



FOSFETO DE NÍQUEL SUPORTADO EM SÍLICA: INFLUÊNCIA DA  
TEMPERATURA DE REDUÇÃO SOBRE A ATIVIDADE NA REAÇÃO DE  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO TIOFENO

Luana Souza Macêdo

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  
Fevereiro de 2014

FOSFETO DE NÍQUEL SUPORTADO EM SÍLICA: INFLUÊNCIA DA  
TEMPERATURA DE REDUÇÃO SOBRE A ATIVIDADE NA REAÇÃO DE  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO TIOFENO

Luana Souza Macêdo

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.

---

Prof. Arnaldo da Costa Faro Junior, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
FEVEREIRO DE 2014

Macêdo, Luana Souza

Fosfeto de níquel suportado em sílica: Influência da temperatura de redução sobre a atividade na reação de hidrodessulfurização do tiofeno/Luana Souza Macêdo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVIII, 106 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 78 – 86.

1. Fosfeto de níquel. 2. Temperatura de síntese. 3. Hidrodessulfurização. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*”A boa madeira não cresce com  
sossego; quanto mais forte o  
vento, mais fortes as árvores.”  
J. Willard Marriott*

# Agradecimentos

Esses dois anos passaram tão rápido e de maneira tão intensa... Mudança de cidade, muitas horas de estudo durante o período das disciplinas, adaptação à nova vida... Muitas pessoas fizeram parte desse processo, seja em Salvador seja no Rio de Janeiro. Gostaria de deixar um muito obrigada à todas elas.

Um obrigado mais do que especial aos meus pais, Niwton e Eliana, cada um com sua personalidade que se complementam: ele me incentivando a seguir meu caminho de maneira independente, e ela com seus mimos me querendo sempre por perto.

Obrigada a minha irmã Bianca, que sempre tenta intermediar as posições opostas dos nossos pais no que diz respeito ao apego e desapego. Com certeza a minha vinda ao Rio nos aproximou ainda mais. Hoje eu digo que somos grandes amigas.

Obrigada ao meu cunhado, Everton, por se tornar parte da nossa família e ser meu irmão mais velho emprestado.

Não consigo imaginar como seria passar pelo mestrado sem o meu namorado, Guilherme. Sempre me incentivando, me fazendo acreditar mais em mim, dizendo: “Vamos estudar até 1 hora da manhã hoje. Você vai conseguir ficar acordada.” E o melhor de tudo: dando muito amor, carinho, denço, enxugando minhas lágrimas... Enfim, muito obrigada!

Agradeço também ao meu orientador, Victor, pela sua disposição, paciência e presença em todos os momentos que precisei.

Obrigada ao pessoal do NUCAT, em especial a Dora e Macarrão pela enorme contribuição no desenvolvimento da dissertação. A Marta, Aiany, Érika, Thaylane, Leandro e Ivone pelos almoços cheios de risadas e momentos de diversão. A Anderson pelos inúmeros momentos de gargalhadas e super jantares com a galera, além dos momentos de lamento e desabafo.

Enfim, o maior obrigada a Deus, por iluminar sempre o meu caminho e colocar essas e tantas outras pessoas maravilhosas na minha vida.

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

FOSFETO DE NÍQUEL SUPORTADO EM SÍLICA: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO SOBRE A ATIVIDADE NA REAÇÃO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO TIOFENO

Luana Souza Macêdo

Fevereiro/2014

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Catalisadores de 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> foram sintetizados, caracterizados e avaliados na reação de HDS do tiofeno a 320 °C e 1 atm. Os catalisadores foram reduzidos a diferentes temperaturas (30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> - 450 a 750 °C e 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> - 400 a 500 °C) de modo a avaliar a influência da temperatura de redução sobre a atividade desses catalisadores. Os resultados mostraram que quanto maior a temperatura de síntese empregada, maior a conversão do tiofeno, com exceção da amostra de 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzida a 750 °C, a qual apresentou valores de conversão inferiores aos das reduzidas entre 600 e 700 °C. Essa diminuição na conversão ocorreu provavelmente devido a alterações na natureza dos sítios ativos, conforme foi observado por dessorção a temperatura programada (TPD) de CO. Foi verificado também que, durante a redução e avaliação catalítica da amostra 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, não houve formação de uma fase segregada do fosfeto de paládio, confirmando a hipótese de que o paládio não participou da reação e provavelmente se encontrava recoberto pelo fosfeto de níquel. Por fim, observou-se que para que haja o fenômeno de derramamento de hidrogênio, responsável pela diminuição da temperatura de síntese do 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> em cerca de 200 °C, há a necessidade de se impregnar a solução de paládio sobre o fosfeto de níquel de modo que haja um contato íntimo entre as fases, já que a simples aproximação - obtida com uma mistura física - não promove a redução da temperatura de síntese do fosfeto de níquel.

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

NICKEL PHOSPHIDE SUPPORTED ON SILICA: INFLUENCE OF THE  
REDUCTION TEMPERATURE ON THE ACTIVITY FOR THIOPHENE'S  
HYDRODESULFURIZATION REACTION

Luana Souza Macêdo

February/2014

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

Catalysts of 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> and 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> were synthesized, characterized and evaluated catalytically in the reaction HDS of thiophene at 320 °C and 1 atm. The catalysts were reduced at different temperatures (30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> - 450 to 750 °C e 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> - 400 to 500 °C) to evaluate the influence of the reduction's temperature in the activity of these catalysts. The results showed that the higher the temperature of synthesis used, higher conversion of thiophene was obtained, except for the sample 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduced at 750 °C, which presented lower conversion than the samples reduced between 600 and 700 °C. This decrease in conversion occurred probably due to the changes in the nature of the active sites, observed in the temperature programmed desorption (TPD) of CO results. It was also verified that during the reduction and catalytic evaluation of the sample of 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, there was no formation of a segregate phase of palladium phosphide, confirming the hypothesis that the palladium doesn't participate in the reaction, and probably it is covered by nickel phosphide. Finally, it was observed that to occur the phenomenon of hydrogen *spillover*, responsible for decreasing the synthesis temperature of 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> at about 200 °C, it is necessary to impregnate the palladium solution on the nickel phosphide in some way to occur a close contact between the phases, once a simple approach - obtained with a physical mixture - does not promote the reduction in synthesis temperature of nickel phosphide.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xvii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Hidrotratamento (HDT)	3
2.1.1 Hidrodessulfurização (HDS)	4
2.2 Catalisadores para reação de HDS	7
2.2.1 Catalisadores comerciais	7
2.2.2 Novas fases ativas: carbetos, nitretos e fosfetos de metais de transição	8
2.3 Fosfeto de níquel	14
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>29</b>
3.1 Materiais	29
3.1.1 Reagentes	29
3.1.2 Gases	29
3.2 Síntese dos catalisadores	30
3.2.1 Tratamento da sílica	30
3.2.2 Precursor ( $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ )	30
3.2.3 Precursor ( $\text{Pd}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ )	30
3.2.4 Precursor ( $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ )	30
3.2.5 Ativação dos catalisadores	31
3.2.6 Passivação	32
3.3 Caracterização	33
3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)	33
3.3.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)	33
3.3.3 Redução a temperatura programada (TPR)	34

3.3.4	Espectroscopia RAMAN . . . . .	34
3.3.5	Fisissorção de N <sub>2</sub> . . . . .	35
3.3.6	Quimissorção de CO . . . . .	36
3.3.7	Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO . . . . .	38
3.3.8	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) . . . . .	38
3.3.9	Avaliação catalítica . . . . .	38
3.4	Investigação da ação de PdO/SiO <sub>2</sub> sobre a redução de Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> empregando diferentes configurações . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>42</b>
4.1	Caracterização do precursor (Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	42
4.1.1	Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	42
4.1.2	Fluorescência de Raios-X (FRX) . . . . .	42
4.1.3	Fisissorção de N <sub>2</sub> . . . . .	43
4.1.4	Redução a temperatura programada (TPR) . . . . .	44
4.1.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) . . . . .	45
4.1.6	Espectroscopia RAMAN . . . . .	47
4.2	Caracterização dos catalisadores (Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	48
4.2.1	Redução a temperatura programada (TPR) . . . . .	48
4.2.2	Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	49
4.2.3	Fisissorção de N <sub>2</sub> . . . . .	50
4.2.4	Quimissorção de CO . . . . .	51
4.2.5	Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO . . . . .	51
4.2.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) . . . . .	52
4.2.7	Espectroscopia RAMAN . . . . .	54
4.3	Avaliação catalítica (Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	55
4.4	Caracterização do Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> após a reação . . . . .	57
4.4.1	Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	57
4.4.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) . . . . .	59
4.5	Caracterização do precursor (PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	60
4.5.1	Fluorescência de Raios-X (FRX) . . . . .	60
4.5.2	Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	61
4.5.3	Fisissorção de N <sub>2</sub> . . . . .	61
4.5.4	Redução a temperatura programada (TPR) . . . . .	62
4.6	Caracterização do catalisador (1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	67
4.6.1	Redução a temperatura programada (TPR) . . . . .	68
4.6.2	Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	69
4.6.3	Fisissorção de N <sub>2</sub> . . . . .	70
4.6.4	Quimissorção de CO . . . . .	70

4.6.5	Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO . . . . .	71
4.7	Avaliação catalítica (1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	72
4.8	Caracterização do catalisador (Pd-P/SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	74
4.8.1	Difração de Raios-X (DRX) . . . . .	74
4.9	Avaliação catalítica (Pd <sub>6</sub> P/SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>77</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>78</b>
<b>A</b>		<b>87</b>
A.1	Cálculo do teor nominal de composição química . . . . .	87
A.2	Cálculo da razão Ni/P . . . . .	91
<b>B</b>		<b>94</b>
B.1	Tabelas com conversão e seletividade ponto a ponto . . . . .	94
<b>C</b>		<b>105</b>
C.1	<i>Spillover</i> de hidrogênio . . . . .	105

# Lista de Figuras

2.1	Esquema de uma refinaria ideal [TOPSØE <i>et al.</i> (1996)]. . . . .	4
2.2	Representação esquemática dos principais produtos formados na reação de HDS do dibenzotiofeno para as rotas de hidrogenação e dessulfurização direta [VALENCIA <i>et al.</i> (2012)]. . . . .	6
2.3	Representação esquemática da reação de HDS do tiofeno [TOPSØE <i>et al.</i> (1996)]. . . . .	7
2.4	Estruturas comuns dos cristais de nitretos e carbetos, em que os círculos vazados são os átomos de metais e os círculos preenchidos são os átomos de carbono ou nitrogênio [OYAMA (1992)]. . . . .	9
2.5	Estruturas cristalinas adotadas por fosfetos ricos em metal [OYAMA <i>et al.</i> (2009)]. . . . .	11
2.6	Efeito da temperatura de redução sobre a atividade dos catalisadores (a) NM/SiO <sub>2</sub> e (b) NM-P/SiO <sub>2</sub> para a reação de HDS, em que NM significa metal nobre e NM-P fosfeto de metal nobre [KANDA <i>et al.</i> (2010)]. . . . .	13
2.7	Estrutura do Ni <sub>2</sub> P com camadas atômicas alternadas sob a direção [0001] com estequiometrias Ni <sub>3</sub> P <sub>2</sub> e Ni <sub>3</sub> P e sítios tetraédricos Ni(1) e piramidal quadrado Ni(2), respectivamente [PRINS e BUSSELL (2012)]. . . . .	15
2.8	Padrões de difração de Raios-X para o suporte sílica, para os catalisadores 10, 15, 20, 25 e 30 % m/m Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> e para o Ni <sub>2</sub> P mássico [SAWHILL <i>et al.</i> (2003)]. . . . .	18
2.9	Perfil de TPR para catalisadores de Ni <sub>2</sub> P suportados em diversos materiais [OYAMA e LEE (2008)]. . . . .	19
2.10	Comparação de atividades para reações de hidrogenação, hidrodessnitrogenação e hidrodessulfurização para diferentes teores de fase ativa [OYAMA <i>et al.</i> (2004)]. . . . .	20

2.11	Perfis de formação de água empregando diferentes taxas de aquecimento durante o TPR das amostras de $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (a), 0,1 Pd $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (b), 0,5 Pd $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (c) e 1 Pd $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (d) [TEIXEIRA DA SILVA <i>et al.</i> (2011)]. . . . .	21
2.12	Perfis de formação de $\text{H}_2\text{O}$ durante a redução das amostras $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (a), PdO $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (b), $\text{Rh}_2\text{O}$ $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (c), e PtO $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ (d) [JORGE (2012)]. . . . .	22
2.13	Atividade catalítica de 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (a), 1 % Pd/ $\text{SiO}_2$ (b), 0,5 % Pd 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (c), 1 % Pd 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (d), e 0,1 % Pd 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (e) [TEIXEIRA DA SILVA <i>et al.</i> (2011)]. . . . .	23
2.14	Grau de redução das amostras $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , 0,1 Pd $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , 0,5 Pd $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ e 1 Pd $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , estimado pelos dados de P-K XANES e relativos a amostra $\text{Ni}_2\text{P}$ mássico [TEIXEIRA DA SILVA <i>et al.</i> (2011)]. . . . .	24
2.15	Seletividades na reação de HDS do tiofeno empregando os catalisadores 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , 0,1, 0,5 e 1,0 % Pd 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , 1,0 % Pd/ $\text{SiO}_2$ e 24 % Ni/ $\text{SiO}_2$ [AMORIM (2005)]. . . . .	25
2.16	Esquema proposto da redução de uma partícula de fosfato precursor para diferentes teores de paládio [AMORIM (2005)]. . . . .	26
2.17	Espectro de XPS do catalisador 1 % Pd 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e comparação com os espectros do precursor PdO $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ [JORGE (2012)]. . . . .	27
2.18	Esquema para as partículas de paládio sobre o fosfato de níquel suportado em sílica antes e após a redução. . . . .	28
3.1	Esquema da unidade multipropósito. . . . .	31
3.2	Exemplo de picos de calibração, adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ realizados para determinação do valor de área específica. . . . .	35
3.3	Perfil da quimissorção de CO. . . . .	37
3.4	Esquema da unidade de reação de HDS. . . . .	39
3.5	Representação da sequência de temperaturas empregadas na avaliação catalítica do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ e do Pd $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ para reação de HDS do tiofeno. . . . .	39
3.6	Representação da sequência de temperaturas empregadas na avaliação catalítica do Pd <sub>6</sub> P/ $\text{SiO}_2$ para reação de HDS do tiofeno. . . . .	40
3.7	Configurações empregadas para investigação da necessidade de proximidade das partículas de paládio e fosfato a nível de impregnação para ocorrência do <i>spillover</i> de hidrogênio. . . . .	41
4.1	Difratograma de Raios-X para as amostras $\text{SiO}_2$ e $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ . . . . .	43

4.2	Perfil de formação de H <sub>2</sub> O durante a redução a temperatura programada de Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 1 °C min <sup>-1</sup> . . . . .	44
4.3	Perfis de redução de 30,2 % NiO/SiO <sub>2</sub> (m/m) e de 22,9 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (m/m) com taxa de aquecimento de 1 °C min <sup>-1</sup> . . . . .	45
4.4	Espectros de XPS do precursor Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . . .	46
4.5	Espectros de RAMAN do precursor Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> e da sílica. . . . .	47
4.6	Perfil de redução a temperatura programada do Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento de 1 °C min <sup>-1</sup> . . . . .	48
4.7	Difratograma de Raios-X das amostras SiO <sub>2</sub> , P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750. . . . .	49
4.8	Perfis de dessorção a temperatura programada para as amostras de Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas. . . . .	52
4.9	Espectros de XPS das amostras Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> , P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750. . . . .	53
4.10	Espectros de RAMAN para a sílica, Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> , P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750. . . . .	55
4.11	Conversão x tempo para as amostras P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750. . . . .	56
4.12	Seletividade x tempo representativa para as amostras P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750. . . . .	57
4.13	Difratogramas de Raios-X das amostras Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas de redução antes (A) e após (B) o teste de avaliação catalítica. . . . .	58
4.14	Difratograma do Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> e do PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . . .	61
4.15	Perfil de formação de H <sub>2</sub> O obtido durante a redução a temperatura programada da amostra PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (taxa de aquecimento de 1°C min <sup>-1</sup> ). . . . .	62
4.16	Esquema do reator para a 1 <sup>a</sup> configuração (A) TPR para a 1 <sup>a</sup> configuração (B). . . . .	64
4.17	Esquema do reator para a 2 <sup>a</sup> configuração (A) TPR para a 2 <sup>a</sup> configuração (B). . . . .	65
4.18	Esquema do reator para a 3 <sup>a</sup> configuração (A) TPR para a 3 <sup>a</sup> configuração (B). . . . .	66
4.19	Esquema do fenômeno de <i>spillover</i> de hidrogênio quando ocorre impregnação do paládio ao Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (A) e quando ocorre mistura física entre PdO/SiO <sub>2</sub> e Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> (B). . . . .	67

4.20	Perfis de formação de H <sub>2</sub> O obtidos na redução a temperatura programada da amostra PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> reduzida a diferentes temperaturas finais (400, 450 e 500 °C) com taxa de aquecimento de 1°C min <sup>-1</sup> . . . . .	68
4.21	Difratograma da amostra 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzido a 450 °C e do seu precursor. . . . .	69
4.22	Perfis de dessorção a temperatura programada para o 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas. . . . .	71
4.23	Conversão da reação de HDS do tiofeno para o 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas. . . . .	72
4.24	Seletividade na reação de HDS do tiofeno empregando o catalisador 1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas. . . . .	73
4.25	Difratograma do Pd <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> e do Pd-P/SiO <sub>2</sub> . . . . .	74
4.26	Conversão da reação de HDS do tiofeno empregando o Pd <sub>6</sub> P/SiO <sub>2</sub> como catalisador. . . . .	75
4.27	Seletividade da reação de HDS do tiofeno empregando o Pd <sub>6</sub> P/SiO <sub>2</sub> como catalisador. . . . .	76
C.1	1 <sup>a</sup> configuração. . . . .	105
C.2	2 <sup>a</sup> configuração. . . . .	106

# Lista de Tabelas

2.1	Reação de HDS para moléculas que possuem enxofre na estrutura [Adaptado de POLCK (2010)]. . . . .	5
2.2	Resultados de área específica, quimissorção de O <sub>2</sub> e atividade catalítica para catalisadores Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com diferentes teores de fase ativa [Adaptado de SAWHILL <i>et al.</i> (2003)]. . . . .	17
3.1	Temperaturas empregadas na síntese dos catalisadores estudados. . .	32
3.2	Codificação dos catalisadores Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzidos a diferentes temperaturas. . . . .	32
3.3	Codificação das amostras Pd Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzidas a diferentes temperaturas. . . . .	32
4.1	Composição química real e nominal do precursor Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . .	43
4.2	Valores de área específica da sílica e do precursor Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . .	43
4.3	Concentração e razão atômica dos principais elementos presentes na superfície do fosfato precursor. . . . .	46
4.4	Diâmetro médio do cristalito das amostras de Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas. . . . .	50
4.5	Valores de área específica para Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas. . . . .	50
4.6	Quimissorção de CO para as amostras Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> obtidas a diferentes temperaturas de redução. . . . .	51
4.7	Concentração e razão atômica dos principais elementos presentes na superfície dos catalisadores Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzidos a diferentes temperaturas. . . . .	54
4.8	Diâmetro médio de cristalito dos catalisadores Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzidos a diferentes temperaturas antes e após a reação. . . . .	59
4.9	Razão atômica Ni/P para os catalisadores Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas antes e após a reação. . . . .	59
4.10	Composição química real e nominal do precursor PdO Ni <sub>x</sub> P <sub>y</sub> O <sub>z</sub> /SiO <sub>2</sub> . . . .	60

4.11	Valores de área específica da sílica, do $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ e do PdO $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .	62
4.12	Valores de área específica para Pd $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ sintetizado a diferentes temperaturas de redução.	70
4.13	Quantidade de CO quimissorvido (em $\mu\text{mol g}_{\text{catalisador}}^{-1}$ ) para Pd $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ sintetizado a diferentes temperaturas.	70
B.1	P450	95
B.2	P500	96
B.3	P550	97
B.4	P600	98
B.5	P650	99
B.6	P700	100
B.7	P750	101
B.8	Pd-P400	102
B.9	Pd-P450	103
B.10	Pd-P500	104

# Lista de Abreviaturas

$2\theta$	Ângulo de difração, p. 36
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, p. 3
ASAP	<i>Accelerated Surface Area and Porosity</i> , p. 38
B.E.T.	Brunauer, Emmett, Teller, p. 38
BF	Bifenil, p. 5
DBT	Dibenzotiofeno, p. 5
DFT	Teoria de Densidade Funcional, p. 1
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno, p. 7
DRX	Difração de Raios-X, p. 19
EXAFS	Espectroscopia de absorção de Raios-X, p. 17
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i> , p. 3
FRX	Fluorescência de Raios-X, p. 36
HDN	Hidrodessulfurização, p. 1
HDO	Hidrodessulfurização, p. 13
HDS	Hidrodessulfurização, p. 1
HDT	Hidrotratamento, p. 3
NM-P	Fosfeto de metal nobre, p. 14
NM	Metal nobre, p. 14
RECAT	Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise, p. 41
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno, p. 5

TOF	Frequência de rotação, p. 25
TPD	Dessorção a Temperatura Programada, p. 40
TPR	Redução a Temperatura Programada, p. 21
UFF	Universidade Federal Fluminense, p. 41
WHSV	Velocidade espacial mássica, p. 21
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X, p. 2
eV	Elétron-volts, p. 49
fcc	Cúbica de face centrada, p. 8
hcp	Empacotamento hexagonal fechado, p. 8
hex	Hexagonal simples, p. 8

# Capítulo 1

## Introdução

As reações de hidrotratamento (hidrodessulfurização – HDS, hidrodessnitrogenação – HDN e hidrodessoxigenação - HDO) têm ganhado cada vez mais importância devido à associação entre a queda de qualidade das cargas a serem processadas e ao aumento da rigidez das legislações ambientais. No caso específico brasileiro, há ainda o problema da presença de elevados teores de compostos nitrogenados, os quais não são removidos de forma satisfatória pelos catalisadores tradicionais. Nesse contexto, o fosfeto de níquel suportado em sílica surge como um catalisador promissor para o processamento desse tipo de carga, uma vez que apresenta desempenho superior quando comparado aos catalisadores tradicionais (NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

O principal entrave a uma possível utilização industrial do fosfeto de níquel está associado à sua elevada temperatura de síntese (em torno de 650 °C), entretanto TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) verificaram que a adição de pequenos teores de paládio (0,1, 0,5 e 1,0 % m/m) ao precursor do fosfeto de níquel conduz a uma diminuição da sua temperatura de síntese de aproximadamente 200 °C. Esse efeito foi atribuído à ocorrência do fenômeno de derramamento de hidrogênio na presença do metal nobre. Nesse mesmo trabalho, foi verificado que o catalisador impregnado com paládio e que apresentava menor grau de redução apresentou a maior atividade. Além disso, independentemente do teor de paládio impregnado (0,1, 0,5 ou 1,0 % m/m) todos os catalisadores apresentaram um aumento de conversão no início da reação. Os autores sugeriram que esse aumento de atividade poderia estar relacionado à formação de uma fase do tipo Ni<sub>3</sub>PS, a qual teria a sua formação facilitada pela presença de oxigênio residual no fosfeto de níquel, e não pela substituição direta de átomos de fósforo por átomos de enxofre, como sugerido por NELSON *et al.* (2006) a partir de estudos de Teoria de Densidade Funcional (DFT).

Além disso, no trabalho de TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), foi observado que, durante a reação de HDS do tiofeno, a seletividade a butano era de cerca de 2 %, enquanto que quando foi empregado o catalisador PdO/SiO<sub>2</sub> foi observada uma

seletividade ao butano em torno de 10 %, o que levou os autores a sugerir que, após a etapa de redução, o paládio seria recoberto pelo fosfeto de níquel e, desse modo, não participaria da reação.

De modo a comprovar a hipótese levantada por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) de que após a etapa de redução o paládio encontrava-se recoberto pelo fosfeto de níquel, JORGE (2012) fez uma série de estudos, empregando espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS), mas os resultados não foram totalmente conclusivos.

Os trabalhos de TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) e de JORGE (2012) não consideraram a possibilidade de ter ocorrido a formação de fosfeto de paládio durante a etapa de redução, já que na preparação do  $\text{Ni}_2\text{P}$  há a necessidade de se usar um excesso de fósforo, o qual poderia reagir com o metal nobre.

Assim, os principais objetivos desta dissertação relacionados ao catalisador fosfeto de níquel suportado em sílica promovido ou não por paládio foram:

- Analisar a influência da temperatura de redução do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  e do Pd  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  sobre a atividade na reação de HDS do tiofeno;
- Avaliar se durante a redução do catalisador de fosfeto de níquel promovido por Pd ocorre a formação de fosfeto de paládio;
- Avaliar se para que haja a diminuição da temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  é necessário haver um contato íntimo entre as partículas do metal nobre e do fosfato ou se uma simples mistura física  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  e  $\text{PdO}/\text{SiO}_2$  é suficiente para promover tal efeito.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Hidrotratamento (HDT)

Entre as etapas de tratamento do petróleo, o hidrotratamento é um processo bem estabelecido e bastante utilizado dentro das refinarias. Seu principal objetivo é a remoção de heteroátomos indesejáveis e presentes em diversos compostos, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, a partir da utilização de corrente de hidrogênio em condições de pressão e temperatura definidas para cada processo [TOPSØE *et al.* (1996)].

O hidrotratamento é um processo catalítico, sendo que os catalisadores industriais utilizados são constituídos por sulfeto de molibdênio ou tungstênio, promovidos por sulfetos de cobalto ou níquel e, geralmente, possuem a alumina como suporte [RAYBAUD (2007)].

O processo de HDT é extremamente importante no processo de refino do petróleo, uma vez que a presença dos heteroátomos provoca a desativação dos catalisadores utilizados em processos a jusante e causa problemas de corrosão em linhas e equipamentos. Além disso, a legislação ambiental é cada vez mais severa no que diz respeito aos teores máximos de heteroátomos permitidos em combustíveis de modo a minimizar a emissão de poluentes no processo de combustão nos motores automotivos [MARIANO (2001)].

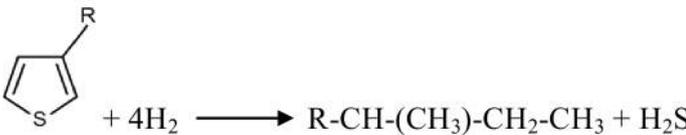
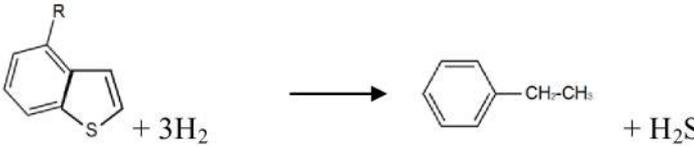
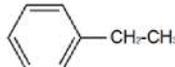
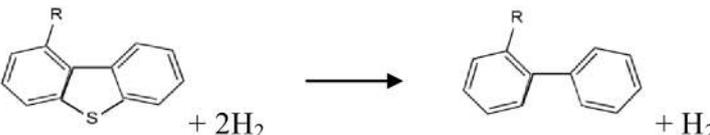
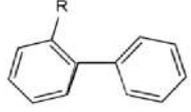
Segundo SANTILLÁN-VALLEJO *et al.* (2005), a redução das quantidades máximas permitidas de compostos como enxofre, nitrogênio e aromáticos em combustíveis deveria continuar a aumentar com o passar dos anos. Essa previsão estava correta uma vez que, segundo a ANP (2013), essa redução, de fato, aumentou. Enquanto que o teor máximo permitido de enxofre na gasolina em 2001 era de 0,12 % em massa, em 2011 passou a ser 800 mg/kg, o que corresponde a 0,08 % em massa.

Para que essas normas sejam atendidas, o desempenho do processo de hidrotratamento tem que estar continuamente em evolução.



Alguns tipos de moléculas orgânicas presentes no petróleo que possuem o enxofre como heteroátomo são o tiofeno, o benzotiofeno e o dibenzotiofeno. A reação de HDS para cada uma dessas moléculas é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Reação de HDS para moléculas que possuem enxofre na estrutura [Adaptado de POLCK (2010)].

Compostos	Reação de HDS
Mercaptanas	$R-SH + H_2 \longrightarrow R-H + H_2S$
Sulfetos	$R_1-S-R_2 + H_2 \longrightarrow R_1-H + R_2-H + H_2S$
Dissulfetos	$R_1-S-S-R_2 + 3H_2 \longrightarrow R_1-H + R_2-H + 2H_2S$
Tiofenos	 $+ 4H_2 \longrightarrow R-CH-(CH_3)-CH_2-CH_3 + H_2S$
Benzotiofenos	 $+ 3H_2 \longrightarrow$  $+ H_2S$
Dibenzotiofenos	 $+ 2H_2 \longrightarrow$  $+ H_2S$

Já é bastante conhecido na literatura que a reação de HDS, quando a fase ativa do catalisador é o sulfeto, se dá a partir da criação de vacâncias após a interação entre os átomos de S e as moléculas de  $H_2$  a elevadas temperaturas e a sua remoção para formar  $H_2S$  [RAYBAUD (2007)].

Existem duas rotas possíveis para a reação de HDS: a hidrogenação e a dessulfurização direta, em que a diferença entre as duas está associada ao modo de adsorção das moléculas. Na rota de hidrogenação, as moléculas orgânicas devem ser adsorvidas no catalisador com uma orientação  $\pi$ , enquanto que, para a dessulfurização direta, o heteroátomo, nesse caso o enxofre, deve interagir com a superfície metálica do átomo por uma ligação  $\sigma$ . O produto predominante da rota de hidrogenação para a molécula de dibenzotiofeno é o fenil-ciclohexano, enquanto que para a rota de dessulfurização direta, o produto predominante é o bifenil [VALENCIA *et al.* (2012)].

A Figura 2.2 apresenta os principais produtos para cada uma das rotas de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno: a hidrogenação e a dessulfurização direta.

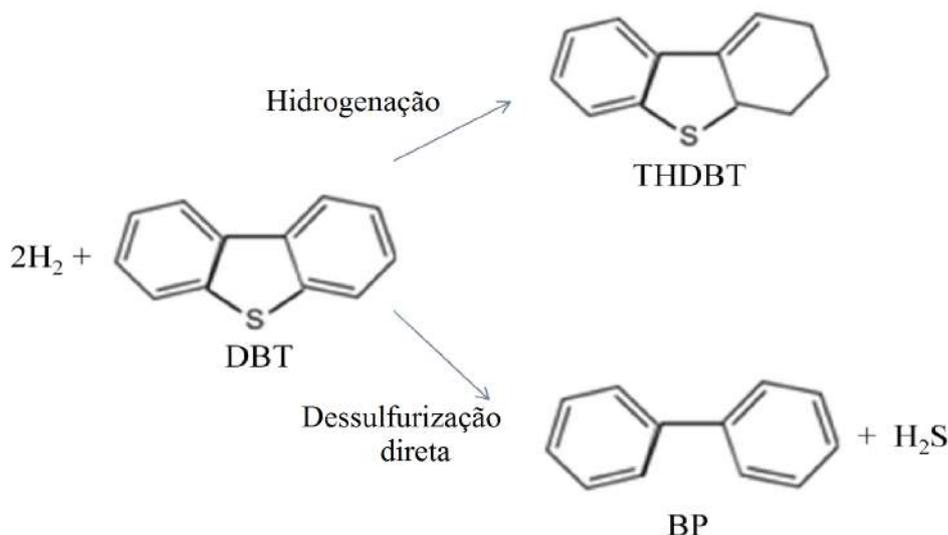


Figura 2.2: Representação esquemática dos principais produtos formados na reação de HDS do dibenzotiofeno para as rotas de hidrogenação e dessulfurização direta [VALENCIA *et al.* (2012)].

Experimentalmente, a preferência para uma das rotas durante a hidrodessulfurização depende de vários fatores tais como o catalisador empregado, a temperatura de reação, a pressão parcial do hidrogênio, a interação entre os compostos orgânicos, método de síntese do catalisador, promotor, e composição do suporte [VALENCIA *et al.* (2012)].

GATES e TOPSØE (1997) mostraram que, na presença de catalisadores comerciais  $\text{Mo}_2\text{S}$ ,  $\text{Ni-Mo-S}$  e  $\text{Co-Mo-S}$ , a conversão para a molécula do dibenzotiofeno ocorre predominantemente pela rota de hidrogenação em vez da dessulfurização direta, a qual é dominante para moléculas parecidas com o dibenzotiofeno.

Segundo TOPSØE *et al.* (1996), a reatividade da hidrodessulfurização depende significativamente do tamanho da molécula e da estrutura do composto que possui o átomo de enxofre, sendo que a reatividade do tiofeno é maior que a do benzotiofeno que, por sua vez, é maior que a do dibenzotiofeno.

Como a molécula do tiofeno apresenta alta reatividade para reação de HDS, ela é bastante utilizada como molécula modelo para estudos desse tipo de reação. O esquema dos possíveis caminhos de reação de HDS do tiofeno é apresentado na Figura 2.3, sendo que a contribuição de cada um deles é determinada pelas condições reacionais, especialmente a pressão de hidrogênio empregada [TOPSØE *et al.* (1996)].

Com o intuito de melhorar a eficiência do processo de HDS, muitos estudos foram realizados na área de catalisadores para esse tipo de reação, sendo que os catalisadores  $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  são bem estabelecidos industrialmente.

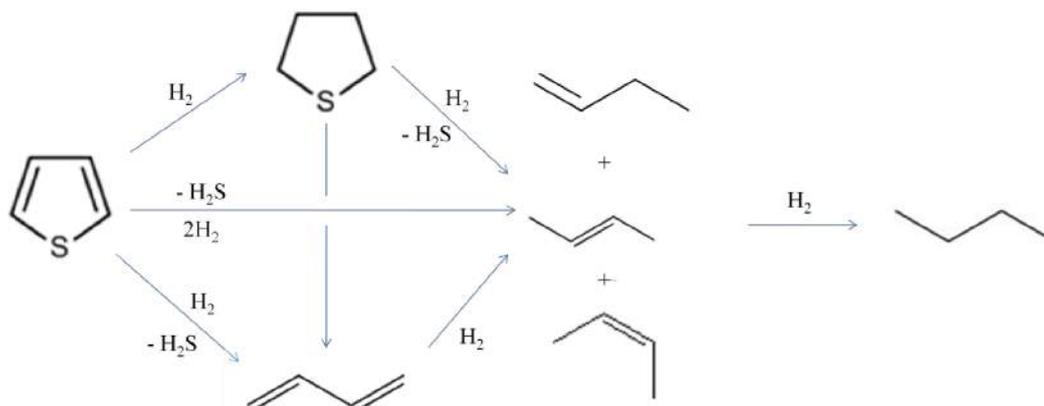


Figura 2.3: Representação esquemática da reação de HDS do tiofeno [TOPSØE *et al.* (1996)].

## 2.2 Catalisadores para reação de HDS

### 2.2.1 Catalisadores comerciais

Os principais problemas associados ao hidrotratamento do petróleo são a limitação difusional que impede o acesso de moléculas grandes aos sítios ativos do catalisador e a sua rápida desativação por deposição de coque e de metais. Algumas características dos suportes podem ajudar a contornar esses problemas, como apresentar tamanho de poro que melhore a deposição de metais e a difusão das moléculas pelo mesmo, possuir acidez adequada para possibilitar a quebra das moléculas grandes e limitar a formação de coque e possibilitar uma ótima dispersão da fase ativa [LEYVA *et al.* (2012)].

Os catalisadores comerciais utilizados industrialmente para a reação de HDS são os sulfetos de molibdênio como fase ativa, promovidos por cobalto ou níquel e suportados em alumina. Essas fases ativas são obtidas a partir da sulfetação de um óxido precursor sintetizado a partir da impregnação de uma solução contendo os elementos a serem depositados no suporte (geralmente  $\gamma$ -alumina) [NIKULSHIN *et al.* (2012)]. Muitos estudos são realizados com o objetivo de melhorar o desempenho de catalisadores já estabelecidos, como CHADWICK *et al.* (1983) e VILLARROEL *et al.* (2009), que mostraram que a adição de fósforo aos catalisadores comerciais  $\text{CoMo}/\gamma\text{ Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{NiMo}/\gamma\text{ Al}_2\text{O}_3$  conduz a um aumento da sua atividade. Os autores atribuíram o aumento da atividade ao fato da adição de fósforo aumentar a taxa de ativação do hidrogênio.

Já NIKULSHIN *et al.* (2012) avaliaram o efeito da razão molar  $\text{Co}/\text{Mo}$  no catalisador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizado a partir do  $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ -heteropoliácido na reação de HDS do 4,6-dimetilbenzotiofeno (4,6-DMDBT). Os resultados indicaram que a razão  $\frac{\text{Co}}{\text{Co}+\text{Mo}} = 0,35$  apresentou a conversão máxima de 98,5 % entre as razões de

Co e Mo estudadas, além de melhor estabilidade.

Muitos estudos são realizados também no que diz respeito à influência da natureza do suporte sobre a atividade. LEYVA *et al.* (2012), por exemplo, verificaram que o catalisador NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou atividade satisfatória para o hidrotreamento do petróleo, inclusive para a reação de HDS, o que foi justificado pela formação de meso e macro poros durante a síntese do suporte. Essa porosidade impediu problemas relacionados à limitação difusional nos poros.

RASHIDI *et al.* (2013) analisaram os efeitos das propriedades físico-químicas do suporte com o uso de nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporosa, e da convencional micro- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além da adição dos promotores fósforo e boro, observando que a nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduziu a uma melhor dispersão do cobalto e molibdênio, enquanto que o catalisador CoMoPB/nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou o melhor resultado de conversão na reação de HDS de gasóleo (SRLGO). Já LAURENTI *et al.* (2013), compararam a atividade de catalisadores CoMo empregando dois suportes na reação de HDS do 4,6-DMDBT: a  $\delta$ -alumina e a  $\gamma$ -alumina, sendo a atividade para o catalisador CoMo/ $\delta$ -alumina superior à atividade para o CoMo/ $\gamma$ -alumina. Esse resultado foi explicado pela melhor dispersão da fase ativa na  $\delta$ -alumina e a menor interação entre a fase ativa e o suporte.

Além de pesquisas com o objetivo de melhorar a atividade do catalisador convencional na reação de HDS, muitos estudos estão sendo realizados em busca de novas fases ativas para promoverem essa reação. Entre as fases ativas mais estudadas nitretos, carbetos e fosfetos de metais de transição têm recebido uma atenção especial da comunidade científica.

## 2.2.2 Novas fases ativas: carbetos, nitretos e fosfetos de metais de transição

Os carbetos e nitretos de metais de transição foram identificados como potenciais catalisadores para o processo de hidrotreamento. Segundo FURIMSKY (2003), esses catalisadores são capazes de adsorver o hidrogênio e transferi-lo para as moléculas reagentes, o que são características decisivas para que um catalisador seja ativo na reação de hidrotreamento.

Carbetos e nitretos de metais de transição geralmente adotam estruturas cristalinas simples, com os átomos do metal ocupando os vértices de estruturas cúbica de face centrada (fcc), empacotamento hexagonal fechado (hcp) ou hexagonal simples (hex). Os átomos não metálicos (carbono ou nitrogênio) se localizam entre os átomos metálicos, formando sítios octaédricos nas estruturas fcc e hcp e sítios do tipo prisma trigonal na estrutura hex [OYAMA (1992)]. Essas estruturas são esquematizadas na Figura 2.4.

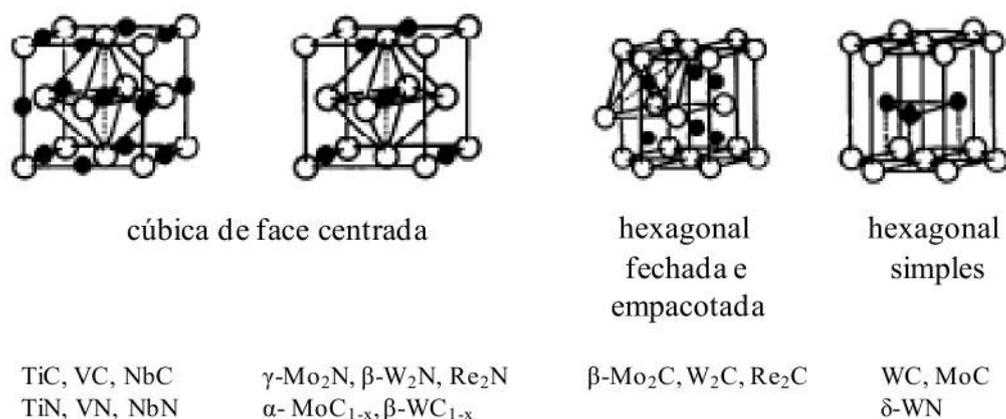


Figura 2.4: Estruturas comuns dos cristais de nitretos e carbetos, em que os círculos vazados são os átomos de metais e os círculos preenchidos são os átomos de carbono ou nitrogênio [OYAMA (1992)].

Diversos estudos foram realizados empregando esses catalisadores nas reações de hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodessulfurização (HDS). SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.* (2007) compararam a atividade do carbeto de molibdênio com o carbeto de tungstênio, ambos mássicos, na reação de HDS do dibenzotiofeno. Nas condições empregadas, os dois catalisadores apresentaram conversão de 100 %, sendo que o carbeto de molibdênio favoreceu a rota de dessulfurização direta, enquanto que o carbeto de tungstênio favoreceu a de hidrogenação.

Do mesmo modo que existem inúmeras pesquisas sobre maneiras de melhorar a atividade dos catalisadores comerciais CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também há investigações a respeito de como aumentar a atividade dos novos catalisadores de hidrotratamento a partir, por exemplo, da modificação do método de síntese [CHOUZIER *et al.* (2011)], de modificações de suporte [GOMES *et al.* (2004)] e da adição de promotores [SUNDARAMURTHY *et al.* (2008); LEWANDOWSKI *et al.* (2010); MANOLI *et al.* (2004); SUNDARAMURTHY *et al.* (2007)].

Além de procurar modos de se melhorar o desempenho catalítico dos carbetos e nitretos, é de grande importância que haja o desenvolvimento de pesquisas no que diz respeito ao entendimento do funcionamento dos mesmos nas reações de hidrotratamento. Alguns estudos [DIAZ *et al.* (2003)], então, se voltaram para esse aspecto e chegaram à conclusão de que durante a reação de HDS, ocorre a formação de camadas de sulfeto (MoS, especificamente para os trabalhos em questão), ou misturas das fases sulfeto e carbeto (MoS e MoC), sendo, então a fase ativa da reação.

Além dos carbetos e nitretos, outro grupo de materiais bastante promissor para as reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação é o formado pelos fosfetos de metais de transição.

O fósforo reage com a maioria dos elementos da tabela periódica para formar

fosfetos. O fósforo reage a partir de ligação iônica com os metais alcalinos e alcalinos terrosos, de ligação metálica ou covalente com os metais de transição e de ligação covalente com os demais elementos [OYAMA *et al.* (2009)]. Outra característica interessante dos fosfetos é que eles são materiais pirofóricos, ou seja, pegam fogo quando entram em contato com o ar [PRINS e BUSSELL (2012)].

Existem duas categorias principais de fosfetos: os ricos em metal e os ricos em fósforo. Enquanto os ricos em metal apresentam propriedades metálicas, os ricos em fósforo são semicondutores e menos estáveis que os primeiros [OYAMA *et al.* (2009)].

Os fosfetos de metais de transição ricos em metal combinam características de materiais metálicos e cerâmicos, sendo bons condutores de calor e eletricidade, duros e resistentes, além de apresentar elevada estabilidade térmica e química [OYAMA *et al.* (2009)].

Embora os fosfetos possuam propriedades físicas e químicas semelhantes aos carbetos e nitretos, apresentam diferenças significativas em sua estrutura cristalina. Enquanto que nos carbetos e nitretos os átomos de carbono e nitrogênio ocupam os interstícios entre os átomos do metal para formar arranjos relativamente simples, nos fosfetos, devido ao fato de o átomo de fósforo (0,109 nm) ser consideravelmente maior que o carbono (0,071 nm) e o nitrogênio (0,065 nm), não pode ocupar os interstícios formados no empacotamento dos átomos de metal. Nos fosfetos, os átomos de metal formam prismas triangulares, onde os átomos de metal circundam o átomo do não-metal (fósforo). Diferentemente dos sulfetos, os fosfetos não formam estruturas lamelares, o que permite acesso facilitado aos sítios ativos dos cantos e bordas na superfície cristalina [OYAMA *et al.* (2009)].

A Figura 2.5 apresenta alguns exemplos de estruturas apresentadas pelos fosfetos de metais de transição.

Os fosfetos de metais de transição são bastante ativos nas reações de HDS e HDN. É crescente o número de publicações na literatura científica fazendo uso desses catalisadores em reações de hidrotreatamento.

Recentemente, as propriedades dos fosfetos de metais de transição têm sido exploradas também em reações de hidrodessoxigenação (HDO) devido à importância crescente desta reação para o beneficiamento de bio-óleos a serem empregados como combustíveis renováveis [PRINS e BUSSELL (2012)].

Durante as reações de HDS, HDN e HDO ocorrem as reações de hidrogenação e hidrogenólise. Os metais nobres são os melhores catalisadores para esses tipos de reação, mas sofrem desativação nas condições empregadas no hidrotreatamento, além de serem raros e caros. Os metais nobres agem de maneira a quebrar a molécula que contém enxofre em sua estrutura, coduzindo à formação de uma camada desse elemento na superfície do catalisador, desativando-o. Os carbetos e nitretos metálicos

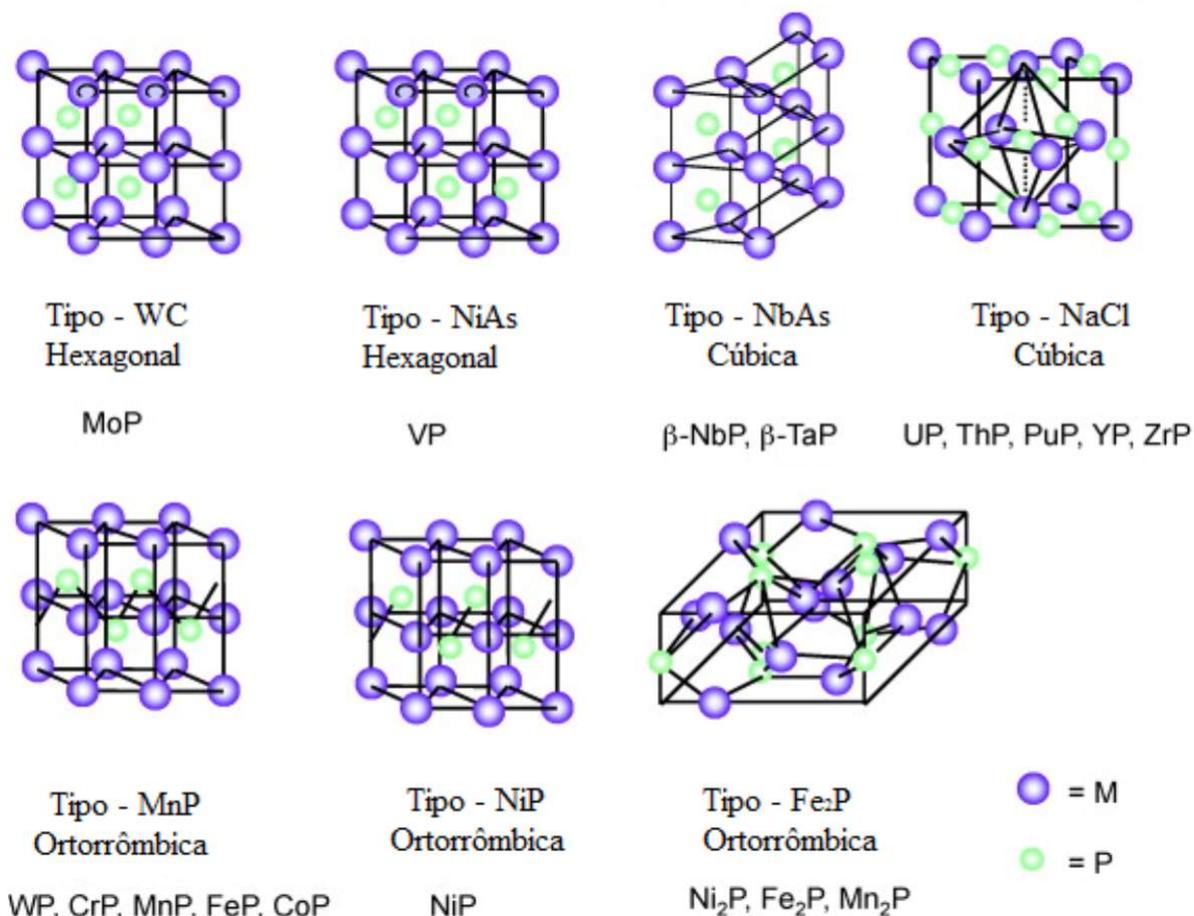


Figura 2.5: Estruturas cristalinas adotadas por fosfetos ricos em metal [OYAMA *et al.* (2009)].

apresentam o mesmo problema, além de serem transformados em carbossulfetos. Os sulfetos metálicos, por sua vez, apresentam menores conversões para as reações de HDS e HDN que os metais nobres, porém, são estáveis durante a reação, sendo essa a razão para esses catalisadores serem empregados industrialmente. Muitos fosfetos metálicos apresentam propriedades metálicas, sendo potenciais catalisadores para as reações de HDS, HDN e HDO [PRINS e BUSSELL (2012)].

Nas reações de hidrotratamento, os fosfetos de metais de transição podem ser empregados na forma mássica ou suportada. Diversos estudos foram realizados de maneira a encontrar o melhor suporte para uma determinada reação. SHU *et al.* (2005), por exemplo, estudaram a influência da variação da área específica dos suportes de sílica sobre a atividade na reação de HDS do 4,6 – dimetildibenzotiofeno a partir da comparação entre catalisadores de baixa ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-L} - 96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), média ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-M} - 133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e alta ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-H} - 208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) área específica. Os resultados indicaram que, para o  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-H}$ , a conversão foi alta (maior que 99 %) mesmo após 100 horas de reação. Para o  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-M}$ , a conversão foi de 94 %

e para o  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-L}$ , a conversão foi a menor obtida (76 %). Para todos os casos a conversão calculada foi baseada no mesmo número de sítios ativos. Esse resultado indica que a atividade é influenciada pelo tamanho de partícula, uma vez que as maiores áreas estavam associadas aos menores tamanhos de partícula da fase ativa.

Embora os fosfetos monometálicos sejam amplamente utilizados para as reações de hidrotreatamento, há estudos relacionados à utilização de fosfetos bimetálicos. Esses catalisadores podem apresentar atividade inferior, como o NiMoP [RODRIGUEZ *et al.* (2003)], intermediária ( $\text{Ni}_x\text{Mo}_y\text{P}_z$  [SUN *et al.* (2004)]) ou superior ( $\text{Co}_x\text{Ni}_2\text{P}$  [ABU e SMITH (2006)]) à dos fosfetos monometálicos para reações de HDS e HDN. Um exemplo de fosfeto bimetálico que apresentou atividade superior ao monometálico foi o reportado por BURNS *et al.* (2008), onde o precursor óxido com composição  $\text{Co}_{0,08}\text{Ni}_{1,92}\text{P}_{2,00}$  suportado em sílica originou a fase do fosfeto bimetálico com alta atividade para a reação de HDS, sendo 34 % mais ativo que o fosfeto de níquel suportado em sílica, cujo precursor óxido apresentava composição  $\text{Ni}_2\text{P}_{1,6}$ . BURNS *et al.* (2008) atribuíram a elevada atividade do fosfeto bimetálico ao enriquecimento de sua superfície com fósforo quando comparado com o fosfeto de níquel, o que resultou em uma resistência à incorporação do enxofre na sua estrutura durante a reação nas condições empregadas.

MONTESINOS-CASTELLANOS *et al.* (2008) estudaram os efeitos da temperatura de redução e do teor de metal no que diz respeito às fases formadas e à conversão na reação de HDS do DBT a 280 °C e 3,4 MPa. Como catalisador, foi empregado o fosfeto de molibdênio suportado em alumina com teores de 9,9 e 15 % em massa, o qual foi sintetizado pelo método de redução com temperatura programada. As temperaturas de redução avaliadas foram 550, 650, 750 e 850 °C. Os autores observaram que o valor da área específica diminuiu com o aumento da temperatura de redução tanto para o catalisador com o teor de 9,9 % quanto para o de teor 15 % e para toda a faixa de temperatura avaliada, o catalisador com teor de 9,9 % apresentou valores de área superiores àqueles do catalisador com teor de 15 %. Essa diminuição no valor da área específica foi explicada pelo bloqueio dos poros da alumina pelas espécies Mo e P, as quais sofreram sinterização a altas temperaturas.

No que diz respeito à reação de HDS do DBT, MONTESINOS-CASTELLANOS *et al.* (2008) mostraram que tanto o teor de metal empregado quanto a temperatura de redução influenciaram a conversão. Esse comportamento foi atribuído ao tamanho de partícula, ou seja, os catalisadores com menor temperatura de redução e menor teor (9,9 %), por apresentarem menor tamanho de partícula, foram responsáveis pelas maiores conversões. Já os catalisadores com maiores temperaturas de redução e maior teor (15 %) apresentaram menores conversões, uma vez que possuíam partículas maiores.

KANDA *et al.* (2010) avaliaram a influência da temperatura de redução na ati-

vidade de metais nobres ou fosfetos de metais nobres suportados em sílica na reação de HDS do tiofeno a 350 °C e 0,1 MPa. A Figura 2.6 ilustra o efeito da temperatura de redução sobre o desempenho catalítico observado para esses catalisadores.

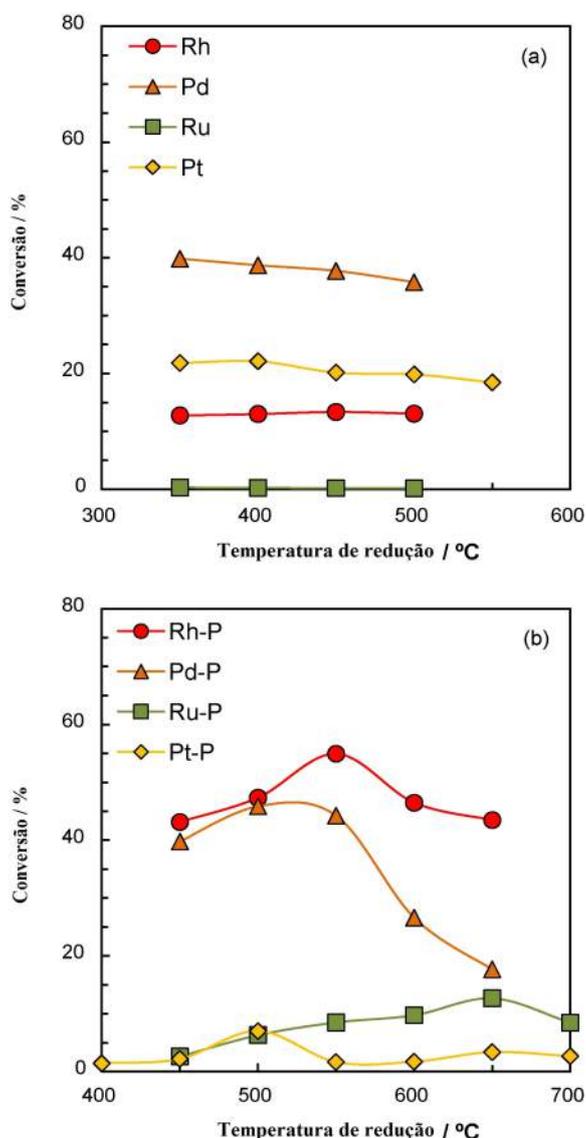


Figura 2.6: Efeito da temperatura de redução sobre a atividade dos catalisadores (a) NM/SiO<sub>2</sub> e (b) NM-P/SiO<sub>2</sub> para a reação de HDS, em que NM significa metal nobre e NM-P fosfeto de metal nobre [KANDA *et al.* (2010)].

KANDA *et al.* (2010) observaram que a temperatura de redução influenciou minimamente a conversão para a reação de HDS do tiofeno quando os catalisadores de metais nobres suportados em sílica foram empregados. Por outro lado, houve bastante influência da temperatura de redução sobre a conversão quando os fosfetos dos metais nobres foram empregados.

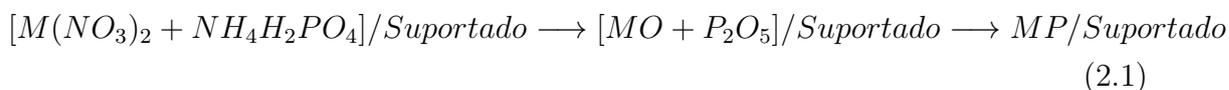
PRINS e BUSSELL (2012) apresentaram uma comparação entre diversos fosfetos no que diz respeito à atividade na reação simultânea de HDS do dibenzotiofeno e de HDN da quinolina. Baseado no mesmo número de sítios ativos, a ordem crescente

de atividade foi  $Fe_2P < CoP < MoP < WP < Ni_2P$ , sendo, então, o fosfeto de níquel o catalisador mais ativo dentro do grupo avaliado nas condições reacionais empregadas.

## 2.3 Fosfeto de níquel

Existem diversos métodos de síntese do fosfeto de níquel como, por exemplo, a síntese organometálica, decomposição térmica dos precursores hipofosfito e óxidos metálicos [GUAN e LI (2010)] ou sais precursores [GUAN *et al.* (2009)], e a mais empregada, a redução dos seus precursores. Uma das fontes de fósforo empregada no método de redução é a fosfina, a qual apresenta como principal desvantagem uma elevada toxicidade. Outras fontes de fósforo são fosfatos, fosfitos ou hipofosfitos [PRINS e BUSSELL (2012)].

O método mais comumente empregado para a síntese do fosfeto de níquel é o da redução a temperatura programada de fosfatos. Nesse método, o fosfeto metálico é formado quando um óxido ou sal do metal e a fonte de fósforo, geralmente o fosfato de amônio, são reduzidos a elevadas temperaturas sob corrente de hidrogênio, de acordo com o esquema apresentado na Equação 2.1 [PRINS e BUSSELL (2012)].



A redução do sal metálico e fosfato de amônio ocorre entre 400 °C e 1000 °C sob corrente de hidrogênio. A ligação P – O no fosfato é forte e sua redução necessita de temperatura elevada. Provavelmente, quando as primeiras partículas de metal se formam, elas são capazes de dissociar as moléculas de hidrogênio em hidrogênio atômico, o qual promove a redução do fósforo presente no fosfato em fosfina, que, por sua vez, reage com o metal para formar o fosfeto metálico [PRINS e BUSSELL (2012)].

No que diz respeito à sua estrutura, o fosfeto de níquel (Ni<sub>2</sub>P) mássico é composto por duas camadas atômicas alternadas na direção [0001] com estequiometria Ni<sub>3</sub>P e Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, as quais somadas resultam na estequiometria Ni<sub>2</sub>P [PRINS e BUSSELL (2012) e STINNER *et al.* (2002)].

O fosfeto de níquel apresenta dois tipos de sítios: o Ni(1) e o Ni(2), como observado na Figura 2.7. O Ni(1) é um sítio quase tetraédrico rodeado por quatro átomos mais próximos de fósforo e mais oito átomos de níquel. O Ni(2) é uma pirâmide de base quadrada rodeada por cinco átomos mais próximos de fósforo e mais 6 átomos de níquel [OYAMA e LEE (2008)]. O sítio Ni(1) apresenta maior envolvimento na

rota de dessulfurização direta na reação de HDS, enquanto que o Ni(2) é responsável por maior atividade catalítica na rota de hidrogenação dessa reação [OYAMA e LEE (2008)].

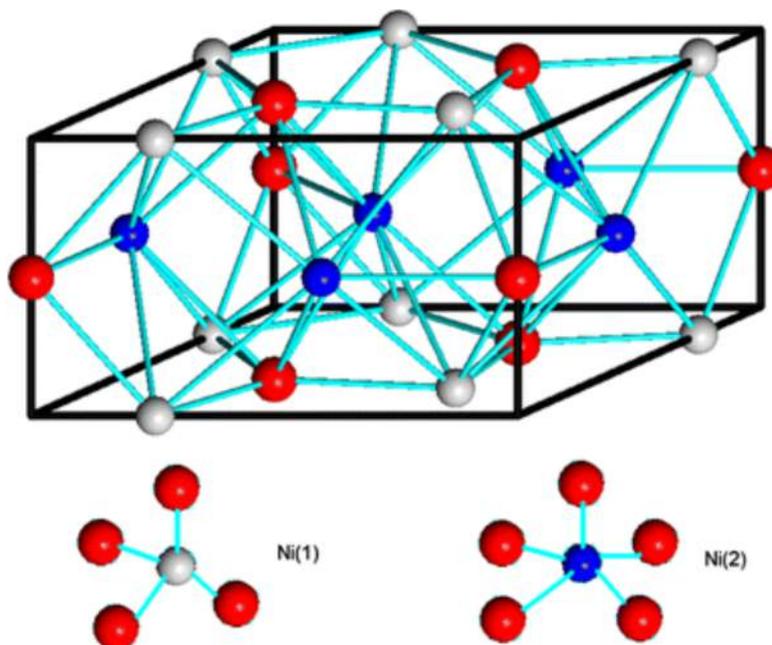


Figura 2.7: Estrutura do  $\text{Ni}_2\text{P}$  com camadas atômicas alternadas sob a direção [0001] com estequiometrias  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  e  $\text{Ni}_3\text{P}$  e sítios tetraédricos Ni(1) e piramidal quadrado Ni(2), respectivamente [PRINS e BUSSELL (2012)].

Durante a síntese do fosfeto de níquel, a quantidade empregada de fósforo influencia diretamente a formação das fases presentes no catalisador. STINNER *et al.* (2002) observaram que, quando o precursor óxido do  $\text{NiP}_{0,55}$  suportado em sílica foi reduzido, duas fases estavam presentes na amostra  $\text{Ni}_2\text{P}$  e  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , sendo que a segunda é inativa em reações de HDS. Já quando o precursor óxido do  $\text{NiP}_{0,65}/\text{SiO}_2$  foi reduzido, houve apenas a formação da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Esse resultado está em concordância com o observado por SAWHILL *et al.* (2005), que identificaram o catalisador  $\text{Ni}_{1,64}\text{P}_1/\text{SiO}_2$  como o responsável pela maior atividade na reação de HDS do tiofeno e atribuíram a essa composição como a menor quantidade de fósforo presente no fosfato de níquel que garante a formação da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  pura sobre o suporte avaliado.

OYAMA *et al.* (2002) chegaram a uma conclusão semelhante quando estudaram amostras contendo razões Ni/P de 2/1, 1/1, 1/1,8, 1/2, 1/2,2 e 1/3 antes e após a reação de HDS do dibenzotiofeno, empregando a espectroscopia de absorção de Raios-X (EXAFS). Foi observado que as amostras que apresentavam um excesso de fósforo perderam parte desse material durante a redução, provavelmente sob a forma de  $\text{PH}_3$ . A melhor conversão obtida pelos autores ocorreu com a utilização do catalisador com razão Ni/P de 1/2 (sendo a razão após a redução de 1/0,57), onde

a fase formada foi somente a  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Para amostras com menores quantidades iniciais de fósforo, foram observados o níquel metálico e a fase  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ , enquanto que para as amostras com razão Ni/P 1/2,2 e 1/3, a fase ativa  $\text{Ni}_2\text{P}$  foi bloqueada pelo excesso de fósforo.

Conforme mencionado, os fosfetos metálicos são materiais pirofóricos e, portanto, em geral são passivados imediatamente após a sua síntese de modo a permitir a sua exposição à atmosfera visando a sua estocagem ou caracterizações posteriores. A passivação desses catalisadores frequentemente envolve ou a passagem de uma corrente diluída de oxigênio ou exposição controlada ao ar. Uma fina camada de óxido metálico e óxido de fósforo é formada, e essa camada protege o material de uma oxidação completa. Para reativar o material, basta promover uma redução com hidrogênio em torno de 400 °C por poucas horas para que o fosfeto metálico seja restaurado [PRINS e BUSSELL (2012)].

Entretanto, WANG *et al.* (2005) observaram que o método de redução *in situ* conduziu a materiais mais ativos na reação de HDS do dibenzotiofeno do que os materiais obtidos por redução – passivação – re-ativação. Para temperaturas de reação de 280 e 300 °C, o fosfeto sintetizado *in situ* teve uma conversão cerca de 20 % superior à obtida pelo fosfeto sintetizado por redução – passivação – re-ativação. Com o aumento da temperatura de redução, a diferença na atividade diminuiu, sendo que para 340 °C, as reações empregando os fosfetos sintetizado pelos dois métodos apresentaram conversões iguais a aproximadamente 100 %. Uma possível explicação para os resultados obtidos por WANG *et al.* (2005) é que a estrutura cristalina é preservada pelo fato de o catalisador não ter sido exposto ao ar ou ao oxigênio.

Outra questão relacionada à atividade do fosfeto de níquel na reação de HDS é a utilização ou não de um suporte, sendo que no primeiro caso a escolha do suporte mais adequado e a porcentagem de fase ativa empregada são pontos importantes.

WANG *et al.* (2002) prepararam alguns fosfetos mássicos e suportados em sílica para avaliar suas atividades na reação de HDS do dibenzotiofeno e HDN da quinolina. Entre os diversos materiais sintetizados ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{CoP}$  e  $\text{Fe}_2\text{P}$ ) o fosfeto de níquel foi o que se mostrou mais ativo. No que diz respeito à comparação entre o fosfeto de níquel mássico e suportado, ficou bastante claro a partir dos resultados de área específica e quimissorção de CO que o catalisador suportado era muito mais promissor para as reações em questão do que o mássico. Enquanto que o  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  apresentou área específica de 98  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e quimissorção de CO de 15  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , o  $\text{Ni}_2\text{P}$  mássico apresentou valores iguais a 3,3  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e 4  $\mu\text{mol g}^{-1}$ .

WANG *et al.* (2002) utilizaram sílica como suporte porque na sua forma desidratada esse material apresenta poucos sítios ácidos e básicos, oferecendo mínima interação com a fase ativa de forma a não alterar as propriedades do fosfeto de

níquel. Com isso, as propriedades intrínsecas do fosfeto podem ser preservadas, e a sílica garante a elevada dispersão e o aumento da área específica e do número de sítios ativos no catalisador.

Outro material bastante utilizado como suporte em catálise é a alumina, que, no entanto, não é uma boa opção como suporte dos fosfetos de metais de transição. Por exemplo, STINNER *et al.* (2002) compararam as características do fosfeto de níquel suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em SiO<sub>2</sub> e concluíram que a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta uma importante desvantagem como suporte para o Ni<sub>2</sub>P: ela reage com os íons fosfato da solução de impregnação, formando um alumino-fosfato em sua superfície. A formação do alumino-fosfato compete com a formação do fosfeto, pois o primeiro é bastante estável à redução e, como consequência, apresenta menor quantidade de fase ativa ao final da síntese do Ni<sub>2</sub>P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A sílica, por sua vez, se apresentou como um bom suporte para o fosfeto de níquel já que interage em menor extensão com os fosfatos, em concordância com o reportado por WANG *et al.* (2002).

OYAMA *et al.* (2004) sintetizaram uma série de catalisadores com teores de Ni<sub>2</sub>P variando entre 6 e 22 % em massa. Os catalisadores foram testados nas reações de HDS do dibenzotiofeno, HDN da quinolina e HDO do benzofurano, sendo o melhor resultado obtido para um teor de 18 % (m/m), resultando em uma conversão de 99 % para HDS, 91 % para HDN e 80 % para HDO.

SAWHILL *et al.* (2003) avaliaram o efeito da variação do teor do Ni<sub>2</sub>P suportado em sílica entre 5 a 35 % em massa para a reação de HDS do tiofeno e observaram, por análise dos resultados de DRX que houve a formação da fase cristalina Ni<sub>2</sub>P apenas para teores superiores a 15 % (m/m), sendo que os picos ficaram mais intensos para teores superiores, como pode ser observado na Figura 2.8.

Quando esses catalisadores foram avaliados na reação de HDS do tiofeno, o 30 % (m/m) Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> apresentou maior conversão, como pode ser observado na Tabela 2.2. Para teores superiores a 30 % (m/m), foi observada uma diminuição na atividade e quimissorção de CO provavelmente devido à aglomeração de partículas, resultando na formação de cristais muito grandes.

Tabela 2.2: Resultados de área específica, quimissorção de O<sub>2</sub> e atividade catalítica para catalisadores Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> com diferentes teores de fase ativa [Adaptado de SAWHILL *et al.* (2003)].

Catalisador	Área específica B.E.T. (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Capacidade de quimissorção ( $\mu$ mol O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )	Atividade de HDS (nmol Tiofeno g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
5 % m/m Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	102,5	29,9	544,5
10 % m/m Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	96,2	67,2	1156,0
15 % m/m Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	93,5	91,4	2031,4
20 % m/m Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	103,1	123,9	2284,5
25 % m/m Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	80,6	153,5	2458,0
30 % m/m Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	66,1	166,1	2562,1
35 % m/m Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	64,1	78,9	2551,1

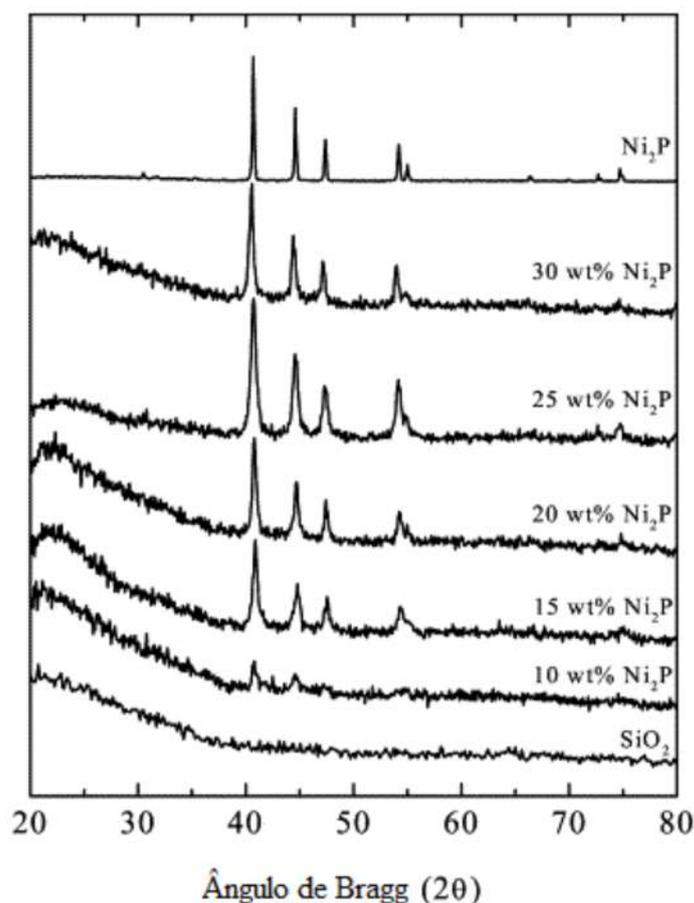


Figura 2.8: Padrões de difração de Raios-X para o suporte sílica, para os catalisadores 10, 15, 20, 25 e 30 % m/m Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e para o Ni<sub>2</sub>P mássico [SAWHILL *et al.* (2003)].

Outra característica estudada para reação de HDS é se a mesma é sensível ou insensível à estrutura. OYAMA e LEE (2008) compararam o fosfeto de níquel suportado em sílica de baixa área ( $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), representada por SiO<sub>2</sub>-L, de alta área ( $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), representada por SiO<sub>2</sub>-H, e em MCM-41, a qual possui área bastante elevada ( $487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sendo que o tamanho dos cristaltos em cada uma das amostras foi 10,1, 6,5 e 3,8 nm, respectivamente. Foi observado que a atividade para a reação de HDS do 4,6-dimetildibenzotiofeno, realizada a 340 °C e 3,1 MPa, seguiu a ordem:  $Ni_2P/MCM - 41 > Ni_2P/SiO_2 - H > Ni_2P/SiO_2 - L$ . Esse resultado foi atribuído à maior dispersão, e conseqüentemente, ao menor tamanho de partícula, o que pode ser confirmado pelo resultado da redução a temperatura programada apresentado na Figura 2.9.

O perfil de TPR apresentou um deslocamento do máximo do pico para temperaturas mais elevadas para as amostras com melhor dispersão (maior área específica), o que implica na conclusão de que cristais menores apresentam maior interação com o suporte. Além disso, foi observado por análise e interpretação dos resultados de EXAFS que quanto menor o tamanho da partícula, maior a presença do sítio Ni(2), o

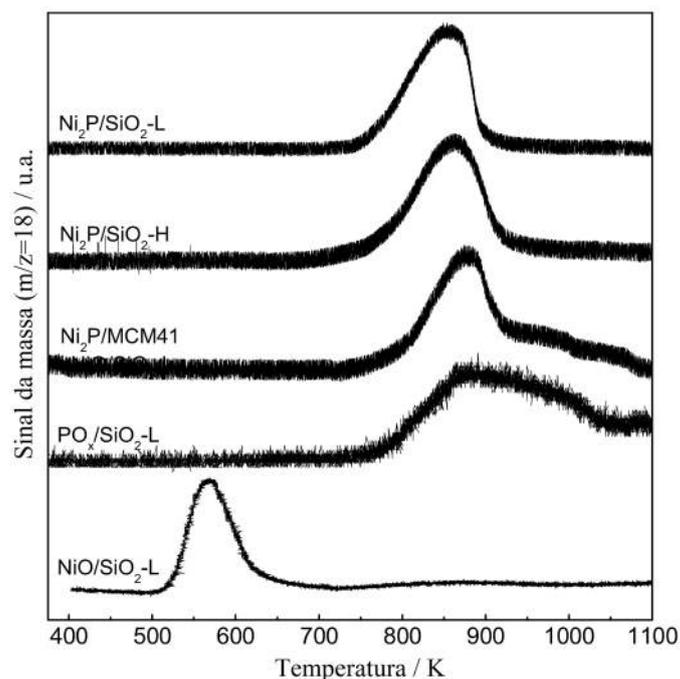


Figura 2.9: Perfil de TPR para catalisadores de  $\text{Ni}_2\text{P}$  suportados em diversos materiais [OYAMA e LEE (2008)].

qual é responsável por atividades elevadas e predominância da rota de hidrogenação.

Essa mesma tendência de aumento da atividade com a diminuição do tamanho da partícula também foi observada por SHU *et al.* (2005) para essa mesma reação e mesmas condições. Ambos os trabalhos concluíram que a reação de HDS do 4,6-dimetildibenzotiofeno é sensível à estrutura.

OYAMA *et al.* (2004), entretanto, analisaram a influência do teor da fase ativa no catalisador  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , o que resultou em diferentes tamanhos de partícula, variando de 7,7 a 9,8 nm. Quando os catalisadores foram testados na reação de HDS do dibenzotiofeno a 370 °C, 3,1 MPa e WHSV (velocidade espacial mássica) igual a 2,1  $\text{h}^{-1}$ , não foi observada alteração significativa na conversão, sendo classificada como insensível à estrutura pelos autores, como pode ser observado na Figura 2.10. Porém, essa faixa de tamanho de partícula avaliada é restrita e os autores deveriam ter empregado uma faixa maior de tamanho de partícula para poder chegar a resultados mais conclusivos.

De acordo com o que foi apresentado, uma das principais desvantagens para a utilização industrial do fosfeto de níquel como catalisador para as reações de hidrotratamento é a sua elevada temperatura de síntese. TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), entretanto, adicionaram baixos teores de paládio (0,1, 0,5 e 1,0 % m/m) ao precursor do catalisador 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  e obtiveram uma diminuição de cerca de 200 °C na sua temperatura de síntese, como pode ser observado pelos perfis de TPR apresentados na Figura 2.11.

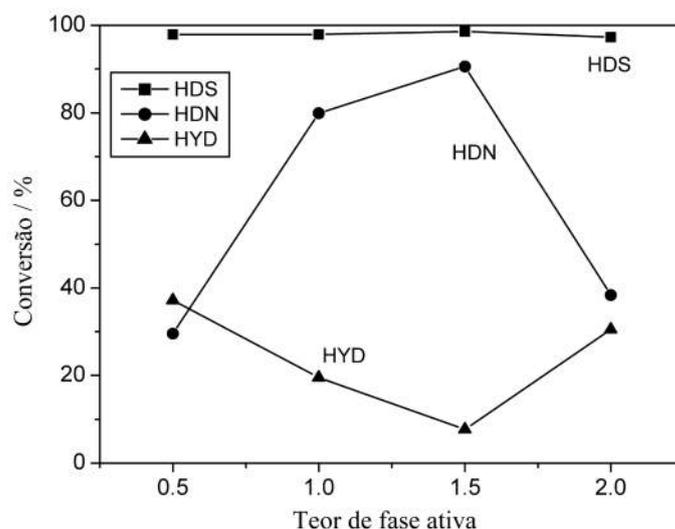


Figura 2.10: Comparação de atividades para reações de hidrogenação, hidrodessulfurização e hidrodessulfurização para diferentes teores de fase ativa [OYAMA *et al.* (2004)].

Esse efeito de diminuição de temperatura foi atribuído ao fenômeno de *spillover* de hidrogênio, em que o paládio é responsável por dissociar a molécula de hidrogênio a hidrogênio atômico, o qual, por ser mais ativo que o molecular, possibilita a redução do fosfato, e então a formação do fosfeto de níquel ocorre em temperaturas menores.

Com o objetivo de verificar se o efeito de diminuição da temperatura de síntese devido ao derramamento de hidrogênio era característico apenas do paládio ou se esse efeito era observado na presença de outros metais nobres como platina e ródio, JORGE (2012) sintetizou os catalisadores 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> e estudou as três amostras por TPR. O resultado pode ser observado na Figura 2.12, que mostra que o efeito de diminuição de temperatura não é específico do paládio, mas também de outros metais nobres já que os três metais avaliados conduziram à mesma redução da temperatura de síntese.

Uma questão importante para o entendimento da ação do fosfeto de níquel na reação de HDS é a investigação da fase ativa do catalisador e se há formação de novas fases durante a reação.

Estudos na literatura [LAYMAN e BUSSELL (2004) e SUN *et al.* (2004)] empregando espectroscopia de infravermelho de CO adsorvido sobre o catalisador Ni<sub>2</sub>P após reação indicaram que o Ni<sub>2</sub>P estava parcialmente sulfetado. Em outros trabalhos [OYAMA *et al.* (2002) e OYAMA *et al.* (2004)] identificou-se a formação de uma fase de fosfossulfeto após a reação de HDS empregando-se a técnica de EXAFS para caracterizar os catalisadores antes e após a reação.

NELSON *et al.* (2006) utilizaram a teoria de densidade funcional (DFT) para

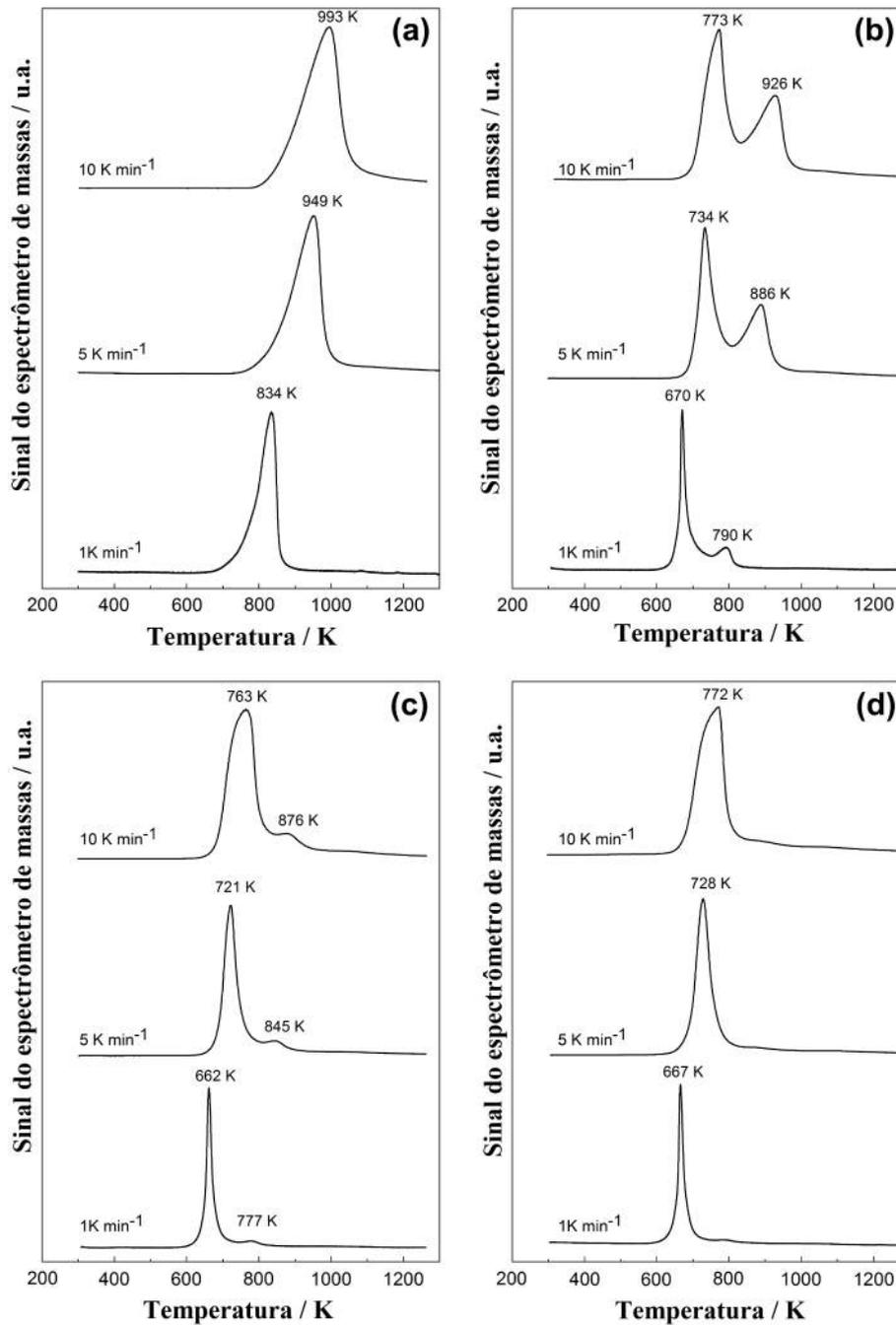


Figura 2.11: Perfis de formação de água empregando diferentes taxas de aquecimento durante o TPR das amostras de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  (a),  $0,1 \text{ Pd Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  (b),  $0,5 \text{ Pd Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  (c) e  $1 \text{ Pd Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  (d) [TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)].

avaliar possíveis estruturas para a camada de fosfossulfeto no  $\text{Ni}_2\text{P}$  resultante da adsorção e dessorção do  $\text{H}_2\text{S}$  e também para avaliar a substituição dos átomos de fósforo da superfície por átomos de enxofre.

Esse estudo se deu a partir da análise termodinâmica das possíveis formas de adsorção e dessorção da molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre o fosfeto de níquel. A opção mais favorável termodinamicamente foi a de que durante o hidrotreatamento seria possível

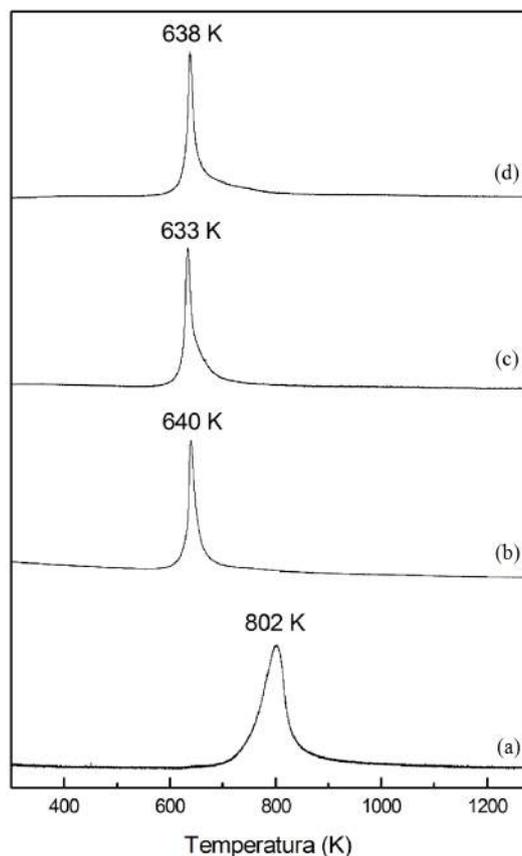


Figura 2.12: Perfis de formação de  $H_2O$  durante a redução das amostras  $Ni_xP_yO_z/SiO_2$  (a),  $PdO Ni_xP_yO_z/SiO_2$  (b),  $Rh_2O Ni_xP_yO_z/SiO_2$  (c), e  $PtO Ni_xP_yO_z/SiO_2$  (d) [JORGE (2012)].

que o hidrogênio reagisse com o fósforo para formar fosfina ( $PH_3$ ), criando, assim, vacâncias no fosfeto de níquel. Desta forma, a molécula de  $H_2S$  poderia se adsorver nessas vacâncias e se dissociar em espécies  $-SH$  e hidrogênio atômico de maneira exotérmica. O hidrogênio do  $-SH$  seria liberado formando  $H_2$  e deixando o enxofre nos sítios e dessa maneira, haveria a substituição dos átomos de fósforo pelos átomos de enxofre na estrutura. Essa substituição seria favorável até que 50 % dos átomos de fósforo fossem substituídos. Após 50 % de substituição, a adição de um átomo de enxofre tornaria o processo endotérmico. Assim, a substituição de 50 % dos átomos de fósforo da superfície por átomos de enxofre seria a estrutura mais estável segundo esse modelo. De acordo com a estequiometria da composição superficial, o composto formado para essa estrutura mais estável seria o  $Ni_3PS$ . Foi concluído também que não há risco de ocorrer completa sulfetação quando há traços de fosfina presentes na fase gasosa, e essa condição é garantida pelo excesso de fósforo empregado no momento da síntese do fosfeto de níquel [NELSON *et al.* (2006)].

TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) compararam a atividade de catalisadores de fosfeto de níquel suportado em sílica variando a quantidade de paládio impregnada (0,1, 0,5 e 1 %) na reação de HDS do tiofeno a 320 °C e pressão atmosférica. A

atividade expressa em termos de TOF (frequência de rotação) em função do tempo de reação pode ser observada na Figura 2.13.

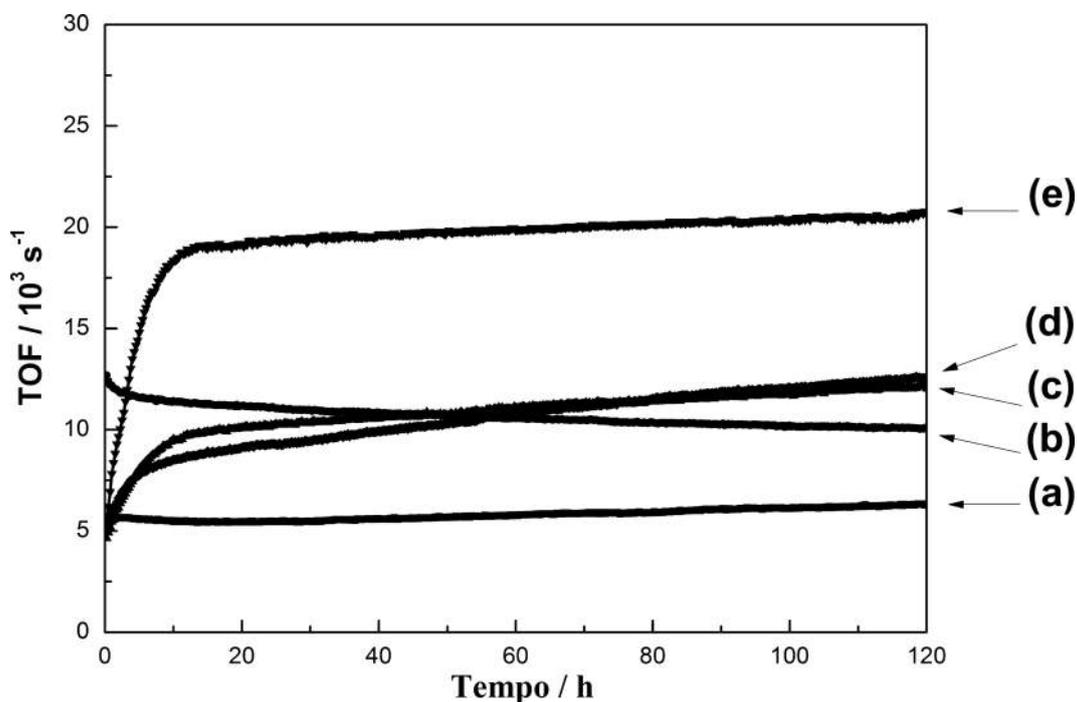


Figura 2.13: Atividade catalítica de 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (a), 1 % Pd/SiO<sub>2</sub> (b), 0,5 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (c), 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (d), e 0,1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (e) [TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)].

Os autores observaram que as amostras contendo paládio apresentaram um aumento do valor do TOF nas primeiras 20 horas de reação, o que foi explicado pela lenta transformação do Ni<sub>2</sub>P em Ni<sub>3</sub>PS. Essas amostras também apresentaram TOF superior ao da amostra não promovida e que foi constante para todo o período de reação.

Foi ainda observado que as amostras contendo 0,5 e 1 % de paládio apresentaram atividades bastante semelhantes, enquanto que a atividade da amostra contendo 0,1 % de paládio foi superior. A hipótese levantada pelos autores foi a de que esse comportamento estaria relacionado ao grau de redução do catalisador, uma vez que a amostra não promovida foi reduzida até 650 °C (923 K), enquanto que as promovidas foram reduzidas a 450 °C (723 K), ou seja, a amostra não promovida apresentava um grau de redução superior ao das amostras não promovidas. Adicionalmente, a amostra impregnada com 0,1 % de paládio apresentou menor grau de redução que as amostras impregnadas com 0,5 e 1 %, como pode ser observado na Figura 2.14.

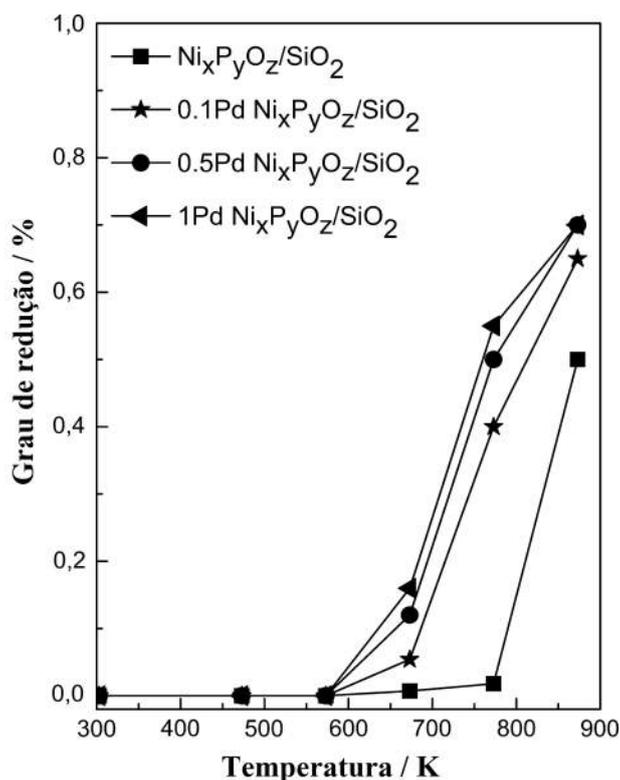


Figura 2.14: Grau de redução das amostras  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ ,  $0,1\text{Pd Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ ,  $0,5\text{Pd Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  e  $1\text{Pd Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , estimado pelos dados de P-K XANES e relativos a amostra  $\text{Ni}_2\text{P}$  mássico [TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011)].

TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) sugeriram, então, que durante a reação, a formação da fase fosfossulfeto ocorreria pela substituição dos átomos de oxigênio residuais presentes no fosfeto pelos átomos de enxofre, e não pela substituição direta dos átomos de fósforo, como sugerido por NELSON *et al.* (2006). A explicação seria que quanto menor o grau de redução das amostras maior a quantidade de oxigênio residual, o que resultaria numa maior substituição desses átomos pelos de enxofre, resultando numa maior formação de  $\text{Ni}_3\text{PS}$  e, conseqüentemente, maior atividade. Ou seja, esses autores propuseram que se o fosfeto não estiver completamente reduzido a substituição dos átomos de oxigênio residuais pelos átomos de enxofre seria mais favorecida que a substituição dos átomos de fósforo pelos de enxofre.

A partir do resultado de seletividade apresentado na Figura 2.15, TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) observaram que não houve formação de quantidades significativas de butano quando o catalisador impregnado com paládio foi utilizado na reação. Por outro lado, quando o catalisador  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  foi empregado, a seletividade a butano ficou em torno de 10 %. Os autores sugeriram, então, que o paládio não participa da reação de HDS do tiofeno, estando recoberto pelo fosfeto de níquel, conforme esquematizado na Figura 2.16.

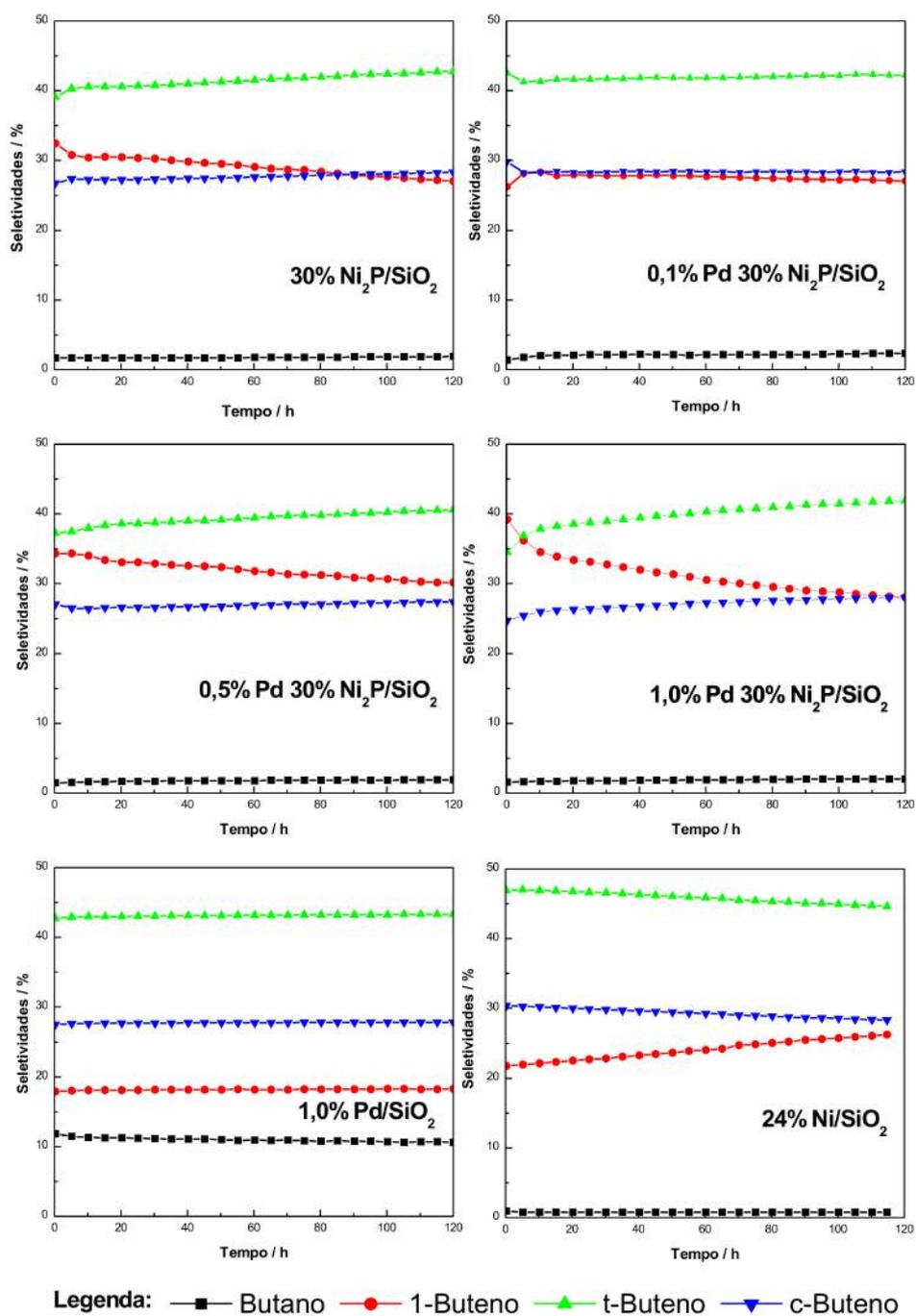


Figura 2.15: Seletividades na reação de HDS do tiofeno empregando os catalisadores 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, 0,1, 0,5 e 1,0 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, 1,0 % Pd/SiO<sub>2</sub> e 24 % Ni/SiO<sub>2</sub> [AMORIM (2005)].

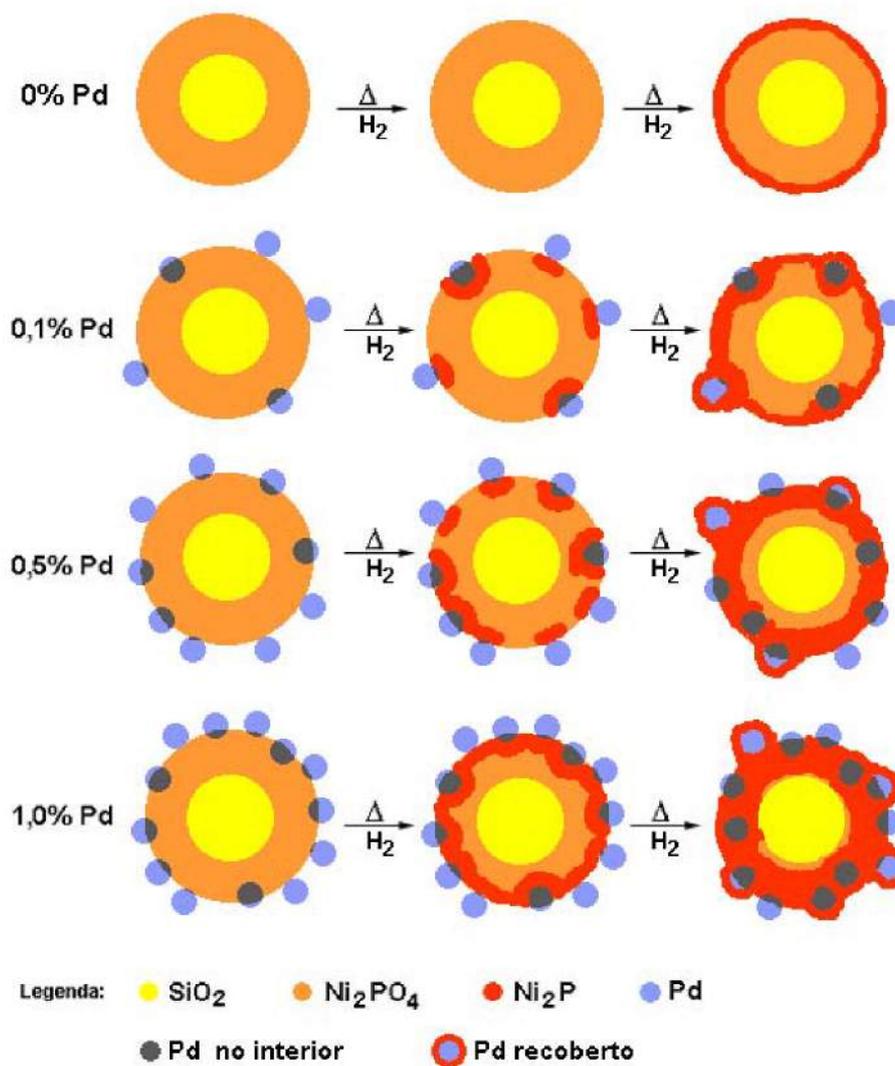


Figura 2.16: Esquema proposto da redução de uma partícula de fosfato precursor para diferentes teores de paládio [AMORIM (2005)].

Com o objetivo de confirmar a suposição levantada por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), JORGE (2012) realizou estudos de XPS para os catalisadores PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> e 1 % Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, sendo os resultados apresentados na Figura 2.17.

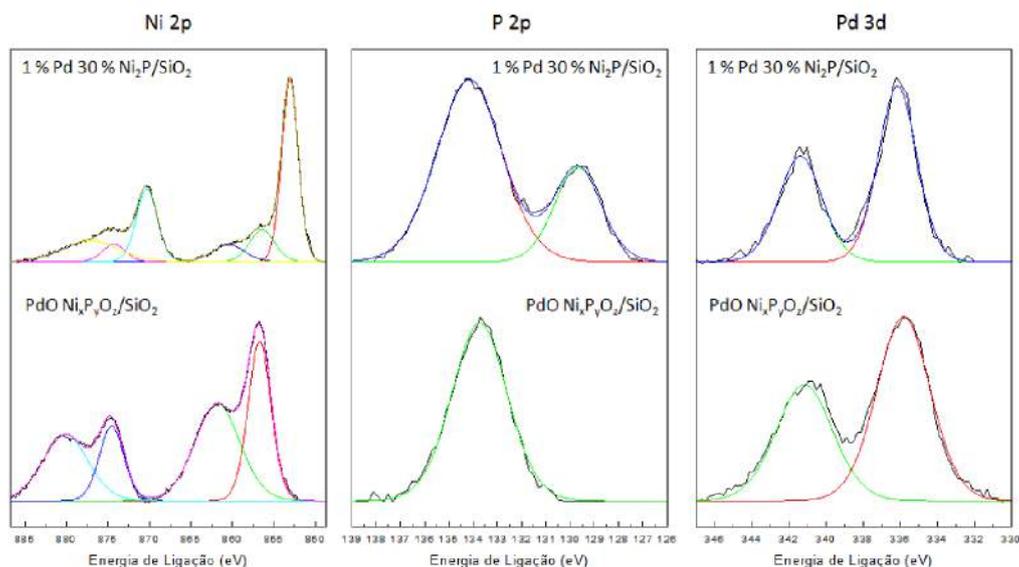


Figura 2.17: Espectro de XPS do catalisador 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e comparação com os espectros do precursor PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> [JORGE (2012)].

Com os resultados obtidos por XPS não foi possível comprovar a teoria de que o paládio não participa da reação quando na forma Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, já que o metal nobre pôde ser observado nos espectros das amostras reduzidas. Entretanto, esse resultado também não comprovou que o paládio esteja localizado na superfície do catalisador, uma vez que a energia empregada para técnica de XPS é capaz de identificar elementos localizados nas primeiras subcamadas da amostra em questão. A Figura 2.18 apresenta um esquema que ilustra o que poderia estar ocorrendo com as partículas de paládio no fosfeto de níquel antes e após sua redução.

Uma hipótese que não foi avaliada por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) nem por JORGE (2012) é a de formação de fosfeto de paládio durante a redução do catalisador Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. A formação desse composto poderia ocorrer pela reação entre o paládio metálico e átomos de fósforo incorporados em excesso.

A partir dos trabalhos analisados nesta seção, é possível entender a busca constante por catalisadores nas suas melhores condições para as reações de hidrotratamento de petróleo. Trabalhos desenvolvidos desde os anos 90 até os dias de hoje procuram entender como os catalisadores funcionam nas reações de HDT com o objetivo de aprimorar as questões referentes à sua estabilidade e atividade. Esses estudos procuram avaliar a natureza da fase ativa, suporte, tamanho de partícula, temperatura de síntese, entre outros aspectos.

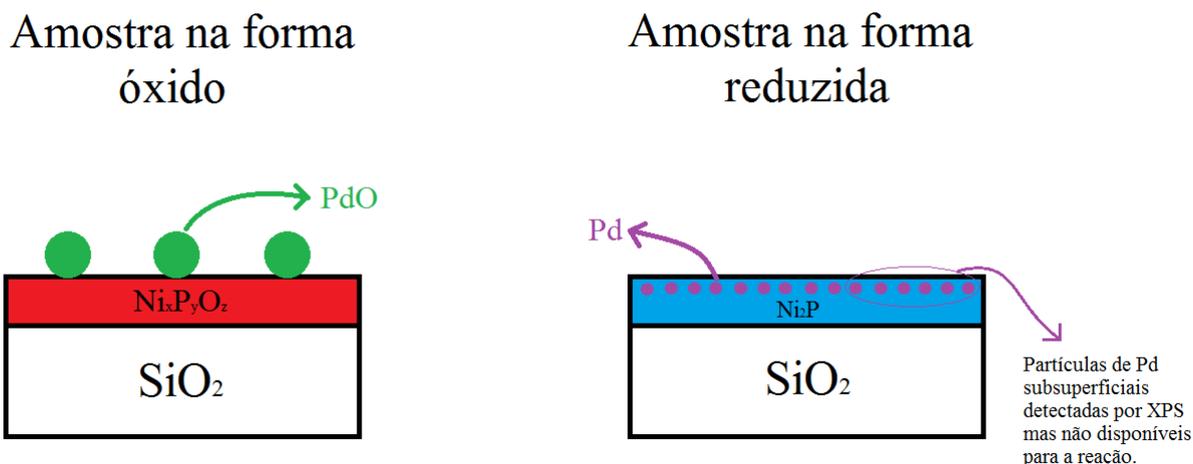


Figura 2.18: Esquema para as partículas de paládio sobre o fosfeto de níquel suportado em sílica antes e após a redução.

O fosfeto de níquel se mostrou bastante promissor para reações de hidrodessulfurização e hidredesnitrogenação, sendo um catalisador muito explorado no campo da pesquisa científica. Diversos aspectos foram estudados para esse material nas reações citadas, como avaliação do melhor suporte, diminuição da temperatura de síntese, teor da fase ativa, formação da fase  $\text{Ni}_3\text{PS}$  durante a reação de HDS, dentre outros. Entretanto, muitas lacunas ainda existem para serem preenchidas em estudos futuros. Por exemplo, KANDA *et al.* (2010) avaliaram a influência do grau de redução para fosfetos de metal de transição, mas o fosfeto de níquel não foi avaliado. No que diz respeito ao fenômeno de derramamento de hidrogênio, responsável pela diminuição da temperatura de síntese do fosfeto de níquel na presença de metais nobres, não se sabe se é necessário um contato íntimo entre as fases metal nobre e fosfato ou se uma simples proximidade obtida por uma mistura física seria suficiente.

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Nesta seção serão apresentados os materiais empregados na realização desta dissertação assim como a descrição das técnicas de caracterização e da avaliação catalítica.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Reagentes

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

#### 3.1.2 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 20 % (v/v) CO/He (95 %, Linde)  
Mistura 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (95 %, Linde)

## 3.2 Síntese dos catalisadores

### 3.2.1 Tratamento da sílica

Para que fosse facilitado o manuseio do suporte ( $\text{SiO}_2$ ) a ser utilizado no trabalho, água deionizada foi gotejada sobre a sílica Cab-O-Sil M-5. Em seguida, o material foi seco na estufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, e então calcinado em mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas.

### 3.2.2 Precursor ( $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ )

Foram dissolvidos 12,2321 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 6 mL de água deionizada em um béquer e 4,2373 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  em 10,5 mL de água deionizada em outro béquer. A solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  foi, então, adicionada com o auxílio de uma pipeta à solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mantida sob agitação. Em seguida, foram adicionados 4,2 mL de  $\text{HNO}_3$  para que ocorresse a solubilização do precipitado formado.

A solução preparada foi impregnada ao suporte tratado (7,0036 g). As impregnações foram intercaladas por secagens em mufla mantida a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Após toda a solução ser incorporada ao suporte, o material foi calcinado em mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas, com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### 3.2.3 Precursor ( $\text{Pd}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ )

Em um béquer foram dissolvidos 0,0834 g de  $\text{PdCl}_2$  em 2,6 mL de  $\text{HCl}$ . A solução formada foi mantida sob agitação e levada ao aquecimento a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  até que todo o líquido evaporasse. Em seguida, foram adicionados mais 0,8 mL de  $\text{HCl}$ , e o procedimento de aquecimento repetido.

Após a segunda evaporação, foram adicionados 5 mL de água deionizada, e mais uma vez, o líquido da solução foi evaporado a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação. Por fim, foram adicionados 4 mL de água deionizada, sendo a solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (0,0113 g dissolvidos em 4 mL de água deionizada) vertida sobre a solução de  $\text{PdCl}_2$ .

A solução formada foi incorporada a 4,9472 g do suporte tratado. As impregnações foram intercaladas por secagens em mufla a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Após toda a solução ser incorporada ao suporte, o material foi calcinado em mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### 3.2.4 Precursor ( $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ )

Em um béquer foram dissolvidos 0,0333 g de  $\text{PdCl}_2$  em 1,1 mL de  $\text{HCl}$ . A solução formada foi mantida sob agitação e levada ao aquecimento a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  até que

todo o líquido evaporasse. Em seguida, foram adicionados mais 0,3 mL de HCl, e o procedimento de aquecimento repetido.

Após a segunda evaporação, foram adicionados 2 mL de água deionizada, e mais uma vez, o líquido da solução foi evaporado a 100 °C, sob agitação. Por fim, foram adicionados 3,2 mL de água deionizada.

A solução formada foi incorporada ao precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  por impregnações sucessivas. As impregnações foram intercaladas por secagens na mufla a 100 °C.

Após toda a solução ser incorporada ao suporte, o material foi calcinado em mufla a 500 °C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

### 3.2.5 Ativação dos catalisadores

Os catalisadores 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , 1 %  $\text{Pd}_6\text{P}/\text{SiO}_2$  e 1 % Pd 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  foram sintetizados empregando-se o método de redução a temperatura programada (TPR) dos seus precursores  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pd}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  e  $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , respectivamente.

O procedimento de redução foi realizado em uma unidade multipropósito, a qual consiste em um reator de quartzo tubular em U, um forno, um controlador 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 unidade é esquematizada na Figura 3.1.

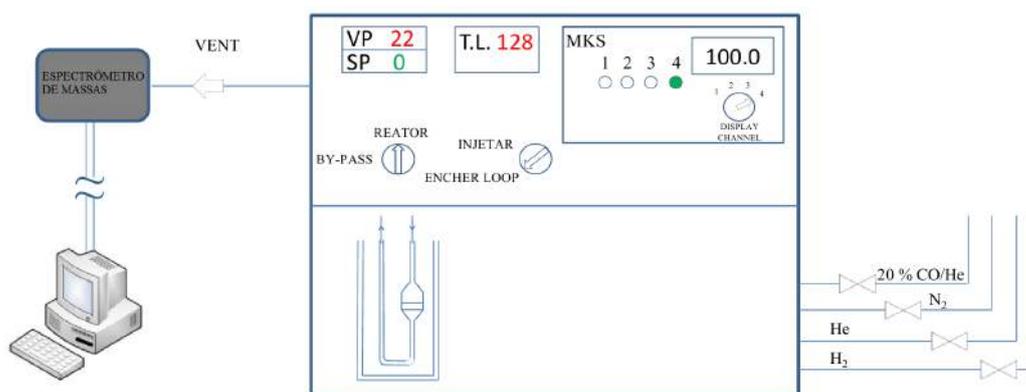


Figura 3.1: Esquema da unidade multipropósito.

As temperaturas empregadas na síntese dos catalisadores estudados nesta dissertação são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Temperaturas empregadas na síntese dos catalisadores estudados.

Catalisador	Temperatura de síntese
30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	450 °C
	500 °C
	550 °C
	600 °C
	650 °C
	700 °C
	750 °C
1 % Pd <sub>6</sub> P/SiO <sub>2</sub>	500 °C
1 % Pd 30 % Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub>	400 °C
	450 °C
	500 °C

Para facilitar a identificação das amostras, elas foram codificadas de acordo com as Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2: Codificação dos catalisadores Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzidos a diferentes temperaturas.

Identificação da amostra	Descrição
P450	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 450 °C
P500	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 500 °C
P550	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 550 °C
P600	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 600 °C
P650	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 650 °C
P700	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 700 °C
P750	Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 750 °C

Tabela 3.3: Codificação das amostras Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzidas a diferentes temperaturas.

Código da amostra	Descrição
Pd-P400	Pd Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 400 °C
Pd-P450	Pd Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 450 °C
Pd-P500	Pd Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> com temperatura de síntese igual a 500 °C

### 3.2.6 Passivação

O fosfeto de níquel é um material pirofórico e devido a essa característica o mesmo deve ser passivado após a sua síntese de modo a se evitar a sua oxidação total quando do seu contato com o ar atmosférico durante seu transporte ou manuseio.

O processo de passivação foi empregado neste trabalho para amostras a serem caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e Espectroscopia RAMAN e consistiu na passagem à temperatura ambiente de uma corrente de 0,5 % (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> para uma massa de 100 mg de catalisador durante 5 horas, imediatamente após a etapa de síntese.

## 3.3 Caracterização

### 3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de Raios-x foi empregada com o objetivo de caracterizar as amostras no que diz respeito à formação das fases cristalinas. A análise foi realizada em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) e filtro de níquel. O ângulo de difração ( $2\theta$ ) variou de 2 a  $90^\circ$  com velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e tempo de aquisição de 0,05 segundos por passo.

Como o equipamento empregado possui fenda de divergência variável, o difratograma sofreu interferência e a sua linha de base era sempre crescente. Para anular esse efeito de interferência a intensidade dos sinais foi compensada a partir de  $2\theta = 20^\circ$ , fazendo-se uma correção ponto a ponto empregando-se a Equação 3.1.

$$I_{corr} = \frac{I_{med} \operatorname{sen} \left( \frac{10\pi}{180} \right)}{\operatorname{sen} \left( \frac{(2\theta)\pi}{360} \right)} \quad (3.1)$$

A identificação das fases cristalinas dos materiais obtidas nos difratogramas foi realizada com auxílio do programa JADE 5.0 por comparação das linhas de difração obtidas com as existentes no banco de dados PC-PDF (*Power Diffraction File* – PDF para PC).

O tamanho de cristalito foi calculado empregando-se a equação de Scherrer [D'AGOSTINO (1992)], apresentada na Equação 3.2.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

Onde:

$D$  = diâmetro de cristalitos (nm)

$K$  = constante = 0,9394 (rad)

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente = 0,15418 nm

$\beta$  = alargamento do pico a meia altura (rad)

$\theta$  = ângulo de Bragg (rad)

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

A técnica de fluorescência de Raios-X permite a análise tanto qualitativa quanto quantitativa dos elementos presentes em uma amostra. Seu princípio é baseado na excitação dos elementos presentes na amostra, uma vez incidida radiação sobre ela. Cada elemento emite uma radiação característica e a intensidade dessa radiação

está relacionada com a concentração dessa espécie na amostra [TASCH e DAMIANI (2000)].

Os teores dos elementos presentes no precursor do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e do Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> foram calculados empregando-se a técnica de fluorescência de Raios-X empregando-se um equipamento Rigaku modelo RIX 3100. As amostras foram introduzidas na forma de pastilha, prensadas (3000 kgf) em uma prensa Carver Laboratory Press – Modelo C. Os cálculos de composição nominal e de razão atômica Ni/P podem ser encontradas no Apêndice A deste trabalho.

### **3.3.3 Redução a temperatura programada (TPR)**

O método de redução a temperatura programada consiste na redução de uma amostra a partir da passagem de um gás redutor (geralmente hidrogênio), sendo a temperatura elevada segundo uma taxa de aquecimento constante. Quando um espectrômetro de massas é acoplado ao reator onde a amostra a ser analisada foi previamente depositada, é possível acompanhar os sinais dos gases formados. Geralmente acompanha-se o sinal de formação da água ou de consumo do hidrogênio para a obtenção do perfil de redução.

Neste trabalho, o TPR foi realizado na unidade multipropósito, descrita na seção 3.2.5. O micro-reator de quartzo em forma de U foi preparado com a introdução de 100 mg da amostra a ser reduzida.

Numa primeira etapa, realizou-se um pré-tratamento da amostra com uma corrente de hélio (50 mL min<sup>-1</sup>), para que toda a umidade e gases adsorvidos fossem removidos. O pré-tratamento consistiu em elevar a temperatura do reator desde a ambiente até 500 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Alcançada a temperatura de 500 °C, a mesma foi mantida constante por um período de trinta minutos.

Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, esperou-se o sinal da água estabilizar e então iniciou-se a redução. O gás hidrogênio foi utilizado como redutor a uma vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>. O sistema foi aquecido de 30 °C a 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>.

### **3.3.4 Espectroscopia RAMAN**

Os espectros Raman foram obtidos empregando um espectrômetro LabRam HR / Horiba Jobin-Yvon, equipado com laser de He-Ne ( $\lambda=514,5$  nm), com um tempo de exposição de 5 segundos e número de repetições igual a 7, microscópio Olympus BX41, utilizando objetiva de 80x e grades de difração de 600 linhas mm<sup>-1</sup>. Foi empregado filtro de densidade ótica entre 0 e 0,3 para que fosse evitada a queima do material.

### 3.3.5 Fisissorção de N<sub>2</sub>

O valor de área específica dos precursores do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e do Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e da SiO<sub>2</sub> foi obtido através das isotermas de adsorção e dessorção do N<sub>2</sub> a 77 K (-196 °C), realizada no equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2000 da Micromeritics.

Anteriormente à medida de área propriamente dita, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo, a 300 °C por 6 horas.

Para os catalisadores com diferentes graus de redução, por sua vez, a medida de área específica ocorreu *in situ*, imediatamente após a redução, e foi empregado o método de B.E.T. de um ponto para o cálculo da área, segundo a metodologia descrita em TEIXEIRA DA SILVA (1994). Numa primeira etapa, foram realizados pulsos de calibração de N<sub>2</sub> puro enquanto passava pelo reator uma corrente de 30 % N<sub>2</sub>/He. Após a etapa de calibração, o reator era submerso em N<sub>2</sub> líquido, quando ocorria o fenômeno de adsorção, caracterizado pela formação de picos negativos e, em seguida, o recipiente contendo N<sub>2</sub> líquido era removido e o reator voltava à temperatura ambiente, quando ocorria o fenômeno de dessorção, caracterizado pela formação de picos positivos. Esse processo foi repetido três vezes para que os erros experimentais fossem minimizados. Essas etapas são exemplificadas na Figura 3.2.

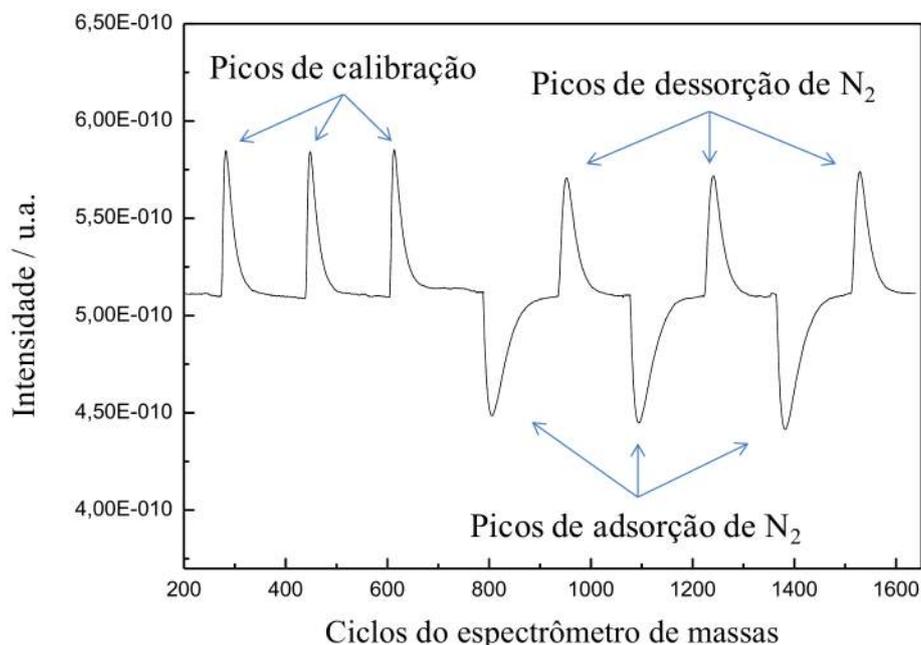


Figura 3.2: Exemplo de picos de calibração, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> realizados para determinação do valor de área específica.

A quantidade de matéria de N<sub>2</sub> dessorvida foi calculada a partir da Equação 3.3.

$$n_{des} = \frac{\bar{A}_{des}}{\bar{A}_{cal}} n_{cal} \quad (3.3)$$

Onde:

$\bar{A}_{des}$  = média das áreas dos picos de dessorção

$\bar{A}_{cal}$  = média das áreas dos picos de calibração

$n_{cal}$  = quantidade de matéria de N<sub>2</sub> presente em cada pulso de calibração

A quantidade de matéria de N<sub>2</sub> presente no pulso de calibração, por sua vez, foi calculada a partir da Equação 3.4.

$$n_{cal} = \frac{PV_{LOOP}}{RT} \quad (3.4)$$

Onde:

$P$  = pressão empregada = 1 atm

$V_{LOOP}$  = volume presente no loop = 0,002396 L

$R$  = constante dos gases ideais = 0,082057 atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

$T$  = temperatura = 298 K

A área específica da amostra foi, então, calculada empregando-se a Equação 3.5.

$$S = \frac{n_{des} N_A A}{m} \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.5)$$

Onde:

$N_A$  = número de Avogadro = 6,02.10<sup>23</sup> moléculas mol<sup>-1</sup>

$A$  = área de cobertura de uma molécula de N<sub>2</sub> = 1,6.10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup>

$\frac{P}{P_0}$  = pressão parcial de N<sub>2</sub> na mistura gasosa = 0,3

$m$  = massa da amostra (g)

### 3.3.6 Quimissorção de CO

Com o objetivo de quantificar os sítios ativos presentes nas diferentes amostras, foram realizadas medidas de quimissorção de CO *in situ*, logo após as etapas de redução e de fisissorção de N<sub>2</sub>. Na unidade multipropósito, o gás de arraste foi alterado para hélio, e o gás que passava no *loop* para 20 % CO/He.

Esperou-se o sinal referente ao íon  $m/z = 28$  estabilizar e, então, foram injetados pulsos de CO até que as áreas ficassem constantes no espectrômetro de massas.

O perfil desse sinal do íon  $m/z = 28$  capturado pelo espectrômetro de massas é apresentado na Figura 3.3.

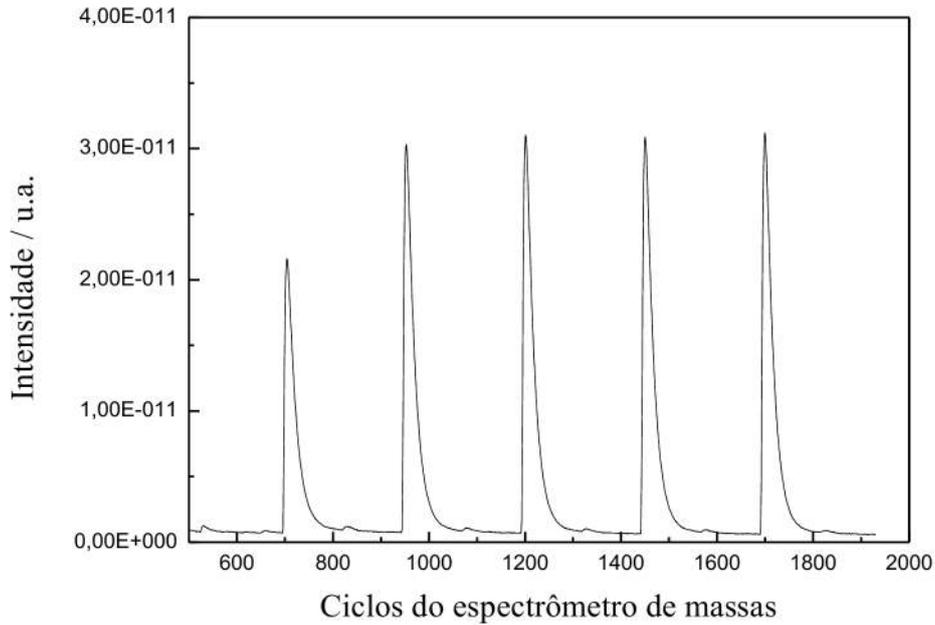


Figura 3.3: Perfil da quimissorção de CO.

O cálculo da quantidade de sítios ativos ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) foi realizado segundo a Equação 3.6.

$$CO_{TOTAL} = \frac{n_{CO_{LOOP}}}{m} \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left( 1 - \frac{A_i}{A_{cte}} \right) 10^6 \quad (3.6)$$

Onde:

$N_{inj}$  = número de injeções de pulsos

$A_i$  = área do pico “i”

$A_{cte}$  = média das áreas constantes dos picos

$m$  = massa da amostra

$n_{CO_{LOOP}}$  = quantidade de matéria de CO presente no loop

A quantidade de matéria de CO presente no pulso, por sua vez, foi calculada empregando-se a Equação 3.7.

$$n_{CO_{LOOP}} = \frac{PV_{LOOP}}{RT} 0,2 \quad (3.7)$$

### 3.3.7 Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO

Após a quimissorção de CO, a técnica de TPD foi empregada com o objetivo de identificar a força dos sítios ativos presentes no catalisador. A amostra foi aquecida sob corrente de He desde a temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> e uma vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>. Durante o experimento o sinal referente ao íon m/z = 28 foi monitorado continuamente.

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

As análises de XPS foram realizadas nas amostras passivadas após a redução com o objetivo de avaliar a composição da sua superfície. Essas análises foram realizadas na Universidade Federal Fluminense (UFF), no Laboratório Reatores Cinética e Catálise (RECAT), em um equipamento Escalab 250X, da Thermo Scientific, com fonte de radiação AlK $\alpha$  com monocromador.

As medidas foram realizadas adquirindo-se, numa primeira etapa, o espectro geral varrendo uma ampla região com energia de ligação de 1350 a 0 eV com passo de 1 eV, e energia de passagem de 100 eV. Em seguida, foram realizadas medidas nas regiões específicas para os componentes silício, fósforo, níquel, carbono e oxigênio nas regiões com energia de ligação de 110 a 95 eV, 144 a 124 eV, 890 a 844 eV, 289 a 279 eV, e 545 a 525 eV, respectivamente. A energia de passagem empregada para essas medidas foi de 25 eV.

Os espectros foram processados no programa CasaXPS. Todos os espectros obtidos tiveram o *background* subtraído considerando uma curva de formato tipo SHIRLEY (1972). Foram realizadas correções devido ao carregamento estático nas energias de ligação das espécies avaliadas a partir da região do C 1s, empregando o valor de referência de 284,6 eV. A decomposição dos picos das espécies P e Ni foi realizada com ajuste de curvas com formato Gaussiano. A análise quantitativa foi feita a partir da razão entre a área integrada e o fator de sensibilidade, sendo esse 1 para o C 1s, 22,2 para o Ni 2p, 0,817 para o Si 2p, 1,19 para o P 2p, e 2,93 para o O 1s.

### 3.3.9 Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade composta por um reator de quartzo tubular em U, um saturador, um banho termostático (Fluxo Tecnologia FT-2064), um controlador de temperatura (Therma TH90DP-202-000), um controlador de vazão de quatro canais (MKS Type 247) e um cromatógrafo a gás (SHIMADZU GC-2014) acoplado em linha com o reator. Todas as linhas da unidade foram mantidas em 127 °C por uma fita de aquecimento ligada a um controlador de

temperatura (Inova SI) para que não houvesse condensação do reagente. O esquema da unidade de avaliação catalítica é apresentado na Figura 3.4.

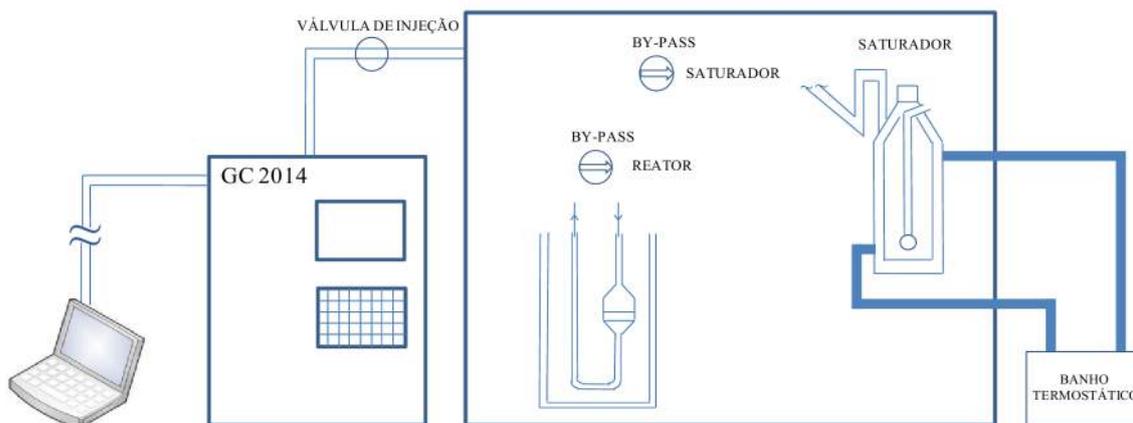


Figura 3.4: Esquema da unidade de reação de HDS.

As reações catalisadas pelo  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  e pelo  $\text{Pd Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  foram realizadas com base no esquema apresentado na Figura 3.5.

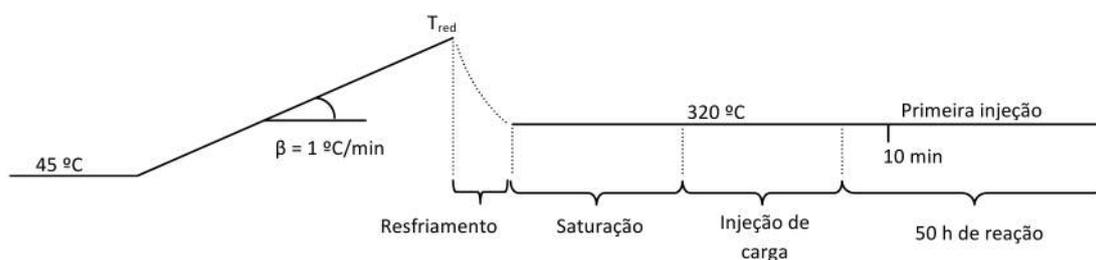


Figura 3.5: Representação da sequência de temperaturas empregadas na avaliação catalítica do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  e do  $\text{Pd Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  para reação de HDS do tiofeno.

A redução aconteceu desde a temperatura de 45 °C até a temperatura de redução desejada com uma taxa de aquecimento de 1 °C  $\text{min}^{-1}$ . Para o catalisador  $\text{Pd Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , a temperatura de redução foi mantida por 1 hora. O gás utilizado foi  $\text{H}_2$ , com uma vazão de 200  $\text{mL min}^{-1}$  para cada 200 mg de catalisador.

Após ser atingida a temperatura de redução, e esperado 1 hora para os testes com  $\text{Pd Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , o gás foi trocado de  $\text{H}_2$  para  $\text{He}$ , mantida a vazão de 200  $\text{mL min}^{-1}$ , até que a temperatura diminuísse para 320 °C.

Quando a temperatura de reação foi atingida, o reator foi colocado em *by-pass* e o gás trocado de hélio para hidrogênio, e a corrente passou a circular pelo saturador. A vazão foi alterada para 30  $\text{mL min}^{-1}$  resultando em uma corrente com composição 3,19 % (mol/mol)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$ , e para que essa composição fosse alcançada, o banho

térmico foi mantido a 2,3 °C. O sistema foi mantido nessas condições por cerca de 1 hora.

Após a estabilização da carga, foram realizadas injeções, até que a área do tiofeno ficasse constante. Em geral, foram realizadas de três a quatro injeções.

Depois que a área do tiofeno estava constante, a válvula foi posicionada em “reator”, e a reação iniciada. Decorridos 10 minutos de reação, foi realizada a primeira injeção. A partir daí, a cada 70 minutos foi injetada uma nova amostra, até que tivessem sido decorridas 50 horas de reação.

As reações catalisadas pelo Pd<sub>6</sub>P/SiO<sub>2</sub> foram realizadas com base no esquema apresentado na Figura 3.6.

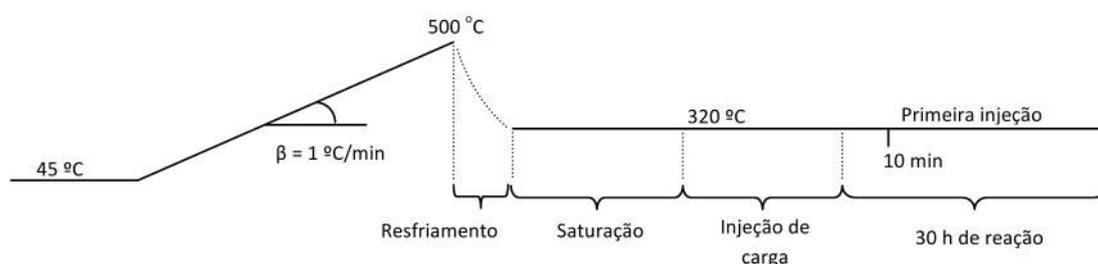


Figura 3.6: Representação da sequência de temperaturas empregadas na avaliação catalítica do Pd<sub>6</sub>P/SiO<sub>2</sub> para reação de HDS do tiofeno.

O processo de avaliação catalítica para o Pd<sub>6</sub>P/SiO<sub>2</sub> foi bastante similar ao do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e ao do Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, exceto pela temperatura de redução que foi fixada em 500 °C e a duração da reação em 30 horas.

A conversão da reação foi calculada com base na relação entre as áreas dos produtos (1-buteno, trans-buteno, cis-buteno e butano) e reagente (tiofeno), de acordo com a Equação 3.8.

$$X_A = \frac{A_{buteno} + A_{butano} + A_{trans-buteno} + A_{cis-buteno}}{A_{buteno} + A_{butano} + A_{trans-buteno} + A_{cis-buteno} + A_{tiofeno}} \times 100 \quad (3.8)$$

As áreas de cada componente sofreram uma correção de acordo com a calibração do equipamento para cada padrão, sendo as áreas corrigidas obtidas a partir das áreas medidas divididas pelo fator de resposta em massa, sendo eles iguais a 1 para os produtos e 0,57 para o tiofeno.

### 3.4 Investigação da ação de PdO/SiO<sub>2</sub> sobre a redução de Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> empregando diferentes configurações

Foram montadas três configurações com os precursores PdO/SiO<sub>2</sub> e Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>, conforme apresentado na Figura 3.7. O objetivo desta parte do trabalho foi investigar se é necessário que as partículas de paládio e fosfato estejam em contato íntimo ou se uma simples mistura física entre os precursores PdO/SiO<sub>2</sub> e Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> é suficiente para que haja a diminuição da temperatura de síntese do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> em consequência da ocorrência do *spillover* de hidrogênio na presença do paládio.



Figura 3.7: Configurações empregadas para investigação da necessidade de proximidade das partículas de paládio e fosfato a nível de impregnação para ocorrência do *spillover* de hidrogênio.

As amostras Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> e PdO/SiO<sub>2</sub> foram, para todas as configurações apresentadas na Figura 3.7, reduzidas com hidrogênio puro (100 mL min<sup>-1</sup>) segundo uma programação que consistiu em elevar a temperatura desde a ambiente até 1000 °C a uma taxa de 1 °C min<sup>-1</sup> empregando a unidade multipropósito da Figura 3.1 e monitorando continuamente o sinal da água.

Anteriormente à redução, as amostras foram pré-tratadas a 500 °C por meia hora com uma corrente de hélio (50 mL min<sup>-1</sup>) segundo um programa que consistiu em elevar a temperatura do reator desde a ambiente até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização do precursor ( $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ )

Após a síntese do precursor, o mesmo foi estudado empregando diversas técnicas de análise a fim de caracterizá-lo quanto à fase cristalina formada, composição elementar, área específica, cinética de redução, dentre outras. Os resultados obtidos empregando as diversas técnicas de caracterização são apresentados a seguir.

#### 4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

De modo a avaliar a natureza das fases cristalinas formadas no precursor e se a natureza amorfa do suporte foi mantida após a etapa de impregnação, foi empregada a difração de Raios-X. Os resultados são apresentados na Figura 4.1.

Os difratogramas obtidos mostram que a sílica apresentou um pico largo com máximo em torno de  $2\theta = 22^\circ$ , enquanto que o  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  apresentou o mesmo pico, com a adição de outro com máximo em torno de  $2\theta = 32^\circ$  também bastante largo e pouco intenso. Esse segundo pico observado para o  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  é característico do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  amorfo, conforme reportado por JORGE (2012). Esse resultado indica que a impregnação do fosfato não alterou as fases cristalinas do suporte. Além disso, como tanto a sílica quanto o fosfato apresentaram picos largos e pouco intensos, os dois materiais podem ser classificados como amorfos.

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

A técnica de fluorescência de Raios-X foi empregada com o objetivo de quantificar os elementos presentes no precursor, além de permitir o cálculo da razão atômica Ni/P global. Os resultados de FRX são apresentados na Tabela 4.1.

Os resultados de FRX indicam que o precursor formado tem composição química próxima à da nominal. Foi observado um excesso de fósforo na amostra, o que

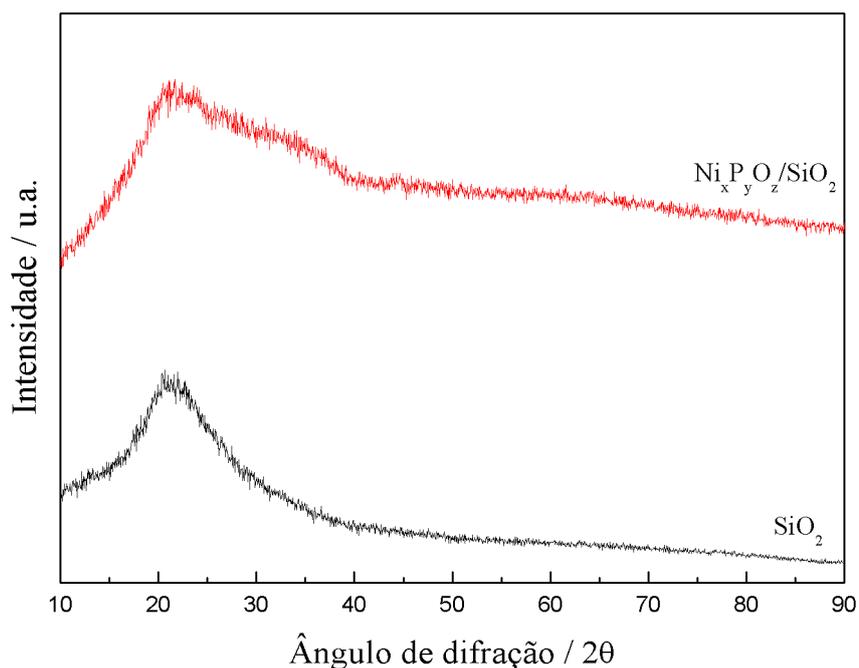


Figura 4.1: Difratoograma de Raios-X para as amostras  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

justifica o fato da razão atômica Ni/P ser menor do que a razão nominal. Esse excesso é benéfico para o catalisador, uma vez que para que haja formação da fase ativa  $\text{Ni}_2\text{P}$  após a redução do precursor é necessário que a razão Ni/P seja, no máximo, de 2:1,22 (SAWHILL *et al.* (2005)).

Tabela 4.1: Composição química real e nominal do precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

Amostra	NiO (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	$\text{SiO}_2$ (%)	Razão Ni/P
Composição real	23,5	22,2	54,3	2:1,9
Composição nominal	24,5	18,6	56,9	2:1,6

### 4.1.3 Fisissorção de $\text{N}_2$

Os valores de área específica foram determinados empregando-se a fisissorção de  $\text{N}_2$  a  $-196$  °C, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de área específica da sílica e do precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

Amostra	Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$\text{SiO}_2$	168
$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$	80

Da análise dos valores apresentados na Tabela 4.2 observa-se que o valor de área do precursor foi aproximadamente metade do apresentado pelo suporte. É

importante notar que a sílica empregada como suporte é um material não poroso, já que se trata de uma sílica obtida por pirólise de solução de tetraetilortossilicato (TEOS) em *spray-drying*.

#### 4.1.4 Redução a temperatura programada (TPR)

O TPR da amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  foi realizado com o objetivo de investigar a cinética de redução e determinar a temperatura do máximo de redução, sendo o resultado obtido apresentado na Figura 4.2.

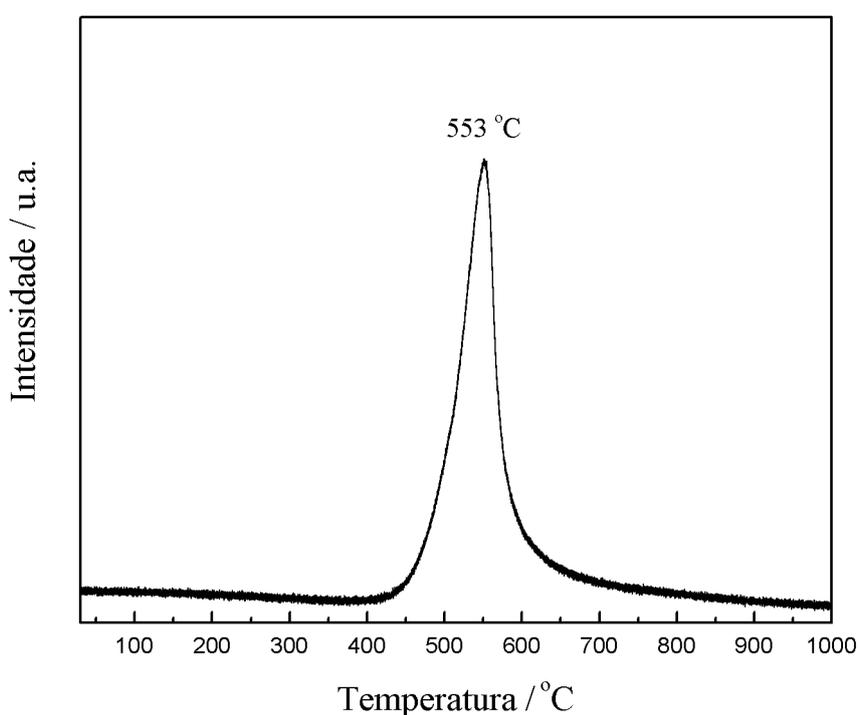


Figura 4.2: Perfil de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  durante a redução a temperatura programada de  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  com taxa de aquecimento de  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

É possível observar que a redução do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  apresenta um único pico de formação de água com máximo em torno de  $553\text{ }^\circ\text{C}$ , o que significa que a formação do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  ocorreu em apenas uma etapa. A análise da Figura 4.2 permite concluir também que a redução completa da amostra ocorreu em torno de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , uma vez que nessa temperatura o sinal de formação da água praticamente já retornou à linha de base. Esse comportamento justifica o fato de a temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  ser usualmente  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , conforme reportado por PRINS e BUSSELL (2012).

Os perfis de redução de  $30,2\text{ \% NiO}/\text{SiO}_2$  (m/m) e de  $22,9\text{ \% P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (m/m)

são apresentados na Figura 4.3. A ligação P – O no fosfato é forte e sua redução ocorre somente em temperaturas elevadas, na faixa de 500 - 900 °C. Por outro lado, o óxido metálico é totalmente reduzido em temperaturas baixas, em torno de 400 °C. Provavelmente, para síntese do fosfeto de níquel, quando as primeiras partículas de metal se formam, elas são capazes de dissociar as moléculas de hidrogênio em hidrogênio atômico, o qual promove a transformação das espécies de fósforo a fosfina, a qual fosfeta as partículas metálicas ou se decompõe em átomos de fósforo, que também podem fosfetar as partículas de metal [PRINS e BUSSELL (2012)].

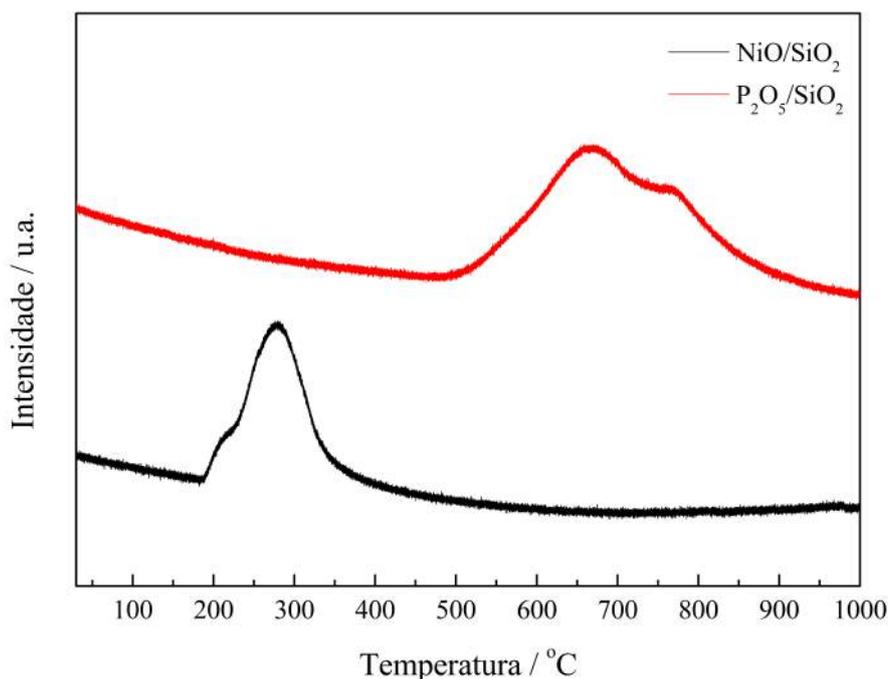


Figura 4.3: Perfis de redução de 30,2 % NiO/SiO<sub>2</sub> (m/m) e de 22,9 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> (m/m) com taxa de aquecimento de 1 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A superfície do precursor Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> foi investigada empregando-se a técnica de XPS de modo a se avaliar a natureza das espécies de fósforo e níquel presentes, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.4.

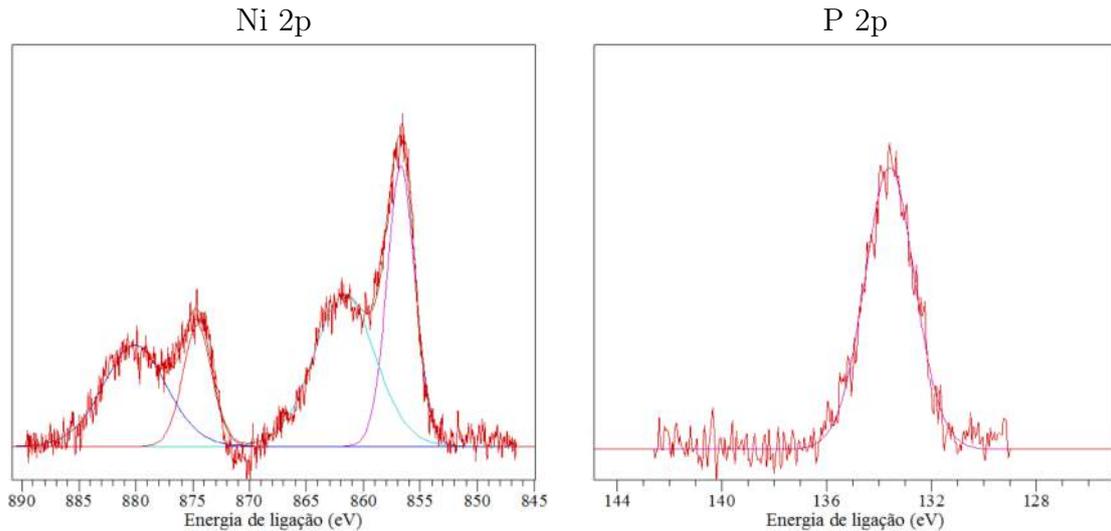


Figura 4.4: Espectros de XPS do precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

De acordo com WAGNER *et al.* (1979), o níquel na sua forma óxido, com estado de oxidação 2+, apresenta picos na região 2p característicos do desdobramento spin-órbita, atribuídos ao Ni 2p<sub>3/2</sub> e Ni 2p<sub>1/2</sub>. O pico referente ao Ni 2p<sub>3/2</sub> possui energia de ligação entre 855 e 857 eV [WAGNAR *et al.* (2013)], enquanto que o pico característico do Ni 2p<sub>1/2</sub> apresenta energia de ligação em torno de 861,9 eV, ou seja, a separação entre os picos referentes ao Ni 2p<sub>3/2</sub> e Ni 2p<sub>1/2</sub> é de aproximadamente 18,4 eV [ZAFIROPOULOU *et al.* (2010)].

No que diz respeito ao fósforo, o espectro característico do nível 2p também é desdobrado em dois – P 2p<sub>3/2</sub> e P 2p<sub>1/2</sub> – devido ao desdobramento spin-órbita. Porém, a distância entre esses picos é de aproximadamente 0,84 eV. Esse valor é inferior à resolução do equipamento, a qual é da ordem de 1 eV. Por essa razão, o espectro do nível 2p do fósforo é caracterizado por um único pico, com máximo em torno de 133,3 – 135,5 eV, segundo WAGNER *et al.* (1979), sendo característico do fósforo com número de oxidação +5, ou seja, de grupos como fosfatos ou óxidos de fósforo.

A Tabela 4.3 apresenta os valores calculados de concentração atômica superficial para as espécies presentes no fosfato precursor.

Tabela 4.3: Concentração e razão atômica dos principais elementos presentes na superfície do fosfato precursor.

Amostra	O	Ni	P	Razão atômica Ni/P
$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$	80,0	12,3	7,7	1,6

A amostra de fosfato precursor foi sintetizada de maneira a que a razão atômica Ni/P fosse de 2:1,6 (1,25) para que fosse garantida a formação da fase pura  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  após a sua redução. Porém, enquanto que os resultados de FRX re-

velaram que a razão atômica global Ni/P global foi de 2:1,9 (1,05), os resultados de XPS mostraram que a razão atômica Ni/P superficial foi superior à razão *bulk*, indicando que o fósforo encontra-se em maior quantidade no interior da amostra, e não na sua superfície.

#### 4.1.6 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi empregada com o objetivo de caracterizar as amostras no que diz respeito à identificação dos grupos presentes nas mesmas. Os resultados da caracterização da sílica e do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  são apresentados na Figura 4.5.

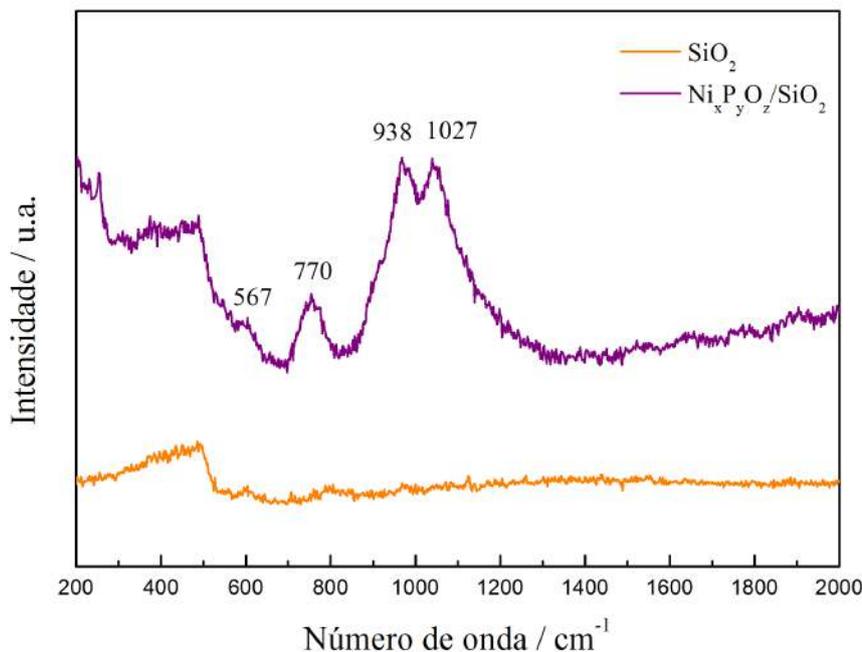


Figura 4.5: Espectros de RAMAN do precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  e da sílica.

Dos espectros apresentados na Figura 4.5 pode-se concluir que a incorporação do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  à sílica não conduziu a nenhuma alteração no suporte, uma vez que a banda característica da sílica localizada na região de  $350 - 500 \text{ cm}^{-1}$  ainda é observada no espectro do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$ . Além disso, foi possível observar a presença de mais três picos do espectro. Segundo RAMANA *et al.* (2006), o grupo  $(\text{PO}_4)^{3-}$  apresenta picos com frequência  $\nu_1 = 938 \text{ cm}^{-1}$ , um dubleto em  $\nu_2 = 465 \text{ cm}^{-1}$  e dois modos de tripleto degenerados,  $\nu_3 = 1027 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_4 = 567 \text{ cm}^{-1}$ , onde os picos com frequência  $\nu_1$  e  $\nu_3$  estariam associados às ligações P-O, enquanto que os de frequência  $\nu_2$  e  $\nu_4$  envolveriam a ligação O-P-O simétrica e assimétrica com pequena contribuição da vibração do P. Já o pico na região entre  $750$  e  $780 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao NiO,

estando em concordância com os resultados obtidos por DIETZ *et al.* (1971). Esses resultados permitem supor que além da fase  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  proposta por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), há a presença de espécies  $\text{NiO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  não observadas por DRX.

## 4.2 Caracterização dos catalisadores ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ )

### 4.2.1 Redução a temperatura programada (TPR)

Os catalisadores foram ativados por TPR *in situ* desde a temperatura ambiente até a temperatura desejada na unidade multipropósito descrita na seção 3.2.5, após a temperatura de síntese ser atingida, a redução foi interrompida para posterior caracterização de área específica, quimissorção e TPD de CO. A evolução do perfil de TPR para os diversos catalisadores com temperatura de síntese de 450 até 750 °C é apresentada na Figura 4.6. Conforme era esperado, os resultados indicam que as amostras reduzidas a temperaturas mais elevadas apresentam um perfil completo de redução, enquanto que em temperaturas de redução mais baixas, as amostras só apresentam parte do perfil de redução.

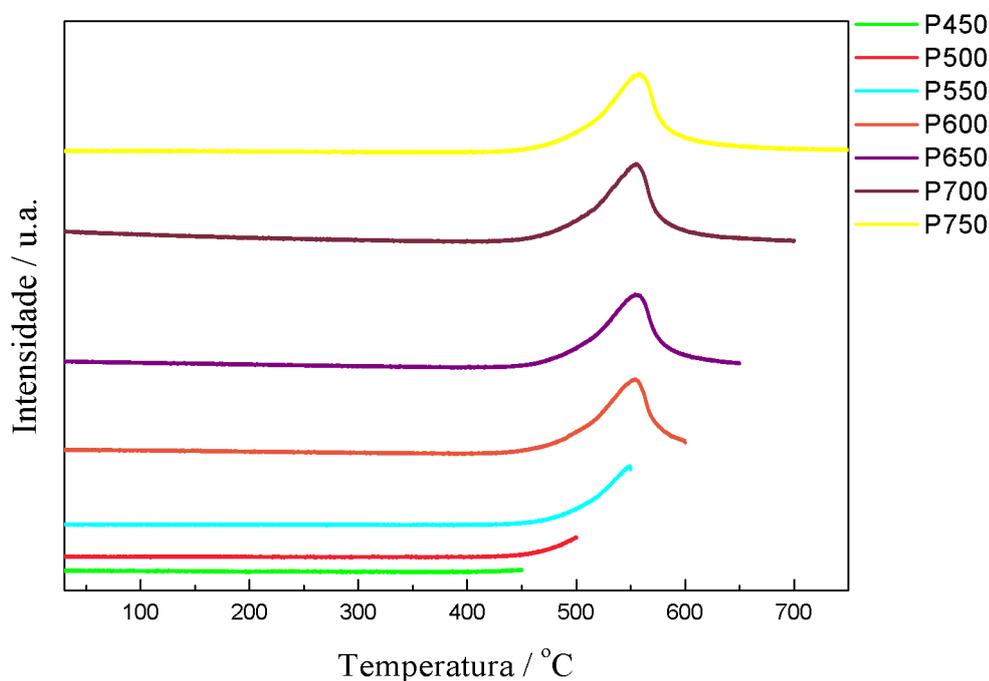


Figura 4.6: Perfil de redução a temperatura programada do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  reduzido a diferentes temperaturas com taxa de aquecimento de  $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

À temperatura de 500 °C pode-se perceber o início da redução associada à formação da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$  a partir da presença de um único pico de formação de água

no perfil apresentado, sendo claro o retorno à linha de base a partir do catalisador reduzido a 650 °C. Esse comportamento sugere que para a temperatura de 450 °C não há formação da fase fosfeto. Para as temperaturas de 500 – 600 °C, há uma formação parcial do fosfeto de níquel, sendo que há a redução completa a partir de 650 °C.

## 4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Após a síntese das amostras com diferentes temperaturas finais de redução, as mesmas foram passivadas e analisadas por DRX, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.7.

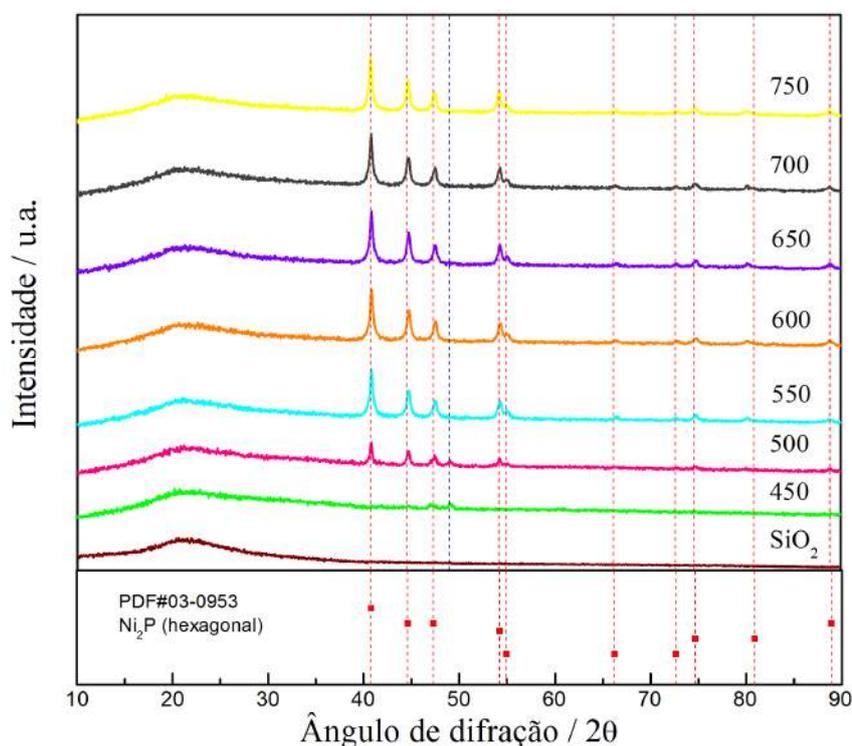


Figura 4.7: Difratograma de Raios-X das amostras SiO<sub>2</sub>, P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750.

Quando a amostra Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> foi reduzida a 450 °C, houve formação de um pico pouco intenso em  $2\theta = 48,9^\circ$  referente à fase Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> indicando que ocorreu, a julgar pelo perfil de TPR da Figura 4.6, uma redução em pequena extensão do Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. A fase fosfeto Ni<sub>2</sub>P começou a ser observada quando a temperatura de redução de 500 °C foi empregada, mas com baixa cristalinidade e baixa intensidade dos picos de difração. A partir da temperatura de redução de 550 °C pode-se observar picos mais intensos em  $2\theta = 40,8^\circ$ ,  $44,6^\circ$ ,  $47,3^\circ$ ,  $54,2^\circ$  e  $88,9^\circ$ , característicos da fase Ni<sub>2</sub>P.

Esses resultados indicam que a redução do precursor resultou na formação de

uma única fase, a fase Ni<sub>2</sub>P, exceto para as temperaturas de 450 e 500 °C, quando foi possível observar um pico de baixa intensidade em torno de  $2\theta = 49^\circ$ , que é atribuído à fase intermediária Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> [WANG *et al.* (2002)].

Dos difratogramas apresentados na Figura 4.7 foi possível calcular o tamanho médio de cristalito para as amostras empregando diferentes temperaturas de redução, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Diâmetro médio do cristalito das amostras de Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas.

Amostra	Diâmetro médio do cristalito (nm)
P450	–
P500	33
P550	25
P600	25
P650	24
P700	24
P750	25

A Tabela 4.4 indica que a amostra reduzida a 500 °C apresentou um diâmetro médio de cristalito ligeiramente superior às demais. Esse resultado pode estar associado a erros de medida já que essa amostra não apresentou um elevado grau de cristalinidade.

As demais amostras (reduzidas entre 550 e 750 °C) apresentaram praticamente o mesmo diâmetro médio de cristalito, sugerindo que o mesmo não sofreu influência da temperatura final de redução empregada. Não foi possível identificar o diâmetro médio de cristalito para a amostra P450 pois a essa temperatura não se observou a presença de linhas de difração associadas ao Ni<sub>2</sub>P.

### 4.2.3 Fisissorção de N<sub>2</sub>

Os valores de área específica para os catalisadores medidos *in situ* empregando fisissorção de N<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores de área específica para Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas.

Amostra	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
P450	82
P500	82
P550	80
P600	84
P650	81
P700	84
P750	82

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 mostram que os valores de área específica das amostras reduzidas a diferentes temperaturas permaneceram constantes

quando comparado com o precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  ( $S_g = 80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

#### 4.2.4 Quimissorção de CO

A quantificação de sítios ativos foi realizada empregando a técnica de quimissorção de CO, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Quimissorção de CO para as amostras  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  obtidas a diferentes temperaturas de redução.

Amostra	CO quimissorvido ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
P450	0
P500	0
P550	34
P600	50
P650	54
P700	67
P750	35

Para as temperaturas de síntese de 450 e 500 °C não foi possível quantificar os sítios ativos, uma vez que a essas temperaturas praticamente não houve redução do fosfato a fosfeto.

Para as temperaturas de 550 a 700 °C, é observado um aumento do valor de CO quimissorvido com o aumento da temperatura.

Quando a temperatura de 750 °C foi empregada, houve um decréscimo na quantidade de CO quimissorvido. Esse resultado não pode ser atribuído à ocorrência de sinterização das partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  já que os resultados de tamanho médio de cristalito (Tabela 4.4) praticamente não se alteraram em função da temperatura de síntese. Provavelmente a diminuição do valor de quimissorção observada quando a temperatura de síntese foi elevada de 700 a 750 °C está associada a uma modificação das espécies ativas de níquel, com uma diminuição dos sítios do tipo Ni(2) conforme proposto por PRINS e BUSSELL (2012).

#### 4.2.5 Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO

A técnica de dessorção a temperatura programada foi empregada com o objetivo de avaliar a natureza e força dos sítios ativos presentes nos catalisadores, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.8.

A dessorção em branco foi realizada para a amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  previamente pré-tratada a 500 °C com hélio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). Após o pré-tratamento, esperou-se atingir a temperatura ambiente e em seguida a amostra foi aquecida até 1000 °C sob corrente de hélio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ). O resultado obtido indica que a amostra possui alguma contaminação que é desorvida em torno de 800 °C. À medida que

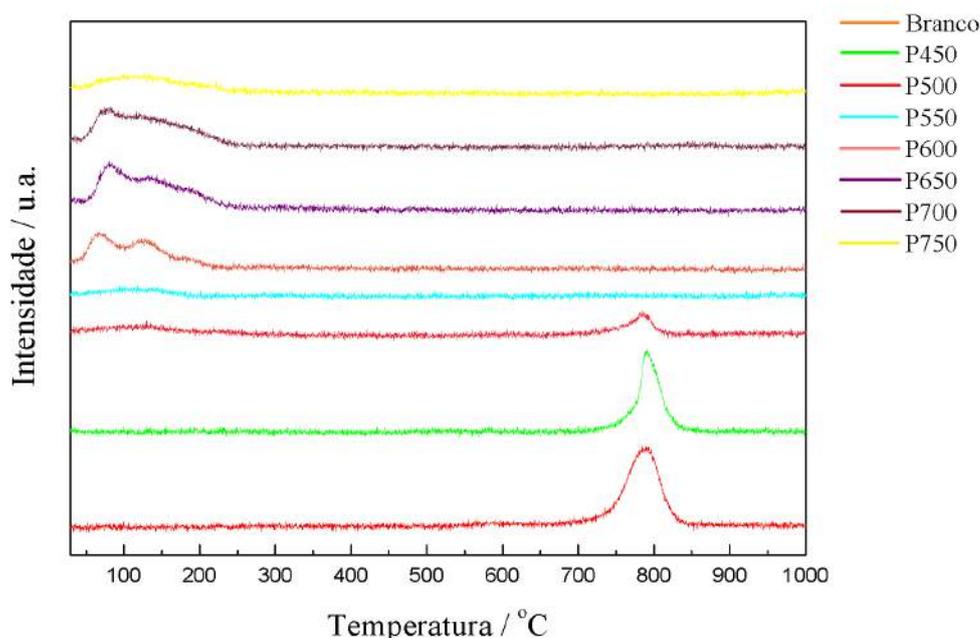


Figura 4.8: Perfis de dessorção a temperatura programada para as amostras de  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  sintetizadas a diferentes temperaturas.

a temperatura de síntese foi elevada, esse pico referente a essa contaminação desapareceu, dando lugar a um pico com máximo localizado em torno de 100 °C e um ombro a 150 °C, que estão relacionados ao CO quimissorvido. Esses picos tiveram sua intensidade aumentada a partir da temperatura de redução de 600 °C, indicando que a partir dessa temperatura uma grande parte do fosfato foi efetivamente reduzida a fosfeto, o que está de acordo com os resultados de DRX e TPR. Para o catalisador sintetizado a 750 °C, observa-se que houve a junção dos picos, formando um único pico largo com máximo em torno de 130 °C, o que pode estar associado a uma modificação da natureza da fase ativa explicando assim a diminuição no valor de quimissorção de CO observado.

#### 4.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A Figura 4.9 apresenta os espectros de XPS para os catalisadores  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  sintetizados a diferentes temperaturas de redução, os quais são comparados ao espectro do precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

A análise dos espectros da Figura 4.9 revela que houve o surgimento de um novo pico referente ao Ni  $2p_{3/2}$  em torno de 853,1 eV característico do fosfeto de níquel [WAGNAR *et al.* (2013)], e que aumenta de intensidade com a elevação da temperatura de síntese. Este pico apresentou um pico satélite em torno de 870,2

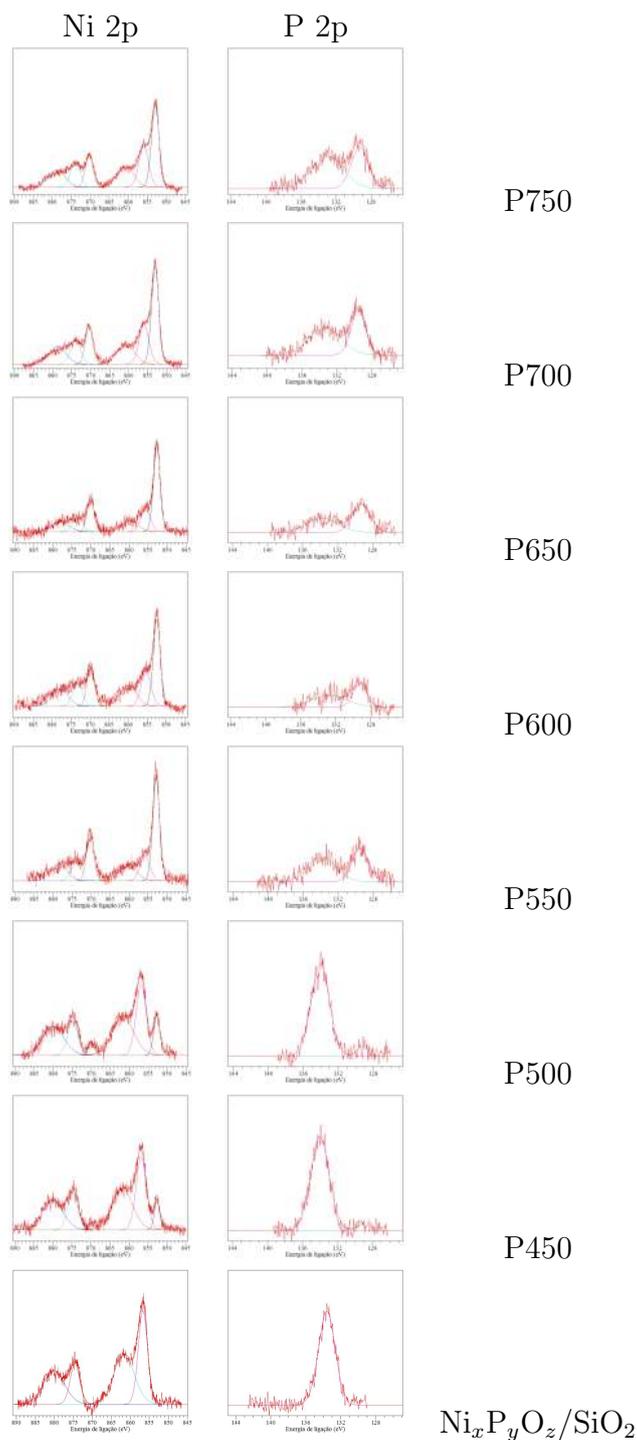


Figura 4.9: Espectros de XPS das amostras  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750.

eV, sendo a distância entre os dois de 17,1 eV.

A intensidade do pico associado ao  $\text{Ni}_2\text{P}$  é consideravelmente menor para as amostras reduzidas a 450 e 500 °C, indicando que nessas amostras houve uma formação mínima superficial da fase fosfeto, o que está de acordo com os valores nulos obtidos para quimissorção de CO. Quando a temperatura de redução foi superior a 550 °C, pode-se observar que a intensidade do pico referente ao  $\text{Ni}_2\text{P}$  aumentou

de intensidade, indicando que a concentração superficial aumentou. Não é possível comparar a intensidade dos picos entre as temperaturas de 550 °C até 750 °C pelo fato de as amostras terem sido passivadas para a realização da análise.

No que diz respeito ao espectro do fósforo, à medida que o precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  foi reduzido de fosfato a fosfeto, houve o surgimento de um novo pico com energia de ligação 129,5 eV, característico do fósforo presente no fosfeto de níquel [ZAFIROPOULOU *et al.* (2010)].

A Tabela 4.7 apresenta os valores de concentração atômica para as espécies reduzidas a diferentes temperaturas.

Tabela 4.7: Concentração e razão atômica dos principais elementos presentes na superfície dos catalisadores  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  reduzidos a diferentes temperaturas.

Amostra	Concentração atômica			Razão atômica Ni/P
	O	Ni	P	
Precursor	80,0	12,3	7,7	1,6
P450	80,7	10,8	8,5	1,3
P500	80,4	11,2	8,4	1,3
P550	85,1	8,2	5,7	1,4
P600	86,0	9,9	4,1	2,4
P650	87,7	7,0	5,3	1,3
P700	87,6	8,3	4,1	2,0
P750	87,0	8,4	4,6	1,8

De acordo com o que foi apresentado na Tabela 4.1, a razão Ni/P teórica foi de 1,25. A Tabela 4.7 mostra que todos os catalisadores avaliados apresentaram razão Ni/P superior ao valor teórico.

As amostras com temperatura de redução superior a 550 °C apresentaram concentração de oxigênio superficial superior àquelas reduzidas a 450 e 500 °C, o que pode ser atribuído a uma maior formação de fosfeto de níquel superficial, como verificados nos perfis de TPR, ou seja, quanto mais fosfeto superficial formado, maior a oxidação, e conseqüente maior concentração de oxigênio na superfície.

#### 4.2.7 Espectroscopia RAMAN

A Figura 4.10 apresenta os resultados referentes à espectroscopia RAMAN para os catalisadores  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  reduzidos a diferentes temperaturas.

Os espectros apresentados na Figura 4.10 sugerem que, à medida que o precursor  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  foi reduzido a  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , as bandas referentes ao  $(\text{PO}_4)^{3-}$  e ao NiO desapareceram, ficando presente apenas a banda característica do suporte. Esse resultado comprova que a formação do fosfeto de níquel se dá a partir de temperaturas superiores a 550 °C.

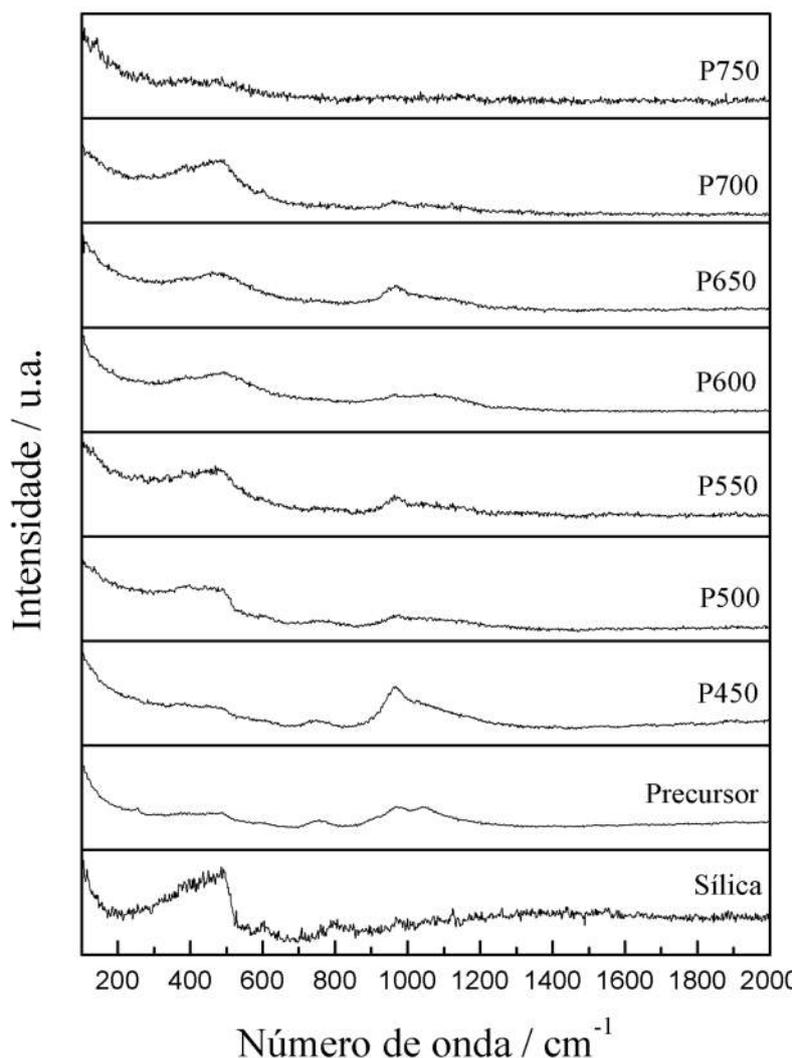


Figura 4.10: Espectros de RAMAN para a sílica,  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750.

Alguns espectros apresentam um traço remanescente do pico referente ao fosfato. Isso se deve, provavelmente, à oxidação do catalisador submetido a passivação e ao excesso de fósforo necessário para formação da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

### 4.3 Avaliação catalítica ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ )

As amostras sintetizadas a diferentes temperaturas foram avaliadas na reação de HDS do tiofeno à pressão atmosférica sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.11.

A conversão do tiofeno aumentou à medida que a temperatura de síntese foi elevada, até 700 °C, e então, diminuiu para a amostra sintetizada a 750 °C. A partir desses resultados, pode-se supor que quanto maior o grau de redução do catalisador maior a conversão de tiofeno. Quando a temperatura de 750 °C foi empregada, foi

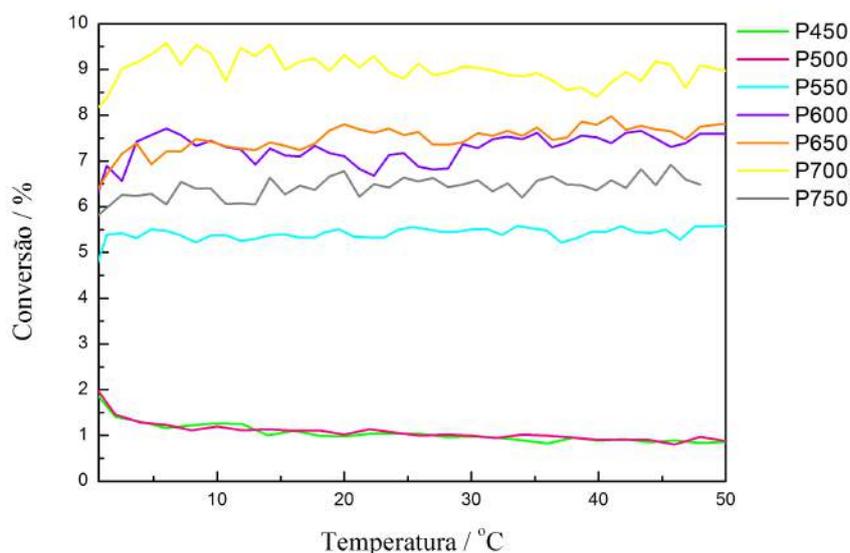


Figura 4.11: Conversão x tempo para as amostras P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750.

observada uma diminuição da conversão, provavelmente devido ao fato de que a 750 °C houve uma diminuição da quimissorção de CO e alteração do tipo de sítios ativos, como observado pela dessorção a temperatura programada.

A maioria dos trabalhos da literatura emprega uma temperatura de redução de 650 °C para síntese do Ni<sub>2</sub>P. Entretanto, os resultados apresentados na Figura 4.11 indicam que quando a temperatura de redução de 700 °C é empregada, há uma maior conversão na reação de HDS do tiofeno.

Para todas as condições avaliadas o valor de conversão permaneceu praticamente constante durante as 50 horas de reação. As oscilações observadas na Figura 4.11 estão associadas a variações na vazão da carga.

Alguns autores [OYAMA *et al.* (2002)] observaram um aumento de conversão nas primeiras horas de reação quando pressões de 3,1 MPa eram empregadas, fato esse atribuído à formação da fase ativa Ni<sub>3</sub>PS. Porém, para a reação conduzida a pressão atmosférica, não foi observado um aumento tão acentuado, o que está em concordância com o trabalho de AMORIM (2005). Assim, pode-se sugerir que não houve formação da fase Ni<sub>3</sub>PS nas condições empregadas.

No que diz respeito à seletividade, todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.12.

Para a reação de HDS de tiofeno empregando o catalisador fosfeto de níquel suportado em sílica, a ordem crescente de produtos foi *butano* < 1-*buteno* < *cis*-2-*buteno* < *trans*-2-*buteno*. No início da reação a produção de *cis*-2-buteno foi superior à de 1-buteno, mas com poucas horas de reação, essa ordem

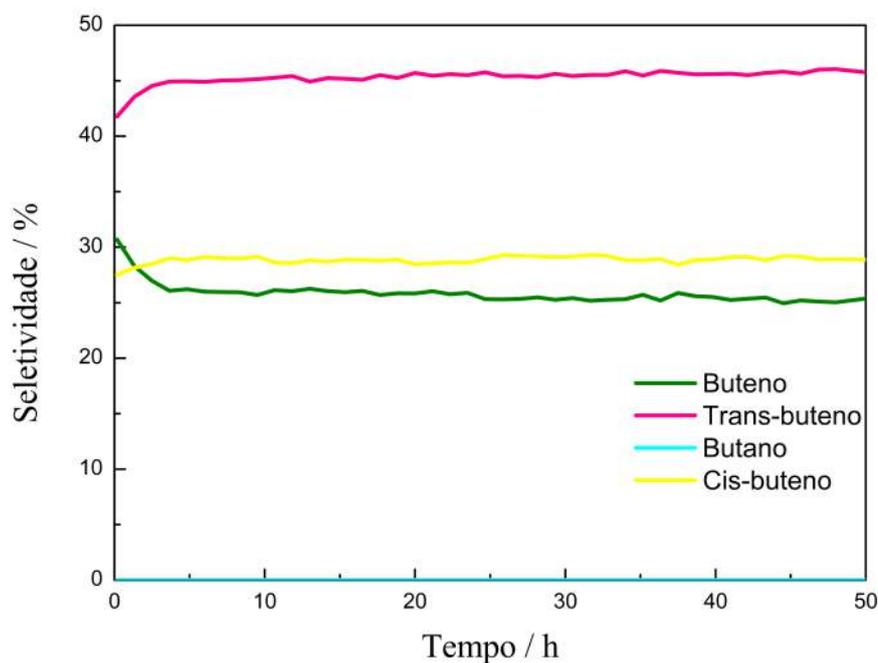


Figura 4.12: Seletividade x tempo representativa para as amostras P450, P500, P550, P600, P650, P700 e P750.

inverteu, mantendo-se até o final do experimento.

## 4.4 Caracterização do $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ após a reação

Algumas caracterizações foram realizadas após a reação a fim de se tentar verificar possíveis modificações no catalisador como tamanho de partícula e composição superficial.

### 4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi empregada com o objetivo de avaliar se após o teste de avaliação catalítica havia ocorrido alguma modificação nas fases cristalinas presentes nas amostras  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  sintetizadas a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.13.

Após a reação, o catalisador apresenta a mesma estrutura cristalina, comprovando sua estabilidade no decorrer das 50 horas de reação nas condições empregadas.

A amostra com temperatura de redução  $500\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou baixa cristalinidade após sua síntese (Figura 4.13 A), o que está de acordo com os resultados de TPR, DRX e quimissorção de CO. Após o teste catalítico, essa amostra apresentou apenas

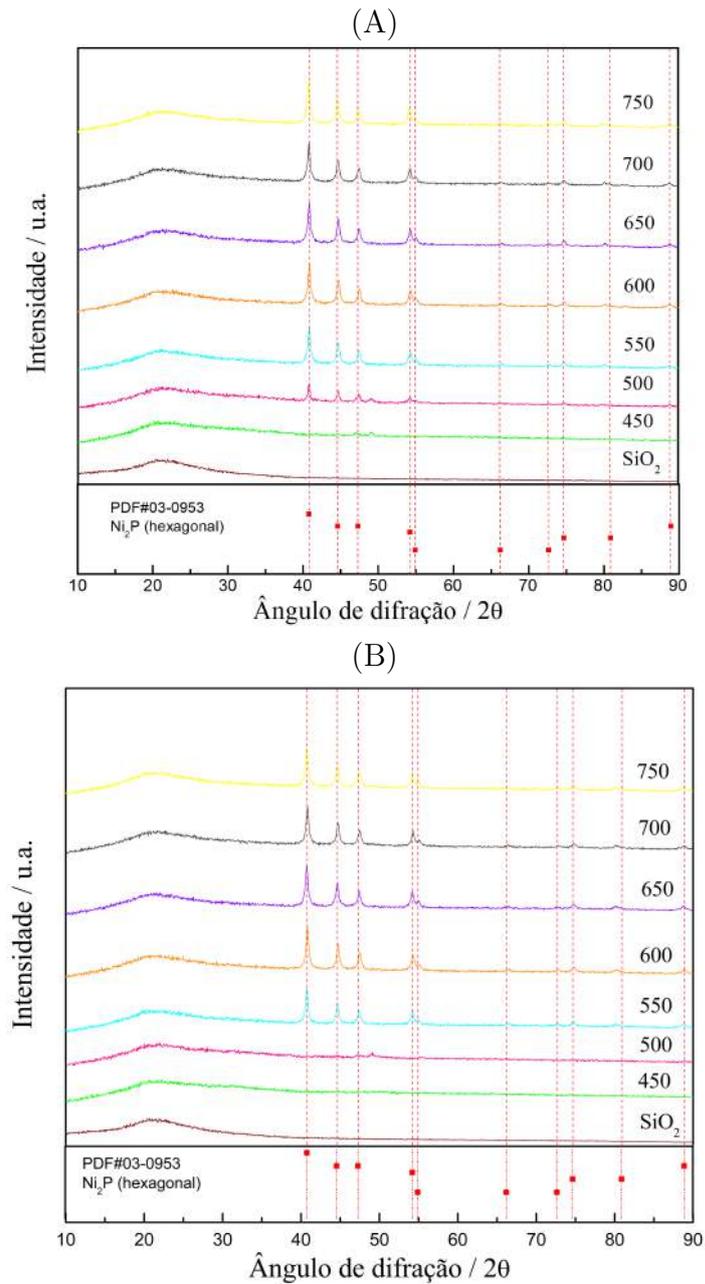


Figura 4.13: Difratoigramas de Raios-X das amostras  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  sintetizadas a diferentes temperaturas de redução antes (A) e após (B) o teste de avaliação catalítica.

o pico largo em torno de  $2\theta = 22^\circ$  (Figura 4.13 B), característico de um material amorfo.

A Tabela 4.8 apresenta a comparação do diâmetro médio de cristalito dos catalisadores antes e após a reação. É possível perceber que não houve alteração significativa no diâmetro médio de cristalito do fosfeto de níquel, sendo essa mais uma comprovação de que não houve modificação na estrutura do catalisador durante a reação.

Tabela 4.8: Diâmetro médio de cristalito dos catalisadores Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzidos a diferentes temperaturas antes e após a reação.

Amostra	Diâmetro do cristalito (nm) antes da reação	Diâmetro do cristalito (nm) após a reação
P450	–	–
P500	33	–
P550	24	27
P600	25	24
P650	24	24
P700	24	24
P750	25	24

#### 4.4.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A técnica de XPS foi empregada após a reação para verificar se ocorreu alguma modificação da composição superficial do catalisador. O resultado comparando a razão atômica Ni/P antes e após a reação é apresentado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Razão atômica Ni/P para os catalisadores Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas antes e após a reação.

Amostra	Razão atômica Ni/P antes da reação	Razão atômica Ni/P após a reação
Precursor	1,6	1,6
P450	1,3	1,6
P500	1,3	2,2
P550	1,4	1,3
P600	2,4	2,0
P650	1,3	2,5
P700	2,0	2,3
P750	1,8	2,6

Na maioria das condições empregadas o valor da razão Ni/P foi superior nos catalisadores analisados após a reação em relação aos mesmos antes da reação. Esse resultado indica que, durante a reação, houve uma modificação da superfície do catalisador, o que poderia explicar o ligeiro aumento da conversão observado.

As amostras P550 e P600 não apresentaram esse aumento na razão Ni/P, o que pode ser consequência do período entre o término da reação e a análise do XPS, já que as amostras foram analisadas em datas distintas das demais e nenhuma delas passou pelo processo de passivação.

Um dos objetivos da utilização da técnica de XPS foi verificar se após os testes catalíticos houve incorporação de enxofre ao catalisador. Entretanto, não foi possível identificar de forma inequívoca o espectro referente ao enxofre já que este está localizado numa região próxima à do pico do silício, podendo ter ocorrido uma sobreposição uma vez que o pico relativo à SiO<sub>2</sub> apresenta uma cauda longa. Desta forma, a formação de uma fase do tipo fosfossulfeto, como a proposta por NELSON

*et al.* (2006), não pôde ser identificada por esta técnica.

Diversos autores (AMORIM (2005), OYAMA e LEE (2008), JORGE (2012), dentre outros) empregam 650 °C como temperatura de síntese do fosfeto de níquel. Entretanto, após a avaliação da influência da temperatura de redução do catalisador Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> na reação de HDS do tiofeno efetuada nesta dissertação, é possível concluir que quanto maior a temperatura de redução do catalisador maior é a sua atividade, sendo máxima para a temperatura de 700 °C. Temperaturas de síntese superiores provavelmente conduzem a alterações na natureza dos sítios ativos, diminuindo sua atividade na reação de HDS do tiofeno à pressão atmosférica.

TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) haviam sugerido que a atividade do catalisador Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> com baixos teores de paládio fosse influenciada pelo grau de redução do mesmo, uma vez que entre os catalisadores avaliados (1 % Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, 0,5 % Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e 0,1 % Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>), aquele com o menor grau de redução (0,1 % Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>) apresentou o maior TOF na reação de HDS de tiofeno.

Os resultados apresentados mostram que isso não acontece para o Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> não promovido, já que quanto maior foi a temperatura de redução e, portanto, maior grau de redução, maior foi a atividade. Assim, de modo a se compreender melhor essa contradição, o desempenho do catalisador 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas foi investigado na reação de HDS do tiofeno.

## 4.5 Caracterização do precursor (PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>)

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

A análise da composição química da amostra PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> foi empregada com o objetivo de determinar a composição global do precursor sintetizado, e verificar se a razão atômica Ni/P - fundamental para a formação da fase Ni<sub>2</sub>P - estava próxima ao valor desejado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Composição química real e nominal do precursor PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Amostra	PdO (%)	NiO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Razão atômica Ni/P
Composição real	0,8	26,0	20,9	51,6	2:1,7
Composição nominal	0,9	24,5	18,6	56,0	2:1,6

Os resultados de FRX indicam que a amostra PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> sintetizada apresentou uma composição química próxima à da nominal. A razão atômica entre níquel e fósforo também ficou muito próxima da nominal.

## 4.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 4.14 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  e  $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , onde é possível observar que ambas as amostras apresentam um pico largo em  $2\theta = 22^\circ$ , referente à sílica, e um outro em torno de  $2\theta = 30^\circ$ , referente à fase amorfa  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  [AMORIM (2005)]. O difratograma da amostra  $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  apresentou uma intensidade menor que o da  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , o que sugere que a incorporação do paládio pode ter aumentado a amorfização do suporte.

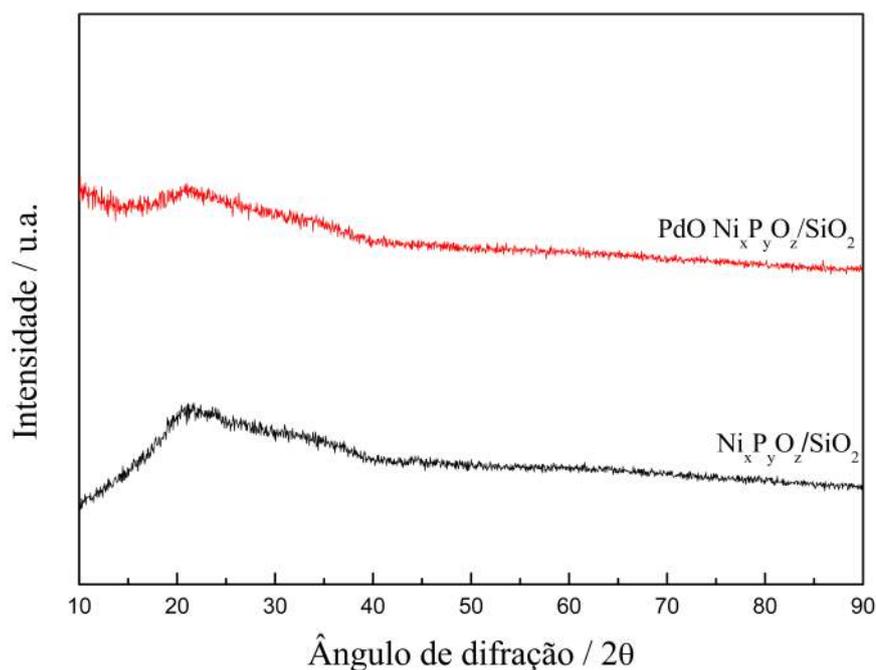


Figura 4.14: Difratograma do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  e do  $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

Além disso, não foi observado o pico na região  $2\theta = 33,9^\circ$ , referente ao plano cristalino (1 0 1) do PdO (JCPDS 43-1024), o que significa que o paládio se encontrava altamente disperso ou amorfo.

## 4.5.3 Fisissorção de $\text{N}_2$

Os valores de área específica foram determinados empregando-se a fisissorção de  $\text{N}_2$  à  $-196^\circ\text{C}$ , sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.11.

Houve uma redução de aproximadamente 60 % no valor de área específica da amostra  $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  em relação ao suporte e de 25 % em relação ao  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

Tabela 4.11: Valores de área específica da sílica, do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  e do PdO  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ .

Amostra	Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$\text{SiO}_2$	168
$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$	80
PdO $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$	60

#### 4.5.4 Redução a temperatura programada (TPR)

O TPR foi realizado com o objetivo de conhecer a cinética de redução e ver se a incorporação do paládio ao  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  conduziria, conforme observado por AMORIM (2005) e JORGE (2012), a uma diminuição da temperatura do máximo de redução, sendo o resultado obtido apresentado na Figura 4.15.

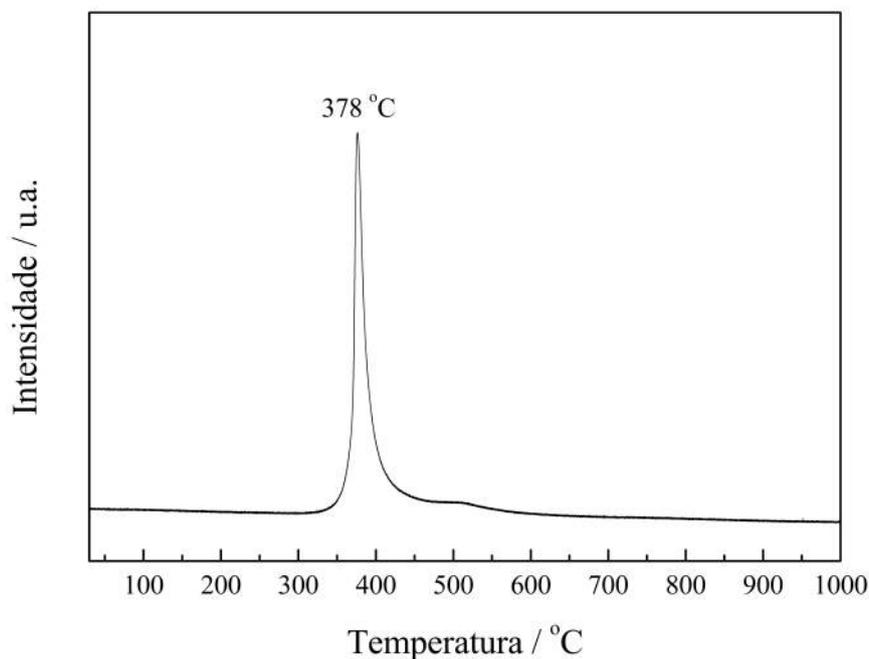


Figura 4.15: Perfil de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  obtido durante a redução a temperatura programada da amostra PdO  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  (taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

Quando o resultado apresentado na Figura 4.15 é comparado ao da Figura 4.6, fica claro que houve uma diminuição da temperatura do máximo de redução. Esse efeito de diminuição da temperatura pode ser atribuído à ocorrência do *spillover* de hidrogênio, conforme proposto por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011). Segundo essa proposição, o metal nobre facilita a dissociação da molécula de hidrogênio, formando hidrogênio atômico, que promove a redução do fosfato a fosfeto em menores temperaturas.

Observa-se no perfil de redução apresentado na Figura 4.15 um pequeno ombro

em torno de 500 °C, que pode estar associado à redução de fosfato a fosfeto sem o efeito de *spillover*, já que esse pico apresenta um máximo na mesma região que a amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  sem adição de paládio. Resultado semelhante foi obtido por AMORIM (2005), que observou que a intensidade do ombro em torno de 500 °C diminuiu com o aumento do teor de paládio adicionado ao catalisador.

Em 1964, KHOOBBIAR (1964) também observou a ocorrência do fenômeno de *spillover*. O autor reportou que uma amostra de  $\text{WO}_3$  foi reduzida a  $\text{WO}_{3-x}$  à temperatura ambiente quando em contato com um catalisador de platina e houve uma mudança de coloração de amarelo para azul. Essa redução foi atribuída à migração de espécies de hidrogênio atômico formadas por quimissorção dissociativa nas partículas de platina, reduzindo o  $\text{WO}_3$ . BOUDART *et al.* (1969) usaram o termo *spillover* para descrever a migração de átomos de hidrogênio das partículas metálicas para o suporte. Em geral, o termo *spillover* é definido como o transporte de uma espécie, adsorvida ou formada numa superfície, para outra superfície que não adsorve ou forma a espécie nas mesmas condições (CONNER e FALCONER (1995)).

De modo a tentar entender o porquê da diminuição de aproximadamente 200 °C na temperatura de síntese do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  quando Pd é incorporado ao sistema  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , três experimentos foram projetados e executados. No primeiro, um leito híbrido que consistiu em depositar a amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  sobre uma amostra  $\text{PdO}/\text{SiO}_2$  foi preparado, conforme esquematizado na Figura 4.16 (A). Quando este leito foi submetido a TPR obteve-se o perfil de formação de  $\text{H}_2\text{O}$  mostrado na Figura 4.16 (B), que revela que nesta condição não houve nenhuma modificação no máximo da temperatura de redução do  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ .

O segundo experimento consistiu em inverter a ordem das amostras no leito híbrido, com o  $\text{PdO}/\text{SiO}_2$  depositado sobre a amostra  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , sendo as mesmas separadas por uma fina camada de lã de quartzo (Figura 4.17 (A)). Quando este sistema foi submetido a TPR também não se observou nenhuma modificação no perfil de redução do  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  (Figura 4.17 (B)). Esse resultado, a princípio, poderia indicar que a suposição de ocorrência de *spillover* de hidrogênio levantada por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) não está correta ou que o efeito de *spillover* nas partículas de paládio não tem um alcance longo, ou seja, o hidrogênio é ativado na forma de hidrogênio atômico nas partículas de paládio, mas essas espécies ativas se recombinaem antes de alcançarem o fosfato.

Finalmente, o terceiro experimento consistiu fazer uma mistura física das amostras  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  e  $\text{PdO}/\text{SiO}_2$  (Figura 4.18 (A)) e submetê-la ao TPR. Nesta configuração observa-se pela Figura 4.18 (B) que houve o aparecimento de um pico com máximo em 546 °C e um ombro com máximo em 408 °C. Enquanto que o ombro pode estar associado à pequena quantidade de fosfato de níquel que foi reduzido sob

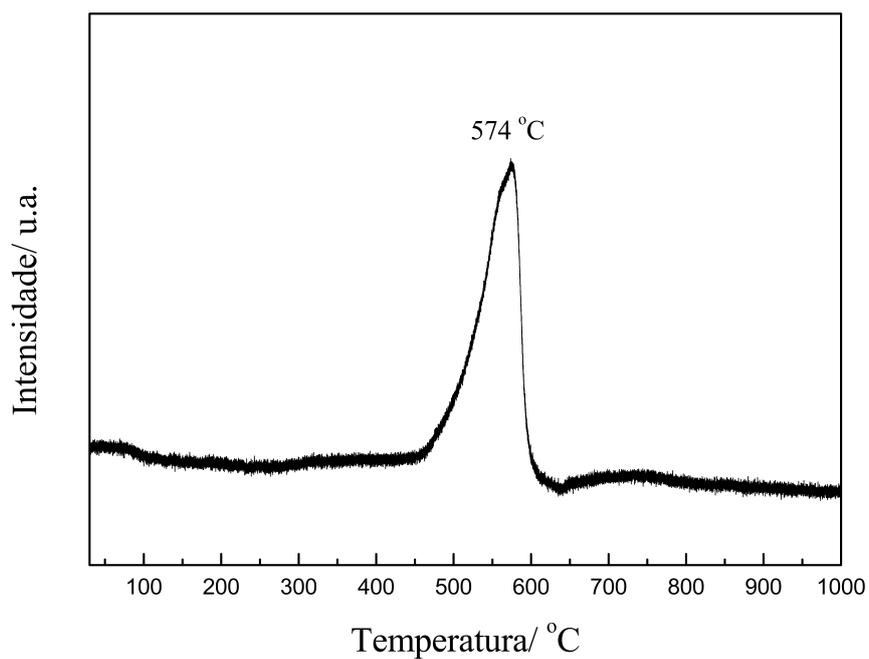
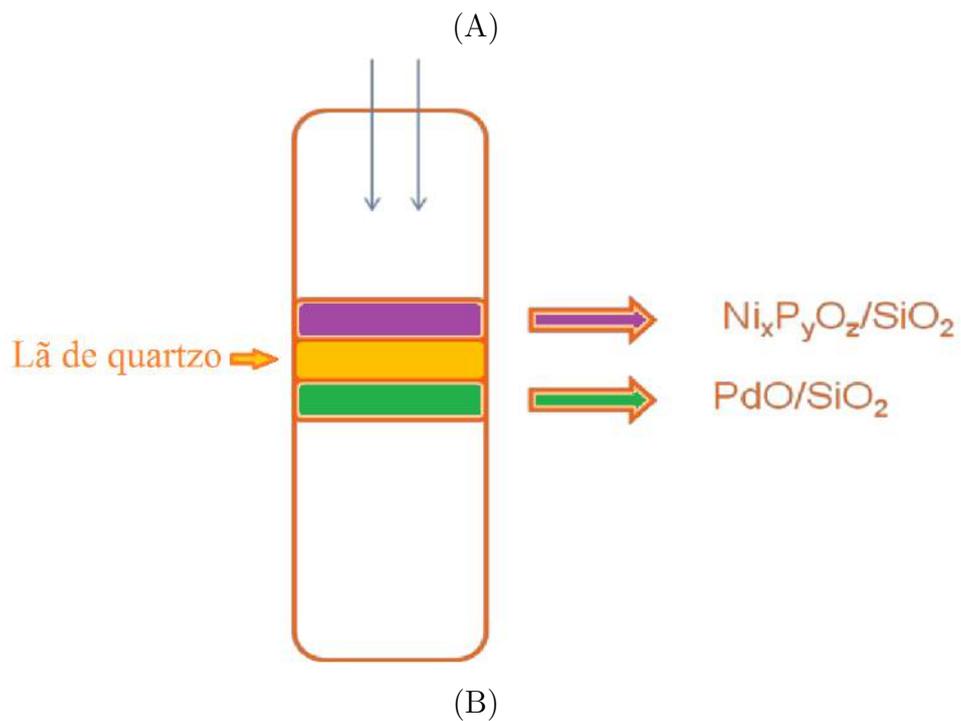


Figura 4.16: Esquema do reator para a 1ª configuração (A) TPR para a 1ª configuração (B).

influência do fenômeno *spillover* de hidrogênio em decorrência da proximidade das partículas de paládio e de fosfato, o pico com máximo em 546 °C é atribuído à maior parte do fosfato, o qual sofreu redução com hidrogênio molecular.

Com o resultado obtido empregando a terceira configuração, é possível enten-

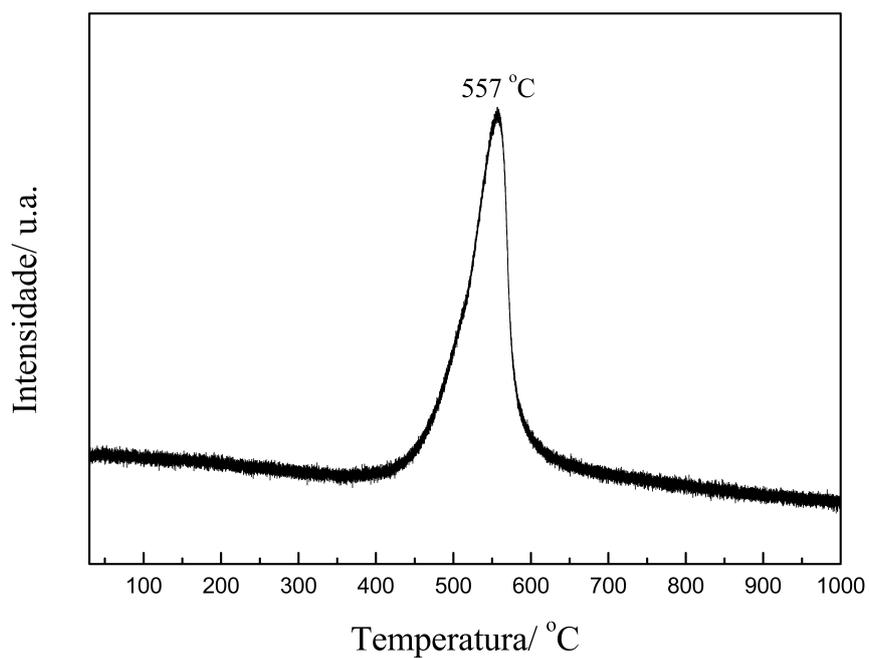
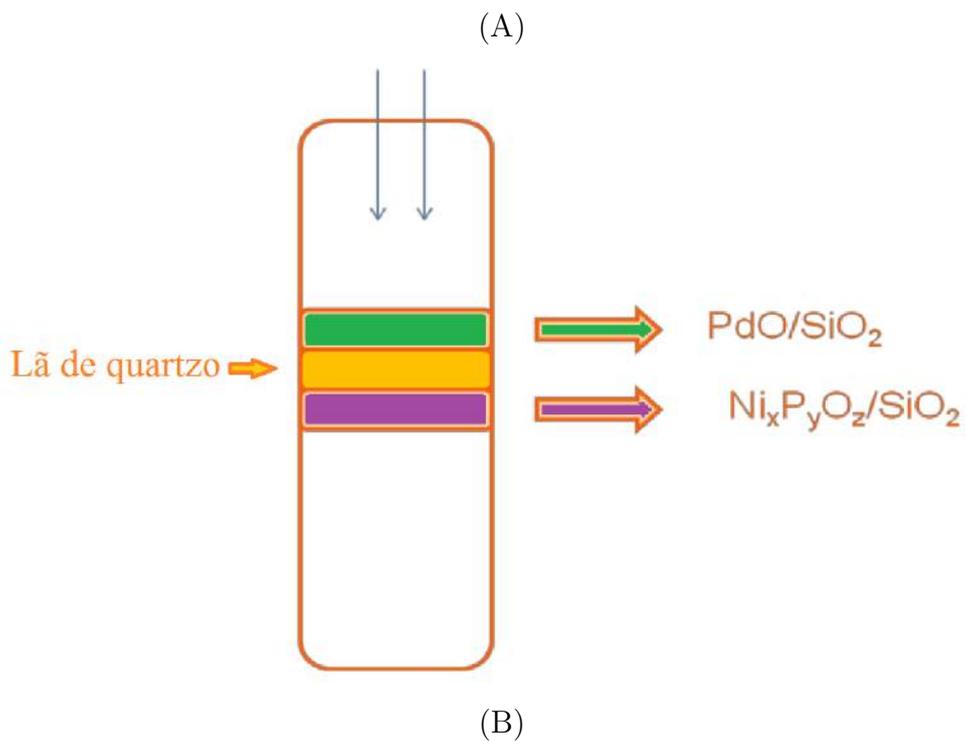


Figura 4.17: Esquema do reator para a 2<sup>a</sup> configuração (A) TPR para a 2<sup>a</sup> configuração (B).

der que tanto na primeira quanto na segunda configuração, onde as fases PdO e  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  estão separadas pela lã de quartzo, não ocorra o fenômeno de *spillover* de hidrogênio, sendo a diferença entre as temperaturas de máximo dos picos (574 e 557 °C) provavelmente decorrente da diferença na distância entre as fases PdO e

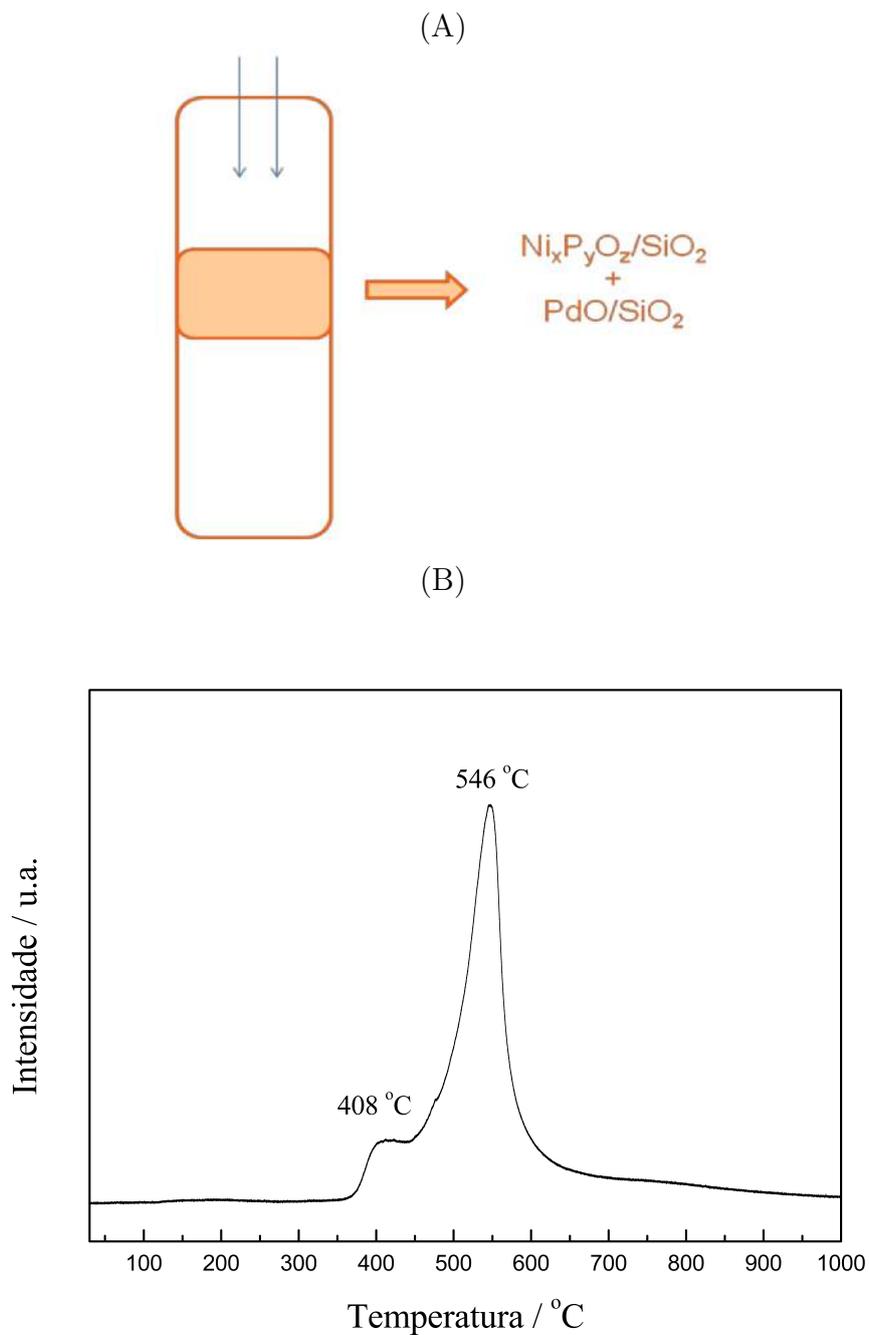


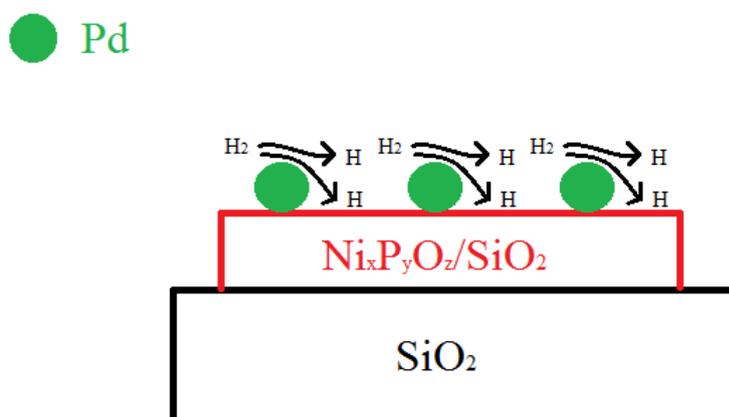
Figura 4.18: Esquema do reator para a 3<sup>a</sup> configuração (A) TPR para a 3<sup>a</sup> configuração (B).

$\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z$  (Apêndice C). Essa distância pode ter causado diferença nas características de transferência de massa para as configurações.

Com os resultados das três configurações avaliadas é possível concluir que para que haja o fenômeno de *spillover* de hidrogênio quando baixos teores de paládio são incorporados ao  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , é necessário que as partículas de paládio e de fosfato precursor estejam em contato íntimo, o que somente é obtido quando se promove a impregnação do PdO no  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , e não quando se faz uma simples mistura

física das duas fases, como apresentado esquematicamente na Figura 4.19.

(A)



(B)

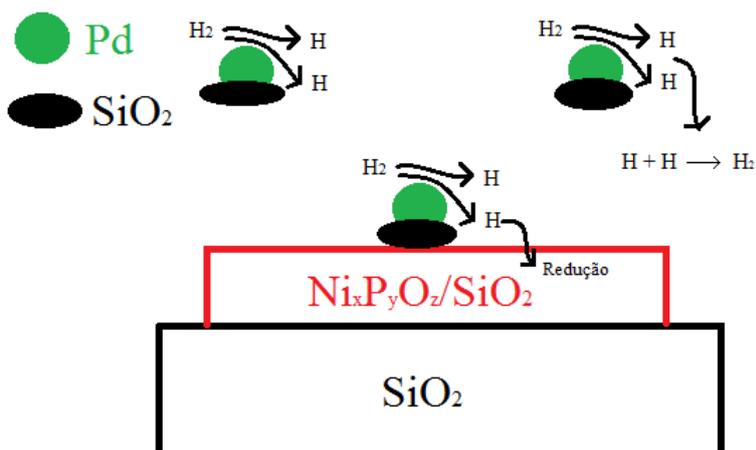


Figura 4.19: Esquema do fenômeno de *spillover* de hidrogênio quando ocorre impregnação do paládio ao  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  (A) e quando ocorre mistura física entre  $\text{PdO}/\text{SiO}_2$  e  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  (B).

## 4.6 Caracterização do catalisador (1 % Pd 30 % $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ )

A amostra  $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  foi reduzida a diferentes temperaturas de modo a se poder investigar a influência desta variável sobre as propriedades físicas, químicas e texturais. Três temperaturas de síntese foram empregadas (400, 450 e 500 °C), sendo as amostras codificadas conforme apresentado na Tabela 3.3.

### 4.6.1 Redução a temperatura programada (TPR)

Os catalisadores foram reduzidos desde a temperatura ambiente até a temperatura de síntese desejada e, em seguida, a redução foi interrompida para caracterização de área específica, quimissorção e TPD de CO. Os perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores são apresentados na Figura 4.20.

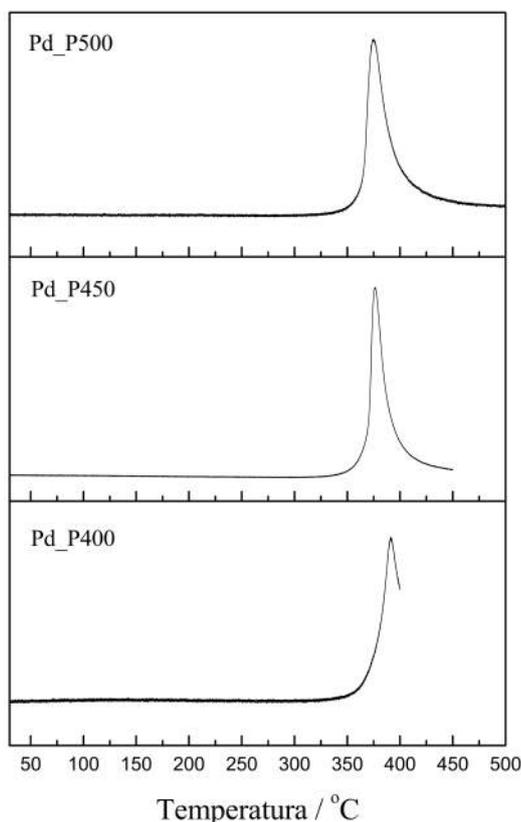


Figura 4.20: Perfis de formação de H<sub>2</sub>O obtidos na redução a temperatura programada da amostra PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> reduzida a diferentes temperaturas finais (400, 450 e 500 °C) com taxa de aquecimento de 1°C min<sup>-1</sup>.

Quando o catalisador foi reduzido até 400 °C, não houve uma completa redução do fosfato ao fosfeto, uma vez que não houve a formação completa do pico de formação da água referente à etapa de redução. Já quando as temperaturas de 450 e 500 °C foram empregadas, houve o retorno do sinal de formação da H<sub>2</sub>O à linha de base, indicando a redução completa do catalisador. Assim como para a amostra Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>, na amostra contendo paládio, a redução de fosfato a fosfeto se dá em apenas uma etapa.

AMORIM (2005) e JORGE (2012) também estudaram a amostra PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>, mas empregaram uma temperatura de redução de 450 °C, mantendo-a constante por 1 hora. Nesta dissertação, entretanto, a redução do Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>

foi interrompida assim que a temperatura desejada foi alcançada de modo a que as amostras apresentassem oxigênio residual, o qual poderia vir a ser substituído por enxofre durante a reação formando a fase Ni<sub>3</sub>PS.

#### 4.6.2 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada apenas na amostra PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> reduzida até 450 °C (Figura 4.21), uma vez que as informações a respeito da evolução da redução do catalisador foi observada pela técnica de TPR, e AMORIM (2005) mostrou, com base em resultados de DRX *in situ*, que a partir da temperatura de 400 °C já há a presença dos picos característicos da fase Ni<sub>2</sub>P.

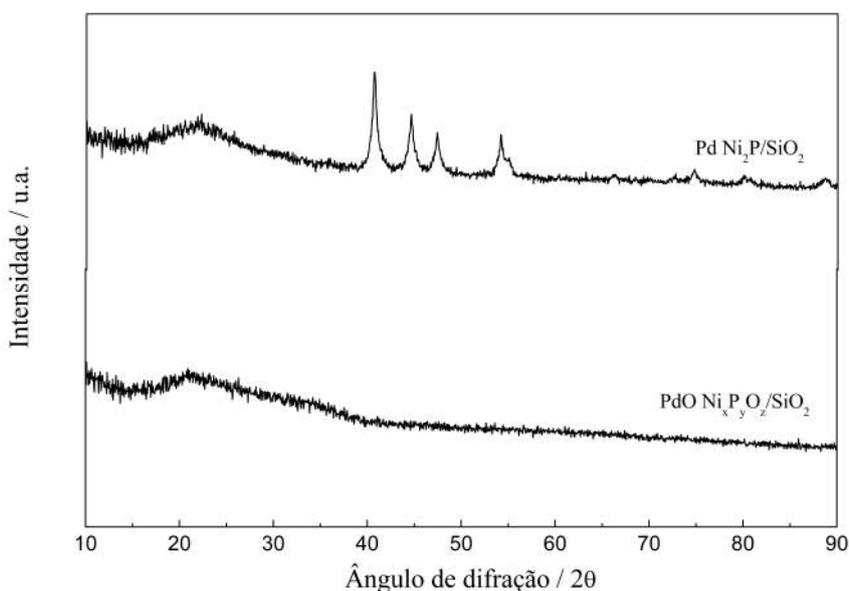


Figura 4.21: Difratograma da amostra 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzido a 450 °C e do seu precursor.

Pode-se observar a formação de picos de difração em  $2\theta = 40,8, 44,6, 47,3, 54,2,$  e  $88,9^\circ$ , característicos do Ni<sub>2</sub>P hexagonal. Além disso, é identificado um pico largo em  $2\theta = 22^\circ$ , referente à sílica. Estes resultados permitem concluir que a adição do paládio não provocou alterações na estrutura do Ni<sub>2</sub>P e que o fato de não terem sido observados picos de difração relativos ao paládio indica ou que o mesmo se encontra bem disperso ou amorfo.

### 4.6.3 Fisissorção de N<sub>2</sub>

Os valores de área específica para os catalisadores foram medidos *in situ* empregando a técnica fisissorção de N<sub>2</sub>. Os resultados são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Valores de área específica para Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> sintetizado a diferentes temperaturas de redução.

Amostra	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Pd-P400	77
Pd-P450	84
Pd-P500	82

Os resultados apresentados na Tabela 4.12 mostram que o aumento da temperatura de redução conduziu a um aumento dos valores da área específica em relação ao precursor PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> ( $S_g = 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Além disso, quando a amostra foi reduzida a 450 e 500 °C, apresentou valores de área específica superiores ao obtido para a temperatura de redução de 400 °C. Esse aumento do valor da área específica pode estar associado à diminuição do diâmetro de partícula no processo de redução do fosfato ao fosfeto, uma vez que a 450 e 500 °C, o catalisador foi completamente reduzido, e a 400 °C ocorreu apenas uma redução parcial.

### 4.6.4 Quimissorção de CO

A quantificação de sítios ativos foi realizada empregando quimissorção de CO. Os resultados são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Quantidade de CO quimissorvido (em  $\mu\text{mol g}_{\text{catalisador}}^{-1}$ ) para Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> sintetizado a diferentes temperaturas.

Amostra	CO quimissorvido ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
Pd-P400	11
Pd-P450	14
Pd-P500	21

Observa-se um aumento no valor de CO quimissorvido em função do aumento da temperatura de síntese. Apesar dos resultados de TPR não mostrarem com clareza, os apresentados na Tabela 4.13 sugerem que a amostra Pd-500 provavelmente apresenta um grau de redução superior ao da amostra Pd-450 já que apresenta um valor de quimissorção de CO superior.

Quando se comparam os valores de quimissorção de CO dos catalisadores com e sem adição de paládio (Pd-P450 e Pd-P500 com P450 e P500), verifica-se que a presença do paládio conduziu a um aumento da quantidade de CO quimissorvido, sugerindo que para a mesma temperatura de redução, os catalisadores aos quais foi adicionado paládio apresentam um grau de redução superior.

#### 4.6.5 Dessorção a temperatura programada (TPD) de CO

O resultado referente ao TPD de CO das amostras PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> reduzidas a diferentes temperaturas é apresentado na Figura 4.22.

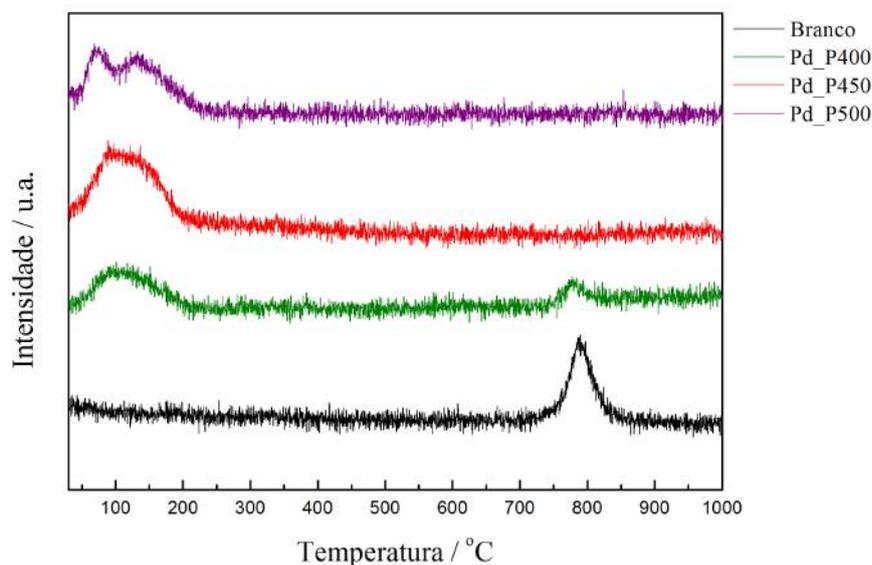


Figura 4.22: Perfis de desorção a temperatura programada para o 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas.

Da mesma forma que o observado para o branco da amostra Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> (Figura 4.8), o branco da amostra PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> também possui uma contaminação que é desorvida em torno de 800 °C. Esse resultado já era esperado uma vez que para a síntese da amostra PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> o paládio foi incorporado ao precursor Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>. No TPD de CO da amostra Pd-P400, esse pico de contaminação diminuiu, enquanto houve o surgimento de um novo pico de desorção em torno de 100 °C, que está relacionado ao CO quimissorvido no Ni<sub>2</sub>P. Quando a amostra é reduzida a temperaturas mais elevadas, o pico de contaminação desaparece, e, além do pico em 100 °C, há o aparecimento de um ombro em torno de 150 °C. Esse ombro é mais visível na amostra Pd-P500, indicando que a essa temperatura existem sítios de naturezas distintas no catalisador. De acordo com PRINS e BUSSELL (2012), os sítios do tipo Ni(2) aumentam com a diminuição do tamanho de cristalino, em decorrência do seu maior número de coordenação, sendo responsáveis por uma maior atividade na reação de HDS, então, pode-se supor ao avaliar os resultados de área específica, quimissorção e TPD de CO das amostras Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> que o aumento na temperatura de síntese é responsável por um aumento na quantidade de sítios do tipo Ni(2).

## 4.7 Avaliação catalítica (1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>)

Os resultados de conversão obtidos para as amostras Pd-400, Pd-450 e Pd-500 na reação de HDS do tiofeno são apresentados na Figura 4.23 para 50 horas de reação.

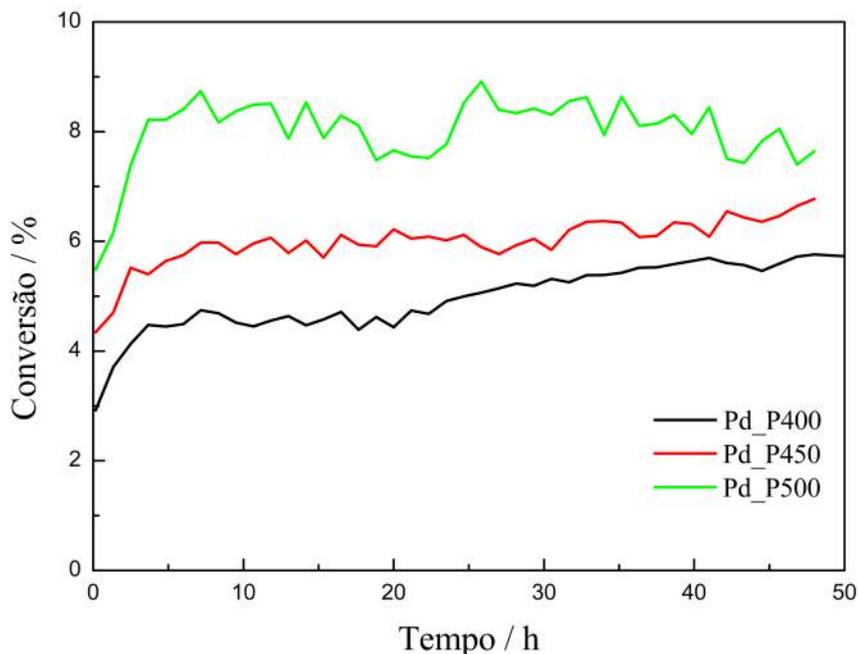


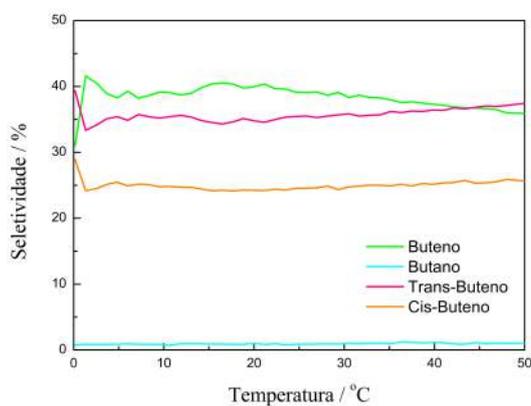
Figura 4.23: Conversão da reação de HDS do tiofeno para o 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas.

A conversão do tiofeno aumentou à medida que a temperatura de síntese foi elevada de 400 até 500 °C, ou seja, quando maior o grau de redução da amostra, maior foi sua atividade, comportamento semelhante ao observado para as amostras Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Os resultados de quimissorção e TPD de CO confirmam esse resultado uma vez que as amostras de Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e de Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> que apresentaram maior conversão na reação de HDS do tiofeno apresentaram sítios ativos de natureza similares.

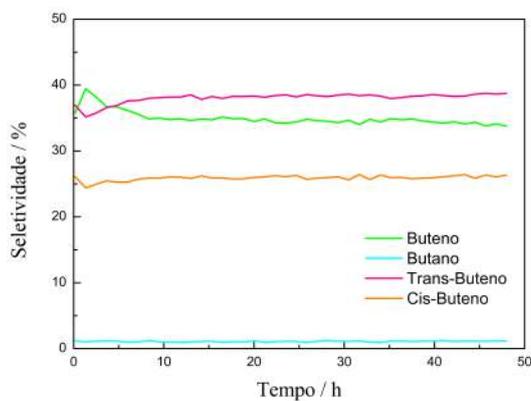
Ao contrário do que foi apresentado por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011), e de modo semelhante ao comportamento do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, quando o paládio foi incorporado ao catalisador não houve um aumento tão acentuado nos valores de conversão nas primeiras horas de reação, os quais se mantiveram praticamente constantes até o final das 50 horas de reação, considerando as oscilações na vazão da carga durante a reação.

No que diz respeito à seletividade, com o aumento da temperatura de síntese do catalisador, houve a maior produção do trans-2-buteno quando comparado ao 1-buteno. Esse resultado é representado na Figura 4.24.

### Pd-P400



### Pd-P450



### Pd-P500

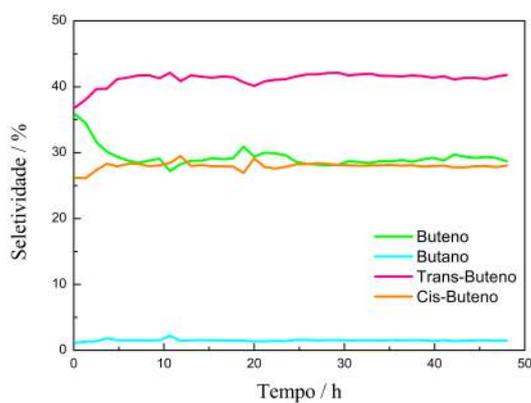


Figura 4.24: Seletividade na reação de HDS do tiofeno empregando o catalisador 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> reduzido a diferentes temperaturas.

À medida que a temperatura de síntese do catalisador aumentou de 400 para 500 °C, a produção de trans-2-buteno aumentou em relação à de 1-buteno. Essa alteração na seletividade pode ser explicada pelos resultados de TPD de CO, os quais indicam que os sítios ativos nas amostras reduzidas a diferentes temperaturas

apresentam naturezas distintas.

A seletividade a butano nas três amostras avaliadas foi muito baixa, conforme observado por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) e JORGE (2012). Esse comportamento pode ser explicado pela hipótese levantada por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) de que o paládio está recoberto durante a reação, mais especificamente, o paládio está localizado em camadas subsuperficiais do catalisador [JORGE (2012)]. Outra hipótese que não foi levantada por nenhum desses autores foi a de que poderia haver a formação de fosfeto de paládio durante a etapa de redução pela reação entre o paládio metálico e o fósforo em excesso.

## 4.8 Caracterização do catalisador (Pd-P/SiO<sub>2</sub>)

O catalisador Pd-P/SiO<sub>2</sub> foi sintetizado com o objetivo de avaliar a possibilidade de formação dessa fase durante a etapa de redução do PdO Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub>.

### 4.8.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de DRX das amostras Pd<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> e Pd-P/SiO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 4.25.

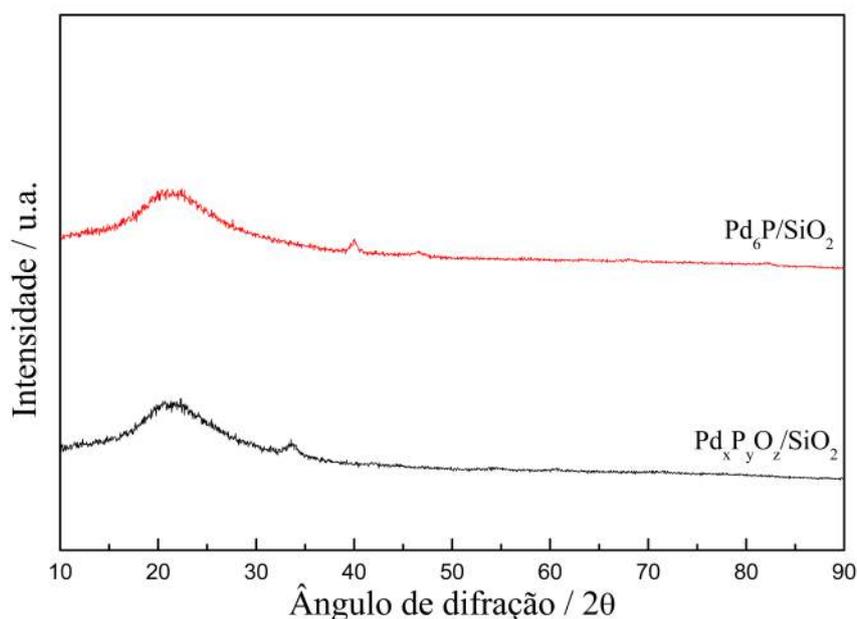


Figura 4.25: Difratograma do Pd<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> e do Pd-P/SiO<sub>2</sub>.

O difratograma do Pd<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub>/SiO<sub>2</sub> apresenta, além do pico em torno de  $2\theta = 22^\circ$ , característico da sílica, um pico em  $2\theta = 33,9^\circ$ , que é atribuído ao PdO,

como observado por AMORIM (2005). É importante lembrar que quando o paládio foi incorporado ao  $\text{Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$ , Figura 4.21, não foi identificado nenhum pico além dos característicos da fase  $\text{Ni}_2\text{P}$ , confirmando que o paládio se encontrava bem disperso ou amorfo naquela amostra.

Após a redução a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , o pico em  $2\theta = 33,9^\circ$  deu lugar a um outro localizado em  $2\theta = 39,9^\circ$ . Esse novo pico é característico da fase  $\text{Pd}_6\text{P}$  (JCPDS 29-0966), confirmando, então, a formação do fosfeto de paládio suportado em sílica.

O TPR da amostra  $\text{Pd}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  foi realizado, mas não foi identificada nenhuma modificação no sinal da  $\text{H}_2\text{O}$  característico da etapa de redução, em função do baixo teor de fase ativa (1 %) presente na amostra.

## 4.9 Avaliação catalítica ( $\text{Pd}_6\text{P}/\text{SiO}_2$ )

O catalisador  $\text{Pd}_6\text{P}/\text{SiO}_2$  foi reduzido a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e avaliado na reação de HDS do tiofeno a  $320\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica. A condição de redução foi escolhida com base no trabalho de KANDA *et al.* (2010), além de ser a mesma utilizada na avaliação do catalisador 1 % Pd 30 %  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ .

Os resultados de conversão e seletividade são apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente.

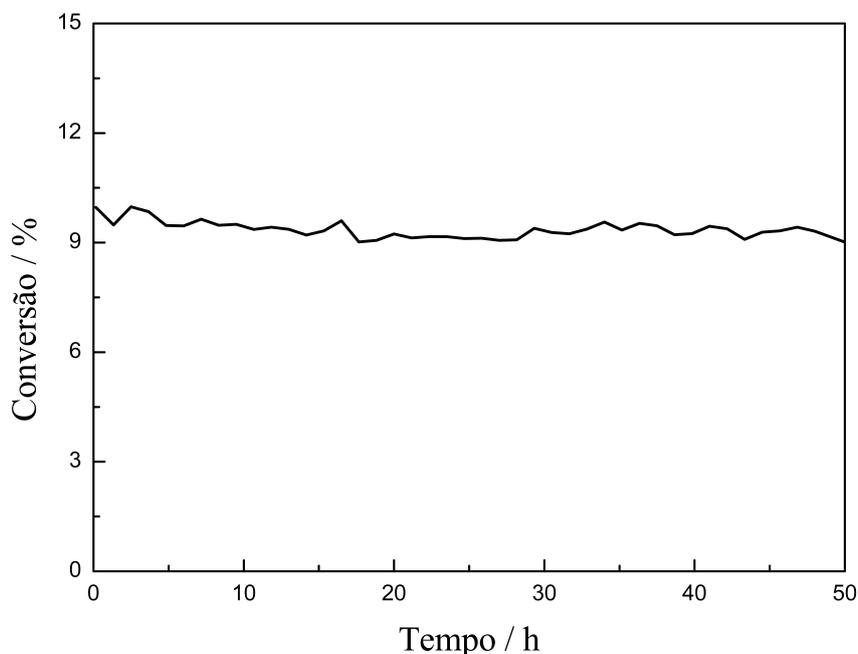


Figura 4.26: Conversão da reação de HDS do tiofeno empregando o  $\text{Pd}_6\text{P}/\text{SiO}_2$  como catalisador.

A conversão de tiofeno para o Pd<sub>6</sub>P/SiO<sub>2</sub> foi de aproximadamente 10 % e permaneceu constante para 50 horas de reação. Esse catalisador apresentou, nas mesmas condições de reação, valores de conversão superiores ao Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, como havia sido observado por KANDA *et al.* (2010) para a fase Pd<sub>4,8</sub>P.

A seletividade dos produtos de reação seguiu a ordem *butano* < *buteno* < *cis* – *buteno* < *trans* – *buteno*, similar às obtidas quando as amostras Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> foram empregadas como catalisadores. Porém, como pode ser observado na Figura 4.12, enquanto que para os catalisadores Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> e Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> a seletividade a butano foi inferior a 2 %, a Figura 4.27 mostra que quando o Pd<sub>6</sub>P/SiO<sub>2</sub> foi empregado, a seletividade a butano foi em torno de 10 %.

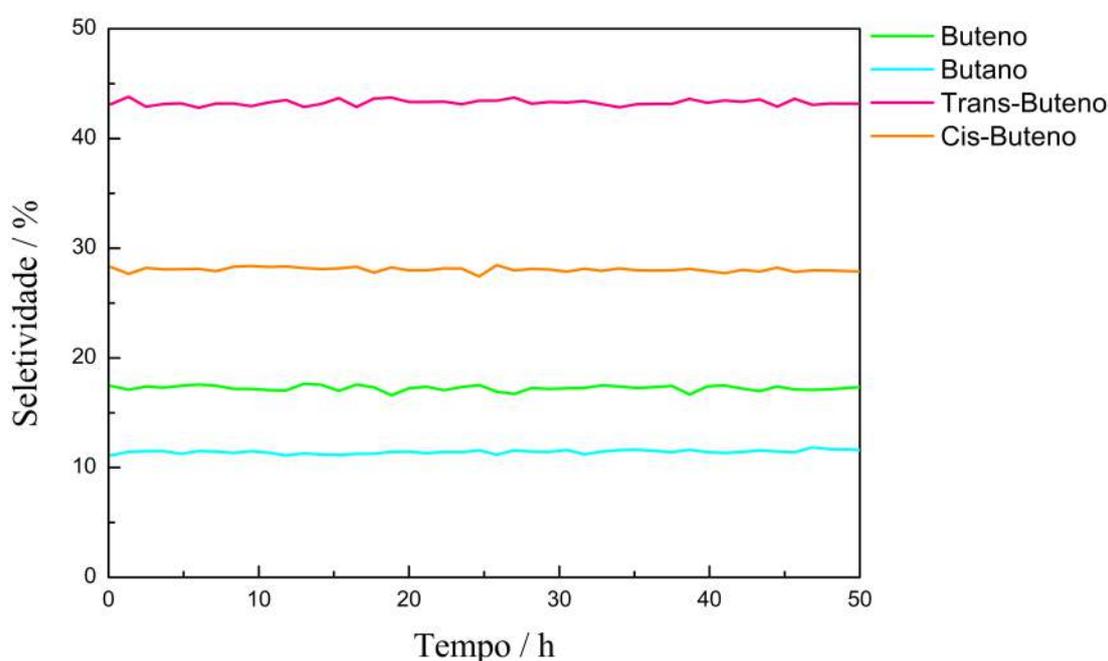


Figura 4.27: Seletividade da reação de HDS do tiofeno empregando o Pd<sub>6</sub>P/SiO<sub>2</sub> como catalisador.

Esse resultado sugere que, durante a redução do Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> não há a formação da fase fosfeto de paládio. TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) já haviam verificado que o paládio não estava na sua forma metálica no Pd Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, pois o Pd/SiO<sub>2</sub> também apresentou elevada seletividade ao butano. Dessa forma, a hipótese levantada por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2011) de que o paládio encontra-se recoberto pelo fosfeto de níquel durante a reação de HDS do tiofeno é confirmada.

# Capítulo 5

## Conclusões

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, podem-se citar como principais conclusões:

- Quanto maior o grau de redução do catalisador  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  maior a conversão na reação de HDS do tiofeno, sendo a maior conversão obtida com a temperatura de síntese de 700 °C. Quando o catalisador  $\text{Pd Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  foi empregado na reação, aquele com maior temperatura de redução apresentou maior conversão, devido à natureza dos sítios ativos formados ( $\text{Ni}(2)$ ) a temperaturas mais elevadas;
- Para que ocorra o fenômeno de *spillover* de hidrogênio na presença do paládio no catalisador  $\text{Pd Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  é necessário que as partículas de paládio e de fosfato estejam em contato íntimo, obtido por impregnação.
- A seletividade a butano quando o catalisador  $\text{Pd}_6\text{P}/\text{SiO}_2$  foi empregado na reação foi de cerca de 10 %, enquanto que quando o catalisador  $\text{Pd Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  atua na reação de HDS do tiofeno, sua seletividade a butano é de aproximadamente 2 %. Então, pode-se concluir que durante a redução do  $\text{PdO Ni}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2$  a  $\text{Pd Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  não há a formação da fase fosfeto de paládio.
- Com os resultados de seletividade pode-se concluir também que o paládio encontra-se recoberto pelo fosfeto de níquel durante a reação de HDS do tiofeno.

# Referências Bibliográficas

- ABU, I. I., SMITH, K. J., 2006, “The effect of cobalt addition to bulk MoP and Ni<sub>2</sub>P catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene”, *Journal of Catalysis*, v. 241, n. 2 (jul.), pp. 356–366. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2006.05.010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951706001655>>.
- AMORIM, R. M., 2005, *Redução da temperatura de síntese do Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> por adição de paládio*. Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ANP, 2013. “Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis”. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder\\_portarias\\_anp/portarias\\_anp\\_tec/2001/dezembro/](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/)>.
- BOUDART, M., VANNICE, M. A., BENSON, J., 1969, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, v. 64, pp. 171.
- BURNS, A. W., GAUDETTE, A. F., BUSSELL, M. E., 2008, “Hydrodesulfurization properties of cobalt–nickel phosphide catalysts: Ni-rich materials are highly active”, *Journal of Catalysis*, v. 260, n. 2, pp. 262 – 269. ISSN: 0021-9517. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.10.001>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951708003771>>.
- CHADWICK, D., AITCHISON, D., BADILLA-OHLBAUM, R., et al., 1983, “Influence Of Phosphorus On The Hds Activity Of Ni-Mo/gamma-al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts”. In: G. Poncelet, P. G., Jacobs, P. (Eds.), *Preparation of Catalysts III Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, v. 16, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, pp. 323 – 332. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60030-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60030-6). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299109600306>>.

- CHOUZIER, S., VRINAT, M., CSERI, T., et al., 2011, “HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes”, *Applied Catalysis A: General*, v. 400, n. 1-2 (jun.), pp. 82–90. ISSN: 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2011.04.023. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X11002419>>.
- CONNER, W. C., FALCONER, J. L., 1995, “Spillover in Heterogeneous Catalysis”, *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, pp. 759–788. doi: 10.1021/cr00035a014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a014>>.
- D’AGOSTINO, A., 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, n. 2, pp. 269–275. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0026716480&partnerID=40&md5=e615361c5d452b12cd35b11531d79de2>>. cited By (since 1996)8.
- DIAZ, B., SAWHILL, S. J., BALE, D. H., et al., 2003, “Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts”, *Catalysis Today*, v. 86, n. 1–4, pp. 191 – 209. ISSN: 0920-5861. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00411-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00411-5). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586103004115>>. |ce:title|Effects of Support in Hydrotreating Catalysis for Ultra-clean Fuels|/ce:title|.
- DIETZ, R. E., PARISOT, G. I., MEIXNER, A. E., 1971, “Infrared Absorption and Raman Scattering by Two-Magnon Processes in NiO”, *Physical Review B*, v. 4, n. 7, pp. 2302 – 2310.
- FURIMSKY, E., 2003, “Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing”, *Applied Catalysis A: General*, v. 240, pp. 1–28.
- GATES, B. C., TOPSØE, H., 1997, “Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization : challenges , opportunities , and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”, *Polyhedron*, v. 16, n. 18, pp. 3213–3217.
- GOMES, A., NUNES, M., DA SILVA, V., et al., 2004, “THIOPHENE HYDRODESULFURIZATION USING 13-MO<sub>2</sub>C / MCM-41 AS CATALYST Catalyst characterization Thiophene HDS reactivity”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 154, pp. 2432–2440.

- GUAN, Q., LI, W., 2010, “A novel synthetic approach to synthesizing bulk and supported metal phosphides”, *Journal of Catalysis*, v. 271, n. 2 (maio), pp. 413–415. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2010.02.031. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951710000801>>.
- GUAN, Q., LI, W., ZHANG, M., et al., 2009, “Alternative synthesis of bulk and supported nickel phosphide from the thermal decomposition of hypophosphites”, *Journal of Catalysis*, v. 263, n. 1 (abr.), pp. 1–3. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2009.02.008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951709000402>>.
- JORGE, G., 2012, *Redução da temperatura de síntese de fosfeto de níquel suportado em sílica através da adição de baixos teores de metais nobres*. Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- KANDA, Y., TEMMA, C., NAKATA, K., et al., 2010, “Preparation and performance of noble metal phosphides supported on silica as new hydrodesulfurization catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 386, n. 1-2 (set.), pp. 171–178. ISSN: 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2010.07.045. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X10005405>>.
- KHOBIAR, S., 1964, “Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum—Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 68, n. 2, pp. 411–412. doi: 10.1021/j100784a503. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100784a503>>.
- LAURENTI, D., PHUNG-NGOC, B., ROUKOSS, C., et al., 2013, “Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between  $\gamma$ c,  $\gamma$ T, and  $\delta$ -alumina”, *Journal of Catalysis*, v. 297 (jan.), pp. 165–175. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2012.10.006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951712003193>>.
- LAYMAN, K. A., BUSSELL, M. E., 2004, “Infrared Spectroscopic Investigation of Thiophene Adsorption on Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, pp. 15791–15802.
- LEWANDOWSKI, M., DA COSTA, P., BENICHOU, D., et al., 2010, “Catalytic performance of platinum doped tungsten carbide in simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 93, n. 3-4 (jan.), pp. 241–249. ISSN: 09263373. doi:

10.1016/j.apcatb.2009.09.035. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337309003890>>.

LEYVA, C., ANCHEYTA, J., TRAVERT, A., et al., 2012, “Activity and surface properties of NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydroprocessing of heavy oils”, *Applied Catalysis A: General*, v. 425-426 (maio), pp. 1–12. ISSN: 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2012.02.033. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X12001068>>.

MANOLI, J.-M., DA COSTA, P., BRUN, M., et al., 2004, “Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over promoted (Ni,P) alumina-supported molybdenum carbide catalysts: activity and characterization of active sites”, *Journal of Catalysis*, v. 221, n. 2 (jan.), pp. 365–377. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2003.08.011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951703003385>>.

MARIANO, J. B., 2001, *Impactos ambientais do refino de petróleo*. Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MONTESINOS-CASTELLANOS, A., ZEPEDA, T., PAWELEC, B., et al., 2008, “Influence of reduction temperature and metal loading on the performance of molybdenum phosphide catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization”, *Applied Catalysis A: General*, v. 334, n. 1-2 (jan.), pp. 330–338. ISSN: 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2007.10.019. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X07006473>>.

NELSON, A., SUN, M., JUNAID, A., 2006, “On the structure and composition of the phosphosulfide overlayer on Ni<sub>2</sub>P at hydrotreating conditions”, *Journal of Catalysis*, v. 241, n. 1 (jul.), pp. 180–188. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2006.04.023. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951706001345>>.

NIKULSHIN, P. A., MOZHAEV, A. V., PIMERZIN, A. A., et al., 2012, “CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared on the basis of Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>-heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio”, *Fuel*, v. 100 (out.), pp. 24–33. ISSN: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2011.11.028. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236111007228>>.

OYAMA, S., WANG, X., LEE, Y.-K., et al., 2002, “Effect of Phosphorus Content in Nickel Phosphide Catalysts Studied by XAFS and Other Techniques”, *Journal of Catalysis*, v. 210, n. 1 (ago.), pp. 207–217. ISSN: 00219517.

doi: 10.1006/jcat.2002.3681. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002195170293681X>>.

OYAMA, S. T., 1992, “Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides \*”, *Catalysis Today*, v. 15, pp. 179–200.

OYAMA, S. T., GOTT, T., ZHAO, H., et al., 2009, “Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review”, *Catalysis Today*, v. 143, n. 1-2 (maio), pp. 94–107. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2008.09.019. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586108004446>>.

OYAMA, S., LEE, Y.-K., 2008, “The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT”, *Journal of Catalysis*, v. 258, n. 2 (set.), pp. 393–400. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2008.06.023. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951708002479>>.

OYAMA, S., WANG, X., LEE, Y.-K., et al., 2004, “Active phase of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> in hydroprocessing reactions”, *Journal of Catalysis*, v. 221, n. 2 (jan.), pp. 263–273. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/S0021-9517(03)00017-4. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951703000174>>.

POLCK, D. G., 2010, *Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno*. Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PRINS, R., BUSSELL, M. E., 2012, “Metal Phosphides: Preparation, Characterization and Catalytic Reactivity”, *Catalysis Letters*, v. 142, n. 12 (nov.), pp. 1413–1436. ISSN: 1011-372X. doi: 10.1007/s10562-012-0929-7. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-012-0929-7>>.

RAMANA, C. V., UTSUNOMIYA, S., BECKER, U., et al., 2006, “Structural Characteristics of Lithium Nickel Phosphate Studied Using Analytical Electron Microscopy and Raman Spectroscopy”, *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 6, pp. 3788–3794.

RASHIDI, F., SASAKI, T., RASHIDI, A. M., et al., 2013, “Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity”, *Journal of Catalysis*, v. 299 (mar.), pp. 321–335.

ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2012.11.012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951712003636>>.

RAYBAUD, P., 2007, “Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling”, *Applied Catalysis A: General*, v. 322, n. 0, pp. 76 – 91. ISSN: 0926-860X. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.005>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07000105>>. Active Phases for Hydrotreating Catalysis.

RODRIGUEZ, A., KIM, J.-Y., HANSON, J. C., et al., 2003, “Physical and Chemical Properties of MoP , Ni<sub>2</sub>P , and MoNiP Hydrodesulfurization Catalysts : Time-Resolved X-ray Diffraction , Density Functional , and Hydrodesulfurization Activity Studies”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, pp. 6276–6285.

SANTILLÁN-VALLEJO, L., MELO-BANDA, J., A.I. REYES DE LA TORRE, et al., 2005, “Supported (NiMo,CoMo)-carbide, -nitride phases: Effect of atomic ratios and phosphorus concentration on the HDS of thiophene and dibenzothiophene”, *Catalysis Today*, v. 109, n. 1-4 (nov.), pp. 33–41. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2005.08.022. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586105006073>>.

SAWHILL, S., LAYMAN, K., VAN WYK, D., et al., 2005, “Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support”, *Journal of Catalysis*, v. 231, n. 2 (abr.), pp. 300–313. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2005.01.020. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951705000278>>.

SAWHILL, S., PHILLIPS, D., BUSSELL, M., 2003, “Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 215, n. 2 (abr.), pp. 208–219. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/S0021-9517(03)00018-6. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951703000186>>.

SHIRLEY, D., 1972, “High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold”, *Physical Review B*, v. 5, n. 12, pp. 4709–4714. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33744538097&partnerID=40&md5=aa952e81ed79dd8dfe97200103ec2a6b>>. cited By (since 1996)2470.

- SHU, Y., LEE, Y., OYAMA, S., 2005, “Structure-sensitivity of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over silica-supported nickel phosphide catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 236, n. 1 (nov.), pp. 112–121. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2005.08.015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951705003337>>.
- 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, n. 2 (jun.), pp. 456–466. ISSN: 00219517. doi: 10.1006/jcat.2002.3577. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951702935773>>.
- SUN, F., WU, W., WU, Z., et al., 2004, “Dibenzothiophene hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-supported MoP, NiP, and Ni-MoP catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 228, n. 2 (dez.), pp. 298–310. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2004.09.002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951704004269>>.
- SUNDARAMURTHY, V., A.K. DALAI, ADJAYE, J., 2007, “Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carbide catalyst”, *Catalysis Today*, v. 125, n. 3-4 (jul.), pp. 239–247. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2007.01.056. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107000405>>.
- SUNDARAMURTHY, V., A.K. DALAI, ADJAYE, J., 2008, “The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nitride catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v. 335, n. 2 (fev.), pp. 204–210. ISSN: 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2007.11.024. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X07006710>>.
- SZYMAŃSKA-KOLASA, A., LEWANDOWSKI, M., SAYAG, C., et al., 2007, “Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene”, *Catalysis Today*, v. 119, n. 1-4 (jan.), pp. 7–12. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2006.08.021. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586106005499>>.
- TASCH, P., DAMIANI, F., 2000. “Técnicas de análise e caracterização de materiais”. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF>>.

- TEIXEIRA DA SILVA, V., SOUSA, L., AMORIM, R., 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, n. 1 (abr.), pp. 88–102. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2011.01.010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951711000133>>.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e avaliação catalítica de NbC*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TOPSØE, H., CLAUSEN, B., MASSOTH, F., 1996, *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*. 1 ed. Berlin, Springer-Verlag.
- VALENCIA, D., PEÑA, L., GARCÍA-CRUZ, I., 2012, “Reaction mechanism of hydrogenation and direct desulfurization routes of dibenzothiophene-like compounds: A density functional theory study”, *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 112, n. 22 (nov.), pp. 3599–3605. ISSN: 00207608. doi: 10.1002/qua.24242. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/qua.24242>>.
- VILLARROEL, M., BAEZA, P., GRACIA, F., et al., 2009, “Phosphorus effect on Co//Mo and Ni//Mo synergism in hydrodesulphurization catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 364, n. 1-2 (jul.), pp. 75–79. ISSN: 0926860X. doi: 10.1016/j.apcata.2009.05.026. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X09003706>>.
- WAGNAR, C., D.NAUMKIN, A., V.KRAUT-VASS, A., 2013. “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>>.
- WAGNER, C. D., RIGGS, W. M., DAVIS, L. E., et al., 1979, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. 1 ed. New York, Perkin-Elmer.
- WANG, A., RUAN, L., TENG, Y., et al., 2005, “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 229, n. 2 (jan.), pp. 314–321. ISSN: 00219517. doi: 10.1016/j.jcat.2004.09.022. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951704004658>>.
- WANG, X., CLARK, P., OYAMA, S., 2002, “Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides”, *Journal of Catalysis*, v. 208, n. 2 (jun.), pp. 321–331. ISSN: 00219517.

doi: 10.1006/jcat.2002.3604. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951702936043>>.

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, n. 17, pp. 7582–7585. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77951894947&partnerID=40&md5=1ebc31534a33cd0c8408f4ec36ef472c>>. cited By (since 1996)15.

# Apêndice A

## A.1 Cálculo do teor nominal de composição química

### 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>

Informações necessárias:

$$\text{MM NiO} = 74,7 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{MM P}_2\text{O}_5 = 142 \text{ g mol}^{-1}$$

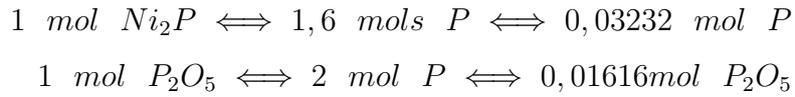
Foram sintetizados 10 g de 30% Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Então, foram sintetizados 3 g de Ni<sub>2</sub>P, o que implica em 0,0202 mol da fase ativa.

Cálculo da massa de NiO:



$$\begin{array}{r} 74,7 \text{ g} \quad 1 \text{ mol} \\ x \quad 0,0404 \text{ mol} \\ x = 3,01788 \text{ g NiO} \end{array}$$

Cálculo da massa de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



$$\begin{aligned} 142 \text{ g} & \quad 1 \text{ mol} \\ x & \quad 0,01616 \text{ mol} \\ x = 2,29472 \text{ g} & \quad P_2O_5 \end{aligned}$$

Cálculo da percentagem mássica nominal:

$$\begin{aligned} \text{Massa total} &= 7 \text{ g } SiO_2 + 3,01788 \text{ g } NiO + 2,29472 \text{ g } P_2O_5 \\ &= 12,3126 \text{ g } Ni_xP_yO_z/SiO_2 \end{aligned}$$

Porcentagem de  $SiO_2$ :

$$\frac{7}{12,3126} \times 100 = 56,85\%$$

Porcentagem do  $NiO$ :

$$\frac{3,01788}{12,3126} \times 100 = 24,51\%$$

Porcentagem de  $P_2O_5$ :

$$\frac{2,29472}{12,3126} \times 100 = 18,64\%$$

## 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>

Informações necessárias:

$$\text{MM NiO} = 74,7 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{MM P}_2\text{O}_5 = 142 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{MM PdO} = 122,4 \text{ g mol}^{-1}$$

Foram sintetizados 2 g de 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Então, foram sintetizados 0,02 g de Pd o que implica em  $1,8793 \cdot 10^{-4}$  mol da paládio.

Cálculo da massa de PdO:

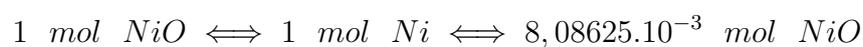


$$\begin{array}{r} 122,4 \text{ g} \quad 1 \text{ mol} \\ x \quad 1,8793 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ x = 0,023 \text{ g PdO} \end{array}$$

Cálculo da massa de NiO:

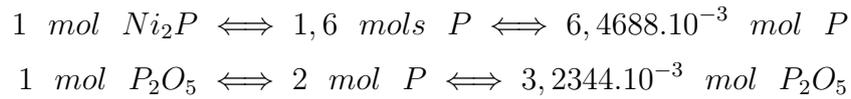
$$30 \% \text{ Ni}_2\text{P/SiO}_2 = 0,6 \text{ g Ni}_2\text{P}$$

$$\begin{array}{r} 148,4 \text{ g} \quad 1 \text{ mol} \\ 0,6 \text{ g} \quad x \text{ mol} \\ x = 4,043 \cdot 10^{-3} \text{ g Ni}_2\text{P} \end{array}$$



$$\begin{aligned}
 & 74,7 \text{ g} \quad 1 \text{ mol} \\
 x & 8,08625 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\
 & x = 0,604 \text{ g NiO}
 \end{aligned}$$

Cálculo da massa de  $P_2O_5$ :



$$\begin{aligned}
 & 142 \text{ g} \quad 1 \text{ mol} \\
 x & 3,2344 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\
 & x = 0,459 \text{ g P}_2\text{O}_5
 \end{aligned}$$

Cálculo da percentagem mássica nominal:

$$\begin{aligned}
 \text{Massa total} &= 1,38 \text{ g SiO}_2 + 0,604 \text{ g NiO} + 0,459 \text{ g P}_2\text{O}_5 + 0,023 \text{ PdO} \\
 &= 2,466 \text{ g PdONi}_x\text{P}_y\text{O}_z/\text{SiO}_2
 \end{aligned}$$

Porcentagem de PdO:

$$\frac{0,023}{2,466} \times 100 = 0,93\%$$

Porcentagem de SiO<sub>2</sub>:

$$\frac{1,38}{2,466} \times 100 = 55,96\%$$

Porcentagem do NiO:

$$\frac{0,604}{2,466} \times 100 = 24,49\%$$

Porcentagem de  $P_2O_5$ :

$$\frac{0,459}{2,466} \times 100 = 18,61\%$$

## A.2 Cálculo da razão Ni/P

### 30 % $Ni_2P/SiO_2$

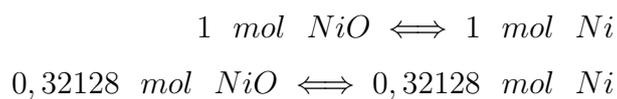
Base de cálculo: 100 g de catalisador

massa de NiO = 24 g

massa de  $P_2O_5$  = 22 g

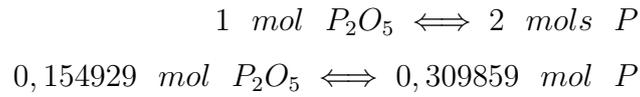
Cálculo da quantidade de matéria de Ni

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol} \quad 74,7 \text{ g} \\ x \quad 24 \text{ g} \\ x = 0,32128 \text{ g NiO} \end{array}$$



Cálculo da quantidade de matéria de P

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol} \quad 142 \text{ g} \\ x \quad 22 \text{ g} \\ x = 0,154929 \text{ g } P_2O_5 \end{array}$$



Cálculo da razão Ni/P:

$$\frac{2}{x} \iff \frac{\text{molNi}}{\text{molP}} \iff \frac{0,32128}{0,309859}$$

$$Ni/P = 1,9$$

### 1% Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>

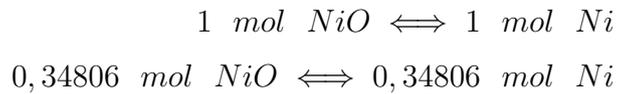
Base de cálculo: 100 g de catalisador

massa de NiO = 26 g

massa de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 20,9 g

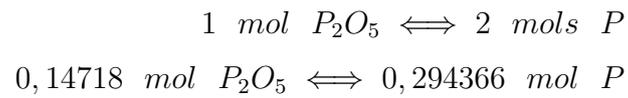
Cálculo da quantidade de matéria de Ni

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol} \quad 74,7 \text{ g} \\ x \quad 26 \text{ g} \\ x = 0,34806 \text{ g } NiO \end{array}$$



Cálculo da quantidade de matéria de P

$$\begin{array}{r}
 1 \text{ mol} \quad 142 \text{ g} \\
 x \quad 20,9 \text{ g} \\
 x = 0,14718 \text{ g } P_2O_5
 \end{array}$$



Cálculo da razão Ni/P

$$\begin{array}{l}
 \frac{2}{x} = \frac{\text{molNi}}{\text{molP}} = \frac{0,34806}{0,294366} \\
 Ni/P = 1,7
 \end{array}$$

## Apêndice B

### B.1 Tabelas com conversao e seletividade ponto a ponto

94 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>

Tabela B.1: P450

Tempo (h)	0,3	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
Conversão (%)	2,02	1,40	1,30	1,17	1,22	1,27	1,25	1,00	1,11	0,99	0,98	1,04	1,04
	1,03	0,97	0,98	0,96	0,89	0,83	0,96	0,89	0,92	0,85	0,90	0,84	0,86
Seletividade (%)													
Buteno	16,75	16,58	16,83	19,71	20,26	21,98	17,03	21,87	17,60	20,62	15,46	17,60	21,12
	20,92	20,05	20,83	20,251	23,29	15,90	19,61	19,17	19,33	17,63	17,63	19,12	16,89
Butano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Trans-buteno	50,46	52,72	49,44	47,85	48,56	43,24	51,46	50,17	52,04	50,18	51,77	51,26	48,68
	48,40	45,83	48,50	49,23	46,62	50,91	48,74	49,49	48,15	48,78	50,12	48,75	48,27
Cis-buteno	32,77	30,69	33,72	32,43	31,16	34,77	31,50	27,94	30,34	29,19	32,75	31,13	30,18
	30,67	34,11	30,65	30,51	30,08	33,18	31,64	31,33	32,50	33,57	32,24	32,11	34,83

Tabela B.2: P500

Tempo (h)	Tabela B.2: P500													
	0,3	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	
26	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	
Conversão (%)	2,16	1,45	1,28	1,23	1,11	1,19	1,11	1,14	1,10	1,11	1,01	1,13	1,05	
	0,99	1,02	0,99	0,94	1,02	0,99	0,95	0,90	0,91	0,90	0,80	0,97	0,87	
Seletividade (%)														
Buteno	18,03	20,91	19,37	20,64	18,10	19,67	19,21	21,92	19,80	20,94	21,33	21,691	21,71	
	19,95	20,06	18,69	21,02	19,82	18,21	20,08	20,31	17,41	20,99	18,12	25,31	21,93	
Butano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Trans-buteno	49,52	47,57	50,18	50,72	50,78	49,72	49,18	47,87	46,83	49,23	48,84	50,22	46,55	
	48,17	47,98	50,20	49,27	47,34	47,97	48,58	48,55	47,57	51,70	54,36	45,54	47,94	
Cis-buteno	32,43	31,51	30,43	28,63	31,11	30,59	31,59	30,19	33,36	29,82	29,81	28,08	31,72	
	31,87	31,95	31,09	29,70	32,83	33,80	31,32	31,13	35,01	27,30	27,51	29,14	30,12	

Tabela B.3: P550

Tempo (h)	0,3	1,4	2,5	3,6	4,7	5,8	6,9	8,0	9,1	11,1	12,2	13,3	14,4	15,5	16,6
	17,7	18,8	19,9	21,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	33,0	35,1
	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6	41,7	42,8	43,9	45,0	47,1	48,2	49,3	50,0		
Conversão (%)	4,39	5,38	5,42	5,31	5,50	5,47	5,36	5,21	5,36	5,37	5,25	5,30	5,38	5,39	5,31
	5,32	5,44	5,50	5,34	5,33	5,31	5,49	5,55	5,50	5,44	5,45	5,50	5,51	5,37	5,57
	5,52	5,47	5,20	5,30	5,44	5,44	5,56	5,44	5,42	5,49	5,27	5,56	5,56		
Seletividade (%)															
Buteno	23,17	27,02	26,11	25,37	25,68	27,38	26,31	25,93	25,61	26,14	25,88	26,38	26,10	26,43	26,49
	26,33	26,10	26,17	26,51	25,91	26,18	25,73	26,26	25,87	26,36	26,12	26,41	25,95	25,93	26,11
	26,13	26,11	25,87	26,05	25,97	25,99	26,00	26,14	25,88	26,03	25,66	25,63	26,37		
Butano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Trans-buteno	45,66	43,36	44,05	44,45	44,41	43,62	43,90	43,95	44,24	43,65	44,14	44,15	43,96	43,25	44,23
	43,67	44,17	44,29	43,92	43,87	43,88	44,15	44,00	44,20	43,82	43,99	43,95	44,31	43,95	43,75
	44,17	43,93	44,33	44,18	44,08	44,13	43,95	43,97	44,38	43,91	44,67	44,37	43,94		
Cis-buteno	31,15	29,61	29,82	30,16	29,90	28,99	29,78	30,10	30,13	30,20	29,96	29,45	29,93	30,30	29,26
	29,98	29,71	29,52	29,56	30,21	29,93	30,11	29,73	29,92	29,80	29,87	29,63	29,73	30,10	30,12
	29,69	29,94	29,78	29,76	29,93	29,86	30,03	29,88	29,72	30,04	29,66	29,99	29,68		

Tabela B.4: P600

Tempo (h)	0,3	1,4	2,5	3,6	4,7	5,8	6,9	8,0	9,1	11,1	12,2	13,3	14,4	15,5	16,6
	17,7	18,8	19,9	21,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	33,0	35,1
	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6	41,7	42,8	43,9	45,0	47,1	48,2	49,3	50,0		
Conversão (%)	5,90	6,90	6,56	7,42	7,57	7,71	7,56	7,32	7,43	7,31	7,25	6,91	7,27	7,12	7,09
	7,33	7,17	7,10	6,82	6,67	7,12	7,17	6,87	6,81	6,84	7,36	7,27	7,47	7,53	7,47
	7,61	7,30	7,40	7,56	7,51	7,39	7,61	7,65	7,49	7,30	7,39	7,59	7,58		
Seletividade (%)															
Buteno	27,19	25,03	24,76	23,90	24,01	24,28	23,78	24,00	24,09	24,08	24,47	24,54	24,60	24,04	24,24
	24,14	23,46	23,98	24,31	24,17	24,18	24,17	23,78	24,08	23,91	23,90	22,96	23,79	23,83	24,06
	23,75	23,80	24,12	23,99	24,23	23,66	24,56	23,50	24,18	24,09	23,72	23,70	24,18		
Butano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Trans-buteno	44,14	45,96	45,44	46,57	47,31	46,35	46,86	47,16	46,56	47,07	45,99	46,57	46,15	46,52	46,36
	46,93	46,93	46,95	46,37	46,94	46,90	46,89	46,92	47,00	47,12	46,63	47,51	47,19	46,91	46,91
	47,10	46,94	46,60	46,80	46,83	47,13	46,22	47,08	47,25	46,83	47,25	46,92	47,33		
Cis-buteno	28,66	29,00	29,78	29,51	28,66	29,35	29,35	28,83	29,33	28,84	29,53	28,87	29,23	29,43	29,38
	28,92	29,59	29,06	29,30	28,87	28,09	28,92	29,29	28,91	28,96	29,45	29,51	29,01	29,25	29,02
	29,14	29,24	29,26	29,19	28,93	29,19	29,20	29,40	28,55	29,06	29,01	29,37	28,47		

Tabela B.5: P650

Tempo (h)	0,3	1,4	2,5	3,6	4,7	5,8	6,9	8,0	9,1	11,1	12,2	13,3	14,4	15,5	16,6
	17,7	18,8	19,9	21,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	33,0	35,1
	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6	41,7	42,8	43,9	45,0	47,1	48,2	49,3	50,0		
Conversão (%)	6,17	6,71	7,15	7,38	6,92	7,20	7,20	7,48	7,42	7,32	7,27	7,23	7,40	7,33	7,24
	7,38	7,67	7,80	7,69	7,61	7,70	7,56	7,63	7,35	7,35	7,41	7,61	7,55	7,65	7,55
	7,73	7,46	7,50	7,86	7,78	7,98	7,68	7,76	7,69	7,64	7,47	7,75	7,82		
Seletividade (%)															
Buteno	30,69	28,27	26,97	26,06	26,20	25,98	25,96	25,95	25,69	26,12	26,02	26,25	26,05	25,95	26,05
	25,68	25,85	25,82	26,02	25,76	25,89	25,31	25,30	25,33	25,48	25,26	25,40	25,17	25,26	25,31
	25,70	25,18	25,87	25,58	25,51	25,24	25,35	25,47	24,95	25,20	25,11	25,03	25,37		
Butano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Trans-buteno	41,78	43,56	44,53	44,92	44,94	44,89	45,02	45,06	45,13	45,26	45,41	44,92	45,24	45,18	45,08
	45,50	45,25	45,70	45,44	45,59	45,50	45,76	45,40	45,43	45,32	45,61	45,42	45,52	45,52	45,85
	45,46	45,87	45,71	45,57	45,59	45,63	45,50	45,70	45,81	45,63	46,00	46,04	45,76		
Cis-buteno	27,51	28,15	28,48	29,00	28,84	29,11	29,00	28,98	29,16	28,61	28,55	28,81	28,70	28,86	28,86
	28,80	28,88	28,46	28,52	28,63	28,60	28,92	29,28	29,22	29,18	29,11	29,16	29,30	29,21	28,83
	28,82	28,93	28,41	28,84	28,88	29,12	29,14	28,81	29,22	29,16	28,88	28,92	28,86	28,86	28,86

Tabela B.6: P700

Tempo (h)	0,3	1,4	2,5	3,6	4,7	5,8	6,9	8,0	9,1	11,1	12,2	13,3	14,4	15,5	16,6
	17,7	18,8	19,9	21,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	33,0	35,1
	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6	41,7	42,8	43,9	45,0	47,1	48,2	49,3	50,0		
Conversão (%)	8,03	8,37	9,01	9,15	9,32	9,57	9,10	9,53	9,35	8,74	9,47	9,29	9,54	8,99	9,18
	9,23	8,96	9,31	9,04	9,29	8,93	8,79	9,13	8,87	8,93	9,06	9,03	8,97	8,87	8,84
	8,91	8,76	8,54	8,60	8,40	8,71	8,95	8,75	9,17	9,10	8,60	9,09	8,96		
Seletividade (%)															
Buteno	26,94	23,08	22,20	21,97	21,58	21,59	21,29	21,42	21,57	21,69	21,45	21,28	21,99	21,51	21,40
	21,47	21,30	21,56	21,49	21,52	21,68	21,29	21,47	21,30	21,32	21,32	21,48	21,52	21,62	21,39
	21,75	21,96	21,65	21,54	21,50	21,72	21,39	21,41	21,64	21,38	21,47	21,66	21,76		
Butano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Trans-buteno	44,88	47,76	48,50	48,23	48,74	48,66	49,01	48,64	49,04	48,45	48,74	48,74	48,71	48,93	49,03
	48,84	48,84	48,82	48,87	48,36	48,73	49,08	48,89	48,70	48,62	48,86	48,79	48,75	48,61	48,83
	48,67	48,18	48,50	48,59	48,68	48,45	48,78	48,83	48,58	48,78	48,85	48,85	48,25		
Cis-buteno	28,16	29,15	29,29	29,78	29,66	29,73	29,69	29,92	29,37	29,85	29,79	29,97	29,28	29,55	29,55
	29,67	29,84	29,61	29,63	30,10	29,57	29,61	29,62	29,98	30,05	29,80	29,72	29,72	29,75	29,77
	29,56	29,85	29,84	29,85	29,80	29,81	29,82	29,74	29,77	29,82	29,67	29,47	29,98		

Tabela B.7: P750

Tempo (h)	0,3	1,4	2,5	3,6	4,7	5,8	6,9	8,0	9,1	11,1	12,2	13,3	14,4	15,5	16,6
	17,7	18,8	19,9	21,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	33,0	35,1
	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6	41,7	42,8	43,9	45,0	47,1	48,2	49,3	50,0		
Conversão (%)	5,69	5,97	6,25	6,23	6,28	6,04	6,54	6,39	6,40	6,05	6,07	6,04	6,64	6,26	6,46
	6,36	6,66	6,77	6,22	6,49	6,41	6,63	6,55	6,62	6,42	6,48	6,57	6,33	6,51	6,19
	6,57	6,66	6,48	6,46	6,36	6,57	6,40	6,82	6,46	6,92	6,59	6,48	5,93		
Seletividade (%)															
Buteno	32,95	32,49	31,55	30,71	30,34	30,11	28,80	29,96	29,39	32,14	29,59	29,67	29,66	29,05	29,26
	29,21	29,00	29,13	29,65	29,16	28,86	29,43	29,36	28,73	29,33	28,68	28,83	28,93	28,44	28,95
	28,79	28,53	28,33	29,04	28,71	28,55	28,94	27,51	27,93	28,01	27,81	28,00	27,26		
Butano	0,77	0,96	1,18	0,76	0,51	0,38	1,18	1,40	0,59	0,62	1,15	0,72	0,84	1,06	0,93
	0,97	1,04	0,97	1,92	1,03	1,12	0,89	0,73	1,01	0,91	1,06	1,06	0,90	1,08	1,13
	1,07	1,01	0,79	1,04	0,88	1,02	0,45	0,95	0,89	1,71	1,07	1,00	0,91		
Trans-buteno	39,61	39,94	40,51	41,95	41,41	42,29	43,28	41,60	42,37	40,89	42,02	42,10	42,06	42,49	41,94
	42,16	42,20	41,78	41,99	42,02	42,11	42,01	42,46	41,81	42,19	42,42	42,41	42,36	42,77	42,22
	42,37	42,48	42,88	42,23	42,18	42,60	42,96	43,02	43,09	42,56	42,92	42,50	44,16		
Cis-buteno	26,65	26,58	26,74	26,56	27,72	27,19	26,72	27,01	27,63	26,33	27,22	27,50	27,41	27,38	27,85
	27,64	27,74	28,10	26,42	27,78	27,89	27,65	27,44	28,43	27,54	27,82	27,67	27,79	27,69	27,69
	27,75	27,96	27,99	27,67	28,21	27,81	27,63	28,51	28,07	27,69	28,18	28,48	27,65		

# 1 % Pd 30 % Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>

Tabela B.8: Pd-P400

Tempo (h)	0,3	1,4	2,5	3,6	4,7	5,8	6,9	8,0	9,1	11,1	12,2	13,3	14,4	15,5	16,6
	17,7	18,8	19,9	21,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	33,0	35,1
	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6	41,7	42,8	43,9	45,0	47,1	48,2	49,3	50,0		
Conversão (%)	2,92	3,70	4,12	4,47	4,44	4,49	4,74	4,69	4,51	4,45	4,55	4,63	4,46	4,57	4,71
	4,38	4,62	4,43	4,73	4,67	4,91	4,99	5,06	5,14	5,23	5,18	5,31	5,25	5,38	5,38
	5,42	5,52	5,52	5,58	5,64	5,69	5,60	5,56	5,46	5,59	5,72	5,76	5,72		
Seletividade (%)															
Buteno	31,04	41,59	40,55	38,91	38,27	39,26	38,23	38,61	39,15	39,07	38,71	38,95	39,82	40,39	40,55
	40,35	39,75	39,95	40,37	39,66	39,60	39,12	39,06	39,17	38,67	39,09	38,34	38,68	38,31	38,26
	37,97	37,55	37,68	37,45	37,29	37,15	36,90	36,78	36,72	36,64	36,48	36,00	35,90		
Butano	0,74	0,87	0,81	0,84	0,85	0,95	0,86	0,86	0,84	0,70	0,96	0,97	0,92	0,89	0,89
	0,86	0,84	1,00	0,83	0,94	0,77	0,87	0,88	0,89	0,93	0,89	1,04	0,93	1,04	1,01
	0,92	1,24	1,14	1,05	1,13	1,08	0,92	0,84	1,12	0,93	1,03	0,99	1,01		
Trans-buteno	39,31	33,34	34,12	35,11	35,41	34,87	35,72	35,41	35,21	35,40	35,61	35,36	34,82	34,53	34,31
	34,63	35,12	34,78	34,58	34,98	35,34	35,44	35,50	35,29	35,51	35,68	35,85	35,50	35,62	35,70
	36,19	36,04	36,27	36,21	36,42	36,38	36,75	36,60	36,83	37,04	36,95	37,10	37,45		
Cis-buteno	28,89	24,17	24,49	25,12	25,45	24,90	25,17	25,10	24,78	24,81	24,71	24,70	24,43	24,17	24,24
	24,14	24,27	24,24	24,20	24,40	24,27	24,54	24,54	24,63	24,87	24,32	24,76	24,88	25,01	25,00
	24,91	25,16	24,89	25,27	25,13	25,37	25,42	25,75	25,32	25,38	25,51	25,89	25,63		

Tabela B.9: Pd-P450

Tempo (h)	0,3	1,4	2,5	3,6	4,7	5,8	6,9	8,0	9,1	11,1	12,2	13,3	14,4	15,5	16,6
	17,7	18,8	19,9	21,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	33,0	35,1
	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6	41,7	42,8	43,9	45,0	47,1	48,2	50,0			
Conversão (%)	4,34	4,69	5,51	5,40	5,64	5,74	5,97	5,97	5,76	5,96	6,06	5,78	6,01	5,70	6,11
	5,94	5,90	6,21	6,05	6,08	6,01	6,11	5,89	5,76	5,93	6,04	5,84	6,20	6,35	6,37
	6,33	6,07	6,09	6,34	6,31	6,08	6,54	6,43	6,35	6,46	6,64	6,77			
Seletividade (%)															
Buteno	35,76	39,45	38,17	36,74	36,68	36,13	35,59	34,87	34,98	34,76	34,87	34,64	34,85	34,72	35,17
	34,89	34,92	34,47	34,85	34,29	34,24	34,40	34,81	34,61	34,52	34,31	34,66	34,00	34,82	34,40
	34,91	34,74	34,84	34,57	34,39	34,24	34,41	34,09	34,36	33,81	34,09	33,78			
Butano	1,19	0,99	1,10	1,17	1,13	0,96	1,01	1,22	1,02	0,97	0,92	0,97	1,08	1,11	0,94
	1,05	1,01	1,19	0,91	1,03	1,11	1,07	0,92	1,10	1,23	1,12	1,08	1,16	1,00	0,90
	1,16	1,16	1,07	1,14	1,12	1,23	1,06	1,14	1,12	1,10	1,18	1,14			
Trans-buteno	36,93	35,16	35,77	36,59	36,91	37,61	37,66	38,00	38,10	38,18	38,18	38,53	37,82	38,26	37,98
	38,29	38,28	38,33	38,16	38,42	38,52	38,22	38,57	38,38	38,26	38,48	38,64	38,40	38,50	38,33
	37,95	38,11	38,30	38,38	38,56	38,42	38,27	38,33	38,63	38,74	38,65	38,75			
Cis-buteno	26,10	24,38	24,94	25,48	25,25	25,28	25,72	25,89	25,88	26,07	26,01	25,84	26,22	25,90	25,90
	25,75	25,77	25,98	26,06	26,24	26,10	26,29	25,69	25,88	25,97	26,07	25,60	26,42	25,66	26,34
	25,95	25,98	25,77	25,90	25,91	26,09	26,24	26,41	25,86	26,34	26,06	26,31			

Tabela B.10: Pd-P500

Tempo (h)	0,3	1,4	2,5	3,6	4,7	5,8	6,9	8,0	9,1	11,1	12,2	13,3	14,4	15,5	16,6
	17,7	18,8	19,9	21,0	23,1	24,2	25,3	26,4	27,5	28,6	29,7	30,8	31,9	33,0	35,1
	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6	41,7	42,8	43,9	45,0	47,1	48,2	50,0			
Conversão (%)	5,48	6,15	7,38	8,21	8,21	8,40	8,73	8,16	8,37	8,49	8,51	7,86	8,53	7,88	8,29
	8,11	7,48	7,65	7,54	7,51	7,76	8,52	8,91	8,39	8,33	8,42	8,30	8,55	8,62	7,93
	8,63	8,10	8,14	8,30	7,95	8,44	7,50	7,43	7,82	8,05	7,40	7,64			
Seletividade (%)															
Buteno	35,79	34,48	31,62	30,14	29,39	28,79	28,45	28,80	29,09	27,22	28,24	28,76	28,79	29,16	29,00
	29,15	30,92	29,38	29,99	29,89	29,59	28,61	28,29	28,17	28,06	28,17	28,70	28,57	28,42	28,73
	28,67	28,89	28,62	28,97	29,22	28,81	29,72	29,39	29,20	29,35	29,197	28,69			
Butano	1,14	1,31	1,37	1,82	1,52	1,52	1,51	1,48	1,53	2,20	1,42	1,52	1,56	1,52	1,49
	1,49	1,48	1,35	1,35	1,44	1,39	1,59	1,57	1,50	1,55	1,56	1,49	1,52	1,53	1,49
	1,54	1,50	1,54	1,51	1,43	1,57	1,37	1,47	1,48	1,51	1,44	1,46			
Trans-buteno	36,88	38,06	39,65	39,72	41,16	41,39	41,71	41,75	41,29	42,13	40,85	41,72	41,52	41,36	41,56
	41,45	40,66	40,12	40,82	41,06	41,16	41,57	41,87	41,89	42,08	42,12	41,71	41,88	41,98	41,68
	41,63	41,57	41,72	41,61	41,36	41,59	41,11	41,35	41,36	41,16	41,54	41,79			
Cis-buteno	26,18	26,13	27,34	28,30	27,92	28,28	28,31	27,95	28,07	28,43	29,47	27,97	28,11	27,94	27,93
	27,88	26,92	29,12	27,82	27,59	27,84	28,21	28,25	28,42	28,28	28,12	28,08	28,01	28,05	28,08
	28,14	28,03	28,10	27,88	27,97	28,01	27,78	27,77	27,94	27,95	27,81	28,04			

# Apêndice C

## C.1 *Spillover* de hidrogênio

Fotos dos reatores montados com a 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> configuração:

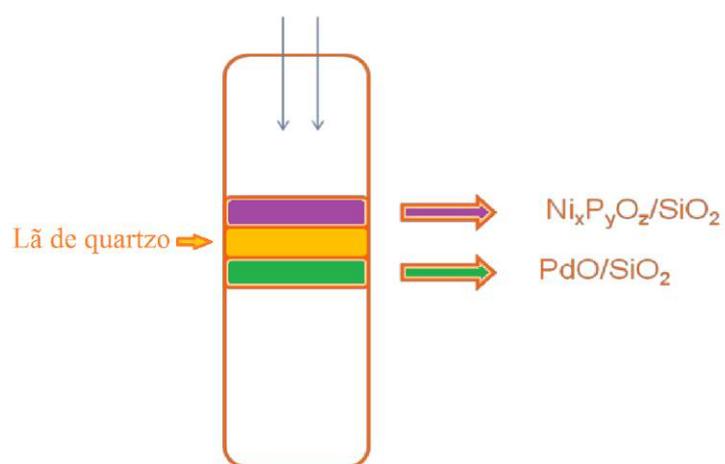


Figura C.1: 1<sup>a</sup> configuração.

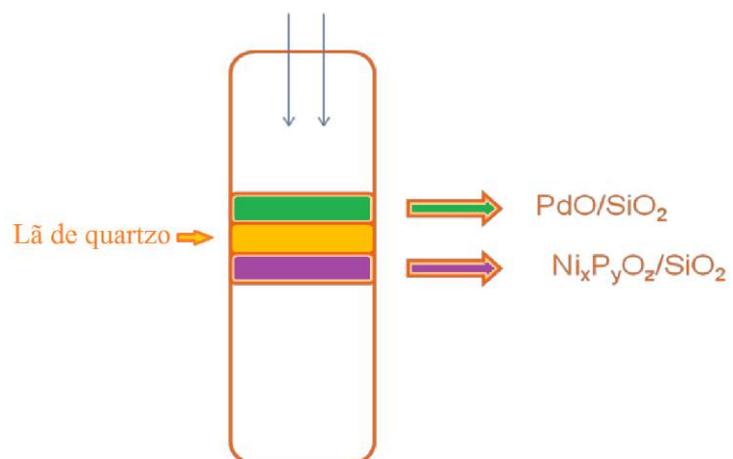


Figura C.2: 2ª configuração.