

SÍNTESE DE CATALISADORES SUPORTADOS NA γ -ALUMINA

L. G. Pereira¹, A. J. N. Silva¹, V. J. F. Júnior², A. S. Araújo², I. M. G. Santos¹, A. G. Souza¹,

¹LTM, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB, CEP 58059-900 - luizagaby@yahoo.com.br

²GASOL, Laboratório de Combustíveis, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Resumo – Os combustíveis contêm uma grande quantidade de contaminantes indesejáveis, tais como: asfaltenos, metais, sulfetos e compostos nitrogenados. O conteúdo de enxofre está em torno de 1%, no petróleo. Esses combustíveis quando queimados liberam SO_x , que é os maiores poluentes do ar. O teor máximo de enxofre no diesel é de ~350 wppm, mas de acordo com as especificações européias, este conteúdo deverá cair para 50 wppm até 2005. Para remover esse enxofre é necessária uma hidrodessulfurização profunda com catalisadores de alta performance. Em função disto, foram sintetizados, através do método Pechini, catalisadores de MoO_3 contendo Ni e/ou Co suportados na γ -alumina, nas fórmulas $Co_xMo_{1-x}O_3/Al_2O_3$, $Ni_xMo_{1-x}O_3/Al_2O_3$ e $Ni_{x/2}Co_{x/2}Mo_{1-x}O_3/Al_2O_3$ onde $x = 0,01, 0,02$ e $0,03$ em moles. Este método foi proposto, por apresentar elevado controle estequiométrico, pureza, reprodutibilidade e homogeneidade. Todos os catalisadores foram submetido a tratamento térmico entre 500 °C e 700 °C e caracterizados por termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e difração de raios X. Os resultados indicam que na temperatura de aproximadamente 622 °C ocorre a estabilização do composto requerido. A difração de raios X indica que a fase secundária aumenta à medida que aumenta a dopagem.

Palavras-Chave: Catalisadores; HDS; Pechini; DRX; MoO_3

Abstract – Fuels contain a great amount of undesirable pollutants as asphaltenes, metals, sulfides and nitrogen compounds. The content of sulfur in petroleum is around 1%. When burned, fuels liberate SO_x , the greatest air pollutant. The maximum sulfur quantity in diesel is ~350 wppm, but in agreement to European specifications, this content will fall to 50 wppm up to 2005. To remove this sulfur a deep hydrodesulfurization is necessary, requiring high performance catalysts. This way, in this work, the following catalysts were synthesized, using Pechini method: MoO_3 containing Ni and/or Co supported on γ -alumina, with the formulas $Co_xMo_{1-x}O_3/Al_2O_3$, $Ni_xMo_{1-x}O_3/Al_2O_3$ and $Ni_{x/2}Co_{x/2}Mo_{1-x}O_3/Al_2O_3$ where $x = 0,01, 0,02$ and $0,03$ in mol percentage. This method was proposed, due to its high stoichiometry control, purity, reproducibility and homogeneity. All catalysts were submitted to thermal treatment at 500 °C to 700 °C and characterized by thermogravimetry, infrared spectroscopy, X-ray diffraction. Results indicate the stabilization of the requested composition at around 622 °C. The X-ray diffraction results indicate that secondary phase increases with dopant amount.

Keywords: catalysts, HDS, Pechini, XRD, MoO_3

1. Introdução

O interesse no desenvolvimento de novos catalisadores de hidrotreatamento tem sido incentivado pela necessidade de cumprir os limites impostos pelas leis de controle ambiental que têm, de ano para ano, se tornando mais rigorosos em todo o mundo, principalmente no que se refere aos teores máximos de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos presentes em diesel e gasolina. O conteúdo máximo de enxofre no diesel era de 2000 wppm, no Japão em 1992. Em 1997, esta regulamentação foi estendida para 500 wppm (Yumoto et al., 1997). Em 1998, a união Européia introduz novas especificações para a futura qualidade de combustível diesel. De acordo com estas especificações o conteúdo máximo de enxofre no diesel permitido seria de 350 wppm para o ano 2000, ou seja, uma redução de 30%, e 50 wppm para o ano 2005. (Knudsen et al., 1999). No entanto, este nível de exigência representa uma redução muito grande e um patamar dificilmente atingido com a tecnologia convencional, pois requer uma dessulfurização muito acentuada, isto é, mais de 95% de conversão. Surgiu então a necessidade de estudar os processos envolvidos na hidrodessulfurização profunda (HDS) e de sintetizar catalisadores capazes de propiciar uma efetiva remoção dos compostos de enxofre remanescentes e refratários. Esses compostos de enxofre presentes nos combustíveis são principalmente os dibenzotiofenos (DBT), compostos poliaromáticos que contêm cadeias laterais em posições próximas ao átomo de enxofre, e dentre eles ressaltam-se o 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-MDBT) que apresentam um grande impedimento estérico à hidrodessulfurização. Para remover este enxofre na forma de H_2S , principalmente no 4,6-MDBT, são necessários catalisadores de alta performance que promovam uma hidrogenação dos anéis aromáticos, tornando-os mais flexíveis, aliviando assim o impedimento estérico, uma desalquilação (ou pelo menos isomerização) dos substituintes em posições impedidas e uma ruptura da ligação C-C, facilitando assim a dessulfurização (Robinson et al., 1999).

Os catalisadores mais usados nestes processos são CoMo, NiMo, NiW suportados em alumina (Mochida et al., 1996 e Knudsen et al., 1999), em sílica/alumina amorfa (ASA) (Korányi et al. e Robinson et al., 1999) e em carvão ativado (Robinson et al., 1999), onde os métodos de preparação baseiam-se em processos de impregnação aquosa. A impregnação consiste em misturar ao suporte, como por exemplo, alumina, compostos solúveis de Mo e os metais promotores como o Ni e o Co. Muitos trabalhos referem-se a preparação com soluções de molibdato e neste caso, emprega-se um grande quantidade desta solução para que uma monocamada seja obtida na superfície. O Co e Ni são normalmente adicionados juntos mas não se conhece a química neste método de preparação (Gates, 1992). Assim não é comum obter-se uma estequiometria definida e várias concentrações e materiais com características não uniformes são obtidas.

Neste trabalho, foi usado o método baseado em sol-gel (Pechini) por apresentar várias vantagens com relação a outros métodos como, elevado controle estequiométrico, pureza, reprodutibilidade e homogeneidade (Kakihana, 1996). Foram sintetizados catalisadores de MoO_3 contendo Ni e/ou Co suportados na γ -alumina, nas fórmulas $Co_xMo_{1-x}O_3/Al_2O_3$, $Ni_xMo_{1-x}O_3/Al_2O_3$ e $Ni_{x/2}Co_{x/2}Mo_{1-x}O_3/Al_2O_3$ onde $x = 0,01, 0,02$ e $0,03$ em mols. Todos os catalisadores foram submetido a tratamento térmico entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$ e caracterizados por termogravimetria, espectroscopia de infravermelho, difração de raios X.

2. Experimental

2.1. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados através do método Pechini, utilizando como precursores os metais de Mo, Ni e Co nas proporções de acordo com a tabela 1. O processo Pechini consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (os quais são dissolvidos como sais de molibdato de amônio, acetato de cobalto e acetato de níquel, numa solução aquosa) com ácido carboxílico (ácido cítrico) e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (etilenoglicol), chamada de resina polimérica. A temperatura foi mantida abaixo de $80\text{ }^\circ\text{C}$. O objetivo é a distribuição dos cátions aleatoriamente, em nível atômico, na estrutura polimérica (Kakihana, 1996).

Para todas as resinas preparadas, realizou-se o seguinte procedimento: Com metade da resina foi feita uma calcinação primária, em um forno a $300\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ min.}$, onde ocorreu a decomposição parcial do polímero, material semicarbonizado (carvão). Esse material foi desaglomerado em almofariz e passado por peneira 100 mesh e em seguida, analisado através da técnica TG para observar as perdas de massa. Após a pré-calcinação, os carvões foram passados na peneira 200 mesh e calcinados nas temperaturas de 400 a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h.}$ em seguida caracterizados através da técnica de Difração de Raios X (DRX).

Com a outra metade da resina, foi realizado uma deposição dos cátions sobre as partículas de $\gamma - Al_2O_3$, da seguinte forma: Em um erlenmeyer de 250 ml, contendo a resina, colocou-se a $\gamma - Al_2O_3$, agitando um pouco, deixando a mistura agir por 30 min. Depois filtrou-se, usando papel de filtro faixa preta, o resíduo ($\gamma - Al_2O_3$) foi dividido em duas partes e calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$, por 2h. Este processo foi repetido 3 (três) vezes. Todos os catalisadores obtidos a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$ foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho.

A curva TG do catalisador NiCoMo apresentou seis eventos de decomposição térmica, o primeiro evento (30-158 °C) refere-se a perda de umidade da amostra, o segundo, terceiro e quarto eventos (249-622 °C), que são consecutivos, referem-se à decomposição da matéria orgânica, de acordo com os diversos tamanhos de cadeias de carbono. Na temperatura de ≈ 622 °C, ocorre a estabilização do composto requerido (NiCoMo). O quinto e sexto eventos (753-949 °C) referem-se à decomposição do óxido de molibdênio, restando em torno de 6% de material. Todos os catalisadores tiveram o mesmo comportamento.

3.2. Evolução Estrutural dos pós

A formação das fases cristalinas, obtidas a partir da calcinação sistemática dos pós precursores, bem como a quantidade de fases referentes à evolução das temperatura, foram analisadas por difração de raios X, através da ficha JCPDS (Join Cards Pattern Difracion Stand) 5-508.

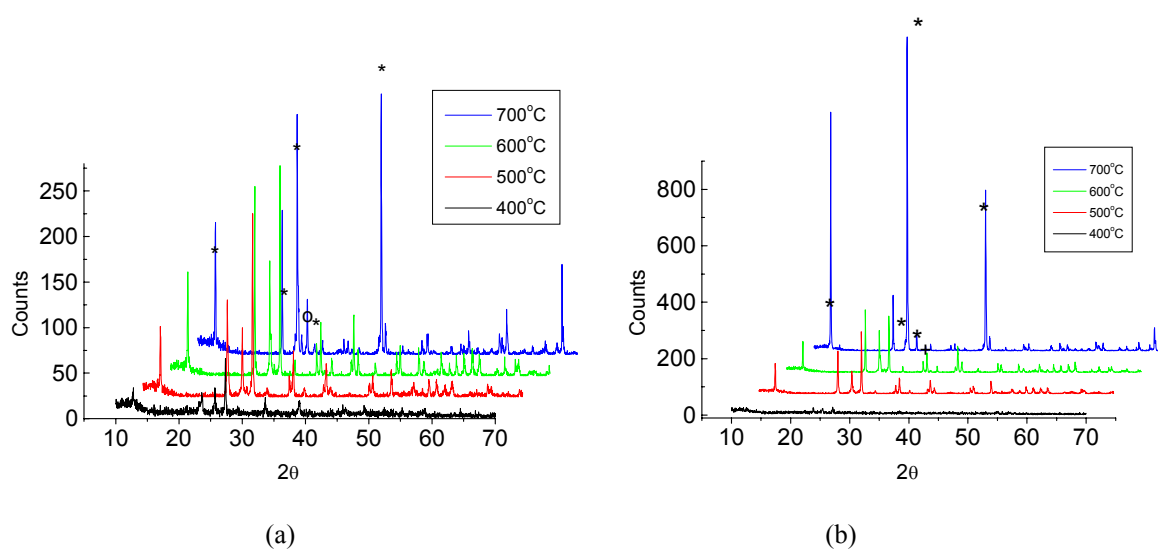


Figura 2. Evolução térmica do pó precursor a) $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ e b) $\text{Ni}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$, $x=0,03$. Após tratamento térmico entre 400 e 700 °C.

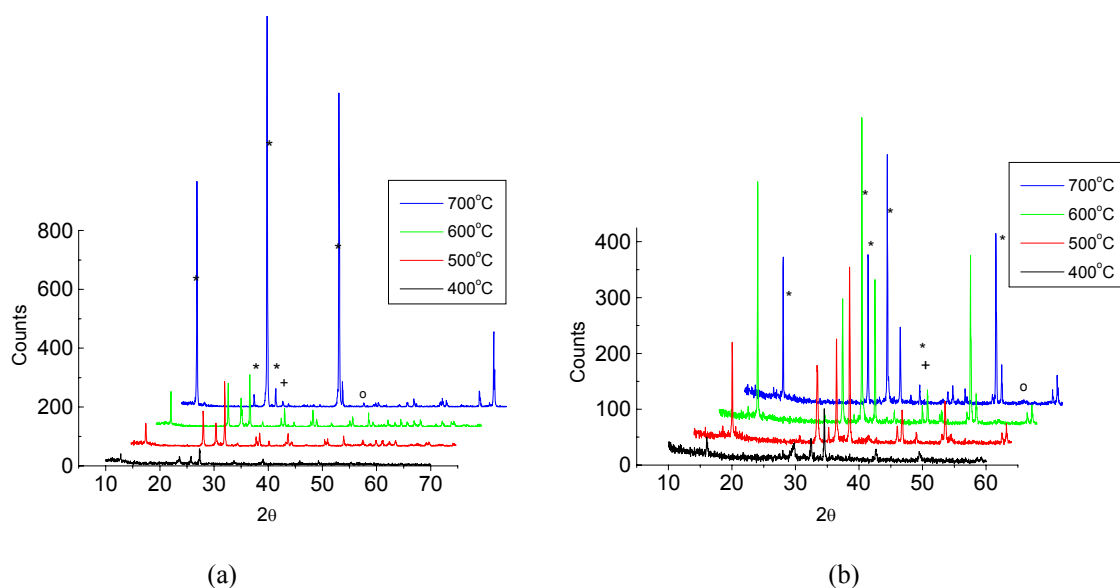


Figura 3. Evolução térmica do pó precursor $\text{Ni}_{x/2}\text{Co}_{x/2}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ a) 0,03 e b) 0,02. Após tratamento térmico entre 400 e 700 °C. Legenda: MoO_3 - *; CoMoO_4 - o e Ni MoO_4 - +.

A Difração de Raios X para todos os catalisadores indica que a cristalização se inicia por volta de 400 °C, com uma elevada cristalinidade já a 700 °C. Após queima a 700 °C, foi observada uma orientação nos picos de difração de raios X [(0 2 0), (0 4 0) e (0 6 0)]. Os materiais apresentaram, como fase predominante, o MoO₃ com uma pequena quantidade de molibdato de Co e Ni. Foi observado também que à medida que aumenta a dopagem, aumenta a fase secundária. Esse comportamento também foi observado para as amostras contendo apenas níquel ou cobalto.

3.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho para todas as amostras foram feitas na região 400 a 1400 cm⁻¹, sendo mostrados na Figura 4.

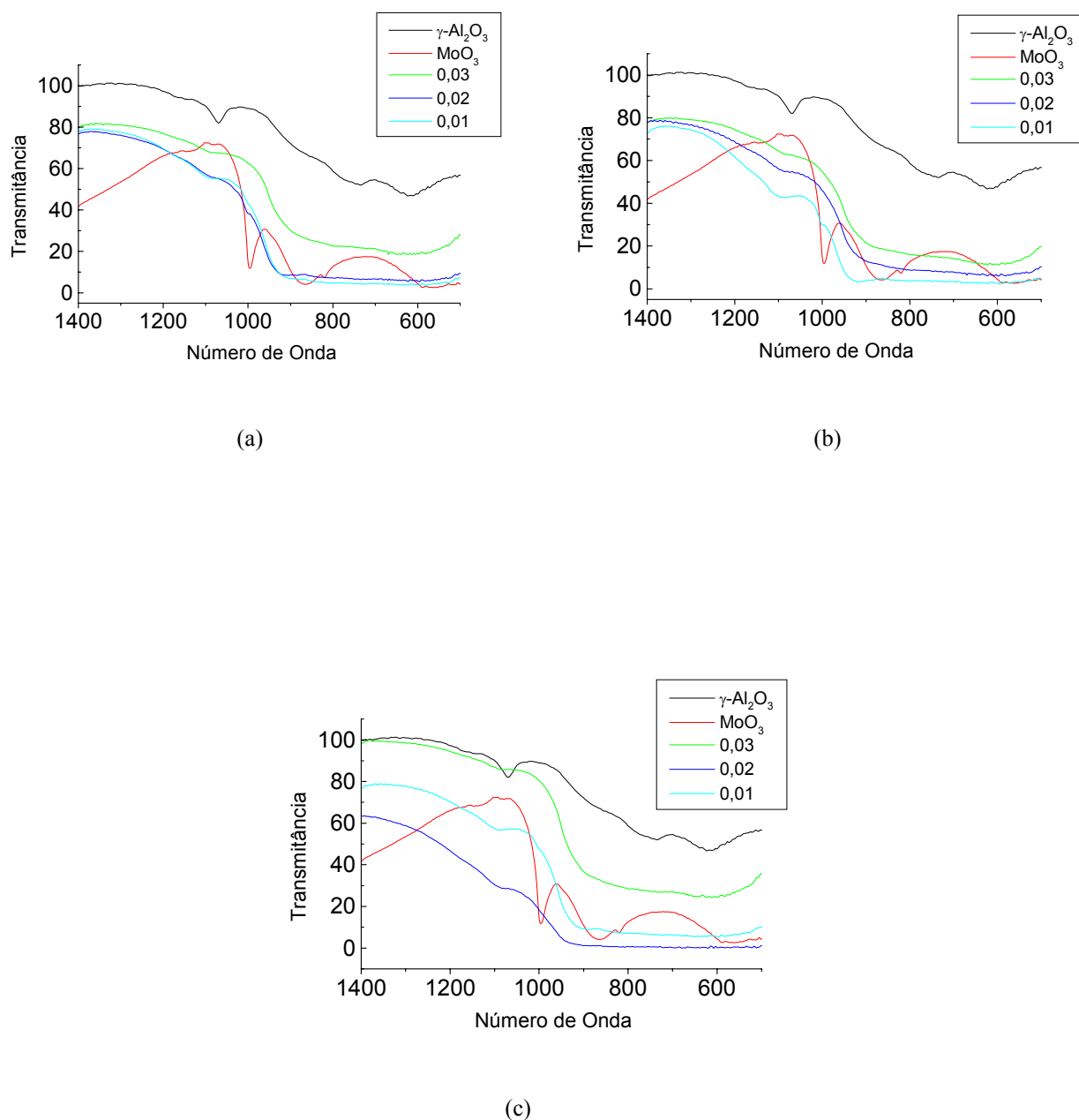


Figura 4. Espectro de Infravermelho dos catalisadores calcinados a 700 °C, com x=0,01, 0,02 e 0,03 a) CoMo/ γ -Al₂O₃ b) Ni Mo/ γ -Al₂O₃ c) NiCoMo/ γ -Al₂O₃

A espectroscopia infravermelho do MoO₃ mostra bandas de absorção à 990 cm⁻¹ que é indicativo da ligação Mo-O para Mo⁶⁺ e picos à 870 e 520 cm⁻¹ (banda larga) correspondentes as ligações Mo-O-Mo de Mo⁶⁺, estes resultados foram também obtidos por Dong et al., 2001 e Lu et al., 2000. A espectroscopia infravermelho de γ -Al₂O₃ mostra bandas entre 488 à 607 cm⁻¹ indicativo de vibrações interativas dos complexos AlO₄ e AlO₆ com grupos octaédricos isolados, AlO₆, e frequência de vibrações na faixa de 740 à 860 cm⁻¹ também indicativo de vibrações interativas dos complexos AlO₄ e AlO₆, mas com grupos tetraédricos isolados, AlO₄, de acordo com Saniger, 1995. Com a formação dos filmes de NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ e NiCoMo/Al₂O₃ é observada apenas uma única banda bastante larga entre 900 e 400 cm⁻¹, indicando uma sobreposição das bandas da alumina e do trióxido de molibdênio.

4. Conclusões

O Método Pechini mostrou ser eficiente na síntese dos pós dos precursores de Co_xMo_{1-x}O₃, Ni_xMo_{1-x}O₃ e Ni_{x/2}Co_{x/2}Mo_{1-x}O₃, x = 0,01, 0,02 e 0,03, onde é mostrado pelos resultados de difração de raios-X que a cristalização se inicia por volta de 400 °C, com uma elevada cristalinidade já a 700 °C, sendo também eficiente na deposição de filmes finos sobre as partículas de γ -Al₂O₃, indicado pelas análises de infravermelho. Foi observada, pela difração de raios X, que à medida que aumenta a dopagem, aumenta a quantidade de fase secundária.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida e CNPq/ANP/CTPetro por financiamentos

6. Referências

- DONG, W., MANSOUR, A. N., DUNN, B., Structural and electrochemical properties of amorphous and crystalline molybdenum oxide aerogels, *Solid State Ionics* v. 144, p. 31-40, 2001.
- GATES, B. C., *Catalytic Chemistry*, Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- KAKIHANA, M., Review "Sol-gel" preparation of High Temperature Superconducting Oxides, *Journal of Sol-gel Science and Technology* v. 6, p. 7-55, 1996.
- KNUDSEN, K. G., COOPER, B. H., TOPSØE, H., Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel, *Applied Catalysis A: General*, v.189, p. 205-215, 1999.
- KORÁNYI, T. I., DOBROVOLSZKY, M., KOLTAI, T., MATUSEK, K., PAÁL, Z., TÉTÉNYI, P., Preparation and characterization of candidate catalysts for deep hydrodesulfurization of gasoils, *Fuel Processing Technology* v. 61, p. 55-71, 1999.
- LU, J., GAO, L., GUO, J., NIIHARA, K., Preparation, sintering behavior, and microstructural studies of Al₂O₃/Mo composites from boehmite-coated Mo powders, *Materials Research Bulletin* v. 35, p. 2387-2396, 2000.
- MOCHIDA, I., SAKANISHI, K., MA, X., NAGAO, S., ISODA, T., Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: design of reaction process and catalysts, *Catalysis Today*, v. 29, p. 185-189, 1996.
- ROBINSON, W. R. A. M., VAN VEEN, J. A. R., DE BEER, V. H. J., VAN SANTEN, R. A., Development of deep hydrodesulfurization catalysts I. CoMo and NiMo catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene, *Fuel Processing Technology* v. 61, p. 89-101, 1999.
- SANIGER, J. M., Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina, *Materials Letters* v. 22, p. 109-113, 1995.
- YUMUTO, M., USUI, K., et al. Development of a Cosmo Deep HDS Catalyst for diesel fuel, *catalysis Today*, v. 35, p. 45-50, 1997.