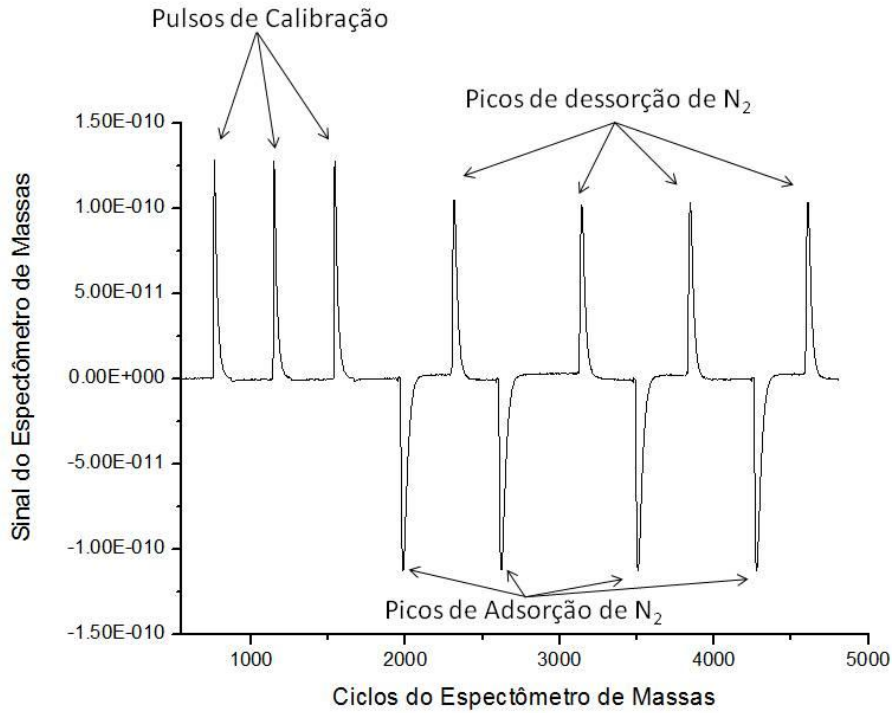
Para a obtenção da composição química real dos precursores, utilizou-se um equipamento Rigaku modelo RIX 3100, equipado com tubo de raios-X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW. Pastilhas dos precursores, com massa entre 0,5 e 1,0 g,

foram prensadas em uma prensa Carver Laboratory Press, modelo C e analisadas sem pré-tratamento e sob vácuo.

### 3.5.3. Fisissorção de N<sub>2</sub>

Para a determinação da área específica dos precursores e dos catalisadores, utilizou-se o método B.E.T. de um ponto segundo metodologia proposta por **TEIXEIRA DA SILVA (1994)**.

Anteriormente à medida do valor de área, as amostras eram submetidas a um pré-tratamento a 773 K por 30 minutos sob vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> de He. Ao atingir a temperatura ambiente e uma vez que o sinal do íon  $m/z = 28$  do espectrômetro de massas, referente ao N<sub>2</sub>, tivesse se estabilizado, o gás passando pelo reator era trocado de He puro para uma mistura 30 % (v/v) N<sub>2</sub>/He (50 mL min<sup>-1</sup>) e, em seguida, pulsos de 98 μmols de N<sub>2</sub> puro eram injetados no reator. Após a etapa de calibração, o reator era mergulhado em nitrogênio líquido com o auxílio de um frasco de Dewar, havendo então a formação de um pico negativo, referente à fisissorção de N<sub>2</sub>. Após estabilização do sinal, o frasco de Dewar era retirado e havia a formação de um pico referente à dessorção do N<sub>2</sub>. O processo de imersão em nitrogênio líquido e retirada do frasco de Dewar era repetido de três a quatro vezes. A Figura 3.2 exemplifica a análise para a medição da área específica.



**Figura 3.2: Picos do íon  $m/z = 28$  ( $N_2$ ) relativos às etapas de calibração, adsorção e dessorção numa análise típica de fisissorção de nitrogênio.**

A quantidade de matéria (em mols) de  $N_2$  dessorvido foi calculada através da equação 3.1.

$$n_{des} = \left( \frac{A_{des}}{A_{cal}} \right) n_{cal} \quad \text{EQ. 3.1}$$

onde  $n_{des}$  corresponde à quantidade de matéria (em mols) de  $N_2$  dessorvido,  $A_{des}$  é a média das áreas dos picos de dessorção,  $A_{cal}$  é a média das áreas dos pulsos de calibração e  $n_{cal}$  é a quantidade de matéria (em micromols) de  $N_2$  de cada pulso de calibração, que, para o *loop* empregado foi de 98  $\mu\text{mols}$ .

Para o cálculo da área específica, utilizou-se a equação 3.2.

$$S_g = n_{des} N_A A \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{EQ. 3.2}$$

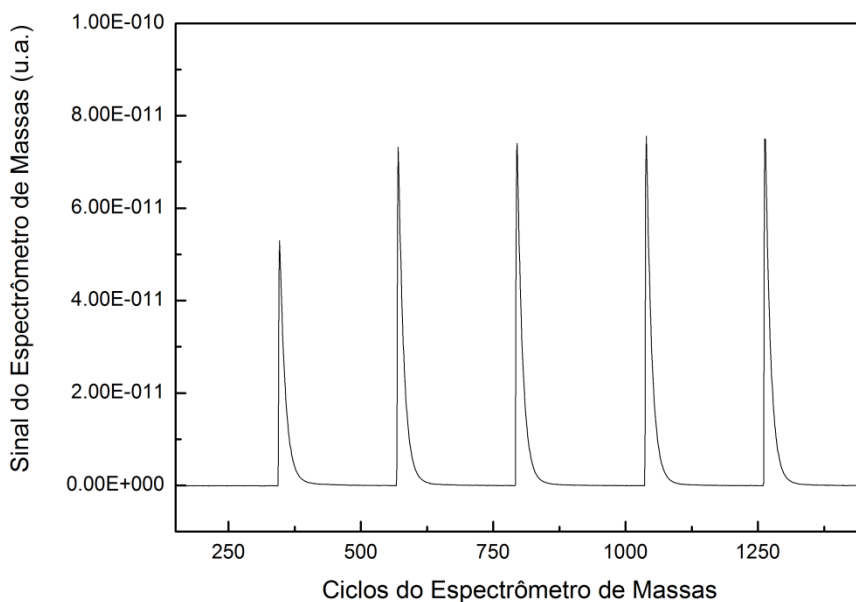
onde  $S_g$  é a área específica,  $n_{des}$  é a quantidade de matéria (em mols) de  $N_2$  dessorvido,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $A$  é a área de cobertura de uma molécula de  $N_2$ ,

equivalente a  $1,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  e  $P/P_0$  é a pressão parcial de  $\text{N}_2$  na mistura gasosa, que, em todos os experimentos realizados foi igual a 0,3.

### 3.5.4. Quimissorção de CO

Terminada a redução e após a medida da área específica, o gás 30% (v/v)  $\text{N}_2/\text{He}$  era trocado por uma corrente de He puro ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ), enquanto que o gás que passava pelo *loop* era trocado, de  $\text{N}_2$  para 20 % (v/v)  $\text{CO/He}$ . Após a estabilização dos sinais do espectrômetro de massas, pulsos de CO eram efetuados enquanto que o sinal do íon  $m/z = 28$ , correspondente ao CO, era monitorado continuamente no espectrômetro de massas. Os pulsos eram dados até que a intensidade do sinal ficasse constante, indicando a saturação do material.

A Figura 3.3 mostra o perfil do sinal do íon  $m/z = 28$  durante a etapa de quimissorção de CO.



**Figura 3.3: Sinal do íon  $m/z = 28$  (CO) durante uma análise típica da quimissorção de CO por pulsos.**

Para calcular a quantidade de CO quimissorvido em cada catalisador, foi utilizada a equação 3.3.

$$CO_{total} = n_{CO} \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{cte}}\right) \quad \text{EQ. 3.3}$$

onde  $CO_{total}$  é a quantidade de matéria (em micromols) quimissorvido no catalisador,  $n_{CO}$  é a quantidade de matéria (em micromols) de CO em cada pulso,  $A_i$  é a área de cada um dos pulsos,  $A_{cte}$  é a média das área dos pulsos quando não ocorre mais quimissorção de CO e  $N_{inj}$  é o número total de injeções.

### 3.5.5. Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

Terminada a etapa de quimissorção de CO, as amostras presentes no reator foram submetidas a aquecimento desde a temperatura ambiente até 1273 K a uma taxa de aquecimento de  $15 \text{ K min}^{-1}$  sob corrente de He puro ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), sendo o sinal do íon  $m/z = 28$  (CO) monitorado continuamente no espectrômetro de massas. Os diversos perfis foram ajustados por uma função gaussiana empregando o software Origin 8.5, o que permitiu a decomposição do perfil original em dois picos.

### 3.5.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Os estudos por XPS das amostras na forma oxidada (precursores), reduzida e após os testes de avaliação catalítica foram efetuadas num analisador de elétrons marca SPECS, modelo Phoibos-HSA 3500 150, disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas – SP. As medidas foram feitas com radiação Al K $\alpha$  (1486,61 eV), energia de passagem de 20 eV e 14 horas de aquisição.

Pelo fato de os fosfetos de metais de transição serem pirofóricos, as amostras na forma reduzida ou após teste de avaliação catalítica foram submersas em n-hexano de modo a evitar o seu contato com o ar e conseqüente oxidação. O procedimento, doravante chamado de "proteção", para distingui-lo do processo de passivação, consistia em fazer a redução ou a reação empregando um reator especialmente construído para este fim e, uma vez encerradas as etapas de redução ou reação, as válvulas de três vias existentes no seu corpo eram fechadas, isolando assim a amostra da atmosfera. Em seguida, a válvula do ramo de entrada era preenchida com n-hexano de modo a expulsar o ar presente no volume morto e, em seguida, esta era virada permitindo que o n-hexano fluísse para dentro do reator, cobrindo totalmente a amostra. Todo o volume do reator era preenchido com n-hexano e em seguida a amostra era retirada e armazenada em

frascos, podendo ser estocada por longos períodos de tempo sem que ocorresse a sua oxidação.

Anteriormente à análise por XPS, as amostras protegidas em n-hexano foram depositadas úmidas sobre fita de carbono. A secagem ocorreu sob vácuo de  $10^{-9}$  mbar e temperatura ambiente na pré-câmara do XPS. Após permanecerem por 48 horas na pré-câmara as amostras foram transferidas para a câmara de análise e as medidas foram realizadas sob vácuo, com pressão inferior a  $10^{-8}$  mbar.

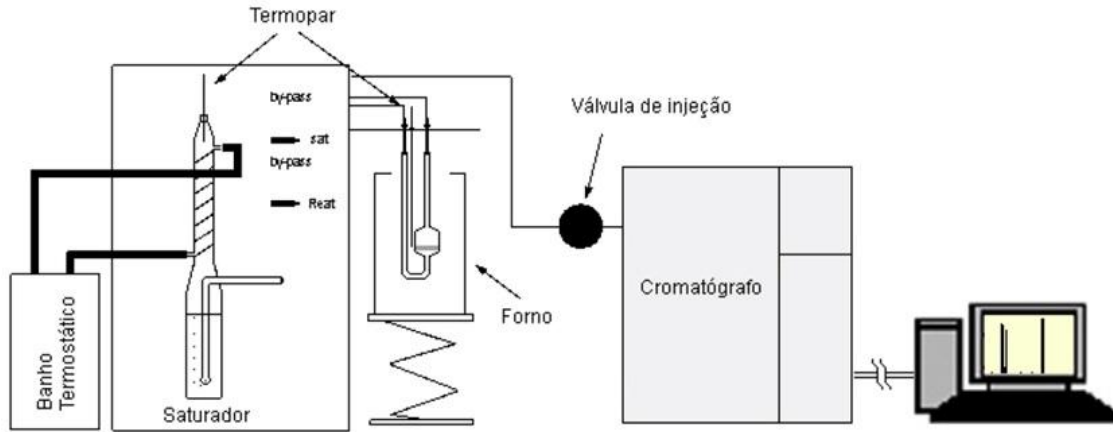
Os espectros adquiridos foram processados utilizando o programa CasaXPS versão 2.3.13. Todos os espectros obtidos tiveram o *background* subtraído considerando uma curva de formato tipo **SHIRLEY (1972)**. A correção devido ao carregamento estático na energia de ligação das espécies detectadas foi feita utilizando a região C 1s, com o valor de referência de 284,5 eV. A decomposição dos picos das espécies de Ni 2p, P 2p, Rh 3d, Pd 3d, Pt 4d, O 1s, Si 2p e C 1s foi feita com ajuste de curvas com formato Gaussiano. A análise quantitativa foi realizada a partir da divisão da área integrada sob cada pico pelo respectivo fator de sensibilidade atômico, considerando 1,0 o fator do C 1s (energia de ligação de 284,5 eV). A quantificação foi feita entre as espécies de Ni, P, O e metais nobres (Rh, Pd e Pt).

### 3.6 Avaliação Catalítica

A unidade de avaliação catalítica utilizada durante a elaboração desta dissertação é constituída de um controlador de vazão de quatro canais (MKS Type 247), um reator de quartzo em U, um saturador, um banho termostático (Fluxo Tecnologia FT-2064), um forno cilíndrico móvel, um programador de temperatura (Therma TH90DP-202-000), e um cromatógrafo a gás (Varian CP-4900) em linha com o reator, conforme mostrado na Figura 3.4.

De modo a evitar a condensação do reagente, todas as linhas da unidade são mantidas a 400 K, utilizando-se uma fita de aquecimento ligada a um controlador de temperatura (Inova S1).





**Figura 3.4:** Esquema da unidade de avaliação catalítica (AMORIM, 2005).

O cálculo do valor da taxa de reação em  $\text{gmol min}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  foi feito admitindo-se reação de pseudo-primeira ordem empregando-se a equação 3.4.

$$(-r_A) = \left( \frac{F_{A0}}{W} \right) (-\ln(1 - X_A)) \quad \text{EQ. 3.4}$$

onde  $F_{A0}$  é a vazão molar de alimentação de tiofeno (em  $\text{gmol min}^{-1}$ ),  $W$  é a massa de catalisador utilizada (em g) e  $X_A$  é a conversão de tiofeno, calculada a partir dos cromatogramas.

Para o cálculo da frequência de rotação (*turnover frequency, TOF*) de cada um dos catalisadores utilizados, utilizou-se a equação 3.5.

$$TOF = \frac{(-r_A)}{Q_{CO}} \quad \text{EQ. 3.5}$$

onde  $(-r_A)$  é a taxa de reação (em  $\text{gmol de tiofeno g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $Q_{CO}$  é a quimissorção de CO do catalisador (em  $\text{gmol de CO g}_{\text{cat}}^{-1}$ ).

O procedimento experimental consistia, numa primeira etapa, em reduzir *in situ* a amostra a ser avaliada. Enquanto que o precursor da amostra 30 %  $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$  foi reduzido a 923 K (com taxa de aquecimento de  $1 \text{ K min}^{-1}$ ) as amostras contendo metal nobre foram reduzidas a 723 K por 60 minutos (com taxa de aquecimento de  $1 \text{ K min}^{-1}$ ). Imediatamente após o processo de redução, a válvula de quatro vias do reator era colocada na posição “*by-pass*”, a vazão de hidrogênio era reduzida e a válvula de quatro vias do saturador era colocada na posição “saturador”, iniciando o processo de saturação

do gás, que durava 60 minutos. Após o período de saturação, a vazão total de gás (hidrogênio + tiofeno) era ajustada para 30 mL min<sup>-1</sup>. Quatro a seis injeções eram realizadas no cromatógrafo apenas com a carga de modo a verificar a constância da área do tiofeno. Com a vazão e a composição da carga estáveis, a reação de hidrodessulfurização de tiofeno era iniciada a 593 K com duração de 60 horas.

Como produtos da reação, tinha-se H<sub>2</sub>S, 1-Buteno, Butano, Trans-2-Buteno e Cis-2-Buteno. Para calcular a distribuição de produtos, utilizou-se a equação 3.6.

$$\%_{1-Buteno} = \left( \frac{Ac_{1-Buteno}}{Ac_{1-Buteno} + Ac_{Butano} + Ac_{Trans-2-Buteno} + Ac_{Cis-2-Buteno}} \right) \times 100 \quad \text{EQ. 3.6}$$

onde %<sub>1-Buteno</sub> representa a fração de 1-Buteno produzida, Ac<sub>1-Buteno</sub> representa a área referente ao 1-Buteno no cromatograma corrigida pelo seu fator de correção, Ac<sub>Butano</sub> representa a área referente ao Butano no cromatograma corrigida pelo seu fator de correção, Ac<sub>Trans-2-Buteno</sub> representa a área referente ao Trans-2-Buteno no cromatograma corrigida pelo seu fator de correção e Ac<sub>Cis-2-Buteno</sub> representa a área referente ao Cis-2-Buteno no cromatograma corrigida pelo seu fator de correção.

Para o cálculo das outras frações de produtos, utilizou-se equações análogas à utilizada para o cálculo da fração de 1-Buteno produzida.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização dos Precursores

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química dos diversos precursores, bem como as respectivas composições químicas nominais são apresentadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1: Composição química real e nominal dos precursores.**

Amostra	Óxido de Metal Nobre (%)	NiO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	---	24,6	24,0	51,4
Composição nominal	---	24,5	18,6	56,8
PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,2	24,1	22,5	52,1
Composição nominal	0,9	24,3	18,5	56,3
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	<sup>a</sup>	24,0	23,1	52,9
Composição nominal	1,0	24,3	18,5	56,3
PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,0	24,1	23,7	51,2
Composição nominal	0,9	24,3	18,5	56,3

<sup>a</sup> – A amostra Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> não pode ter a quantidade de Rh determinada, uma vez que o alvo dos raios-X do equipamento também é de ródio.

Comparando-se os valores obtidos por FRX com a composição nominal dos precursores, observa-se que os valores reais encontram-se próximos aos nominais, exceção feita ao teor de  $P_2O_5$ , que apresentou um valor real maior do que o nominal em todas as amostras sintetizadas.

**RODRIGUEZ et al. (2003)** e **BERHAULT et al. (2009)** propuseram que o fosfato presente nos precursores de  $Ni_2P$  é o pirofosfato de níquel,  $\alpha-Ni_2P_2O_7$ , que resulta da decomposição térmica em atmosfera inerte do  $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . Já **TEIXEIRA DA SILVA et al. (2011)** descartaram esta hipótese em função dos dados obtidos para a composição das amostras que foram por eles sintetizadas e calcinadas ao ar. Estes autores verificaram que, se todos os átomos de fósforo estivessem presentes como  $P_2O_7^{2-}$ , um excesso de níquel, na forma  $NiO$ , estaria presente com composições variando entre 8,6 a 14,8 %. Levando em consideração a área específica da sílica utilizada como suporte, este excesso seria elevado o suficiente para que os cristais de  $NiO$  fossem detectados por DRX, o que não foi observado. Através de resultados de DRX obtidos por **PÉREZ-ESTÉBANEZ e ISASI-MARÍN (2008)** e de resultados de XPS obtidos por **SAWHILL et al. (2003)**, **TEIXEIRA DA SILVA et al. (2011)** propuseram que o fosfato precursor seja o  $Ni_3(PO_4)_2$ . Este composto se apresenta amorfo após calcinação a 773 K em atmosfera oxidante e, se todos os átomos de fósforo estiverem presentes como  $PO_4^{3-}$ , apenas um pequeno excesso de átomos de níquel estaria presente como  $NiO$ , com tamanho inferior ao limite de detecção por difração de raios-X. É importante salientar que, enquanto as amostras de **RODRIGUEZ et al. (2003)** e **BERHAULT et al. (2009)** não foram calcinadas após a etapa de impregnação, as estudadas por **TEIXEIRA DA SILVA et al. (2011)** foram, sendo esta a razão da diferença de fases obtidas por estes autores.

Como as amostras sintetizadas no presente estudo seguiram exatamente o mesmo procedimento de síntese adotado por **TEIXEIRA DA SILVA et al. (2011)**, então é normal assumir que houve, após a etapa de calcinação, a formação de  $Ni_3(PO_4)_2$ .

#### 4.1.2 Área Específica

Os valores de área específica ( $S_g$ ) dos precursores e da sílica empregada como suporte estão listados na Tabela 4.2, onde se pode observar que todas as amostras apresentaram valores de  $S_g$  inferiores aos da sílica utilizada como suporte. Isto se deve, provavelmente, ao aumento das partículas devido à incorporação por impregnação do

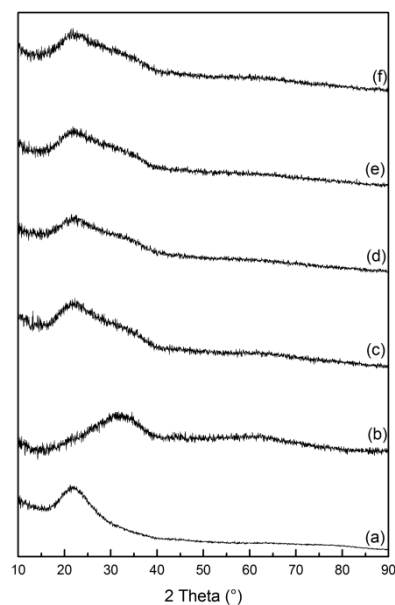
fosfato precursor do Ni<sub>2</sub>P. Considerando que o erro da medida de área específica é de ± 10 % observa-se, com exceção da amostra contendo PdO, que a adição de baixos teores de metal nobre não alterou significativamente os valores de área específica da amostra Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>.

**Tabela 4.2: Área específica dos precursores e da sílica calcinada.**

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	136
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	68
PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	89
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	75
PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	83

### 4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Após a síntese, os precursores foram analisados por DRX como forma de se tentar identificar as fases cristalinas presentes, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.1.

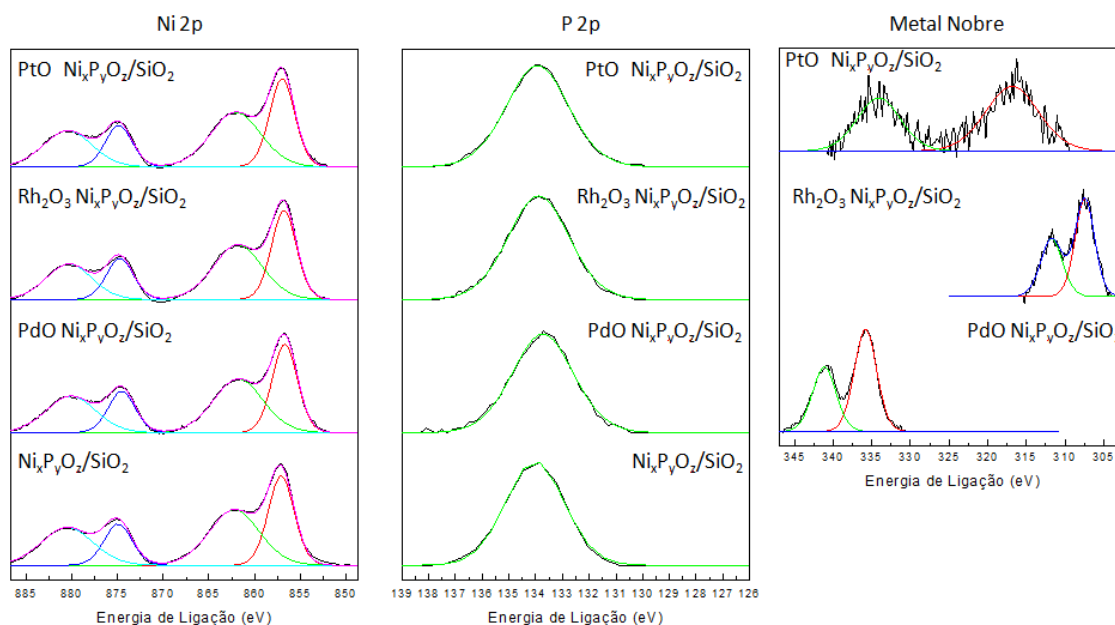


**Figura 4.1: Difratogramas de raios-X das amostras SiO<sub>2</sub> (a), Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (b), Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> (c), PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> (d), Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> (e), PtO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> (f).**

Os difratogramas obtidos mostram que a sílica (Figura 4.1 - a) apresentou um pico largo, com máximo ocorrendo em  $2\theta \approx 22^\circ$  e o  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  mássico empregado como referência (Figura 4.1 - b) apresentou um pico largo com máximo em torno de  $2\theta \approx 32^\circ$ , característicos dos respectivos materiais. Os precursores suportados em sílica (Figura 4.1 - c a Figura 4.1 - f) exibiram apenas um largo pico formado pela sobreposição dos picos referentes à sílica e ao fosfato, indicando que o fosfato formado encontra-se amorfo ou apresenta cristais de dimensão nanométrica, assim como no precursor mássico. Mesmo após a adição dos diferentes metais nobres, não se observam fases cristalinas nos difratogramas obtidos (Figura 4.1 - d a Figura 4.1 - f), indicando que estas espécies apresentam alta dispersão sobre o  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ . Resultado semelhante foi obtido por **AMORIM (2005)** para o sistema  $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

#### 4.1.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A Figura 4.2 apresenta os espectros de XPS das amostras dos precursores sintetizados, enquanto que as energias de ligação observadas para cada uma das espécies analisadas são apresentadas na Tabela 4.3.



**Figura 4.2:** Espectros de XPS dos diversos precursores.

**Tabela 4.3: Energia de Ligação determinada por XPS das espécies nos precursores.**

Amostra	Ni 2p (eV)		P 2p (eV)	Metal Nobre (eV)	
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Satélite			
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	857,1	862,2	134,0	---	---
PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	856,7	861,8	133,7	341,2	335,8
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	856,6	861,9	133,9	313,4	308,7
PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	857,1	862,1	134,0	334,1	316,9

A coluna da esquerda da Figura 4.2 mostra o espectro de XPS do nível 2p do Ni, o qual é caracterizado por duas componentes, Ni 2p<sub>3/2</sub> e Ni 2p<sub>1/2</sub>, devido ao desdobramento spin-órbita, e que apresentam intensidade relativa com razão de 4:2, respectivamente (MOULDER *et al.*, 1992). Estes picos apresentam valores característicos de separação da energia de ligação da componente principal, o que contribui para a caracterização do estado químico da espécie de Ni presente na superfície do material. No caso de óxidos de níquel, a energia de ligação do pico Ni 2p<sub>3/2</sub> está entre 855 - 857 eV (WAGNAR *et al.*, 2007) e a separação entre os picos Ni 2p<sub>3/2</sub> e Ni 2p<sub>1/2</sub> é de aproximadamente 18,4 eV (ZAFIROPOULOU *et al.*, 2010). Além disso, os óxidos de níquel apresentam um pico satélite com energia de ligação em torno de 861,9 eV.

A coluna central da Figura 4.2 mostra os espectros de XPS do nível 2p do P, o qual também é caracterizado por duas componentes, P 2p<sub>3/2</sub> e P 2p<sub>1/2</sub>, devido ao desdobramento spin-órbita. A separação entre as duas componentes é de aproximadamente 0,84 eV e, pelo fato de a resolução do equipamento empregado ser da ordem de 1 eV, estas componentes não aparecem resolvidas no espectro de XPS, resultando em um único pico referente ao nível 2p. O pico com máximo entre 133,3 – 135,5 eV é atribuído a espécies onde o fósforo tem número de oxidação +5 como nos fosfatos e/ou óxido de fósforo (MOULDER *et al.*, 1992) e está presente em todas as amostras.

Os espectros de XPS de todas as amostras sintetizadas apresentam picos de Ni 2p<sub>3/2</sub> e P 2p em 856,6 – 857,1 eV e 133,7 – 134,0 eV, respectivamente. O valor para a energia de ligação do P 2p está de acordo com o reportado para o composto Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (FRANKE *et al.*, 1991), enquanto que os valores para a energia de ligação do Ni 2p<sub>3/2</sub> está de acordo com o reportado para o NiO (GRIM *et al.*, 1972). Assim, os picos em

856,6 – 857,1 eV e 133,7 – 134,0 eV podem ser atribuídos a espécies  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$ , respectivamente, compatível com o composto  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  sugerido por **TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)**.

Finalmente, a coluna à direita da Figura 4.2 apresenta os espectros de XPS dos óxidos dos metais nobres empregados como promotores. O espectro de XPS do Pd 3d com as duas componentes Pd 3d<sub>5/2</sub> e Pd 3d<sub>3/2</sub>, que apresentam separação de aproximadamente 5,4 eV. A energia de ligação do pico Pd 3d<sub>5/2</sub> do Pd metálico é de 335,1 eV e a de espécies Pd<sup>2+</sup> e Pd<sup>4+</sup> está situada entre 335,9 – 337,9 eV (**WAGNAR *et al.*, 2007**).

O espectro de XPS do Rh 3d apresenta duas componentes, Rh 3d<sub>5/2</sub> e Rh 3d<sub>3/2</sub>, que possuem separação de aproximadamente 4,74 eV. A energia de ligação do pico Rh 3d<sub>5/2</sub> do Rh metálico é de 307,2 eV e a de espécies Rh<sup>3+</sup> está situada entre 308,2-311,3 eV (**MOULDER *et al.*, 1992 e WANG *et al.*, 1999**).

Por fim, o espectro de XPS do Pt 4d também apresenta duas componentes, Pt 4d<sub>3/2</sub> e Pt 4d<sub>5/2</sub>, que possuem separação de aproximadamente 16,9 eV (**NYHOLM *et al.*, 1980**). A energia de ligação do pico Pt 4d<sub>5/2</sub> da Pt metálica é de 314,6 eV e a de espécies Pt<sup>2+</sup> e Pt<sup>4+</sup> está localizada entre 317,3 – 318,1 eV (**WAGNAR *et al.*, 2007**).

No que se refere aos metais nobres, no pico obtido no espectro de XPS para a amostra promovida com paládio, a energia de ligação para o nível 3d do Pd foi de 335,8 eV, valor característico do PdO (**SAKURADA *et al.*, 1983**). Para a amostra promovida com ródio, o pico obtido para o nível 3d do Rh apresentou energia de ligação de 308,7 eV, que é característico de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**NEFEDOV *et al.*, 1982**). Finalmente, na amostra promovida por platina, o pico obtido para o nível 4d da Pt apresentou energia de ligação de 316,9 eV, que é característico de PtO (**ESCARD *et al.*, 1975**).

A Tabela 4.4 apresenta a concentração e razão atômica Ni/P superficial das diversas amostras sintetizadas na sua forma óxido.



**Tabela 4.4: Concentração e razão atômica dos elementos presentes na superfície dos precursores.**

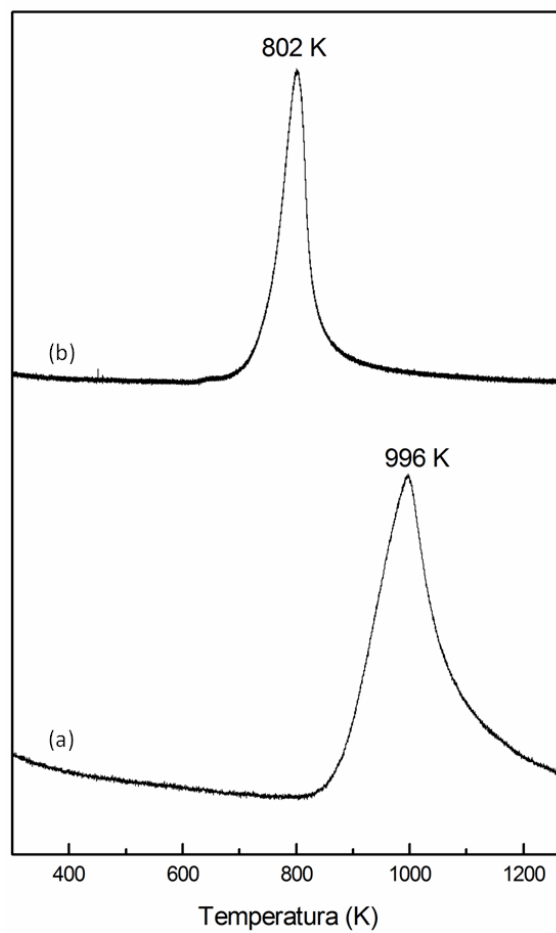
Amostra	O	Ni	P	Metal Nobre	Razão Atômica Ni/P
$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$	94,1	2,6	3,3	---	0,8
$\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$	93,3	2,9	3,5	0,3	0,8
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$	91,6	4,8	3,4	0,2	1,4
$\text{PtO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$	89,8	4,2	5,8	0,1	0,7

Os precursores foram sintetizados utilizando a proporção Ni:P de 2:1,6, ou seja, uma razão atômica Ni/P igual a 1,25. Em todas as amostras, exceto a promovida por ródio, a razão atômica Ni/P foi menor que 1,25, indicando que após a etapa de calcinação houve um enriquecimento da superfície com P.

Observa-se, também, que a concentração atômica dos metais nobres na superfície dos precursores é bem inferior ao teor nominal de 1 % (m/m), sugerindo que parte dos átomos dos metais nobres ou está coberta pelo  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  ou migrou para o seu interior durante a etapa de calcinação.

#### 4.1.5 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Na Figura 4.3, apresentam-se os perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  obtidos durante a redução da amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  até 1273 K, quando diferentes taxas de aquecimento foram empregadas.



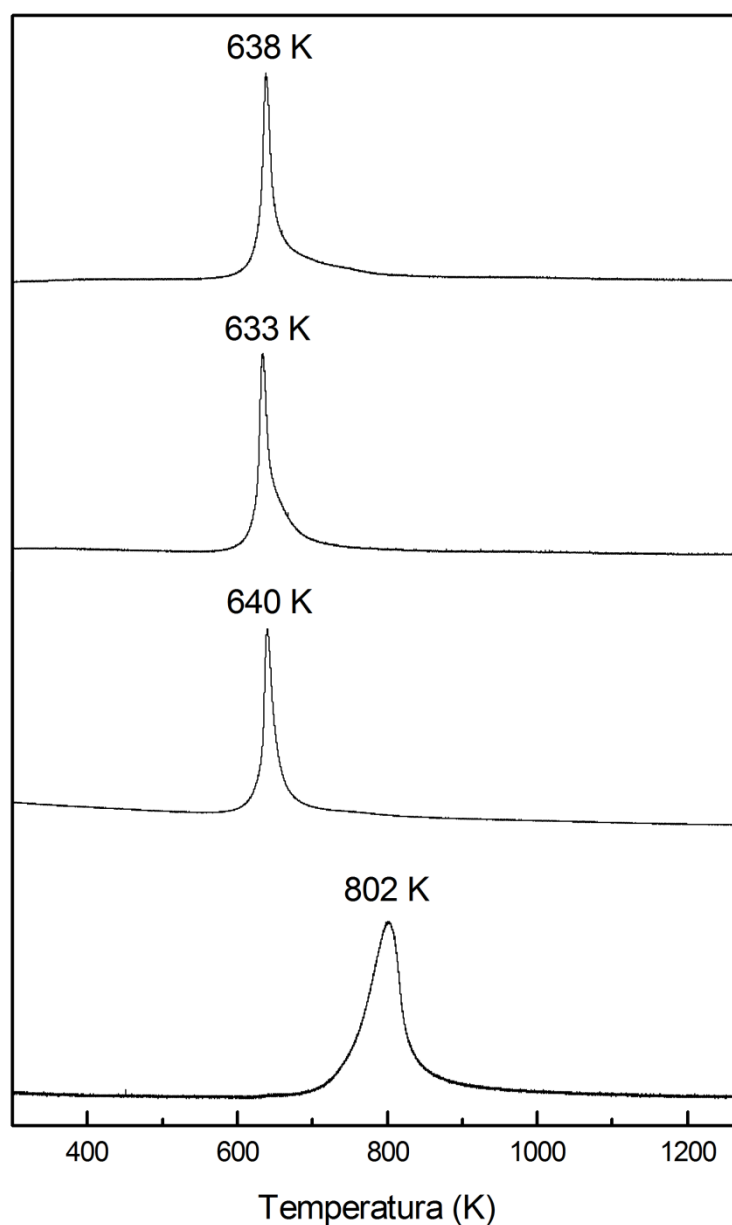
**Figura 4.3:** Perfis de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  durante a redução da amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  com taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  (a) e  $1 \text{ K min}^{-1}$  (b).

O perfil obtido para a redução da amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  apresentou um único pico com máximo de redução ocorrendo a 996 K para uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  e 802 K para uma taxa de aquecimento de  $1 \text{ K min}^{-1}$ , sugerindo que a transformação fosfato  $\rightarrow$  fosfeto ocorre em apenas uma etapa. Resultado semelhante foi obtido por **TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)**.

A redução da taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  para  $1 \text{ K min}^{-1}$ , conduziu a um deslocamento na posição do máximo de redução de 996 K para 802 K, o que está de acordo com a teoria de TPR (**FALCONER e SCHWARZ, 1983**). Pelo fato da menor taxa de aquecimento promover a redução do fosfato em menores temperaturas, ela foi utilizada durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Observa-se que, quando empregada a taxa de  $1 \text{ K min}^{-1}$  (Figura 4.3 – b), o perfil de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  retorna à linha de base em torno de 923 K indicando o final da redução e, por este motivo, esta temperatura foi escolhida para a redução da amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

A Figura 4.4 apresenta os perfis de formação de H<sub>2</sub>O durante a redução das amostras Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>, PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> e PtO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>, durante a redução até 1273 K com taxa de aquecimento a 1 K min<sup>-1</sup>. A temperatura de 1273 K foi empregada nestes experimentos de forma a se ter o perfil total de redução e assim poder se determinar com certeza absoluta a temperatura máxima a ser utilizada durante a ativação destas amostras.



**Figura 4.4: Perfis de formação de H<sub>2</sub>O durante a redução das amostras Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> (a), PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> (b), Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> (c), PtO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> (d).**

Os perfis de redução obtidos para as amostras promovidas por metais nobres são semelhantes, com todos apresentando um único pico estreito e com máximo localizado em torno de 635 K. A diminuição da temperatura do máximo de redução, de aproximadamente 160 K em relação à amostra não promovida, provavelmente está associada ao fenômeno de derramamento de hidrogênio (*hydrogen spillover*) que ocorre na presença de metais nobres. Após sofrerem redução, os átomos dos metais nobres promovem a quebra da ligação da molécula de hidrogênio, gerando hidrogênio atômico, altamente reativo, e que facilita a redução do  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  a  $\text{Ni}_2\text{P}$ . (BOUDART, 1995).

## 4.2 Caracterização dos Catalisadores

### 4.2.1 Área Específica

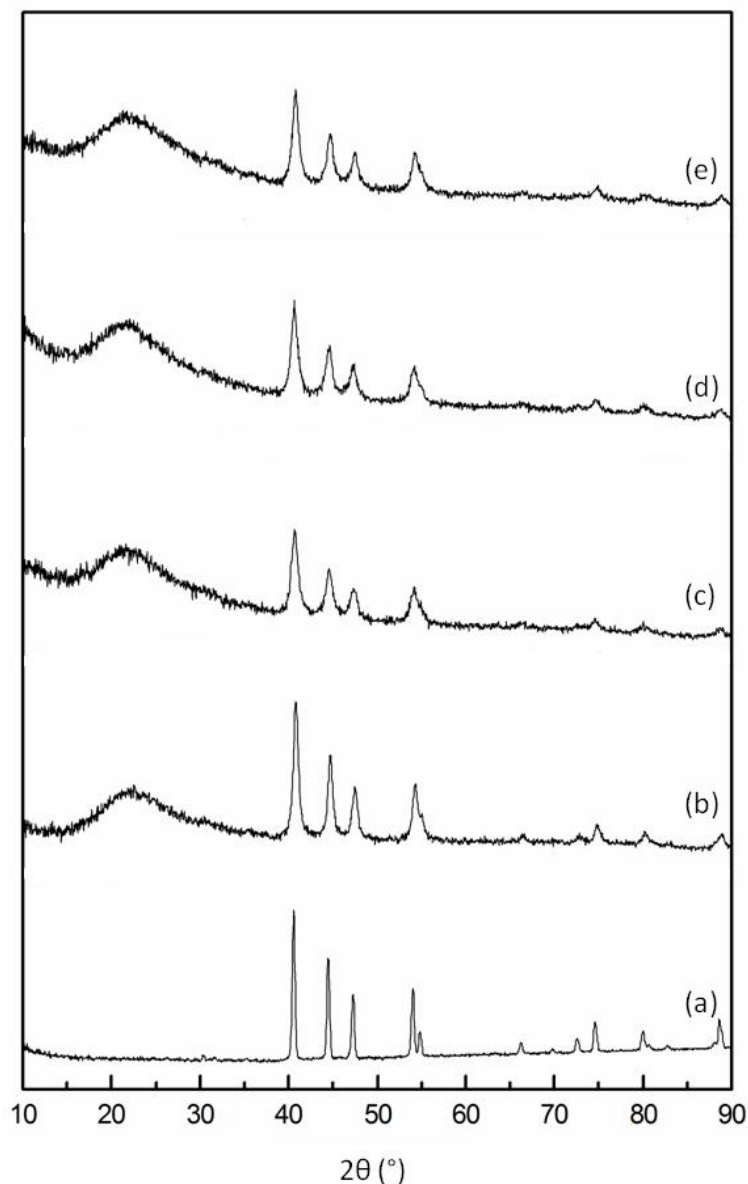
Os resultados obtidos para a área específica dos diversos catalisadores sintetizados encontram-se na Tabela 4.5, onde se pode verificar que o catalisador 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  apresentou um aumento de 25 % no valor de  $S_g$  quando comparado com o valor obtido para o seu precursor. Este resultado está de acordo com o obtido por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), onde foi observado um decréscimo acentuado do valor de área específica após a impregnação de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  à sílica empregada como suporte e um subsequente aumento após a etapa de redução. Ao contrário do observado para o catalisador 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  e dos resultados reportados por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), o catalisador promovido por Pd apresentou uma redução de 14 % no valor de área específica quando comparado com o respectivo precursor. Já os catalisadores promovidos por Rh e Pt não apresentaram alterações significativas no valor de área específica após a redução.

**Tabela 4.5: Área específica dos catalisadores.**

Amostra	Área Específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	85
1 % Pd 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	77
1 % Rh 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	81
1 % Pt 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	83

### 4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Conforme foi apresentado anteriormente, os precursores foram reduzidos com  $H_2$  puro e, em seguida resfriados até a temperatura ambiente sob corrente de  $H_2$ . Uma vez alcançada a temperatura ambiente, foram passivados com uma mistura 0,5 % (v/v)  $O_2/N_2$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). O catalisador  $Ni_2P$  mássico foi reduzido a 1273 K com taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . O catalisador 30 %  $Ni_2P/SiO_2$  foi reduzido a 923 K com taxa de aquecimento de  $1 \text{ K min}^{-1}$ . Já os catalisadores promovidos com metal nobre foram reduzidos a 723 K, por 1 hora, com taxa de aquecimento de  $1 \text{ K min}^{-1}$ . Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 4.5.



**Figura 4.5:** Difractogramas de raios-X para  $Ni_2P$  mássico (a), 30 %  $Ni_2P/SiO_2$  (b), 1 % Pd 30 %  $Ni_2P/SiO_2$  (c), 1 % Rh 30 %  $Ni_2P/SiO_2$  (d), 1 % Pt 30 %  $Ni_2P/SiO_2$  (e).

Os difratogramas obtidos para todas as amostras apresentam uma estrutura pertencente ao sistema hexagonal (JCPDS 74-1385), com reflexões mais intensas em ângulos de difração iguais a 40,8°, 44,8°, 47,6° e 54,4°, correspondendo, respectivamente, aos planos cristalinos (1,1,1), (2,0,1), (2,1,0) e (3,0,0) da fase Ni<sub>2</sub>P. Os catalisadores suportados (Figura 4.5 – b a Figura 4.5 - e) apresentaram, ainda, o pico largo com máximo em torno de 2θ ≈ 22° característico da SiO<sub>2</sub>. Isto sugere que, caso os precursores apresentem mais de uma fase (*e.g.* NiO + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), durante a redução ocorre reação entre estas fases resultando na formação de Ni<sub>2</sub>P, não se observando picos característicos de outras fases cristalinas. Os catalisadores promovidos com metais nobres não apresentaram nenhum outro pico adicional, além dos característicos à fase Ni<sub>2</sub>P.

Com os difratogramas, foi possível estimar os diâmetros dos cristalitos utilizando a Equação 4.1, a equação de Scherrer (**D'AGOSTINO, 1992**).

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{EQ. 4.1}$$

onde D é o diâmetro de cristalitos (em nm), K é uma constante tomada como sendo 0,9394, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (0,15418 nm), β é a largura do pico à meia altura (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg (em radianos).

Os diâmetros dos cristalitos estimados com a Equação 4.1, encontram-se na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6: Diâmetros de cristalitos calculados para os catalisadores sintetizados.**

Catalisador	Diâmetro do Cristalito (nm)
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	17,9
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	13,1
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	14,8
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	15,0

O catalisador 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> exibiu um diâmetro de cristalito ligeiramente superior ao das demais amostras. Isso se deve, provavelmente, à maior temperatura de

redução empregada na síntese deste catalisador (923 K) quando comparado à dos demais (723 K), a qual causaria uma maior sinterização dos cristalitos.

### 4.2.3 Quimissorção de CO e Dessorção à Temperatura Programada (TPD de CO)

Os valores de quimissorção de CO para os catalisadores sintetizados encontram-se na Tabela 4.7. É importante lembrar mais uma vez que, enquanto o catalisador 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> foi reduzido a 923 K com taxa de aquecimento de 1 K min<sup>-1</sup>, os catalisadores promovidos com metais nobres foram reduzidos a 723 K, por 1 hora, com taxa de aquecimento de 1 K min<sup>-1</sup>.

**Tabela 4.7: Quimissorção de CO para os catalisadores sintetizados.**

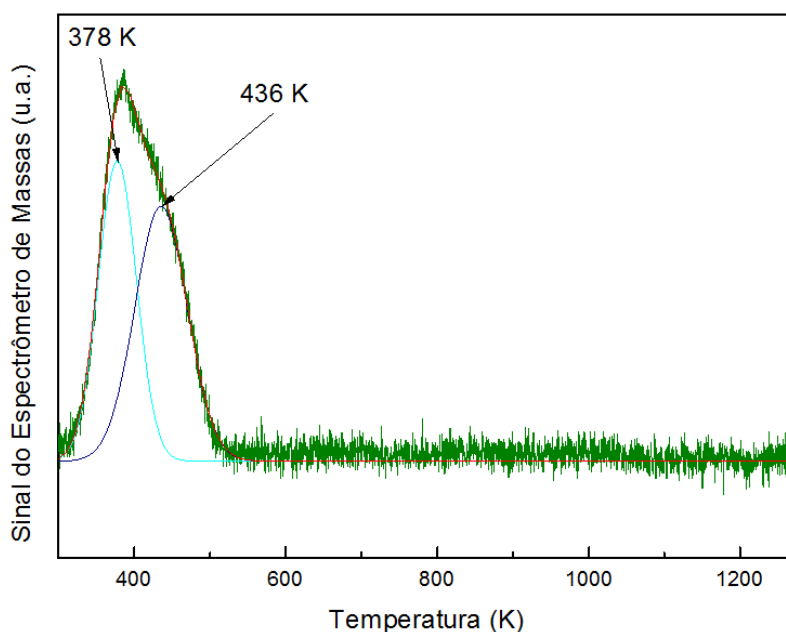
Amostra	Quimissorção (μmol g <sup>-1</sup> )
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	47
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	17
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	18
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	16

De todos os catalisadores sintetizados, o 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> apresentou o maior valor de quimissorção de CO. Já os catalisadores promovidos com metais nobres apresentaram valores semelhantes de quimissorção de CO. Estes resultados podem ser explicados levando-se em conta as temperaturas de redução empregadas. Pelo fato de o catalisador 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> ter sido reduzido a uma temperatura maior que os catalisadores contendo metais nobres, o seu grau de redução seria maior, acarretando na formação de um maior número de sítios ativos e, conseqüente, de quimissorção de CO.

A hipótese de que as amostras contendo metais nobres apresentam um grau de redução inferior ao da amostra não promovida apesar do máximo de redução ocorrer a menores temperaturas foi verificado por **TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)** através de estudos de DXAS *in situ*. Com efeito, ao estudarem a redução de catalisadores Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> e PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> contendo os mesmos teores que os utilizados nesta dissertação e empregando as mesmas condições de redução, esses autores verificaram que, enquanto a redução da amostra não promovida (923 K) conduziu a uma amostra com grau de redução de 85 %, a promovida com Pd reduzida a 723 K apresentou um

grau de redução de aproximadamente 50 %. Assim, em semelhança aos resultados obtidos por **TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)** e levando em conta os valores de quimissorção de CO da Tabela 4.7, pode-se admitir que, independentemente do metal nobre empregado, as amostras reduzidas a 723 K apresentam graus de redução semelhantes e inferiores ao da amostra não promovida.

A Figura 4.6 apresenta o perfil de TPD de CO do catalisador 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> obtido após a etapa de quimissorção de CO. A curva verde representa o resultado obtido experimentalmente, a curva vermelha representa o ajuste por uma função gaussiana e as curvas azul claro e azul escuro representam os dois picos obtidos através da decomposição da função gaussiana obtida.



**Figura 4.6: Perfil de TPD de CO da amostra 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.**

O perfil de dessorção de CO é constituído por um pico largo na região de temperatura 300 – 500 K e, os picos resultantes de sua decomposição, apresentam máximos localizados em 378 e 436 K.

As Figuras 4.7 a 4.9 apresentam os perfis de TPD de CO para os catalisadores contendo Pd, Rh e Pt, respectivamente. Na decomposição do perfil de dessorção, utilizou-se a mesma metodologia que a empregada para o catalisador 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.



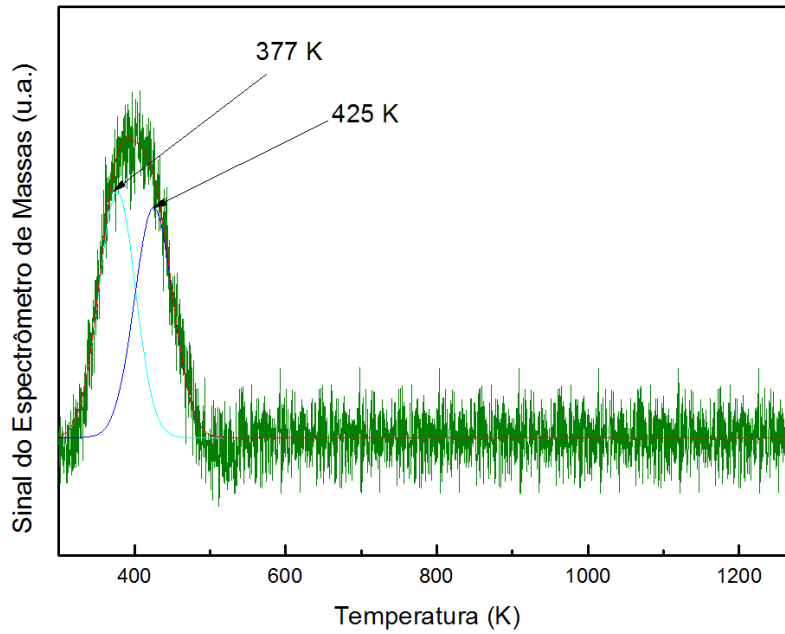


Figura 4.7: TPD de CO da amostra 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.

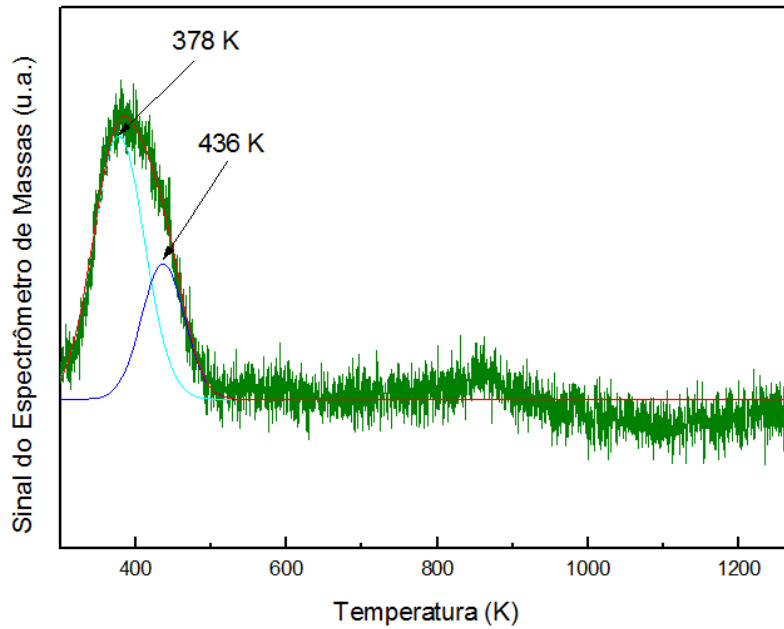
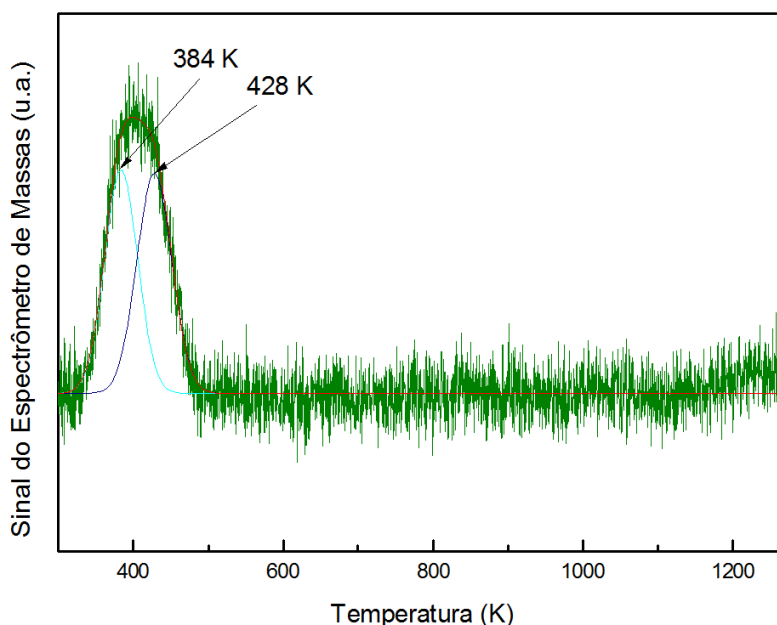


Figura 4.8: TPD de CO da amostra 1 % Rh 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.



**Figura 4.9: TPD de CO da amostra 1 % Pt 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.**

Dois picos podem ser obtidos através da decomposição dos perfis de desorção de CO dos catalisadores promovidos com metais nobres, o primeiro com máximo de desorção ocorrendo entre 378 e 384 K e o segundo, entre 425 e 436 K.

A Tabela 4.8 apresenta as razões entre as áreas referentes aos picos de desorção de CO, onde a área correspondente ao primeiro pico é denominada  $A_1$ , a área correspondente ao segundo pico é denominada  $A_2$ .

**Tabela 4.8: Áreas normalizadas referentes aos picos observados no TPD de CO.**

Catalisador	$A_1$	$A_2$	$A_2/A_1$
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	46,2	53,8	1,2
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	50,5	49,5	1,0
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	70,1	29,9	0,4
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	49,0	51,0	1,0

A decomposição dos perfis de desorção de CO sugere a existência de sítios ativos de naturezas diferentes, o que é refletido pela ocorrência de diferentes temperaturas de desorção da molécula sonda, em concordância com dados da literatura (LAYMAN e BUSSELL, 2004).

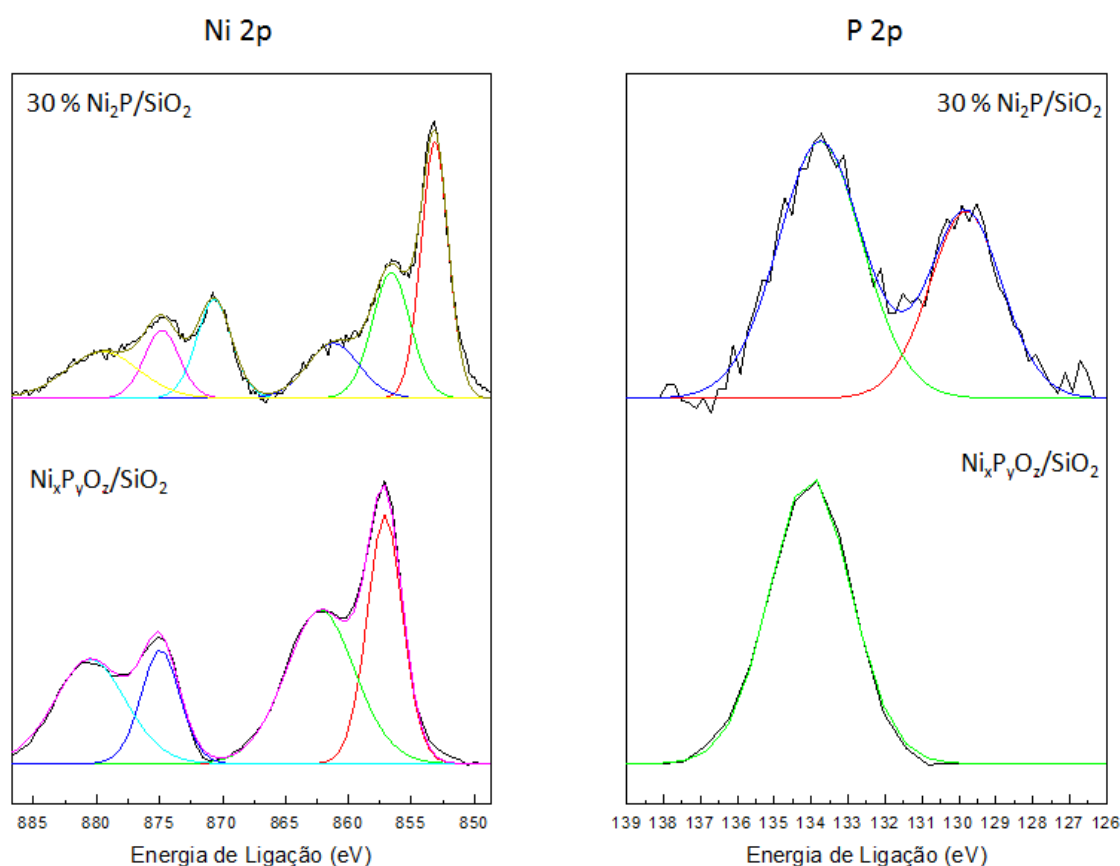
É provável que a área  $A_2$  seja referente à adsorção em ponte de CO nos sítios de Ni, pois o maior valor foi encontrado para a amostra 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, reduzida em maior temperatura e que apresenta sítios de Ni próximos o que possibilita a adsorção do

CO nesta forma. O fato de este catalisador apresentar um tamanho de cristalito maior, também contribui para reforçar esta hipótese.

Já a área  $A_1$  possivelmente está associada à adsorção linear de CO nos sítios de Ni.

#### 4.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A Figura 4.10 apresenta os espectros de XPS para o nível 2p do Ni e do P para o catalisador 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , comparando-os com os espectros obtidos para o respectivo precursor.

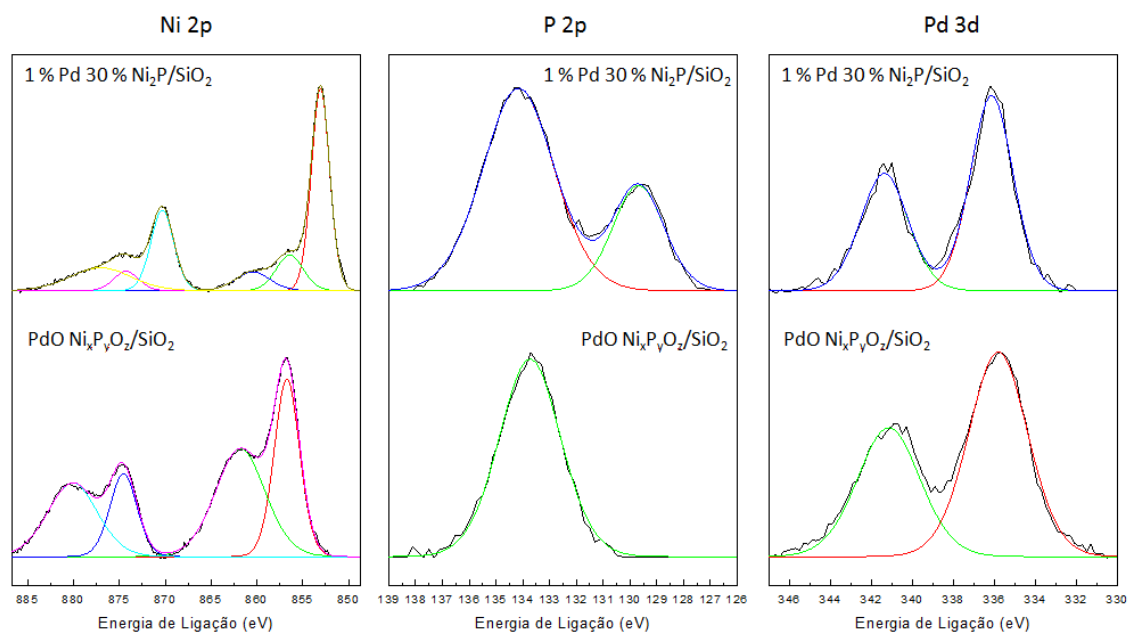


**Figura 4.10: Espectros de XPS do catalisador 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  e comparação com os espectros do precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .**

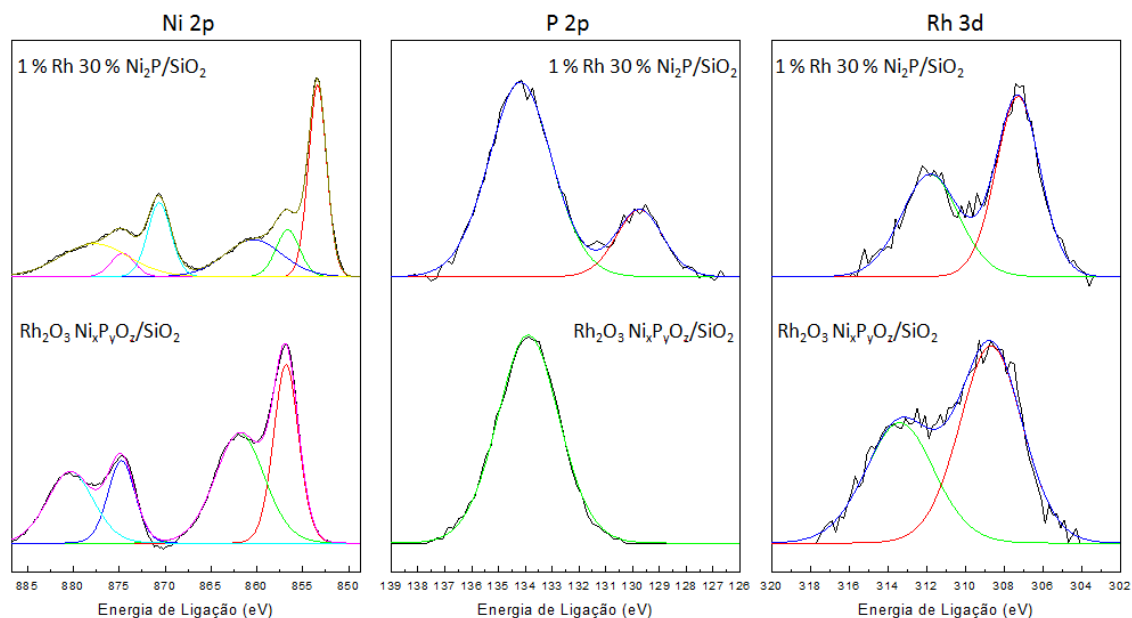
É possível observar que, após a redução do precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , a amostra 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  apresentou picos adicionais nos espectros de Ni 2p e P 2p. Para fosfetos de níquel a energia de ligação do pico Ni 2p<sub>3/2</sub> é de aproximadamente 853,1 eV (WAGNAR *et al.*, 2007), a separação entre os picos Ni 2p<sub>3/2</sub> e Ni 2p<sub>1/2</sub> é de 17,4 eV e o pico satélite surge em torno de 860,2 eV. Para a espécie P 2p, o segundo pico está

localizado em aproximadamente 129,5 eV, e é característico de fósforo presente no fosfeto de níquel (ZAFIROPOULOU *et al.*, 2010). O pico com energia de ligação em torno de 134 – 135 eV, característico de fosfatos e óxidos de fósforo, permanece presente, pois foi utilizado excesso deste material na síntese das amostras.

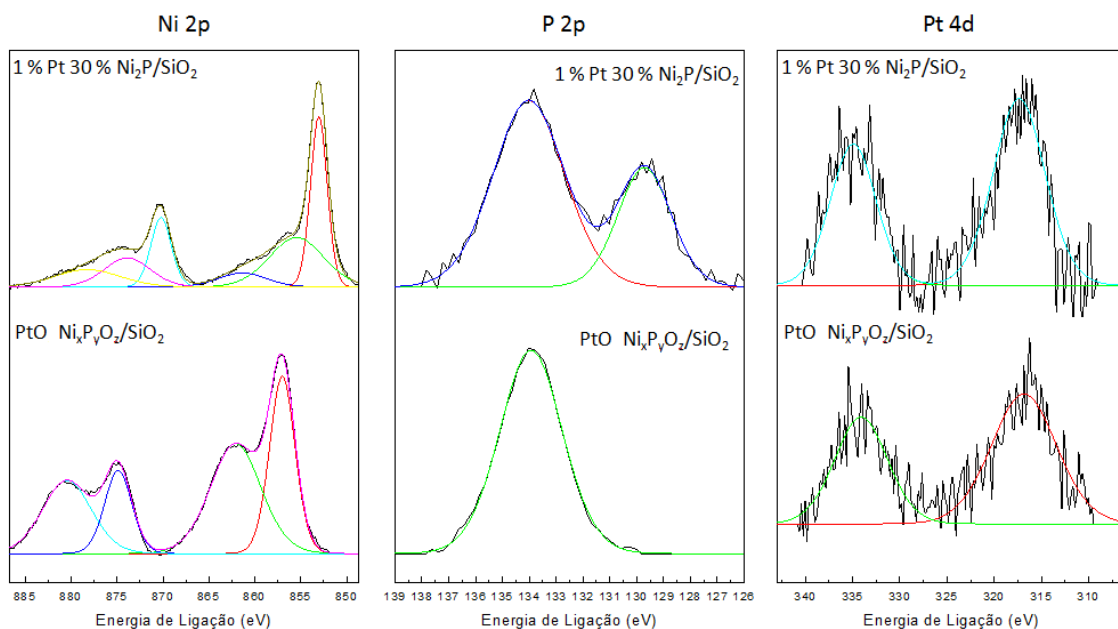
As Figuras 4.11a 4.13 apresentam os espectros de XPS das amostras 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, 1 % Rh 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e 1 % Pt 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, respectivamente, sendo os mesmos comparados com os espectros das amostras precursoras.



**Figura 4.11: Espectros de XPS do catalisador 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e comparação com os espectros do precursor PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>.**



**Figura 4.12: Espectros de XPS do catalisador 1 % Rh 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e comparação com os espectros do precursor Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>.**



**Figura 4.13: Espectros de XPS do catalisador 1 % Pt 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e comparação com os espectros do precursor PtO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>.**

Em semelhança ao observado para o catalisador 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, observa-se nas Figuras 4.11 a 4.13 que as amostras promovidas por metais nobres também apresentaram picos adicionais característicos da fase Ni<sub>2</sub>P nos espectros de XPS tanto na região Ni 2p quanto na região P 2p indicando, em concordância com os resultados de DRX, que houve a formação da fase Ni<sub>2</sub>P.

A Tabela 4.9 apresenta as energias de ligação das espécies presentes nos catalisadores sintetizados determinadas por XPS.

**Tabela 4.9: Energia de Ligação determinada por XPS das espécies nos catalisadores.**

Amostra	Ni 2p (eV)			P 2p (eV)		Metal Nobre (eV)	
	Ni 2p <sub>3/2</sub>		Satélite				
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	857,1	---	862,2	134,0	---	---	---
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	856,6	853,1	861,2	133,8	129,8	---	---
PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	856,7	---	861,8	133,7	---	341,2	335,8
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	856,4	853,1	860,5	134,1	129,7	341,4	336,1
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	856,8	---	861,9	133,9	---	313,4	308,7
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	856,6	853,4	860,4	133,9	129,8	311,8	307,3
PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	857,1	---	862,1	134,0	---	316,9	334,1
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	855,5	853,0	861,4	134,4	129,7	316,4	334,4

Verifica-se que a energia de ligação obtida para o Ni 2p<sub>3/2</sub> é ligeiramente maior que o valor reportado para o Ni metálico (852,5 eV) (KLEIN e HERCULES, 1983) e menor que o valor reportado para o NiO (857,2 eV) (GRIM *et al.*, 1972), indicando que o níquel presente no Ni<sub>2</sub>P apresenta uma carga parcial positiva (Ni<sup>δ+</sup>). A energia de ligação obtida para o P 2p é menor que o reportado para o fósforo elementar (130,2 eV) (BRIGGS e SEAH, 1983), consistente com a transferência de densidade eletrônica do Ni para o P, fazendo com que o fósforo presente no Ni<sub>2</sub>P apresente uma carga parcial negativa (P<sup>δ-</sup>).

O espectro do Pd 3d apresenta uma energia de ligação de 336,1 eV na amostra 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, indicando que o metal nobre está presente na superfície como PdO. O pico do Rh 3d com energia de ligação de 307,3 eV na amostra 1 % Rh 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> sugere que o ródio se encontra em estado metálico (FIERRO *et al.*, 1988) e, finalmente, o pico da Pt 4d com energia de ligação de 316,4 eV indica que a platina se encontra como PtO.

Os metais nobres se reduzem em temperaturas menores que a utilizada no presente trabalho (723 K). A platina tem máximo de redução em torno de 350 K (KUNIMORI *et al.*, 1982), o paládio, em torno de 320 K (TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 2011) e o ródio, em torno de 430 K (WANG *et al.*, 1999), ou seja, a platina e o

paládio deveriam apresentar energia de ligação compatível com seus respectivos estados metálicos, mas apresentaram energias de ligação próximas aos seus estados oxidados. Isto sugere que durante a etapa de proteção das amostras com n-hexano, as mesmas provavelmente entraram em contato com oxigênio o que provocou a oxidação dos metais nobres.

A Tabela 4.10 apresenta a concentração dos elementos presentes e a razão atômica Ni/P para as amostras reduzidas, comparando-as com os valores obtidos para a forma óxido.

**Tabela 4.10: Concentração e razão atômica dos elementos presentes na superfície dos catalisadores.**

Amostra	O	Ni	P	Metal Nobre	Razão Atômica Ni/P
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	94,1	2,6	3,3	---	0,8
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	95,8	1,8	2,3	---	0,8
PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	93,3	2,9	3,5	0,3	0,8
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	93,8	1,8	4,1	0,3	0,4
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	91,6	4,8	3,4	0,2	1,4
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	91,6	2,9	5,4	0,2	0,5
PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	89,8	4,2	5,8	0,1	0,7
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	91,4	3,0	5,5	0,1	0,6

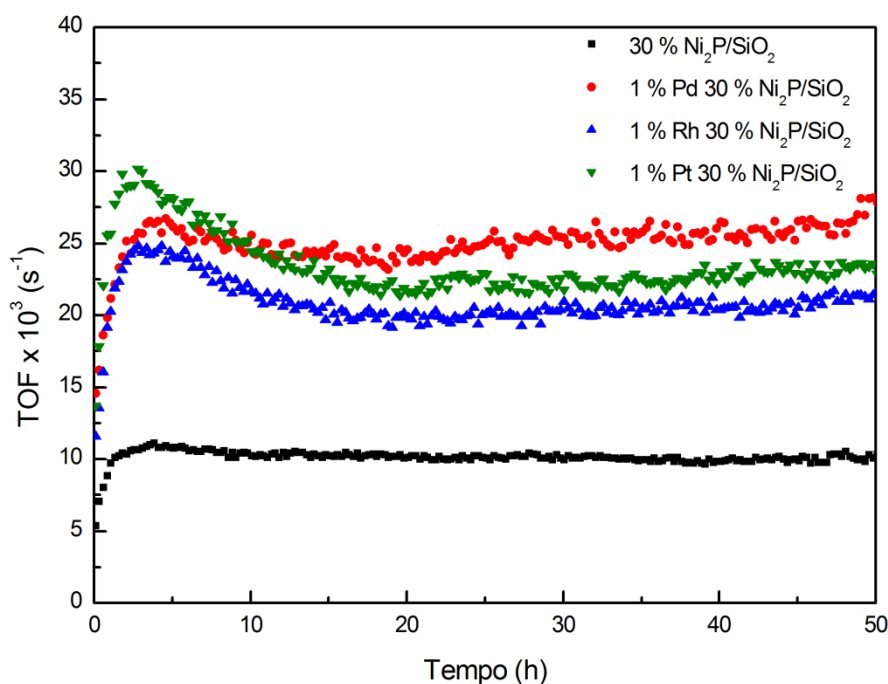
Nota-se que, após a redução, a razão atômica Ni/P diminuiu para todas as amostras promovidas por metais nobres e permaneceu constante para a amostra 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, quando comparada com a razão atômica dos respectivos precursores, indicando que a superfície se torna ainda mais rica em P após a redução. Dados semelhantes podem ser encontrados na literatura (KORÁNYI, 2003 e CECILIA *et al.*, 2009). STINNER *et al.* (2002) propuseram que espécies voláteis de P, como P<sub>4</sub> ou fosfinas (P<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), provavelmente se formam durante a redução do fosfato precursor do Ni<sub>2</sub>P e, desta maneira, o enriquecimento da superfície com fósforo pode ser atribuído à volatilização de espécies de P e reação destas espécies com os átomos de níquel na superfície da amostra.

Observa-se que a concentração atômica superficial dos metais nobres permanece inferior ao teor nominal após a redução, indicando que a maior parte dos átomos de

metais nobres não se encontra nas primeiras camadas da superfície, o que parece confirmar a hipótese proposta por **TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)** de que durante a etapa de redução há ou a migração dos metais nobres para o interior do fosfato ou de que o seu recobrimento ocorre.

### 4.3 Teste Catalítico

A Figura 4.14 apresenta os resultados obtidos para os diversos catalisadores durante a reação de hidrodessulfurização do tiofeno, à pressão atmosférica e a 593 K. A atividade foi expressa em TOF (*turnover frequency* – frequência de rotação), conforme apresentado na Equação 3.5.



**Figura 4.14:** TOF dos catalisadores sintetizados na reação de HDS do tiofeno

Na Figura 4.14 observa-se que o catalisador que apresentou menor atividade foi o 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> sendo, os catalisadores promovidos com metais nobres, entre 2 e 3 vezes mais ativos.

Observa-se, ainda, que o catalisador 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> se mostrou estável durante todo o período avaliado, sofrendo uma pequena ativação no início da reação e estabilizando após cerca de 10 h. As amostras promovidas por metais nobres



apresentaram valores de TOF semelhantes ao da amostra 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> nos instantes iniciais da reação, mas sofreram um processo de ativação acentuado, uma pequena desativação e estabilização após cerca de 20 h após o início da reação.

Os catalisadores promovidos por metais nobres apresentaram valores próximos de quimissorção de CO. Com aproximadamente o mesmo número de sítios ativos, estes catalisadores apresentaram atividades semelhantes na reação de HDS do tiofeno. **TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)** observaram comportamentos semelhantes com as amostras 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>.

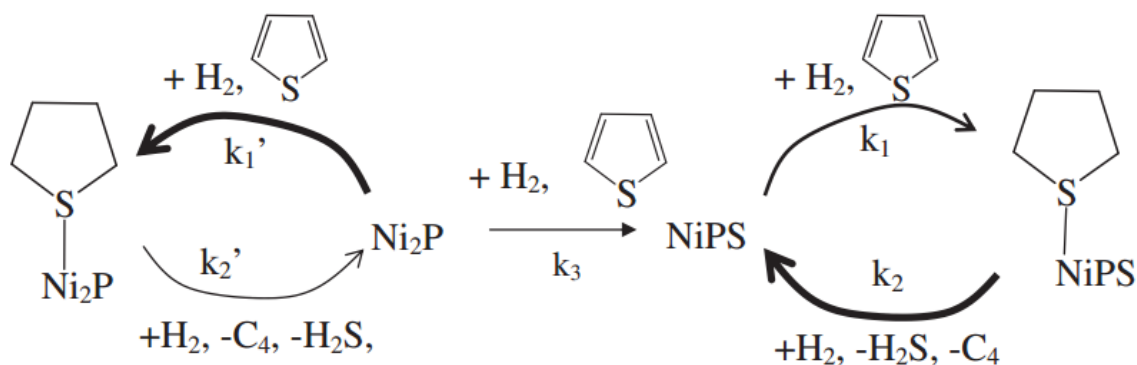
Os valores da taxa de reação de todas as amostras sintetizadas, após 50 h de reação, são apresentados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11: Taxa de Reação dos Catalisadores sintetizados após 50 h de reação.**

Amostra	Taxa de Reação x10 <sup>5</sup> (gmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	2,85
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	2,82
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	2,36
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	2,26

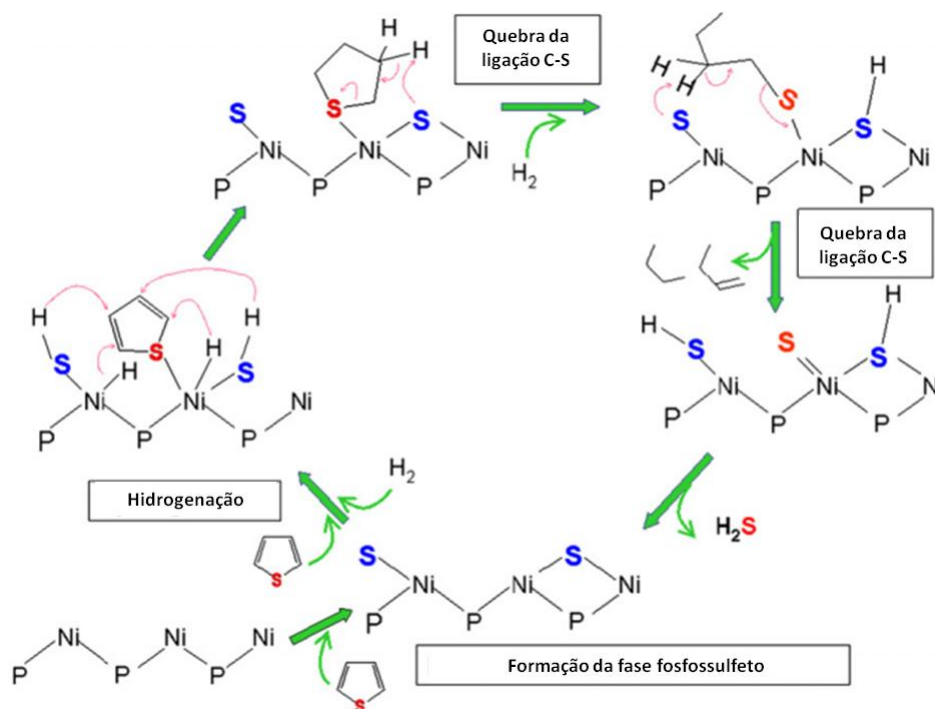
O aumento de atividade observado durante a reação é apresentado na literatura por vários autores (**SAWHILL *et al.*, 2003**, **RODRIGUEZ *et al.*, 2003** e **KORÁNYI *et al.*, 2008**), tendo sido atribuído a uma sulfetação parcial do fosfeto de níquel. Foi proposto que, ao longo da reação de HDS, uma fase fosfosulfeto é formada na superfície do Ni<sub>2</sub>P e este composto seria a fase ativa na reação de hidrodessulfurização (**OYAMA *et al.*, 2002a** e **OYAMA, 2003**). **NELSON *et al.* (2006)**, utilizando a Teoria de Densidade Funcional (DFT), mostraram que, dependendo das condições de reação, até 50 % dos átomos de fósforo no plano (0 0 1) do Ni<sub>2</sub>P podem ser substituídos por enxofre, formando a fase Ni<sub>3</sub>PS. **KORÁNYI *et al.* (2008)** identificaram, através de análises de XPS, a formação da fase Ni<sub>2,7</sub>P<sub>1,0</sub>S<sub>0,26</sub>, composto com grau de sulfetação inferior ao proposto por **NELSON *et al.* (2006)**.

**BANDO *et al.* (2012)** sugeriram o seguinte mecanismo para a reação de HDS do tiofeno em fosfeto de níquel.



**Figura 4.15: Mecanismo de reação de HDS de tiofeno sobre Ni<sub>2</sub>P/MCM-41 (BANDO *et al.*, 2012).**

Durante o período inicial de reação, a reação ocorre lentamente sobre o Ni<sub>2</sub>P, como mostrado no lado esquerdo da Figura 4.15. Com o progresso da reação, a superfície sofre sulfetação, produzindo competitivamente a fase NiPS. Com a fase NiPS formada, a taxa de reação se acelera, e o mecanismo da reação muda para o proposto no lado direito da Figura 4.15, detalhado na Figura 4.16.



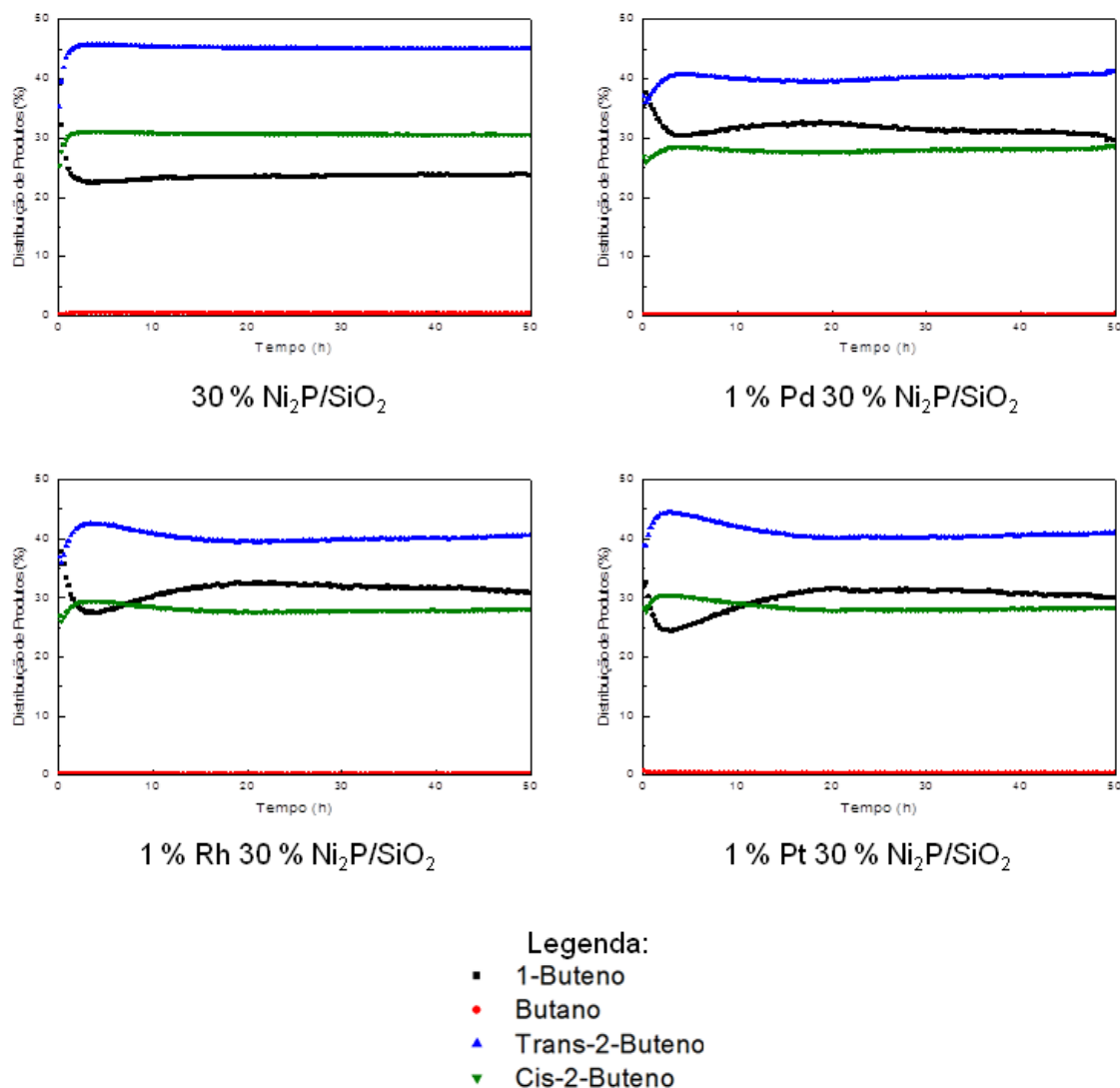
**Figura 4.16: Mecanismo de reação de HDS de tiofeno sobre fosfossulfeto (BANDO *et al.*, 2012).**

O enxofre presente na fase NiPS ocupa um sítio de coordenação no átomo de níquel, promovendo a ativação de H<sub>2</sub> através de sítios de adsorção de hidrogênio atômico e também atua como um nucleófilo, quebrando a ligação C-S através da retirada de hidrogênio da espécie adsorvida.

Embora o mecanismo proposto por **BANDO *et al.* (2012)** mostre a possível transferência de quatro átomos de hidrogênio, o mais provável é que ocorra a transferência de dois átomos, formando buteno.

### 4.3.1 Distribuição de Produtos

As distribuições de produtos em função do tempo para todos os catalisadores analisados encontram-se na Figura 4.17.



**Figura 4.17: Distribuição de produtos na reação de HDS do tiofeno para os catalisadores sintetizados.**

Observa-se que, para a amostra 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, a distribuição dos produtos segue a ordem, de maior para menor concentração, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-buteno e butano. Já para os catalisadores promovidos com metais nobres, uma inversão

entre o cis-2-buteno e o 1-buteno ocorre, apresentando a seguinte ordem: trans-2-buteno, 1-buteno, cis-2-buteno e butano. É importante destacar que os valores de seletividade obtidos para o butano são extremamente baixos, quando comparados aos obtidos para catalisadores na forma sulfetada ou a metais nobres suportados nas mesmas condições de reação. Com efeito, **TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)** compararam a seletividade a butano de 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e 1 % Pd/SiO<sub>2</sub> e observaram que enquanto que no primeiro o valor ficou abaixo de 2 %, no segundo ficou em torno de 10 %.

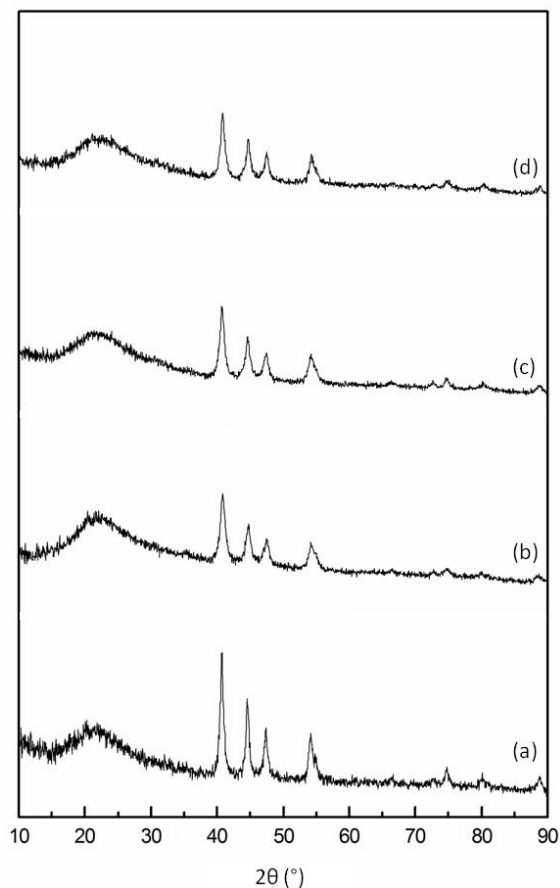
Nota-se que, ao final das 50 h de reação, a distribuição de produtos para todos os catalisadores promovidos com metais nobres foi semelhante, embora cada curva tenha apresentado diferentes valores iniciais.

As distribuições de produtos obtidas sugerem que os metais nobres não participam da reação de hidrodessulfurização do tiofeno, uma vez que a produção de butano é baixa para todos os catalisadores promovidos.

#### **4.4 Caracterização dos Catalisadores Após o Teste Catalítico**

##### **4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)**

Após o teste catalítico, os catalisadores foram analisados por DRX, sendo os difratogramas obtidos apresentados na Figura 4.18.



**Figura 4.18: Difratomogramas de raios-X dos catalisadores 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  (a), 1 % Pd 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  (b), 1 % Rh 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  (c), 1 % Pt 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  (d) após a avaliação catalítica na reação de HDS do tiofeno.**

Após 50 h de reação, nenhuma mudança significativa foi observada nos difratogramas das amostras testadas quando comparadas com as amostras passivadas (Figura 4.5), indicando que não ocorreu mudança na estrutura das partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  ou o surgimento de novas fases cristalinas. Se, por um acaso houve a formação de uma fase de fosfossulfeto de níquel superficial, a mesma não é detectada por DRX.

Assim como foi feito para os catalisadores passivados, é possível utilizar a Equação 4.1 para estimar o diâmetro de cristalito para os catalisadores após as 50 h de reação de HDS do tiofeno. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.12.

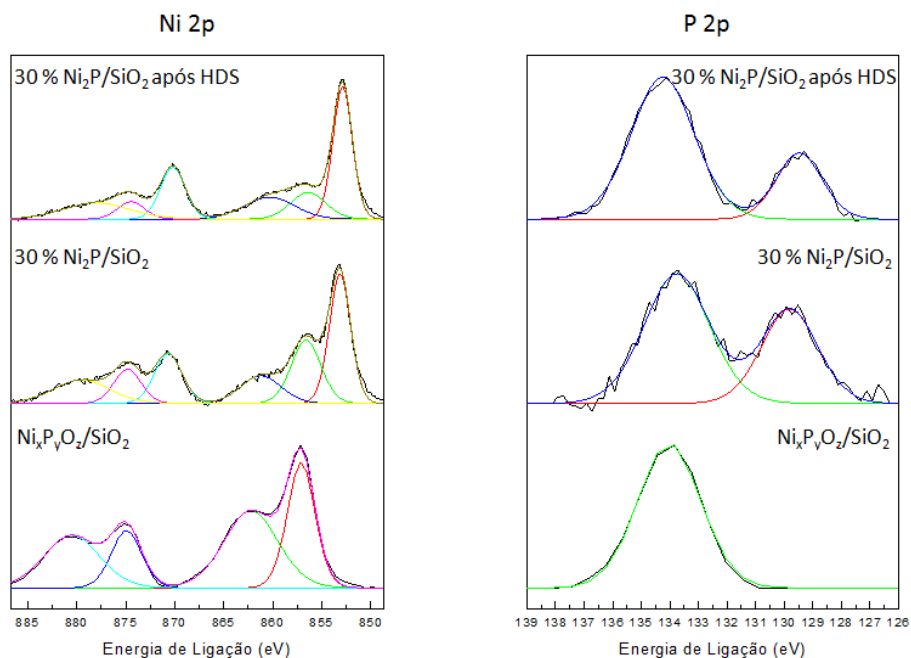
**Tabela 4.12: Diâmetros de cristalitos estimados para os catalisadores após a avaliação catalítica.**

Catalisador	Diâmetro do Cristalito (nm)
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	17,9
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	19,3
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	13,1
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	14,5
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	14,8
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	15,4
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	15,0
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	16,0

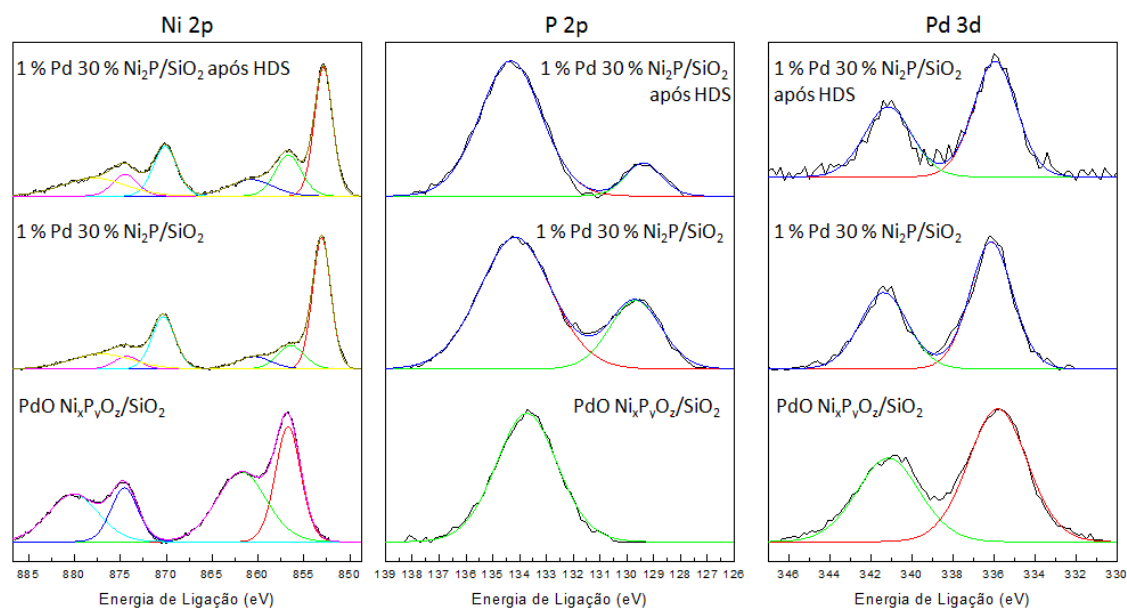
Nas condições empregadas para promover a reação de HDS do tiofeno, os catalisadores apresentaram boa estabilidade química e resistência à desativação. Todos os catalisadores apresentaram um pequeno aumento no diâmetro de cristalito após as 50 h de reação em relação aos catalisadores originais. **SAWHILL *et al.* (2003)** também observaram um efeito semelhante para um catalisador 25 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> após 110 h de reação de HDS do tiofeno.

#### 4.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

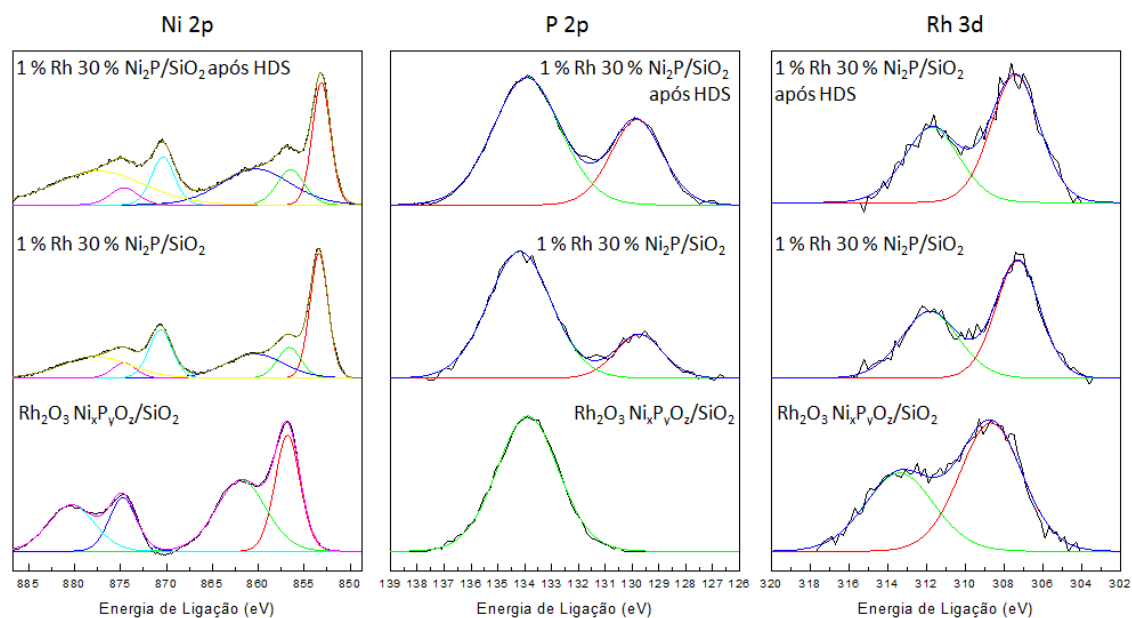
As Figuras 4.19 a 4.22 apresentam os espectros de XPS obtidos para os catalisadores após a avaliação catalítica na reação de HDS do tiofeno.



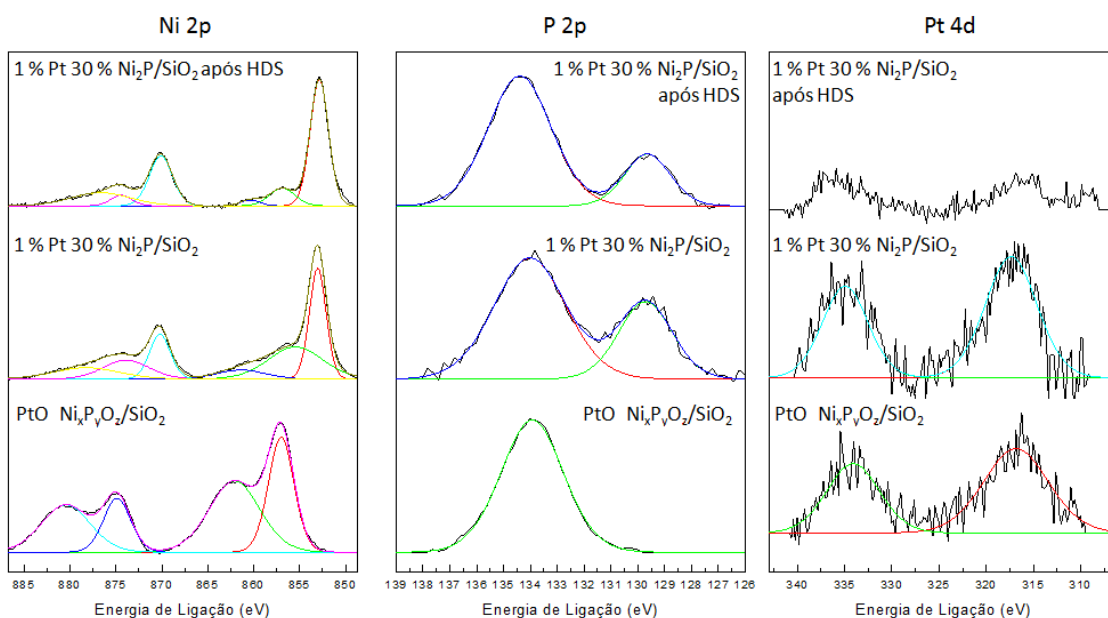
**Figura 4.19:** Espectro de XPS do catalisador 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> após reação de HDS do tiofeno.



**Figura 4.20:** Espectro de XPS do catalisador 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> após reação de HDS do tiofeno.



**Figura 4.21:** Espectro de XPS do catalisador 1 % Rh 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> após reação de HDS do tiofeno.



**Figura 4.22:** Espectro de XPS do catalisador 1 % Pt 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> após reação de HDS do tiofeno.

Assim como os resultados de DRX sugeriram, nota-se que a fase fosfeto de níquel é estável na reação de hidrodessulfurização do tiofeno, sendo detectada a sua presença na superfície da amostra após 50 h de reação. Não foram observadas alterações significativas nos espectros de XPS do nível 2p do Ni e no nível 2p do P após o teste catalítico quando comparados com os respectivos espectros das amostras reduzidas.



Para as amostras promovidas por metais nobres, o espectro de XPS parece indicar que o teor superficial de metais nobres diminuiu após o teste catalítico.

A Tabela 4.13 lista as energias de ligação das espécies nos catalisadores após o teste catalítico e os compara com os obtidos para os precursores e para os catalisadores na forma reduzida.

**Tabela 4.13: Energia de Ligação determinada por XPS das espécies nos catalisadores após o teste catalítico.**

Amostra	Ni 2p (eV)			P 2p (eV)	Metal Nobre (eV)		
	Ni 2p <sub>3/2</sub>		Satélite				
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	857,1	---	862,2	134,0	---	---	---
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	856,6	853,1	861,2	133,8	129,8	---	---
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	856,4	852,9	860,3	134,3	129,8	---	---
PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	856,7	---	861,8	133,7	---	341,2	335,8
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	856,4	853,1	860,5	134,1	129,7	341,4	336,1
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	856,7	852,9	860,8	134,3	129,4	341,1	336,0
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	856,8	---	861,9	133,9	---	313,4	308,7
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	856,6	853,4	860,4	133,9	129,8	311,8	307,3
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	856,5	853,1	860,3	134,2	129,7	311,7	307,4
PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	857,1	---	862,1	134,0	---	316,9	334,1
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	855,5	853,0	861,4	134,4	129,7	316,4	334,4
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	856,9	852,9	860,4	134,4	129,6	---	---

Não foi possível determinar a presença de enxofre nas amostras, pois o pico referente ao Si, presente na amostra como SiO<sub>2</sub>, apresentou uma cauda longa que se sobrepunha ao pico do S. Entretanto, as energias de ligação encontradas para o pico do Ni 2p<sub>3/2</sub> se encontram mais próximas às reportadas para a espécie Ni<sub>2</sub>P (853,1 eV) (WAGNAR *et al.*, 2007) do que as reportadas para as espécies NiS<sub>2</sub> (853,6 eV) (VAN DER HEIDE *et al.*, 1980) ou NiPS<sub>3</sub> (855,3 eV) (PIACENTINI *et al.*, 1982), indicando que não são estes os compostos sulfurados responsáveis pelo aumento de atividade catalítica observado.

NELSON *et al.* (2006) propuseram que a espécie Ni<sub>3</sub>PS é a responsável pelo aumento da atividade observado na reação de HDS. No entanto, não foi possível determinar se esta espécie está presente nas amostras, já que não há registros na literatura de espectros de XPS para este composto.

Nota-se, na Tabela 4.14, que a concentração atômica superficial de todos os metais nobres após o teste catalítico sofre redução quando comparada ao valor obtido após o processo de redução, não sendo possível quantificar a Pt após o teste catalítico. Estes dados associados à distribuição de produtos obtida durante a reação de HDS do tiofeno sugerem que os metais nobres de fato migram para o interior do fosfato durante o processo de redução, não estando acessíveis durante a reação de HDS, o que explica a baixa produção de butano. Isto está de acordo com o mecanismo proposto por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), apresentado na Figura 2.22.

**Tabela 4.14: Concentração e razão atômica dos elementos presentes na superfície dos catalisadores após o teste catalítico.**

Amostra	O	Ni	P	Metal Nobre	Razão Atômica Ni/P
Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	94,1	2,6	3,3	---	0,8
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	95,8	1,8	2,3	---	0,8
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	96,2	1,4	2,4	---	0,6
PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	93,3	2,9	3,5	0,3	0,83
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	93,8	1,8	4,1	0,3	0,44
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	95,6	1,3	2,9	0,2	0,45
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	91,6	4,8	3,4	0,2	1,4
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	91,6	2,9	5,4	0,2	0,5
1 % Rh 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	94,2	2,2	3,4	0,1	0,7
PtO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub>	89,8	4,2	5,8	0,1	0,7
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	91,4	3,0	5,5	0,1	0,6
1 % Pt 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após HDS	94,9	1,4	3,7	---	0,4

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões

### 5.1 Conclusões

A partir dos resultados obtidos durante a execução da presente dissertação e apresentados no Capítulo 4, conclui-se que:

- Os resultados obtidos de DRX e XPS sugerem que o fosfato precursor do  $\text{Ni}_2\text{P}$  é o  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ;
- A incorporação de baixos teores de metais nobres não alterou significativamente a estrutura cristalina do material, antes ou após a redução, mas foi responsável por uma diminuição considerável na temperatura de síntese do catalisador, possibilitando uma possível aplicação industrial no HDT de frações de petróleo;
- A natureza do metal nobre promotor não afeta a diminuição da temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}$ ;
- As análises de DRX das amostras passivadas e XPS das amostras reduzidas e protegidas mostraram que a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  é formada, embora a temperatura de síntese para as amostras promovidas por metais nobres seja inferior à necessária para a síntese do fosfeto não promovido;
- A técnica de TPD de CO sugere, em concordância com resultados de infravermelho da literatura, que existem dois tipos de sítios de adsorção, um onde ocorre adsorção linear e outro onde ocorre adsorção em ponte;
- As amostras promovidas por metais nobres apresentaram atividades semelhantes e foi observado um processo de ativação durante as primeiras 20 h de reação, com estabilização em valores de TOF superiores aos obtidos pela amostra não promovida. Todas as amostras se mostraram estáveis durante as 50 h de reação de HDS do tiofeno;

- A distribuição de produtos e a análise de XPS das amostras após o teste catalítico e protegidas com solvente mostraram que a concentração superficial dos metais nobres é inferior ao teor real, não sendo possível identificar picos referentes à platina, o que sugere que as partículas dos metais nobres ou migram para o interior do Ni<sub>2</sub>P ou são recobertas por esta fase.

## 5.2 Sugestões

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Redução do precursor do 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas (723 K, 773 K, 823 K e 873 K) e nas mesmas condições dos catalisadores promovidos por metais nobres (723 K por 1 h) para medidas de quimissorção de CO seguido de TPD de CO e para medidas de atividade catalítica, de modo a se tentar correlacionar o grau de redução com a atividade catalítica;
- Redução dos precursores promovidos por metais nobres a 923 K seguida de quimissorção de CO e TPD de CO e para medidas de atividade catalítica;
- Suportar o fosfeto de níquel em outros materiais como alumina recoberta por carvão, de modo a investigar a influência das interações fase ativa-suporte sobre a atividade catalítica.

# Capítulo 6

## Referências Bibliográficas

AMORIM, R. M., 2005, *Redução da Temperatura de Síntese do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> por Adição de Paládio*, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

BANDO, K. K.WADA, T.MIYAMOTO, T., *et al.* 2012, "Combined in situ QXAFS and FTIR analysis of a Ni phosphide catalyst under hydrodesulfurization conditions." *Journal of Catalysis* v. 286, pp. 165 - 171.

BERHAULT, G.AFANASIEV, P.LOBOUÉ, H., *et al.* 2009, "In Situ XRD, XAS, and Magnetic Susceptibility Study of the Reduction of Ammonium Nickel Phosphate NiNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O into Nickel Phosphide." *Inorganic Chemistry* v. 48(7), pp. 2985-2992.

BOUDART, M. 1995, "Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis." *Chemical Reviews* v. 95, pp. 661-666.

BRIGGS, D. e SEAH, M. P. 1983. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Nova York, NY, E.U.A., Wiley.

BRUNET, S.MEY, D.PÉROT, G., *et al.* 2005, "On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review." *Applied Catalysis A: General* v. 278, pp. 143-172.

CARENCO, S.LEYVA-PÉREZ, A.CONCEPCIÓN, P., *et al.* 2012, "Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes." *Nano Today* v. 7(1), pp. 21-28.

CECILIA, J. A.INFANTES-MOLINA, A.RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., *et al.* 2009, "A novel method for preparing an active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene." *Journal of Catalysis* v. 263, pp. 4-15.

CHEN, J.CHEN, Y.YANG, Q., *et al.* 2010, "An approach to preparing highly dispersed Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> catalyst." *Catalysis Communications* v. 11, pp. 571-575.

D'AGOSTINO, A. T. 1992, "Determination of thin metal film thickness by x-ray diffractometry using the Scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission/reflection visible spectroscopy." *Analytica Chimica Acta* v. 262, pp. 269-275.

ESCARD, J.PONTVIANNE, B.CHENEBAUX, M. T., *et al.* 1975, "ESCA Characterization of Catalysis Based on Noble-Metals - Decomposition of Hexachloroplatinic acid." *Bulletin de la Societe Chimique de France Partie I* -

- Physicochimie des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique* v. 11(1), pp. 2399-2402.
- FALCONER, J. L. e SCHWARZ, J. A. 1983, "Temperature-Programmed Desorption and Reaction - Applications to Supported Catalysts." *Catalysis Reviews-Science and Engineering* v. 25, pp. 141-227.
- FARBEN, I. G. (1928). Improvements in the Desulphurization of Hydrocarbons. **315,439**.
- FARO, A. C., Jr.RODRIGUES, V. O.EON, J.-G., *et al.* 2010, "Análise por Componentes Principais de Espectros NEXAFS na Especificação do Molibdênio em Catalisadores de Hidrotratamento." *Química Nova* v. 33, pp. 1342-1347.
- FIERRO, J. L. G., PALACIOS, J. M. e TOMAS, F. 1988, "An Analytical SEM and XPS Study of Platinum Rhodium Gauzes Used in High-Pressure Ammonia Burners." *Surface and Interface Analysis* v. 13(1), pp. 25-32.
- FRANKE, R.CHASSE, T.STREUBEL, P., *et al.* 1991, "Auger Parameters and Relaxation Energies of Phosphorus in Solid Compounds." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* v. 56, pp. 381-388.
- GRIM, S. O., MATIENZO, L. J. e SWARTZ, W. E. 1972, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of some Nickel Dithiolate Complexes." *Journal of the American Chemical Society* v. 94, pp. 5116-5117.
- HERNANDEZ, A. B.ARIGA, H.TAKAKUSAGI, S., *et al.* 2011, "Dynamical LEED analysis of Ni<sub>2</sub>P (0 0 0 1)-1 x 1: Evidence for P-covered surface structure." *Chemical Physics Letters* v. 513, pp. 48-52.
- IEA, *World Energy Outlook*, Londres, Inglaterra, 2011, disponível em <[http://www.iea.org/weo/docs/weo2011/key\\_graphs.pdf](http://www.iea.org/weo/docs/weo2011/key_graphs.pdf)>
- KLEIN, J. C. e HERCULES, D. M. 1983, "Surface Characterization of Model Urushibara Catalysts." *Journal of Catalysis* v. 82, pp. 424 - 441.
- KLOPROGGE, J. T.WELTERS, W. J. J.BOOY, E., *et al.* 1993, "Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization." *Applied Catalysis A: General* v. 97, pp. 77-85.
- KORÁNYI, T. I. 2003, "Phosphorus promotion of Ni (Co)-containing Mo-free catalysts in thiophene hydrodesulfurization." *Applied Catalysis A: General* v. 239, pp. 253-267.
- KORÁNYI, T. I.VÍT, Z.PODUVAL, D. G., *et al.* 2008, "SBA-15-supported nickel phosphide hydrotreating catalysts." *Journal of Catalysis* v. 253, pp. 119 - 131.
- KUBASOVA, L. V., *Phosphides*, The Free Dictionary by Farlex. Disponível em <<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Phosphides>>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2012

- KUNIMORI, K. UCHIJIMA, T. YAMADA, M., *et al.* 1982, "Percentage Exposed of Supported Pt, Pd, and Rh Catalysts Studied by Gas Adsorption, TPR and TEM Methods." *Applied Catalysis* v. 4, pp. 67-81.
- LAYMAN, K. A. e BUSSELL, M. E. 2004, "Infrared Spectroscopic Investigation of CO Adsorption on Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts." *Journal of Physical Chemistry B* v. 108, pp. 10930-10941.
- LEE, Y.-K. e OYAMA, S. T. 2006, "Bifunctional nature of a SiO<sub>2</sub>-supported Ni<sub>2</sub>P catalyst for hydrotreating: EXAFS and FTIR studies." *Journal of Catalysis* v. 239, pp. 376-389.
- LI, W., DHANDAPANI, B. e OYAMA, S. T. 1998, "Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation." *Chemistry Letters* v. 27(3), pp. 207-208.
- LUKEHART, C. M. e MILNE, S. B. 1998, "Formation of crystalline nanoclusters of Fe<sub>2</sub>P, RuP, Co<sub>2</sub>P, Rh<sub>2</sub>P, Ni<sub>2</sub>P, Pd<sub>5</sub>P<sub>2</sub>, or PtP<sub>2</sub> in a silica xerogel matrix from single-source molecular precursors." *Chemistry of Materials* v. 10, pp. 903-908.
- MACAUD, M. MILENKOVIC, A. SCHULTZ, E., *et al.* 2000, "Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes: Evidence of Highly Unreactive Aromatic Sulfur Compounds." *Journal of Catalysis* v. 193, pp. 255-263.
- MATRALIS, H. K. LYCOURGHOTIS, A. GRANGE, P., *et al.* 1988, "Fluorinated Hydrotreatment Catalysts: Characterization and Hydrodesulfurization Activity of Fluoride-Cobalt-Molybdenum/ $\gamma$ -Alumina Catalysts." *Applied Catalysis* v. 38, pp. 273-287.
- MOULDER, J. F. STICKLE, W. F. SOBOL, P. E., *et al.* 1992. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2ª Edição. Eden Prairie, MN, E.U.A., Perkin-Elmer Corp.
- NEFEDOV, V. I., FIRSOV, M. N. e SHAPLYGIN, I. S. 1982, "Electronic structures of MRhO<sub>2</sub>, MRhO<sub>4</sub>, RhMO<sub>4</sub> and Rh<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* v. 26(1), pp. 65-78.
- NELSON, A. E., SUN, M. e JUNAID, A. S. M. 2006, "On the structure and composition of the phosphosulfide overlayer on Ni<sub>2</sub>P at hydrotreating conditions." *Journal of Catalysis* v. 241, pp. 180-188.
- NYHOLM, R., BERNTSSON, A. e MARTESSON, N. 1980, "Core Level Binding-Energies for the Elements Hf to Bi (Z = 72 - 83)." *Journal of Physics C - Solid State Physics* v. 13(36), pp. 1091-1096.
- OYAMA, S. T. 2003, "Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides." *Journal of Catalysis* v. 216, pp. 343-352.
- OYAMA, S. T. GOTT, T. ZHAO, H., *et al.* 2009, "Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review." *Catalysis Today* v. 143, pp. 94-107.

- OYAMA, S. T.WANG, X.LEE, Y.-K., *et al.* 2002a, "Effect of Phosphorous Content in Nickel Phosphide Catalysts Studied by XAFS and Other Techniques." *Journal of Catalysis* v. 210, pp. 207-217.
- OYAMA, S. T.WANG, X.REQUEJO, F. G., *et al.* 2002b, "Hydrodesulfurization of Petroleum Feedstocks with a New Type of Nonsulfide Hydrotreating Catalyst." *Journal of Catalysis* v. 209, pp. 1-5.
- PACHECO, M. E., 2008, *Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- PARK, J.KOO, B.YOON, K. Y., *et al.* 2005, "Generalized synthesis of metal phosphide nanorods via thermal decomposition of continuously delivered metal-phosphide complexes using a syringe pump." *Journal of the American Chemical Society* v. 127, pp. 8433-8440.
- PÉREZ-ESTÉBANEZ, M. e ISASI-MARÍN, J. 2008, "Relationship between the microstructure, structure and magnetic properties in  $\text{Ni}_3(\text{XO}_4)_2$  orthophosphate and orthovanadate obtained by two different preparation methods." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* v. 47(3), pp. 326-334.
- PÉREZ-MARTINEZ, D. J., GAIGNEAUX, E. M. e GIRALDO, S. A. 2012, "Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts." *Applied Catalysis A: General* v. 421-422, pp. 48-57.
- PHILLIPS, D. C.SAWHILL, S. J.SELF, R., *et al.* 2002, "Synthesis, Characterization, and Hydrodesulfurization Properties of Silica-Supported Molybdenum Phosphide Catalysts." *Journal of Catalysis* v. 207, pp. 266-273.
- PIACENTINI, M.KHUMALO, F. S.OLSON, C. G., *et al.* 1982, "Optical-Transitions, XPS, and Electronic States in  $\text{NiPS}_3$ ." *Chemical Physics* v. 65(3), pp. 289-304.
- POLCK, D. G., 2010, *Estudo Cinético da Hidrodessulfurização Profunda de Dibenzotiofeno e 4,6-Dimetildibenzotiofeno*, Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- POTAPENKO, O. V.DORONIN, V. P.SOROKINA, T. P., *et al.* 2012, "Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions." *Applied Catalysis B: Environmental* v. 117-118, pp. 177-184.
- ROBINSON, W. R. A. M.VAN GESTEL, J. N. M.KORÁNYI, T. I., *et al.* 1996, "Phosphorus Promotion of Ni(Co)-Containing Mo-Free Catalysts in Quinoline Hydrodenitrogenation." *Journal of Catalysis* v. 161, pp. 539-550.
- RODRIGUEZ, J. A.KIM, J.-Y.HANSON, J. C., *et al.* 2003, "Physical and Chemical Properties of MoP,  $\text{Ni}_2\text{P}$ , and  $\text{MoNiP}$  Hydrodesulfurization Catalysts: Time-Resolved X-ray Diffraction, Density Functional, and Hydrodesulfurization Activity Studies." *Journal of Physical Chemistry B* v. 107(26), pp. 6276-6285.



- SAKURADA, O., TAKAHASHI, H. e TAGA, M. 1983, "X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Stabilization of Lead with a Palladium Modifier in Graphite-Furnace AAS." *Bunseki Kagaku* v. 38(9), pp. 407-412.
- SAWHILL, S. J. LAYMAN, K. A. VAN WYK, D. R., *et al.* 2005, "Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support." *Journal of Catalysis* v. 231, pp. 300-313.
- SAWHILL, S. J., PHILLIPS, D. C. e BUSSEL, M. E. 2003, "Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts." *Journal of Catalysis* v. 215, pp. 208-219.
- SHIRLEY, D. A. 1972, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold." *Physical Review B* v. 5, pp. 4709-4714.
- SILVA, G. S. C., 2008, *Aplicação a um Reator de Hidrotratamento de Método de Detecção e Diagnóstico de Falhas Baseado em Modelo*, Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- STINNER, C. TANG, Z. HAOUAS, M., *et al.* 2002, "Preparation and <sup>31</sup>P NMR Characterization of Nickel Phosphides on Silica." *Journal of Catalysis* v. 208, pp. 456-466.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S. SOUSA, L. A. AMORIM, R. M., *et al.* 2011, "Lowering the synthesis temperature of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> by palladium addition." *Journal of Catalysis* v. 279, pp. 88-102.
- TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S. e MASSOTH, F. E. 1996. *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*. Berlin, Springer-verlag Heidelberg.
- VAN DER HEIDE, H., HEMMEL, R. e VAN BRUGGEN, C. F. 1980, "X-Ray Photoelectron-Spectra of 3D Transition-Metal Pyrites." *Journal of Solid State Chemistry* v. 33(1), pp. 17-25.
- WAGNAR, C. D. NAUMKIN, A. V. KRAUT-VASS, A., *et al.*, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (E.U.A.). Disponível em <<http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>>. Acesso em: 11 de maio de 2012
- WANG, X., CLARK, P. e OYAMA, S. T. 2002, "Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides." *Journal of Catalysis* v. 208, pp. 321-331.
- WANG, Y. SONG, Z. MA, D., *et al.* 1999, "Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS." *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical* v. 149, pp. 51-61.

WHO, *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*, 2005, disponível em [http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf)

XIE, Y.SU, H. L.QIAN, X. F., *et al.* 2000, "A Mild One-Step Solvothermal Route to Metal Phosphides (Metal=Co, Ni, Cu)." *Journal of Solid State Chemistry* v. 149, pp. 88-91.

ZAFIROPOULOU, I.PAPAGELIS, K.BOUKOS, N., *et al.* 2010, "Chemical Synthesis and Self-Assembly of Hollow Ni/Ni<sub>2</sub>P Hybrid Nanospheres." *Journal of Physical Chemistry C* v. 114, pp. 7582-7585.

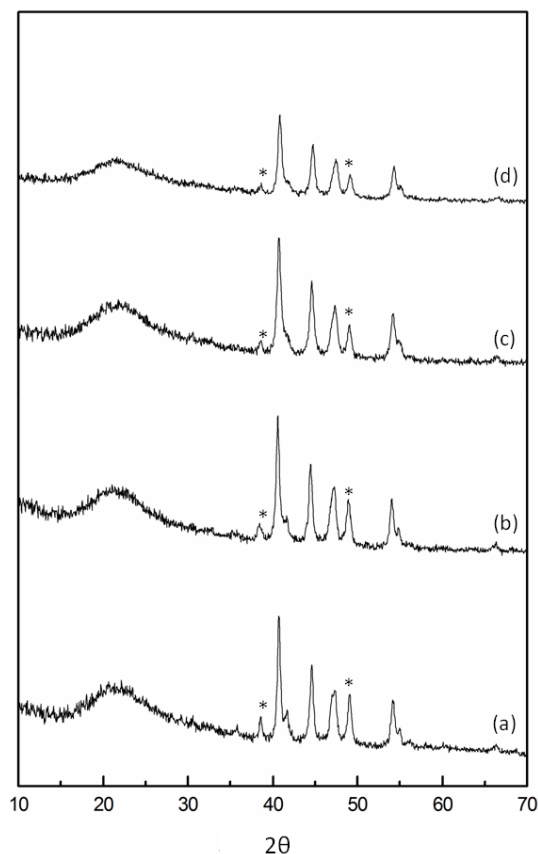
ZUMDAHL, S. S., *Phosphide*, Encyclopædia Britannica Online. Disponível em <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/457435/phosphide>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2012

# APÊNDICE 1

## Segregação de Fases

Durante o desenvolvimento do presente trabalho, encontrou-se um detalhe na síntese dos catalisadores que pode alterar significativamente o material obtido. Após a obtenção das soluções de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , é importante observar qual solução será adicionada sobre a outra.

Foi verificado que, caso a solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  seja vertida sobre a solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , não se obtém a fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  pura já que a fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , cataliticamente inativa, também se forma. A Figura AP1.1 mostra os resultados obtidos pela análise de DRX para os catalisadores reduzidos e passivados.



**Figura AP1.1: Difratogramas obtidos quando a solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  é vertida sobre a solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  durante a síntese dos precursores.  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$  (a),  $\text{Pd Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$  (b),  $\text{Rh Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$  (c),  $\text{Pt Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ .**

Quando compara-se a Figura AP1.1 com a Figura 4.5, observa-se que, quando a solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é vertida sobre a solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , um pico em  $2\theta$  igual a  $38,5^\circ$  e outro a  $49^\circ$  aparecem (representados por \*), além de alteração no pico mais intenso em  $2\theta$  igual a  $40,8^\circ$ , resultando em um pequeno ombro. Essas alterações são características da fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ .

Desta forma é imprescindível que a solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  seja vertida sobre a solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para que se obtenha uma única fase, a  $\text{Ni}_2\text{P}$ .