

Síntese e caracterização de materiais catalíticos Ni-Mo/Al₂O₃ preparados pelo processo polioliol

(Synthesis and characterization of catalytic materials Ni-Mo/Al₂O₃ prepared by polyol-mediated synthesis)

P. H. L. N. A. Santos¹; S. Ribeiro¹, J. A. J. Rorigues²

¹Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo – EEL-USP
DEMAR – Departamento de Engenharia de Materiais, Pólo-Urbo Industrial, Gleba AI-6, s/n,
CEP 12602-810, Lorena-SP, Brasil

²Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento/ Laboratório de Catalisadores Para Refino do Petróleo – LabCat, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CEP 12244-000, São José dos Campos-SP, Brasil,
e-mail do autor para correspondência

Resumo

O presente trabalho avalia a síntese de catalisadores Ni-Mo/Al₂O₃ para hidrodessulfurização no refino de petróleo, preparados a partir do método de síntese conhecido como processo polioliol. Duas diferentes aluminas foram impregnadas com óxidos de Ni e Mo a partir da solubilização dos cátions destes metais em um solvente do tipo polioliol, solvente este empregado em grande excesso. Os resultados mostram a possibilidade de formação do óxido misto de níquel e molibdênio em duas estruturas cristalinas distintas, α -NiMoO₄ e β -NiMoO₄. Os resultados obtidos até o momento podem ser considerados muito interessantes, principalmente em relação às propriedades texturais de tais catalisadores. Observa-se que, a partir do processo polioliol, poucas alterações em termos de área específica e de volume de poros dos catalisadores em relação à alumina adotada como suporte são esperadas.

Palavras-chave: hidrodessulfurização, catálise heterogênea, Ni-Mo/Al₂O₃, processo polioliol, caracterização de catalisadores

Abstract

This study presents the synthesis of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization in petroleum refining, prepared from the synthesis method known as the polyol-mediated synthesis. Two different aluminas were impregnated with Ni and Mo oxides through the solution of their cations in a polyol, where the solvent is in excess. The preparation of these catalysts has shown that such a synthesis method favors the formation of the mixed oxide of nickel and molybdenum in two distinct crystalline structures, α -NiMoO₄ and β -NiMoO₄. Results obtained from now can be considered interesting mainly in relation to the textural properties of such catalysts. It is observed that, from the polyol-mediated synthesis, few changes in terms of specific surface area and pore volume of the catalysts in comparison with the alumina adopted as a support are expected.

Keywords: hydrodesulfurization, heterogeneous catalysis, Ni-Mo/Al₂O₃, polyol-mediated synthesis, catalysts characterization

INTRODUÇÃO

Atualmente, observa-se uma tendência muito grande à substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia. No entanto, esses combustíveis ainda apresentam uma grande importância na matriz energética, em escala nacional, equivalente, em 2016, a 63,2 % da energia primária do Brasil, e principalmente em escala mundial, correspondendo a 85,5 % da energia primária no mundo no mesmo ano [1]. Desta forma, é possível afirmar que, apesar dos esforços, o consumo de combustíveis fósseis continuará contribuindo para a economia mundial ainda por muitos anos.

Dentre os combustíveis provenientes do petróleo, o diesel é o derivado mais consumido comercialmente, representando, em 2016, 42,5 % da demanda anual do Brasil [2]. Devido a essa elevada demanda, é notável a preocupação em diminuir os poluentes gerados a partir da queima dessa fonte de energia. Emissões dos óxidos de enxofre ou nitrogênio, por exemplo, podem favorecer a formação de chuvas ácidas, um dos grandes problemas ambientais dos tempos atuais. No caso dos compostos contendo enxofre, eles podem ainda prejudicar a atividade de determinados catalisadores metálicos em processamentos subsequentes das indústrias de refino de petróleo, podendo também ocasionar problemas de corrosão nos equipamentos utilizados [4].

Hidrotratamento

Visando a diminuição da emissão de tais poluentes, as frações de petróleo são submetidas nas refinarias a processos de hidrotratamento (HDT), que consistem na reação dos combustíveis com o hidrogênio, na presença de um catalisador e a altas temperaturas e pressões, havendo a remoção dos átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, ou ainda de metais presentes na estrutura dos componentes orgânicos encontrados no petróleo, na forma de subprodutos [4]. Os diferentes tratamentos para a remoção de cada um desses processos recebem nomes diferentes. No caso da remoção de enxofre, foco do presente trabalho, o processo é conhecido como hidrodessulfurização (HDS) e apresenta como subproduto a formação do ácido sulfídrico, H_2S .

Os catalisadores convencionais utilizados em HDT são constituídos pelo sulfeto de molibdênio suportado em alumina do tipo gama ($\gamma-Al_2O_3$). O sulfeto possui normalmente uma estrutura cristalina modificada, a partir da inserção de promotores, tais como o cobalto ou o níquel, aumentando assim a atividade catalítica destes materiais [4].

Para o preparo desses catalisadores, efetua-se inicialmente uma impregnação incipiente, que consiste em gotejar uma solução contendo os sais de interesse (nitrito de níquel e

heptamolibdato de amônio, no caso de catalisadores Ni-Mo/Al₂O₃) no suporte, sendo que o volume adicionado de solução deve ser equivalente ao volume poroso do suporte escolhido. Terminada a impregnação, o material é submetido a uma etapa de secagem branda, para remoção do solvente, e uma etapa de calcinação, na qual os sais precursores são decompostos para formarem os respectivos óxidos [6]. Ao final, obtém-se um material constituído pelos óxidos metálicos suportados.

A fase ativa do catalisador para as reações de HDS é obtida a partir da sulfetação dos óxidos de molibdênio e níquel. O catalisador passa por uma etapa de pré tratamento na qual é posto em contato com uma mistura de hidrogênio com H₂S, dissulfeto de carbono (CS₂), tiofeno ou dimetil dissulfeto (DMDS) [4].

Processo polioliol para a síntese de nanopartículas

Polióis são compostos orgânicos que possuem múltiplos grupos hidroxila, –OH, ligados à cadeia carbônica, como, por exemplo, o etilenoglicol, o propanodiol e a glicerina. Além das hidroxilas, derivados do etilenoglicol, como o dietilenoglicol e o trietilenoglicol, apresentam em suas cadeias carbônicas o grupo éster, –O– [8].

Dentre as características de um polioliol, podem ser citadas a polaridade destes compostos, que conferem a eles propriedades de um solvente para diversos sais, altas temperaturas de ebulição, normalmente na faixa de 200 a 300° C, o que auxilia na decomposição dos precursores. Além disso, suas propriedades redutoras e quelantes auxiliam no mecanismo de crescimento das nanopartículas, impedindo o mecanismo de aglomeração destas partículas [8].

A síntese de óxidos metálicos através do processo polioliol foi descrita inicialmente por Jézéquel et al. [9]. Segundo os autores, a adição de água gera no sistema uma condição de hidrólise forçada, seguindo o modelo de nucleação e crescimento que se assemelha ao processo conhecido como sol-gel [8,10]. A quantidade de água adicionada ao sistema, que pode ser expressada como uma razão de hidrólise (razão do número de mol de água pelo número de mols de íons metálicos), h , atua de forma decisiva no resultado final da síntese.

O presente trabalho propõe estudar uma nova rota de síntese dos catalisadores Ni-Mo/Al₂O₃ a partir do processo polioliol, que permite a síntese dos óxidos metálicos, já suportados na alumina, em uma solução e a temperaturas relativamente baixas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos catalisadores

O sistema reacional aqui adotado é equivalente ao apresentado na Figura 2.

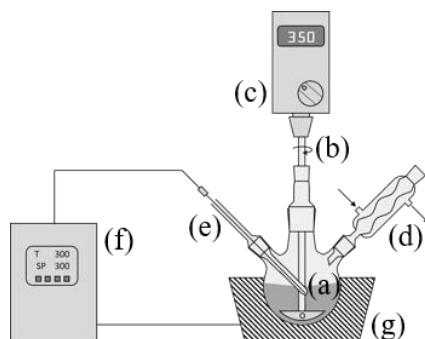


Figura 2 – Sistema reacional para a síntese via processo poli-ol. (a): Balão de três vias, (b) haste de agitação mecânica, (c) motor de agitação mecânica, (d) condensador tipo Allihn, (e) poço termométrico e termopar, (f) controlador de temperatura e (g) manta de aquecimento.

Conforme descrito anteriormente, os catalisadores preparados para este trabalho são constituídos de óxidos de molibdênio e níquel, suportados em alumina. Para a síntese destes materiais foram adicionados ao sistema a alumina (com granulometria na faixa de 150 a 300 μm), cuja função é de suportar a fase ativa nos catalisadores, e os sais precursores de óxido de molibdênio e níquel. Respectivamente, o heptamolibdato de amônio tetraidratado – $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – e o nitrato de níquel hexaidratado – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Água também foi adicionada ao sistema.

A massa de alumina adicionada ao sistema foi fixada em 5 g. Duas aluminas foram definidas para este estudo. A primeira, uma alumina comercial Sasol Puralox NWA 155 (AL-1) é calcinada a 600° C e apresenta uma estrutura cristalina cúbica, também conhecida como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sua área específica é de 147 m^2/g . A segunda alumina utilizada (AL-2), também uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi obtida por tratamento térmico a 600° C de um hidróxido de alumínio preparado pelo grupo de pesquisa do LabCat-Univap. Esta alumina apresenta uma área específica de 220 m^2/g .

O volume total da mistura poli-ol-água foi definido em 160 mL. Três diferentes polióis foram selecionados; o dietilenoglicol (DEG), o trietilenoglicol (TEG) e a glicerina (Gli). As massas dos sais precursores variaram a cada síntese de acordo com as condições de síntese definidas pelo planejamento de experimentos utilizado.

O aquecimento do sistema seguiu uma programação de taxa controlada. Quando atingida a temperatura de ebulição da mistura poliol-água, iniciou-se a contagem do tempo de reação.

Após a etapa de síntese, o sistema foi então resfriado e o meio reacional foi filtrado para a separação dos solventes e do produto. Removido o solvente, o material resultante foi lavado com aproximadamente 200 mL de etanol e seco em estufa a 80° C, durante 2 h.

Considerando a possibilidade da formação de finos e que estas partículas não seriam representativas do catalisador como um todo, realizou-se, após secagem das amostras, uma etapa de seleção granulométrica, onde as amostras foram separadas em uma peneira com abertura de 106 µm. A fração acima da peneira com abertura de 106 µm foi denominada de fração de catalisador, enquanto que a fração inferior foi denominada de fração de finos. Após a realização da seleção granulométrica, ambas as frações foram calcinadas à temperatura de 600° C, aquecidas a uma taxa de aquecimento de 3° C/min e com isoterma de 2 horas.

Para compreender melhor o comportamento dos diferentes fatores frente às propriedades dos materiais obtidos, decidiu-se efetuar um planejamento experimental utilizando-se o arranjo ortogonal L₁₈ de Taguchi [11]. A Tabela I apresenta a sequência de experimentos efetuada e a Tabela II apresenta o resumo dos níveis sugeridos para cada um dos fatores analisados.

Tabela I – Arranjo ortogonal L₁₈ e os respectivos níveis associados a cada fator.

Experimento	Fatores							
	A	B	C	D	E	F	G	H
A1	1	1	1	1	1	1	1	1
A2	1	1	2	2	2	2	2	2
A3	1	1	3	3	3	3	3	3
A4	1	2	1	1	2	2	3	3
A5	1	2	2	2	3	3	1	1
A6	1	2	3	3	1	1	2	2
A7	1	3	1	2	1	3	2	3
A8	1	3	2	3	2	1	3	1
A9	1	3	3	1	3	2	1	2
A10	2	1	1	3	3	2	2	1
A11	2	1	2	1	1	3	3	2
A12	2	1	3	2	2	1	1	3
A13	2	2	1	2	3	1	3	2
A14	2	2	2	3	1	2	1	3
A15	2	2	3	1	2	3	2	1
A16	2	3	1	3	2	3	1	2
A17	2	3	2	1	3	1	2	3
A18	2	3	3	2	1	2	3	1

Tabela II – Fatores e níveis a serem estudados durante a síntese dos catalisadores.

Fator	Nível 1	Nível 2	Nível 3
A. Al₂O₃	AL-1	AL-2	-
B. Poliol	DEG	TEG	Gli
C. h	5	10	15
D. NiO/MeO	0,1	0,2	0,3
E. Rotação	300 rpm	350 rpm	400 rpm
F. % Me	25 %	30 %	35 %
G. Tempo	2 h	4 h	6 h
H. Taxa	5° C/min	10° C/min	15° C/min

Caracterização dos materiais calcinados

Os materiais preparados foram caracterizados por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES) para determinação de suas composições químicas, difratometria de raios X (DRX) para definição de suas estruturas cristalinas e volumetria de nitrogênio pelos métodos de BET e BJH para definição das propriedades texturais dos catalisadores e suportes.

A análise de ICP-OES foi efetuada em um equipamento Perkin Elmer Optima 8000. A digestão das amostras foi feita com os ácidos fluorídrico e clorídrico, em um digestor Perkin Elmer Titan MPS. As análises de DRX foram conduzidas em um equipamento Panalytical Empyrean, para as frações obtidas após calcinação do catalisador e de finos. O método de Rietveld foi adotado a fim de estimar os teores aproximados de cada uma das fases. O estudo da área específica e da distribuição porosa dos catalisadores foi conduzido em um equipamento Quantachrome Nova 2200 por meio da técnica de volumetria de nitrogênio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geração de finos

A Figura 3 apresenta os resultados de planejamento de experimentos em relação ao percentual de finos, em massa, formado em função dos fatores estudados.

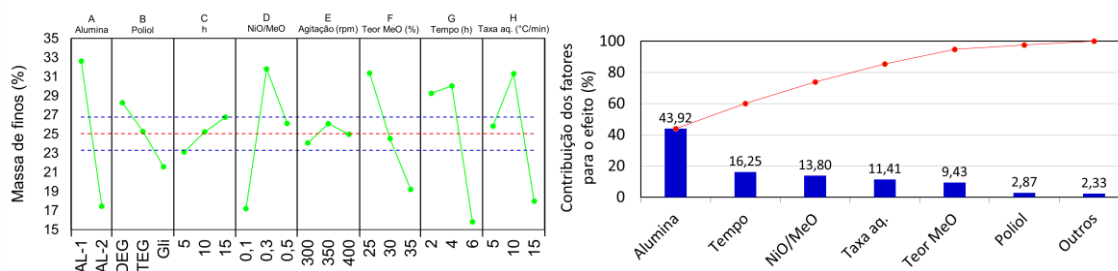


Figura 3 – Efeitos dos fatores sobre o percentual de finos.

Dentre os fatores mais relevantes, observa-se, de acordo com o diagrama de Pareto, que a seleção da alumina é fundamental para diminuir a formação de finos. A utilização da alumina AL-1 resulta em amostras com uma fração de finos considerável, numa média de aproximadamente 33 %. No caso das amostras preparadas com a alumina AL-2, esta fração de finos cai para uma média de aproximadamente 17 %. Em relação ao tempo de reação, observa-se que, para tempos menores, de 2 ou 4 horas, a geração dos finos é considerável. No entanto, de forma não previsível, quando a reação se estende durante 6 horas, observa-se uma drástica diminuição na formação de finos. O que pode acontecer é que, com o passar do tempo da reação, as partículas formadas na fração de finos acabam, de alguma forma, interagindo com a superfície do catalisador, ficando assim ancoradas a ele.

Composição química dos catalisadores

As Figuras 4 e 5 apresentam os resultados de planejamento experimental para a comparação do teor real, após impregnação e calcinação a 600° C, e teórico do NiO e do MoO₃, respectivamente.

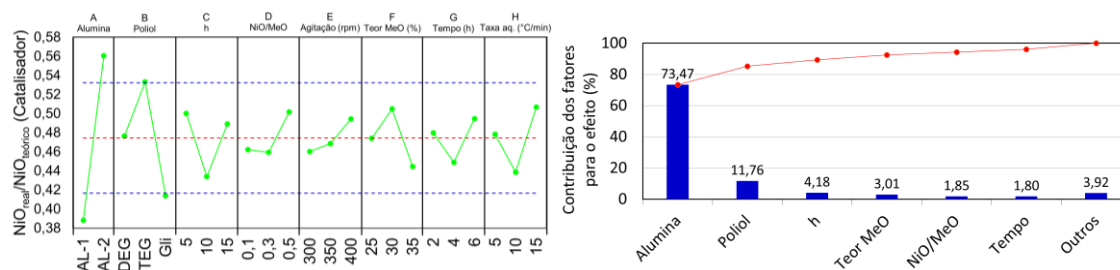


Figura 4 – Efeitos dos fatores na razão NiO^{Real}/Teórico no catalisador.

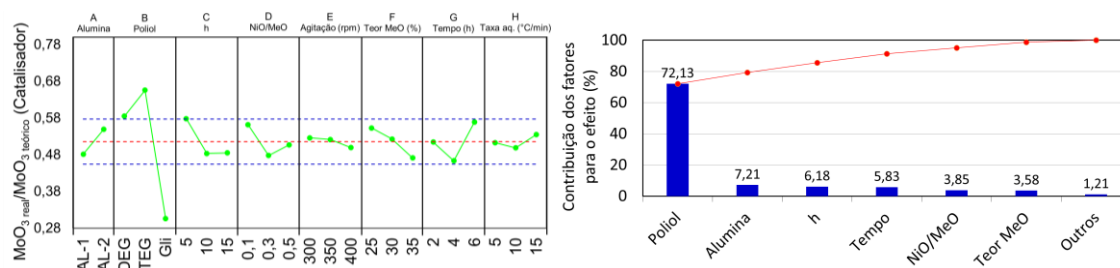


Figura 5 – Efeitos dos fatores sobre a razão MoO₃^{Real}/Teórico no catalisador.

Para o teor de NiO no catalisador, em comparação com o teor teórico, observa-se que apenas um fator exerce uma grande influência neste resultado, sendo este a alumina utilizada. De acordo com o gráfico de efeitos, observa-se que o uso da alumina AL-2, sintetizada no

LabCat da UNIVAP, favorece uma maior quantidade de NiO ancorado na superfície do catalisador. De qualquer forma, observa-se que, em média, menos da metade do níquel adicionado ao sistema permanece ligado à fração de catalisador. No caso do teor de MoO₃, conclui-se que os resultados dependem fortemente do tipo de poliol utilizado. O melhor poliol para a precipitação do MoO₃ é o TEG, enquanto que o pior, dentre os avaliados, é a Gli.

Estrutura cristalina das frações de catalisador e de finos

A Tabela III apresenta os teores estimados das estruturas cristalinas encontradas, tanto na fração de catalisador, quanto na fração de finos, após calcinação a 600° C. Os resultados foram obtidos a partir da técnica de refinamento de estruturas pelo método de Rietveld.

Tabela III – Estimativa dos teores das fases cristalinas das frações de catalisador e finos dos materiais preparados.

Amostras	Fração de catalisador				Fração de finos			% NiO	% MoO ₃
	% $\gamma^{(1)}$	% $\alpha^{(2)}$	% $\beta^{(3)}$	% AMO ⁽⁴⁾	% $\gamma^{(1)}$	% $\alpha^{(2)}$	% $\beta^{(3)}$		
A1	100	0	0	0	100	0	0	0	0
A2	86	12	2	0	63	31	2	0	0
A3	97	1	2	0	0	32	53	15	0
A4	82	0	2	16	0	23	31	0	46
A5	95	2	3	0	18	50	32	0	0
A6	97	1	2	0	65	7	14	14	0
A7	100	0	0	0	100	0	0	0	0
A8	100	0	0	0	100	0	0	0	0
A9	100	0	0	0	100	0	0	0	0
A10	91	2	7	0	83	2	15	0	0
A11	100	0	0	0	73	22	5	0	0
A12	92	6	2	0	5	83	12	0	0
A13	97	0	3	0	72	8	20	0	0
A14	95	2	3	0	0	27	46	27	0
A15	89	1	10	0	0	49	51	0	0
A16	100	0	0	0	100	0	0	0	0
A17	100	0	0	0	100	0	0	0	0
A18	100	0	0	0	100	0	0	0	0

(1): γ -Al₂O₃; (2): α -NiMoO₄; (3): β -NiMoO₄; (4): H₃[AlMo₆(OH)₆O₁₈]

Observa-se que a formação da fase H₃[AlMo₆(OH)₆O₁₈] na fração de catalisador da amostra A4 está associada à formação do MoO₃ na fração de finos. Ambas as fases só foram detectadas na referida amostra. A formação destas fases pode ser justificada pelo elevado teor

de MeO e pela baixa razão NiO/MeO adotados neste caso. O teor de MeO para a amostra A4 é de 30 %, enquanto que a razão NiO/MeO é de 0,1. Desta forma, a massa do sal precursor de molibdênio adicionado ao sistema reacional foi elevada, favorecendo assim a formação de uma fase constituída apenas de óxido de molibdênio para a fração de partículas finas e da interação entre o óxido de molibdênio e a alumina utilizada como suporte. Seguindo este raciocínio, as amostras A9, que apresentam os mesmos valores de teor de MeO e razão NiO/MeO daqueles definidos para a amostra A4, e as amostras A11 e A15, que possuem teor de MeO de 35 % e razão NiO/MeO de 0,1, também deveriam apresentar as referidas fases cristalinas, o que não acontece. No caso da amostra A9, a justificativa para tanto é o fato do poliol utilizado ser a glicerina, que apresentou resultados muitos ruins em termos de precipitação do óxido de molibdênio. Nos casos das amostras A11 e A15, uma justificativa para tal comportamento poderia ser a adoção da alumina AL-2, que apresenta propriedades morfológicas muito distintas das observadas para a alumina AL-1.

As estruturas α -NiMoO₄ e β -NiMoO₄ foram detectadas em algumas das amostras. A α -NiMoO₄ é estável à temperatura, mas a β -NiMoO₄ só é estável naturalmente a temperaturas superiores a 180° C. No entanto, é possível observar que, a partir do processo poliol, é possível obter-se também a estrutura β -NiMoO₄ estável à temperatura ambiente. Estes óxidos são muito pouco explorados na literatura de catalisadores para HDS. Portanto, trabalhos futuros seriam necessários para compreender a influência de tais óxidos nestes catalisadores.

Propriedades texturais dos catalisadores

A Tabela IV apresenta as propriedades texturais das amostras, após calcinação a 600° C, em comparação com seus respectivos suportes, Al-1 e Al-2.

Tabela IV – Propriedades texturais dos suportes e amostras preparadas.

Amostra	A (m²/g)	V (cm³/g)	D (Å)	Amostra	A (m²/g)	V (cm³/g)	D (Å)
AL-1	148	0,338	82	AL-2	221	0,441	60
A1	132	0,258	81	A10	162	0,487	60
A2	132	0,282	70	A11	234	0,449	70
A3	144	0,318	82	A12	182	0,530	70
A4	106	0,238	74	A13	221	0,351	70
A5	134	0,265	82	A14	208	0,360	60
A6	143	0,308	82	A15	219	0,352	69
A7	155	0,349	82	A16	210	0,592	61
A8	153	0,334	82	A17	183	0,500	70
A9	153	0,337	81	A18	220	0,582	70

A análise dos valores de área específica, volume e diâmetro de poros mostra que, no caso dos materiais preparados a partir do suporte AL-1, as amostras mantiveram valores muito próximos aos observados para o suporte. Já no caso dos materiais preparados a partir do suporte AL-2, apesar dos valores de área específica terem se mantido próximos aos do suporte, observa-se um aumento do volume poroso em quase todas as amostras e certa variação também em termos de diâmetro médio de poros.

Tais resultados são promissores e mostram que, apesar de não ter sido possível atingir os teores de fase ativa desejada, conforme constatado a partir das Figuras 4 e 5, as propriedades texturais são mantidas. Tal resultado é extremamente positivo em termos de preparo de catalisadores, uma vez que as propriedades texturais dos catalisadores são fundamentais para o bom funcionamento destes materiais.

CONCLUSÕES

Catalisadores à base de Ni e Mo foram preparados a partir do método de síntese conhecido como processo poli-ol. Apesar dos teores de fase ativa desejados não terem sido atingidos, os resultados de propriedades texturais das amostras demonstram que o método de síntese adotado tem grande potencial para aplicação no preparo de materiais catalíticos. Os resultados de DRX mostram ainda que o método de síntese favoreceu a formação de dois óxidos mistos, α - e β -NiMoO₄. As propriedades de tais óxidos são muito pouco exploradas na literatura relacionada a catalisadores de HDS. Portanto, trabalhos futuros podem se focar no estudo das propriedades catalíticas de tais óxidos.

REFERÊNCIAS

- [1] British Petroleum. BP Statistical Review of World Energy June (2017).
- [2] Empresa De Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional (2017).
- [4] R. Prims, Hydrotreating. In: H. Het. Cat. Wiley, (2008). Cap. 13, p. 2695.
- [5] D. S. J. Jones; P. R. Pujadó, H. Petr Proc. 2nd ed. Springer Science (2008).
- [6] R. Ciola, Fundamentos da Catálise. 1. ed. Editora Moderna (1981).
- [8] F. Fiévet; R. Brayner In: Nanomaterial: A Danger or a Promise? 1st ed. Springer-Verlag, (2013) Cap. 1, p. 1.
- [9] D. Jézéquel et al. J. Mat. Res., v. 10, p. 77-83 (1995).
- [10] L. Poul et al. J. Sol-Gel Sc. and Tech., v. 26, p. 261-265 (2003).
- [11] G. Taguchi; S. Chowdhury; Y. Wu Taguchi's Qual. Eng. H. John Wiley & Sons (2005).