



IBP1293_06

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES MESOPOROSOS DO TIPO Mo/MCMC-41 DESTINADOS A REAÇÃO DE HIDRODENITROGENAÇÃO (HDN).

Mônica C. P. e Silva¹, Jaqueline S. Albuquerque², José E. Neves³, Maria Wilma N. C. Carvalho⁴ e Ramdayal Swarnakar⁵

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Catalisadores obtidos através da impregnação do molibdênio em MCM-41 apresentam conversões de HDS, HDN e HCC mais elevadas e maior seletividade para destilados médios que catalisadores semelhantes suportados em zeólitas ou sílica-alumina, quando a carga é um gasóleo de vácuo contendo alto teor de nitrogenados por meio de uma etapa de pré-tratamento. No presente trabalho os catalisadores foram sintetizados e caracterizados por difração de raios-x e por BET para as suas áreas específicas. Os resultados obtidos demonstram que para os catalisadores Mo/MCM-41 com 10% do MoO₃, houve uma boa dispersão de MoO₃ sobre a superfície do suporte formando uma monocamada durante o tratamento térmico. No caso da amostra de catalisador a 40% em massa de MoO₃, observou-se picos semelhante ao DRX do MoO₃ puro, uma vez que seu valor excedeu o valor da capacidade crítica de dispersão, que é de 0,26g/g. A área superficial BET e volume do poro das amostras diminuíram com o aumento do MoO₃.

Abstract

Catalysts obtained through the impregnation of the molibdenium in MCM-41 presents higher conversions of HDS, HDN and HCC and greater selectivities for medium distillates compared to similar catalysts supported in zeolites or sílica-alumina, when the feed is a vacuum gasoil which contains a higher amounts of nitrogen compounds due to pre-treatment. In the present work these catalysts were synthesized and characterized by x-ray diffraction and BET for their specific area. The results demonstrate that for the catalysts Mo/MCM-41 with 10% of the MoO₃, there was a good dispersion of MoO₃ on the surface of the support forming a monolayer during the thermal treatment. In case of the catalyst sample having 40% in mass of MoO₃, X-ray absorption peaks of pure MoO₃ were observed, because its critical dispersion capacity value, which is of 0,26g/g, got exceeded. The BET superficial area and volume of the pore of the samples decreased with the increase of the MoO₃ amount.

1. Introdução

Atualmente muito esforço tem sido despendido acerca da melhoria da qualidade de combustíveis oriundos de destilados do petróleo. A existência dessas impurezas, como compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais

¹ Graduando, Engenheiro Química – UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

² Graduando, Engenheiro Química – UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

³ Doutor, Engenheira Química – UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

⁴ Doutora, Engenharia Química – UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

⁵ PHD, Químico - Índia.

como Fe, Ni e V, geram efeitos indesejáveis como: toxidez, poluição, corrosão, acidez, depósitos, instabilidade, danos a fornos e desativação de catalisadores.

A descoberta de peneiras moleculares mesoporosas de silício como a MCM-41, possuindo poros uniformes cujos diâmetros podem ter o valor desejado (15-100Å) pela própria escolha de métodos de síntese, estudar suas propriedades catalíticas se tornou um aspecto importante de pesquisa de catálise, uma vez que fornecem um grande potencial para o uso como catalisadores ou o suporte de catalisadores para moléculas volumosas que não se difundem nos poros das peneiras microporosas convencionais. Dessa forma estrategicamente é de grande interesse nacional que as refinarias em parceria com as universidades tentem realizar estudos para desenvolver catalisadores mais ativos e seletivos para processos de hidrogenotrogenação (HDN), possibilitando assim assegurar os requisitos mínimos para a gasolina e diesel de modo a se ter combustíveis reformulados e conseqüentemente um ar mais limpo.

O objetivo específico do presente trabalho consiste em seguida, sintetizar o suporte mesoporoso da família do MCM-41 e preparar amostras de catalisador de MCM-41 suportados com óxido de molibdênio e efetuar as caracterizações físico-químicas como análise de difração de raios -X, área específica BET e volume de poros.

2. Experimental

2.1. Síntese do Suporte Mesoporoso

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi sintetizada a partir de uma adaptação da síntese realizada por CAI et al. (1999), onde foi obtido um alta ordenação hexagonal do mesoporo, usando uma concentração de surfactante muito baixa (próximo de 0,5 – 0,1% em massa), como fonte de silício o tetraetilortosilicato (TEOS), como direcionador estrutural o Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr), água deionizada e como fonte básica NH_4OH . O procedimento de síntese deu-se como segue: 462 mL de NH_4OH e 2 g de CTABr foram dissolvidos em 99 mL de água deionizada sob agitação de aproximadamente 450 rpm. Quando a solução tornou-se homogênea, adicionou-se vagarosamente 9,7 mL de TEOS com o auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL e deixou agitar até obter um pH igual a 11,4, o que resultou num tempo de agitação em torno de 2 horas. Após a agitação, o gel de síntese apresentou uma composição molar de: (175 H_2O : 69 NH_4OH : 0,125 CTABr: 1 TEOS). Em seguida, o gel foi filtrado e lavado com água deionizada até o odor de amônia tenha desaparecido, usando-se em torno de 2 L de água. Em seguida o produto foi colocado em um almofariz onde foi seco à estufa (modelo FANEM A-HT) a 100°C por 3 ou 4h.

Foram realizadas cinco sínteses, as quais chamar-se-ão de S-1, S-2, S-3, S-4 e S-5. As sínteses de S-2 e S-4 tiveram quantidades de cada reagente mencionado acima duplicado, enquanto que a S-5 teve as proporções dos reagentes quadruplicados. O produto reacional de cada síntese foi calcinado em mufla (modelo EDGCON 1P-1800) A calcinação das amostras de MCM-41 foi realizada sob um gradiente de temperatura de 5°C/min, ou seja, um aumento de 100°C na temperatura a cada 20 minutos até alcançar a temperatura de 550°C, na qual os produtos permaneceram por 6 horas.

Buscou-se durante a síntese do MCM-41 atingir um pH igual a 11,4 em conformidade com CAI (1999), onde o gel de síntese de composição molar: 525(H_2O):69(NH_4OH):0,125(CTAB):1TEOS e pH=11,4 apresentou melhores propriedades térmicas, revelando ser o MCM-41, um material altamente ordenado.

2.1. Impregnação da Fase Ativa

A introdução da fase ativa, MoO_3 , ao suporte foi realizada de acordo com o procedimento de LI et al. (2003). O MoO_3 utilizado na metodologia de espalhamento térmico sobre a superfície do MCM-41 foi obtido a partir da decomposição térmica do Heptamolibdato de Amônio ou HMA ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A decomposição se deu através de duas etapas de calcinação a fim de observar a constância da massa. Inicialmente, 6g de HMA foi submetida à temperatura de 350°C por 4 horas a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Ao término da primeira etapa de calcinação obteve-se 4,9g de MoO_3 e, em seguida, calcinou-se novamente sob as mesmas condições da primeira calcinação, obtendo-se a massa do óxido de molibdênio constante, a perda de massa total foi de 18,3%. O tratamento térmico da mistura física do MoO_3 e MCM-41 compreende a mistura dos mesmos por trituração manual com diferentes razões em peso de MoO_3 /MCM-41. A mistura resultante foi calcinada a 550°C por 4 horas, obtendo-se teores de MoO_3 10 e 40% no catalisador. No processo de calcinação, a maioria dos óxidos metálicos tridimensionais são transformados em espécies bidimensionais nas superfícies dos suportes óxidos, havendo uma capacidade de dispersão crítica dos óxidos metálicos nas superfícies dos suportes. Óxidos metálicos existem como espécies dispersas na superfície dos suportes após a calcinação quando o carregamento for menor que o valor crítico. Quando houver uma fase cristalina residual de óxidos metálicos após a calcinação, o índice de óxidos metálicos nas misturas excede a quantidade crítica. As áreas superficiais dos suportes têm um importante papel na dispersão de óxidos metálicos.

2.3. Caracterização

As difrações de raios-X do suporte (MCM-41) e dos catalisadores ($\text{MoO}_3/\text{MCM-41}$) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 600, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA). Os dados foram coletados na faixa de ângulo 2θ de 1,5 a 10 graus com velocidade de goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

As medidas da área superficial (BET) das amostras foram obtidas a partir da adsorção física de gás inerte (nitrogênio) no GEMINI 2370 da Micromeritics. O volume poroso das amostras foi obtido pela técnica do ponto úmido, que consistiu em adicionar água à amostra misturando lentamente até que esta se encontre visualmente umedecida com o auxílio de uma bureta.

3. Resultados e Discursosões

3.1. caracterização dos Catalisadores

Conforme mostra a Figura 1, referente à MCM-41 sintetizada e calcinada neste trabalho, pode verificar que os picos das reflexões estão consistente com a indexação para um sistema hexagonal. Após calcinação, a ordenação estrutural do material MCM-41 melhorou consideravelmente, o que pode ser caracterizado pelo aumento da intensidade do pico que se deve à remoção completa de material orgânico presente no material e ao tempo de síntese, o deslocamento do pico em 2θ para 2,50 que é associado à concentração do suporte ordenado, característico de materiais mesoporosos. A análise de raios-X da amostra oriunda da mistura física de 10% em peso de MoO_3 e MCM-41 antes e após o tratamento térmico na faixa de 2θ compreendida entre 1,5 a 10 graus é representada na Figura 2. Ao analisar os picos correspondentes à fase do MCM-41, foi observado que a intensidade do primeiro pico após o tratamento térmico aumentou, devido à combustão do surfactante e perda de água associada à condensação dos grupos silanol, que ocorre a um a faixa de temperatura de 500 a 700°C. O tratamento térmico (500°C por 4 horas) conduz a eliminação da maioria dos grupos funcionais orgânicos e a condensação da superfície dos silanol, o que promove o aumento das pontes de siloxano, resultando na organização estrutural das paredes do suporte.

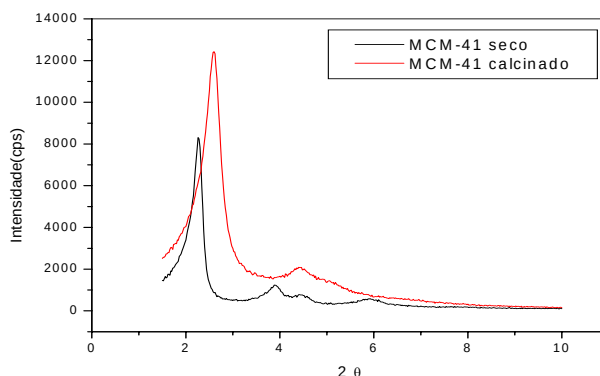


Figura1. Difratograma de Raios-X do MCM-41 referente à S – 4 (Síntese duplicada) antes e após calcinação a 450°C por 7 horas.

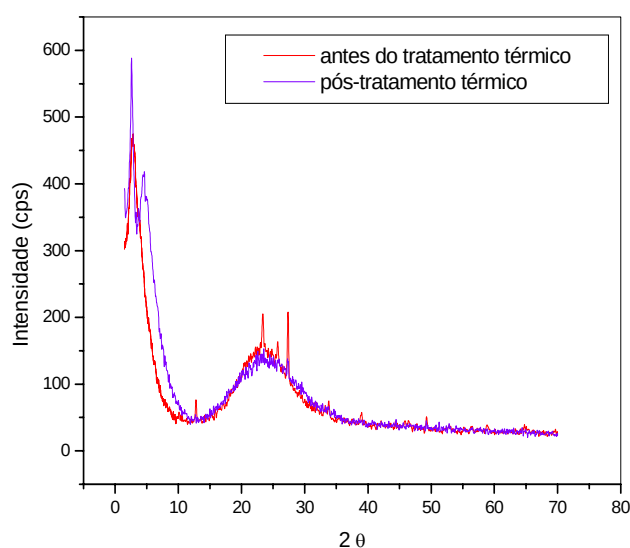


Figura 2. Difratoograma de Raios-X da mistura física de 10% de MoO₃ e MCM-41 antes e após tratamento térmico.

Conforme mostra a Figura 3, têm-se as análises por difração de raios-X, na faixa variando entre 2θ de 1,5 a 10 graus, das amostras térmicas tratadas de 10% e 40% em peso de MoO₃ misturadas fisicamente com MCM-41. É observado que o pico referente à amostra tratada termicamente de MoO₃/MCM-41 de 0,4(g/g) não foi observada na amostra também tratada similarmente de MoO₃/MCM-41 de 0,1g/g, indicando que a estrutura mesoporosa ordenada do MCM-41 foi destruída. O fato é que a interação do MoO₃ e SiO₂ de MCM-41 não é tão forte quanto este, MoO₃, puder estar em forma de monocamada. Vale ressaltar que, conforme LI et al. (2002), a estrutura de MCM-41 é destruída quando a quantidade de MoO₃ excede a capacidade de dispersão crítica (MoO₃/MCM-41 de 0,26g/g).

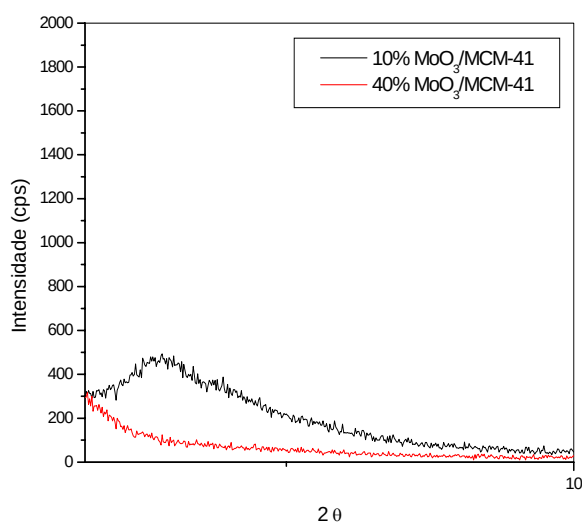


Figura 3. Difratoograma de Raios-X comparativo das misturas físicas de 10% e 40% de MoO₃ e MCM-41 após o tratamento térmico na faixa de 2θ entre 1,5 e 10 graus.

3.2. Influência da Temperatura

Para verificar a influência da temperatura associada ao tempo de calcinação na cristalinidade do material MCM-41 a 450°C por 7 horas e 550°C por 4 horas referente a S-5 é caracterizadas por DRX conforme mostra a Figura 4. A intensidade do pico referente à amostra calcinada a 550°C por 4 horas foi maior que os picos correspondentes da amostra seca e da amostra calcinada a 450°C por 7 horas devido à combustão do surfactante e a perda de água associada à condensação de grupos silanol que ocorre na faixa de 500 a 700°C como reportado por MELO et al., (1999).

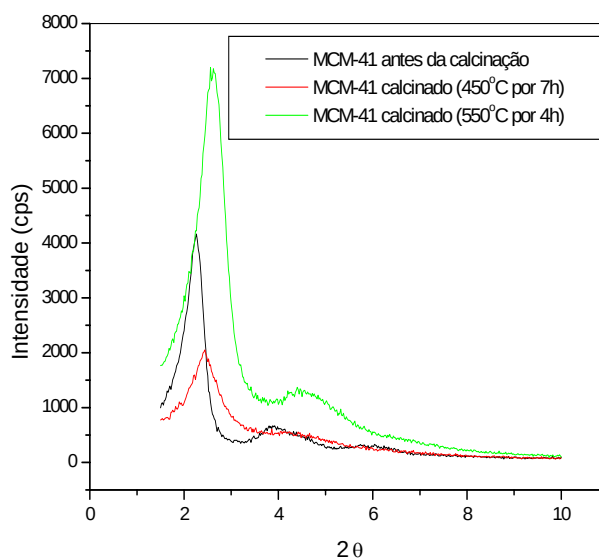


Figura 4. Difratograma de Raios-X do MCM-41 referente à S – 5 antes e após calcinação a 450°C por 7 horas e a 550°C por 4 horas.

3.3. Influência das Quantidades dos Reagentes

Conforme mostra a Figura 5, onde tem-se uma comparação de raios-X das amostras de MCM-41 duplicado(S-4) e quadruplicado(S-5), ambas calcinadas a 450°C por 7 horas. A amostra de MCM-41 que teve as quantidades de cada reagente duplicada (S-4) apresentou melhores resultados uma vez que a intensidade do pico (100) aumentou após a calcinação. Tal fato poderá estar relacionado com uma melhor agitação dos reagentes, uma vez que se utilizou uma menor quantidade de reagentes na mesma rotação que na S-5 e um pH diferentes das demais sínteses (abaixo de 11,4), explicado pelo tempo de agitação que a mistura reacional duplicada teve em relação à quadruplicada, favorecendo assim a formação bem ordenada dos canais.

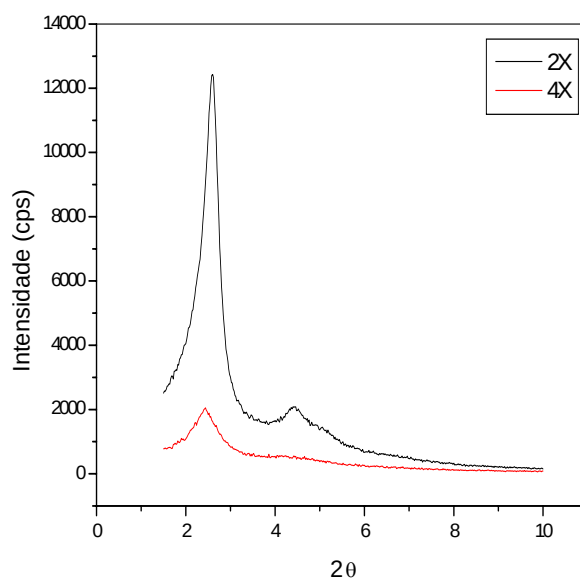


Figura 5. Difratoograma de Raios-X comparativo das amostras de MCM-41 após a calcinação a 450°C por 7 horas: 2X = quantidade dos reagentes da síntese duplicada e 4X = quantidades dos reagentes de síntese quadruplicada.

A Tabela 1 mostra os valores das áreas superficiais — BET e volume poroso das amostras.

Tabela 1: Área superficial — BET (S_{BET}) e volume poroso

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)
MCM-41 após a síntese (S-5)	nd	1,20
MCM-41 após calcinação (S-5) à 450°C por 7 h	nd	0,80
10% em peso de MoO ₃ /MCM-41 (mistura física)	28,92	0,50
40% em peso de MoO ₃ /MCM-41 (mistura física)	26,33	nd
MoO ₃ puro	15,73	nd

nd = não determinado

Observa-se que à medida que se aumenta o teor de MoO₃ ao MCM-41, a área superficial diminui. O volume poroso das amostras de 10% em peso de MoO₃/MCM-41 (mistura física) é menor do que a amostra MCM-41 após calcinação (S-5) à 450°C por 7 horas, o que evidencia a ocupação do MoO₃ nos poros do MCM-41.

4. Conclusão

Os resultados das análises de DRX evidenciam-se a formação da fase mesoporosa de MCM-41. Após a calcinação, o aumento da intensidade dos picos observado no Difratoograma de Raios-X, confirma o aumento da cristalinidade e a estabilidade térmica do suporte MCM-41.

A intensidade do pico característico do MCM-41, resultante da síntese quadruplicada, calcinado a 550°C por 4 horas foi maior que os picos correspondentes à amostra seca e calcinada a 450°C por 7 horas. A amostra de MCM-41 advinda da síntese duplicada foi mais cristalina do que a amostra de MCM-41 quadruplicadas indicando a sua eficiência.

O tratamento térmico (500°C por 4 horas) realizado nas amostras conduz à eliminação da maioria dos grupos funcionais orgânicos e a condensação da superfície dos silanol, o que promove o aumento das pontes de siloxano, resultando na organização estrutural das paredes do suporte, MCM-41.

A estrutura do MCM-41 foi destruída para a amostra com 40% em massa de MoO₃ termicamente tratada, podendo isto ser associada ao excesso de MoO₃, uma vez que a capacidade de dispersão crítica de MoO₃/MCM-41 que é igual a 0,26 g/g. Para a amostra com 10% em massa de MoO₃/MCM-41 ocorreu a dispersão de MoO₃ em forma de monocamada.

5. Referências

- CAI, Q.; LIN, W. Y.; XIAO, F. S.; PANG, W. Q.; CHEN, X. H.; ZOU, B. S. *The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration*, Microporous and Mesoporous Materials, 32, p.1-15, 1999.
- LENSVELD, D., *On the preparation and characterisation of MCM-41 supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts*, Proefschrift Universiteit Utrecht, 2003.
- LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S., *Investigation of the dispersion of MoO₃ onto the support of mesoporous silica MCM-41*, Applied Catalysis A: General, 236, p.163- 171, 2002.
- LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S., *SEM, XPS, and FTIR studies of MoO₃ dispersion on mesoporous silicate MCM-41 by calcinations*. Materials Letters, 57, p.4605-4610, 2003.
- LUENCHINGER, M.; FRUNZ, L.; PIRNGRUBER, G. D.; PRINS, R., *A mechanistic explanation of the formation of high quality MCM-41 with high hydrothermal stability*, Microporous and Mesoporous Materials, 64, p.203-211, 2003.
- MELO, R. A. A.; GIOTTO, M. V.; ROCHA, J.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., *MCM-41 Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis and Characterization*, materials Research, vol.2, nº3, 173-179, 1999.
- NEVES, J. E., *Redução do teor de enxofre de gasolinas sintéticas através do processo de adsorção utilizando peneiras mesoporosas MCM-41*, Dissertação de Mestrado, p.44, 2003.