

# ESTUDO DE MATERIAIS MICRO E MESOPOROSOS NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS) DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

**Cleide Almeida Melo**<sup>1</sup>, **Francisco Klebson G. Santos**<sup>2</sup>, **Maria Wilma N. C. Carvalho**<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UFCEG/DEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB, clalmeidam@yahoo.com.br

<sup>2</sup>UFCEG/DEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB, klebson@yahoo.com

<sup>3</sup>UFCEG/DEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB, wilma@deq.ufcg.edu.br

**Palavras-chave:** enxofre, catalisador, microporoso, mesoporoso, hidrodessulfurização

**Área do Conhecimento:** Refino de Petróleo

**Resumo-** Um dos problemas do petróleo brasileiro é que o mesmo contém quantidades associadas de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), gerando alto índice de enxofre na carga, o que causa problemas diversos, tanto decorrentes da formação de ácido sulfúrico, causando corrosão nos mais diversos equipamentos, como também provocando aumento da produção de gás sulfídrico -  $\text{H}_2\text{S}$ , vindo a provocar chuva ácida ou reduzir a vida útil do catalisador. No presente trabalho de revisão bibliográfica dos trabalhos até então desenvolvidos, procuramos relacionar o desempenho dos diversos materiais mesoporosos e microporosos utilizados em hidrodessulfurização-HDS. A MCM-41 vem sendo utilizada cada vez mais na formação de eficientes catalisadores de HDS, como é o caso do Ni-Mo/MCM-41 que mostrou ter um grande potencial catalítico na HDS. Como as cargas de alimentação desses tratamentos de hidrodessulfurização possuem cada vez mais compostos de moléculas grandes, podemos então concluir que quando se tratando das mesmas, o melhor resultado de conversão encontrado de acordo com análise foi do catalisador de NiMo suportado no MCM-41, isso devido principalmente a sua alta área superficial e elevada estabilidade.

## Introdução

O termo hidrotreatamento é usado para recorrer a uma operação moderada na qual o propósito primário é remover heteroátomos, principalmente enxofre e nitrogênio (hidrodessulfurização-HDS e operações de hidrodessnitrogenação-HDN, respectivamente). A literatura nesta área é extensa e muitas revisões estão disponíveis para uma pesquisa detalhada no campo [1]. O hidrotreatamento de frações de petróleo tornou-se um processo fundamental na indústria de refino moderna devido ao aumento das preocupações ambientais, crescendo assim a demanda de destilados mais limpos [2].

Houve muitos estudos nos últimos 30 anos sobre catalisadores de hidrotreatamento. Tais estudos envolvem vários metais, suportes e sua influência na atividade catalítica [3]. Catalisadores de Hidroprocessos baseados a partir de sulfetos metálicos de transição foram extensamente usados por mais de 60 anos e catalisadores como Co/Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  permanecem o *workhorses* da indústria em hidroprocessamento de petróleo. Tais aplicações incluem remoção de enxofre (dessulfurização), remoção de nitrogênio (desnitrogenação), e melhoria de qualidade do produto [3]. As zeólitas foram e ainda são largamente utilizadas como catalisadores em reações de catálise ácida na produção de petroquímicos. Entretanto, as dimensões dos seus poros torna seu uso limitado para várias

reações que envolvem moléculas grandes predominantes em óleos pesados, como é o caso do petróleo brasileiro. Dessa forma, essas moléculas não têm acesso aos sítios ativos das zeólitas e, com isso, reações como a hidrodessulfurização não ocorrem.

A descoberta dos materiais mesoporosos no início dos anos 90, possibilitou novas perspectivas para várias aplicações industriais. Devido a grande acessibilidade de seus poros e a alta área superficial, estes materiais estão sendo bastante promissores em catálise e adsorção [5]. Porém, o grande problema é a baixa estabilidade térmica e mecânica que esses materiais apresentam, sendo atualmente objeto de estudo.

Com a crescente utilização desses materiais como componentes de catalisadores de hidrorrefino exigidos pela indústria, no presente trabalho realizou-se uma revisão bibliográfica sobre os diversos tipos de materiais mesoporosos e microporosos, destacando os seus potenciais nas reações de hidrodessulfurização com a finalidade de se definir quais são os catalisadores mais adequados para esta reação.

## Materiais e Métodos

No início desse trabalho foi feito um levantamento do material fornecido pelo

CENPES/PETROBRAS, que trata de uma coletânea de resumos de 120 trabalhos desenvolvidos com relação ao uso de materiais microporosos e mesoporosos como componentes de catalisadores de hidrorrefino( 1964 a 2000). A partir desse material foi feita uma revisão bibliográfica dos resumos mais relevantes, relacionados a materiais micro e mesoporosos utilizados no processo de hidrodessulfurização. Em seguida foram selecionados os artigos a serem estudados, levando em consideração os potenciais catalíticos dos materiais microporosos e mesoporosos no processo de HDS. Outros artigos relevantes ao objetivo do presente trabalho também foram pesquisados pela Internet para os últimos anos.

## Resultados

Dentre os artigos estudados, os mais relevantes foram:

- “Materials derived from synthetic organo-clay complexe as novel hydrodesulfurization catalyst supports [6]”.
- “Hydrocracking of Vácuo Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst [7]”.
- “Gas oil Hydrodesulfurization and Pyridine Hydrodenitrogenation over NaY-Supported Nickel Sulfide Catalysts: Effect of Ni Loading and Preparation method [8]”.
- “Activity and Structure of Hydrotreating Ni, Mo, and Ni-Mo Sulfide Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY Zeolite [9]”.
- “Hydrdesulfurization of Dibenzotiofeno over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts(Sulfided Co-Mo Catalysts) [10]”.
- “Hydrdesulfurization of Dibenzotiofeno over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts (Sulfided Ni-Mo Catalysts) [11]”.

Os resultados dos artigos citados acima são resumidos em forma de tabelas e serão mostrados a seguir:

Tabela 1. Resultados da atividade e seletividade da HDS do dibenzotiofeno-DBT.

CARRADO, et al. 1998 [6]		
Reagente	Dibenzotiofeno	
	Conversão	Seletividade%

	DBT%					
	300	350	400	300	350	400
Temperatura(°C)	300	350	400	300	350	400
Crosfield 465(CoMo)	20	56	82	85	91	80
Crosfield 504(NiMo)	27	58	98	76	46	44
CoMoSynTEA	-	45	66	-	47	80
CoMoSynPDDA	15	26	35	60	65	66
CoMoSynHPMC	12	20	26	41	60	89
CoMoSynLi	-	17	21	-	58	61

TEA = tetraetil amonia, PDDA = dimetil dialil amônia; HPMC = hidróxido etil celulose, Li = lítio (substâncias usadas na preparação do suporte)

Tabela 2. Resultados referentes à conversão do gasóleo de vácuo na HDS.

Reagente	CORMA, et al. 1994 [7]		
	Gasóleo de vácuo		
	Conversão%		
Temp. de reação (°C)	350	400	450
NiMo/MCM-41	45,5	75,5	84
NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	65,5	85
NiMo/USY	23	45	60

Tabela 3. Resultados referentes à atividade da HDS do gasóleo

Condições das Reações	CID, et al. 1999 [8]		
	P = 3 MPa		
	Gasóleo		
	Atividade K <sub>HDS</sub> (h <sup>-1</sup> )		
Temp. da reação(K)	598	623	648
Ni (1,17%)Y	7,0	10,0	13,0
Ni (1,17%) Y-CL	16,0	18,0	22,0
Ni (3,94%)Y	8,0	11,0	13,0
Ni (3,94%) Y-CL	11,5	11,0	15,0
HNaY	4,0	6,0	7,0

Tabela 4. Resultados referentes a HDS (%) do DBT

Reagente	DIEN LI, et al. 1999 [9]	
	P = 6,92 Mpa	
	DBT	
	Conversão %	
Ni/AZ* – 5%mol de NiO	83,7	
Mo/AZ* ~ 5%mol de MoO <sub>3</sub>	59,6	
Ni-Mo/AZ* ~ 0,4%mol de NiO/(NiO + MoO <sub>3</sub> )	99,5	
Ni-Mo/ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~ 0,3%mol de NiO/(NiO + MoO <sub>3</sub> )	87,5	

\* AZ = -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -USY

Tabela 5. Resultados referentes a HDS(%) do DBT

Reagente	ANJIE WANG, et. al 2001 [10]		
	P = 5,0 Mpa		
	DBT		
T(K)	573	593	613

Mo/MCM-41	30	50	70
Co/MCM-41	18	28	45
Co-Mo(0,25)	87	97	97
Co-Mo(0,50)	96	97	97
Co-Mo(0,75)	95	98	98
Co-Mo(1,00)	78	96	97

Tabela 6. Resultados referentes da HDS (%) do DBT, 4-MDBT.

ANJIE WANG, et al. 2002 [11]						
P= 5,0 Mpa						
Reagentes	DBT			4-MDBT		
T(K)	573	593	613	573	593	613
Ni/MCM-41	5	15	22	-	-	-
Mo/MCM-41	30	50	70	-	-	-
Ni-Mo(0,25)	80	92	97	-	-	-
Ni-Mo(0,50)	90	93	94	-	-	-
Ni-Mo(0,75)	96	98	98	98	97	96
Ni-Mo(1,00)	95	96	97	-	-	-
Ni-Mo(1,25)	88	95	97	-	-	-
Comercial	-	-	-	76	85	95

## Discussão

A Tabela 1 apresenta o resultado da HDS do dibenzotiofeno (DBT) em diferentes temperaturas de reação usando catalisadores com suportes argilosos (hectorita), sintetizados a partir de um gel contendo sílica, hidróxido de magnésio, fluoreto de lítio e um composto orgânico.

Estes suportes foram sintetizados com o intuito de aumentar o tamanho dos poros do catalisador. Estes por consequência apresentaram uma maior quantidade de macroporos do que mesoporos. Quando os poros do catalisador são muito grandes (chegando a macroporos) a atividade diminui. Os mesoporos são mais interessantes para o HDS de óleos pesados.

As atividades para os catalisadores com suporte de synLi e synHPMC são bem parecidas, contudo possuem atividade mais baixa que os outros. Em geral, é observada uma mais baixa atividade e seletividade para os catalisadores com suporte de complexos de argila que para os catalisadores comerciais, embora synTEA esteja um pouco próximo dos catalisadores comerciais (Crosfield 465(CoMo), Crosfield 504(NiMo)).

A Tabela 2 apresenta a atividade de HDS em função da temperatura de reação do gasóleo de vácuo. É possível notar um aumento na conversão de HDS, para todos os três catalisadores suportados (MCM-41, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, USY), com o aumento da temperatura de reação.

O catalisador suportado na MCM-41 é o mais ativo para o HDS em toda a faixa de temperatura, embora a 450°C o NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve uma conversão de HDS semelhante. O catalisador

menos ativo para as temperaturas de 350°C, 400°C e 450°C é o NiMo/USY. Os processos de HDS com atividades relativamente altas usando os catalisadores de NiMo/MCM-41 podem estar relacionadas, em princípio, segundo os autores, com a área de superfície muito alta e com a estrutura mesoporosa do aluminossilicato da MCM-41 que favorece uma dispersão alta das espécies ativas, aumentando a acessibilidade das moléculas grandes do gasóleo alimentado.

O NiMo/MCM-41 é um bom catalisador por apresentar uma combinação de superfície elevada, distribuição de tamanho de poro uniforme, o suficiente para permitir difusão de moléculas grandes, associado à presença de acidez moderada e estabilidade elevada.

A Tabela 3 mostra as atividades específicas -k<sub>HDS</sub> do gasóleo no HDS (por volume de catalisador), para os catalisadores de sulfeto de Ni suportados em zeólitas. O catalisador de Ni (3,94)Y apresenta maior atividade específica comparado com o catalisador de Ni (1.17)Y no processo de HDS.

Quando os catalisadores foram tratados com NaOH, a atividade específica deles quase foi dobrada para a amostra com menor quantidade de Ni e só aumentou aproximadamente 15% para a amostra com maior quantidade de Ni. Os catalisadores tratados com NaOH foram denotados de (Ni(x) Y-CL), onde x corresponde a percentagem de níquel.

A atividade específica da hidrodessulfurização (HDS) com HNaY ácida é relativamente baixa. A atividade intrínseca (por grama de Ni) para o gasóleo obedece a seguinte ordem Ni (1,17) Y-CL > Ni (1,17)Y > Ni (3,94) Y-CL > Ni (3,94)Y. A dispersão de níquel e acidez de catalisador influencia na atividade da HDS, pois ambos possuem habilidade para catalisar reações de HDS. Provavelmente, ocorre um efeito cinérgico entre as partículas de sulfeto de níquel e os sítios ácidos da zeólita.

As atividades catalíticas dos catalisadores Ni/AZ, Mo/AZ, e Ni-Mo/AZ para a hidrodessulfurização do dibenzotiofeno estão apresentadas na Tabela 4. O catalisador de Ni e Mo suportados em -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY teve a mais alta atividade catalítica 99,5% no processo de hidrodessulfurização, isso pode ser atribuído, segundo os autores, a grande área superficial da -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY e alta dispersão de Ni e Mo.

Os catalisadores de Ni-Mo suportados em -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY têm atividade de HDS ligeiramente mais alta que os catalisadores de Ni-Mo suportado só na -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A adição da USY na alumina convencional melhora a acidez dos catalisadores de Ni, Mo, e de Ni-Mo, provocando o aumento de sítios ativos e conseqüentemente o acréscimo da atividade de hidrodessulfurização.

Os catalisadores bimetálicos de Co-Mo suportados na MCM-41 foram utilizados na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno sobre diferentes temperaturas, Tabela 5. Estes catalisadores apresentaram bons resultados, tendo uma maior conversão no catalisador com razão Co/Mo de 0,75. Os autores observaram que este resultado está atribuído à alta dispersão das espécies ativas que gerou mais Co-Mo na superfície da MCM-41. Já os catalisadores Co/MCM-41 e Mo/MCM-41 geraram uma atividade catalítica baixa em relação aos catalisadores Co-Mo/MCM-41.

A Tabela 6 apresenta valores de conversão do dibenzotiofeno (DBT), 4-MDBT no processo de HDS versus temperatura de reação. Os resultados de conversão do DBT foram obtidos para catalisadores a base de Ni e/ou Mo suportados na MCM-41, levando em conta a razão Ni/Mo. O catalisador Mo/MCM-41 apresentou uma atividade catalítica maior do que o catalisador a base de Ni/MCM-41 no processo de HDS. Isso mostra que o Mo tem maior influência sobre o MCM-41 que o Ni quando impregnados separadamente sobre a MCM-41.

Os catalisadores de Ni-Mo/MCM-41 com razões diferentes de Ni/Mo tiveram resultados mais satisfatórios que os catalisadores Mo/MCM-41 e Ni/MCM-41. O melhor resultado de atividade catalítica dentre os catalisadores de Ni-Mo/MCM-41 foi aquele que apresentou uma razão de 0.75 de Ni/Mo.

O catalisador Ni-Mo(0,75)/MCM-41 Tabela 6, apresentou uma atividade catalítica alta na HDS do 4-MDBT quando comparado com o catalisador comercial. Sendo assim, Ni-Mo(0.75)/MCM-41 pode ser considerado um catalisador promissor no processo de hidrodessulfurização.

## Conclusão

O catalisador de Ni-Mo/MCM-41 apresentou um excelente desempenho catalítico na hidrodessulfurização.

Como as cargas de alimentação para HDS possuem cada vez mais compostos de moléculas volumosas, podemos então concluir que o melhor resultado de conversão encontrado, de acordo com análise, foi no catalisador de NiMo suportado no MCM-41, devido principalmente a sua alta área superficial e elevada estabilidade.

## Agradecimentos

ANP/MCT/ FINEP por todo apoio.

## Referências

[1] DETMON, B.; *Catal. Lett.* 22(1993).

[2] EASTWOOD, D. and VAN DE VENNE, H., *NPRA Annual Meeting*, San Antonio, TX, March 1990.

[3] HEINEMANN, H.; SOMORJAI, G.A.; *Catalysis and Surface Science*; Volume 26, publicado por Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.

[4] DONATI, E. E.; *Adv. Catal.*, 8,39 (1973).

[5] SOUZA, C. D.R. E ARAUJO, A. S.; Caracterização estrutural do catalisador Al-MCM-41. III Encontro Norte/Nordeste de Catálise, Maceió, 2000, 17.

[6] CARRADO, K.A.; MARSHALL, C.L.; BRENNER, J.R.; SONG, K.; *Microporous and Mesoporous Materias; Elsevier Science*; Vol.20; pp-17-26, 1998.

[7] CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V. and Montón, J.B.; *Journal of Catalysis*; vol.153; pp. 25-31; 1995.

[8] CID, R.; ATANASOVA, P.; CORDERO, R.L.; et al; *Journal of Catalysis*; Vol.182; pp.328-338; 1999.

[9] DIEN LI; NISHIJIMA A.; MORRIS, D.E. and GUTHRIE, G.D.; *Journal of Catalysis*; Vol.188; pp.111-124; 1999.

[10] WANG, A.; KABE, T. CHEN, Y. ISHIHARA, A. and QIAN, W., *Journal of Catalysis* Vol. 199; pp.19-29; 2001.

[11] WANG, A.; KABE, T. CHEN, Y. ISHIHARA, A.; QIAN, W. and YAO, P., *Journal of Catalysis*, Vol. 210; pp.319-327; 2002.