



CATALISADORES NiMo SUPORTADOS EM ZEÓLITA BETA PREPARADOS VIA IMPREGNAÇÃO SECA

Danielle de Lima Vieira¹; Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho²; Rucilana Patrícia Bezerra Cabral³

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica –
danielle UFCG@hotmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química –
wilma@deg.ufcg.edu.br

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica -
rucilana.cabral@ufcg.edu.br

RESUMO

Devido a necessidade de processos eficientes e capazes de permitir o tratamento das frações de petróleo de modo a atender à crescente demanda de combustíveis com baixo teor de impurezas e de processar petróleos pesados, como no caso do petróleo brasileiro, a indústria de refino dirigiu a sua atenção para os processos de hidrorrefino (HDR). Estes processos consistem no tratamento de petróleo com hidrogênio na presença de um catalisador adequado, sendo que suas reações ocorrem através de mecanismo bifuncional. Os catalisadores geralmente utilizados no HDR possuem óxidos de Mo ou W constituindo a fase ativa e, comumente, de Ni ou Co atuando como promotor, podendo conter ainda zeólitas em sua composição. Este trabalho visa, portanto, estudar a zeólita Beta como suporte de catalisadores NiMo para uso em processos de hidrorrefino devido a suas propriedades se mostrarem interessantes à sua aplicação nestes processos. A metodologia empregada foi de mistura física (impregnação seca). Os catalisadores preparados foram caracterizados por técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), observando-se que a metodologia utilizada demonstra ser eficiente, ocorrendo, porém, uma redução na cristalinidade dos catalisadores devido a interação do suporte com os óxidos, principalmente o MoO₃, sem que isso venha a alterar a estrutura do suporte.

Palavras-chave: Caracterização, Catalisadores Bifuncionais, Hidrorrefino.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade, e seus derivados, além de fornecerem energia, são matérias-primas para manufatura de inúmeros bens de consumo. Além disso, o petróleo explorado na costa brasileira é muito denso e viscoso e possui uma grande dificuldade de processamento já que as refinarias em operação no Brasil estão projetadas para o processamento de petróleos leves [ROCHA e PINHEIRO, 2014; PEREIRA, 2010; RAMOS,

DROGUETT e OLIVEIRA, 2010]. Logo, de forma a atender à crescente demanda quali e quantitativa de derivados de petróleo e a produção de derivados leves mais nobres (como GLP, gasolina, diesel e nafta) a partir do petróleo pesado, o processo de refino vem passando por modificações e desenvolvimento de novas tecnologias, estando dentre os processos de tecnologia mais recentes o Hidrorrefino (HDR) [ROCHA e PINHEIRO, 2014; RAMOS, DROGUETT e OLIVEIRA, 2010].

As reações de HDR ocorrem por meio de mecanismo bifuncional, através



de sítios ácidos e hidrogenantes, associados respectivamente ao suporte e a fase ativa do catalisador. Os catalisadores tradicionais de HDR consistem de sulfetos ou misturas de sulfetos de metais de transição, suportados em γ - alumina, sílica – alumina e alumina–zeólita [NETO, 2012]. Em suas formulações, o sulfeto de metal de transição do grupo VI – B (Mo ou W) pode ser combinado aos pares, com um metal do grupo VIII (Ni ou Co). A faixa típica de teores dos metais é de 12 a 24 % de óxido de molibdênio ou tungstênio e de 3 a 5 % de óxido de níquel ou cobalto formado pares de NiMo, CoMo, NiW ou CoW [NETO, 2012; BRUNET *et al.*, 2005].

No geral, estes catalisadores são preparados pela impregnação de sais dos metais ativos sobre o suporte e calcinados para a formação dos óxidos puros (Mo, W) ou óxidos mistos (NiMo, NiW, CoW e CoMo) [NETO, 2012].

As zeólitas presentes na composição dos catalisadores de HDR visam conferir a estes materiais acidez adequada. Desse modo, as zeólitas vêm sendo utilizadas desde a década de 70 com muito êxito, principalmente na indústria do petróleo, as quais fazem papel de catalisador em uma grande quantidade de processos petroquímicos e de refino [SOUZA, 2003], tais como: alquilação, craqueamento, hidrocrackeamento, reações de reforma e isomerização.

Os sólidos microporosos denominados zeólitas, consistem em aluminossilicatos cristalinos formados por um retículo tridimensional de tetraedros de silício e alumínio. A combinação dos tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$), onde os átomos de oxigênio estão unidos através dos vértices compartilhados, formam um retículo cristalino de empacotamento compacto com interstícios em seu interior, denominados canais. O retículo cristalino das zeólitas apresenta uma estrutura com cargas negativas localizadas no interior de seus canais, tais cargas são pertinentes aos tetraedros AlO_4^- ,

neutralizadas por cátions de compensação ou contra-íons. Os cátions de compensação permitem a troca iônica com moléculas e íons capazes de penetrar nos canais da zeólita [CALDEIRA, 2013]. Sendo sua estrutura formada por canais e cavidades ordenados e interligados, estes materiais são rotineiramente utilizados como catalisadores de forma seletiva, adsorventes e trocadores iônicos. [GUO *et al.*, 2005].

No grupo das zeólitas destaca-se a zeólita Beta cuja estrutura está formada pelo intercrescimento de dois polimorfos (A e B) muito relacionados entre si, com a possibilidade que exista um terceiro (C) [MALVESTI *et al.*, 2009]. Esta zeólita contém um sistema poroso tridimensional de 12 membros, formado por poros largos da ordem de 5,6 a 7,3 Å, o que sugere um potencial tecnológico análogo ao da zeólita Y [FILHO *et al.*, 2012], podendo ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. A zeólita Beta, assim como as zeólitas com alto teor de silício, é um catalisador importante devido à sua estabilidade térmica e ao tratamento ácido, pela sua elevada força ácida e hidrofobicidade. O uso da zeólita Beta vem adquirindo atualmente grande interesse, uma vez que já foi observado por BONETTO *et al.* [1992] que esta zeólita produz mais olefinas nas frações de GLP e um maior rendimento relativo de isso-butano que as zeólitas convencionais. Dessa forma estudos tem sido feitos para o uso desta como catalisador no craqueamento e isomerização de frações de petróleo [CABRAL *et al.*, 2002].

A zeólita Beta foi primeiramente sintetizada por Wadlinger *et al.* [1967] em uma patente assinada pela Mobil Oil Corporation, mas sua estrutura só foi determinada em 1988 em virtude da sua complexidade, sendo considerada um catalisador ativo e um bom adsorvente. Embora sua estrutura seja semelhante à da mordenita e à da faujasita (X e Y), a



arquitetura do poro é diferente. Esta zeólita possui dois sistemas de canais ortogonais lineares e perpendiculares à direção [001], sendo sua abertura de aproximadamente 7,7 x 6,6 Å e um terceiro sistema de canais perpendicular à direção [100] com abertura de 5,6 x 5,6 Å [CALDEIRA, 2013; SILVA *et al.*, 2007].

O processo de Hidrorrefino (HDR) consiste no tratamento com hidrogênio de frações de petróleo leves, médias ou pesadas em presença de um catalisador e sob condições operacionais definidas (temperatura, pressão, tipo de carga, catalisador) [BASTON, 2007]. Este processo figura entre os mais importantes da indústria de refino do petróleo.

O presente trabalho teve por objetivo reproduzir a metodologia de impregnação desenvolvida por Ribeiro [2009] para os catalisadores NiMo com 8% ou 15% de MoO₃ e 4% de NiO₃ e observar a influência da introdução dos óxidos metálicos na cristalinidade do catalisador final por meio da caracterização do suporte e dos catalisadores pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).

2. METODOLOGIA

2.1. Impregnação

Os materiais foram preparados no LabCAB, localizado no Bloco CX – Unidade Acadêmica de Engenharia Química.

O suporte utilizado foi a Zeólita Beta comercial cedida pelo CENPES/Petrobras.

Os catalisadores foram preparados através da técnica de mistura física (via seca) da zeólita H-Beta comercial (Si/Al=13,8) na forma de pó.

Foi adotada a metodologia estudada por Ribeiro (2009). As soluções precursoras dos metais Ni e Mo foram o nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O) e o óxido de molibdênio (MoO₃), com

concentrações apropriadas para se obter 8% (NiMo8) e 15% (NiMo15) de MoO₃, mantendo o teor de 4% de NiO para todos os catalisadores.

Para o NiMo8 primeiramente o óxido de molibdênio e o suporte calcinado foram secos em estufa a 110°C por 12 horas. A impregnação foi realizada por dispersão física, onde em almofariz, com o auxílio de pistilo, foi feita a dispersão do óxido sobre o suporte por cerca de 30 minutos. Depois da impregnação a amostra foi posta para secar em estufa a 110 °C por 1 hora. Feita a impregnação realizou-se uma calcinação sem fluxo de ar, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 1, totalizando 6 horas de calcinação.

Tabela 1 - Condições para a calcinação do catalisador NiMo8.

Temperatura	Tempo
100 °C	25min
200 °C	25min
300 °C	25 min
400°C	25 min
550 °C	2 h e 20 min

A impregnação com o NiO foi realizada, a partir do material impregnado com molibdênio, por via úmida. Inicialmente calculou-se o volume aparente de poros do NiMo8 (por gotejamento utilizando uma bureta), que foi da ordem de 1,71 cm³/g, medido a partir da quantidade de volume de água (deionizada) adsorvida pelo material. Em seguida dissolveu-se o nitrato de níquel em água deionizada. Por último a impregnação foi feita mediante gotejamento da solução sobre o material com uma bureta. A amostra foi então posta para secar em estufa a 110 °C por 1



hora, seguido de calcinação nas mesmas condições da Tabela 1.

O catalisador NiMo15 foi preparado utilizando a mesma metodologia descrita para o NiMo8, sendo que o volume aparente de poros calculado para o NiMo15 foi da ordem de $1,56 \text{ cm}^3/\text{g}$.

2.2. Caracterização das amostras

2.3.1. Difração de raios-X (DRX)

Os perfis de difração das amostras foram obtidos em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação CuK , com varredura de $2\theta = 5$ a 40° .

2.3.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

A análise foi realizada utilizando o equipamento modelo EDX – 720 Energy dispersive X– Ray spectrometer da Shimadzu.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de raios – X (DRX)

O perfil de difração de raios-x característico da estrutura BEA pode ser visto na Figura 1, com indicações dos índices de Miller dos planos cristalográficos da sua estrutura.

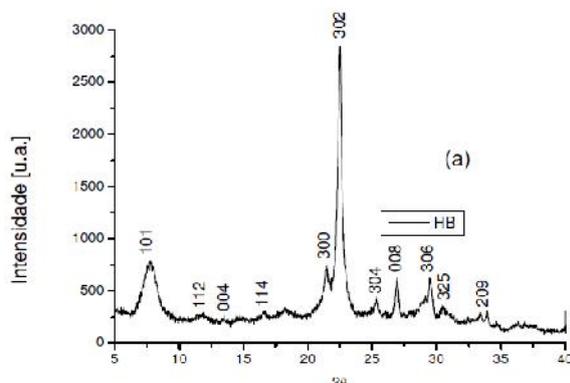


Figura 1: Perfil de difração de raios-X da amostra padrão da zeólita Beta [Cabral, 2008].

A Figura 2 apresenta o perfil de difração do suporte utilizado. Neste observou-se picos nas regiões características da topologia da zeólita Beta na região de 5 a 40° , semelhante aos encontrados no perfil de difração padrão (Figura 1).

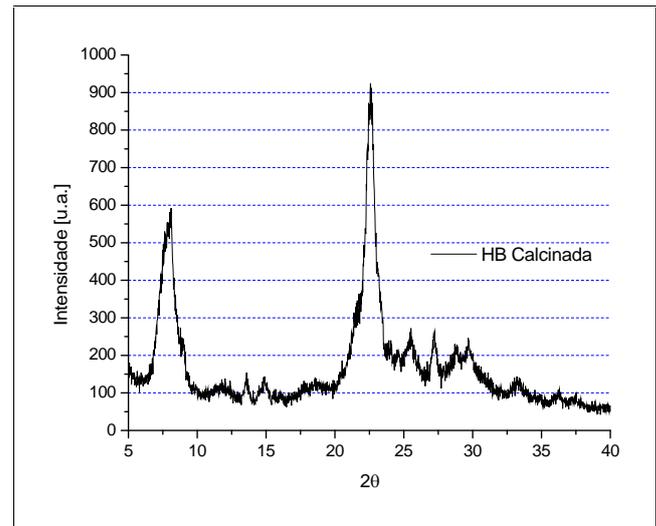


Figura 2: Perfil de difração de raios-X do suporte zeólita Beta utilizado.

Os perfis de difração dos catalisadores NiMo preparados são apresentados nas Figuras 3 e 4.

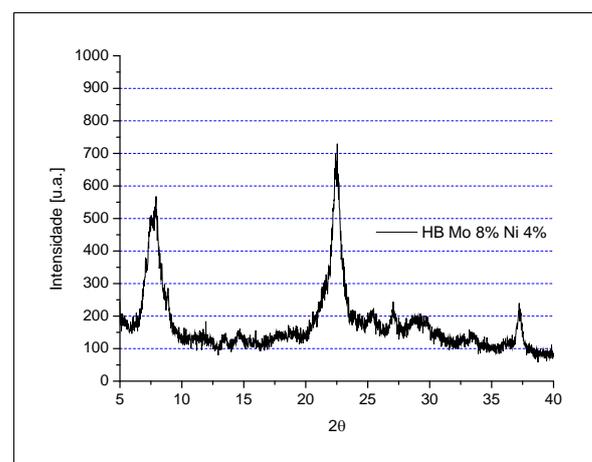


Figura 3: Perfil de difração de raios-X do catalisador NiMo8, impregnado com 8% de Mo e 4% de Ni.

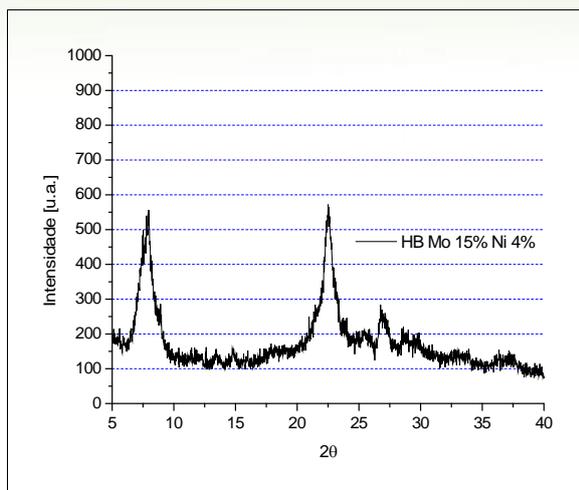


Figura 4: Perfil de difração de raios-X do catalisador NiMo15, impregnado com 15% de Mo e 4% de Ni.

Verificou-se a partir dos perfis de difração dos catalisadores que houve redução na intensidade dos picos de difração em relação aquelas que foram observadas no suporte. Isto sugere um decréscimo na cristalinidade relacionado à interação do suporte com os óxidos metálicos, principalmente o MoO_3 , não havendo, no entanto, alteração na sua estrutura.

Rawat *et al.* [2010] percebeu para a zeólita USY, um sólido microporoso de estrutura semelhante a zeólita Beta e bastante utilizado no refino de petróleo, a mesma redução na intensidade dos picos com a adição do Mo no suporte, indicando que a cristalinidade e o tamanho da célula unitária dessa zeólita decrescem rapidamente para uma adição de Mo acima de 10%.

Pestana *et al.* [2013], também observaram a redução da área superficial específica para a zeólita Beta após a impregnação com vanádio, mas sem afetar significativamente a acidez (Brønsted e Lewis) da zeólita.

Na Figura 5 são apresentados os perfis de difração para o MoO_3 e para o NiO respectivamente. Conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS) o DRX obtido

para o MoO_3 (Registro JCPDS: 47-1320) revela a presença de um material monoclinico, cujos picos identificados (2) foram: 12,78; 23,34; 25,71; 25,92; 27,32; 33,13; 33,77; 38,99; 39,67; 45,78; 46,31; 52,82; 57,69 e 58,84. Por outro lado, o DRX de NiO indica um material cúbico de face centrada (Registro JCPDS: 73-1523) cujos picos identificados (2) encontram-se a 37,23; 43,25; 62,83; 75,35; e 79,34 (SILVA, 2011).

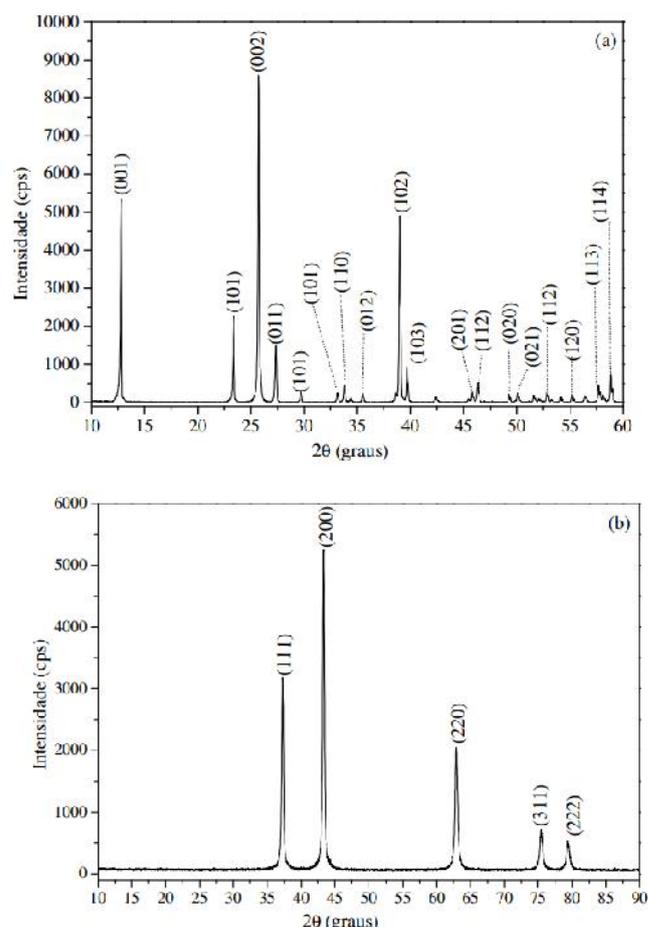


Figura 5: Difrações de raio-X do MoO_3 (a) e do NiO (b) [SILVA, 2011].

Os resultados sugerem que o MoO_3 e o NiO estão bem disperso sobre os suportes uma vez que não foram detectados picos referentes ao MoO_3 ou NiO. A ausência de picos no DRX indicam que os tamanhos das partículas de MoO_3 e NiO encontram-se abaixo do comprimento de detecção de espalhamento de raios-X, isto é, menor do



que 3 - 4 nm [ZHANG *et al.*, 2010]. A única exceção é para o catalisador NiMo8 (Figura 3) onde foi detectado um pico na região $2\theta = 35 - 40^\circ$ referente ao NiO. A presença deste pico de reflexão é um indicativo de que parte do óxido não foi completamente disperso sobre a superfície do suporte. Resultado similar foi observado por SILVA, [2011].

3.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios - X (EDX)

Na Tabela 2 encontram-se os resultados da composição química para os catalisadores na forma de óxido.

Tabela 2: Composição química dos catalisadores.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MoO ₃ (%)	NiO (%)	Outros (%)
NiMo8	78,013	7,646	7,845	4,508	1,165
NiMo15	74,280	6,952	13,729	4,257	0,721

Os teores de óxidos de molibdênio e de níquel ficaram próximos da composição desejada para cada um dos catalisadores, indicando que o método de preparação empregado foi adequado. As porcentagens na classificação outros estão relacionadas a óxidos de outros elementos químicos que ocorrem devido a contaminação das amostras ou dos reagentes.

4. CONCLUSÕES

A partir do que foi observado verificou-se que o suporte utilizado apresenta perfil de difração característico da zeólita Beta com boa cristalinidade sendo adequada a sua utilização como suporte de catalisadores NiMo.

Quanto aos catalisadores notou-se que a adição dos óxidos à zeólita Beta comercial não alterou a sua estrutura, mas ocasionou uma redução em sua cristalinidade devido, principalmente, ao MoO₃.

Além disso, foi confirmado que o método de preparação empregado foi apropriado, indicando a possibilidade de uso desses catalisadores em processos de refino.

5. AGRADECIMENTOS

Aos colegas do LabCAB, o professor Kleber Ricardo e a professora Wilma

Carvalho da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, onde este trabalho foi desenvolvido e realizado, por todo apoio e contribuição;

A professora Rucilana Cabral pela excelente orientação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASTON, E. P.; **Catalisadores à Base de Mo, NiMo e CoMo Suportados sobre γ -Alumina ou Al-MCM-41 – Avaliação na Hidrodessulfurização do Dibenzotiofeno.** 2007. 129 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. São Carlos-SP.

BONETTO, L.; CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; PÉREZ-PARIENTE, J. **Zeólita Beta como catalizador y como aditivo para la producción de olefinas en craqueo de gasoil.** Anais... Ibero Americano, p. 759 - 762, 1992.



BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, D. **On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review.** Applied Catalysis A: General, v. 278, Issue 2, p. 143 -172, 2005.

CABRAL, R. P. B. **Síntese e avaliação de Ni-Mo/BETA e NiMo/SAPO-5 no hidrocrackeamento do cumeno com piridina.** 2008. 247 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Campina Grande-PB.

CABRAL, R. P. B.; SILVA, C. L. Q.; CARVALHO, M. W. N. C.; RANGEL M. C. **Preparação de catalisadores zeolíticos de Beta-Fe.** CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2002.

CALDEIRA, V. P. S. **Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD.** 2013. 143 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra. Natal-RN.

FILHO, C. R.; GONÇALVES, I. O.; FERNANDES, L. D. **Síntese e Caracterização de Zeólita Beta Mesoporosa Obtida Através de Diferentes Procedimentos de Síntese Direta.** Disponível em: <<http://www.ufrj.br/SEER/index.php?journal=rce&page=article&op=view&path%5B%5D=627&path%5B%5D=550>>. Acesso em: 29 jul. 2012.

GUO, J., CHENG, X., ZHOU, W., LONG, Y. **Studies on crystallography, stability, acidity and skeletal isomerization of C5 olefins of THF-FER zeolite.** Microporous and Mesoporous Materials, v.79, p. 319-328, 2005.

MALVESTI, A. L., MIGNONI, M. L., SCHERER, R. P., PENHA, F. G., PERGHER, S. B. C. **Estudo da adsorção**

de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. Química Nova. São Paulo, v. 32, n. 6, p.1491-1494, 2009.

NETO, A. V. S. **Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-titânia ou sílica-zircônia promovidos por Co ou Ni-Avaliação do método de preparação e da composição do suporte na atividade para HDS.** 2012. 127 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. São Carlos-SP.

PESTANA, C. F. M.; GUERRA, A. C. O.; FERREIRA, G. B.; TURCI, C. C.; MOTA, C. J. A. **Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium-impregnated zeolite Beta.** J. Braz. Chem. Soc., v.24, n.1, 2013.

RAMOS, M. A.; DROGUETT, E. L.; OLIVEIRA, P. E. L. **Análise quantitativa de risco: aplicação em uma unidade de hidrocrackeamento catalítico de uma refinaria de petróleo.** XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO: Maturidade e desafios da Engenharia de Produção: competitividade das empresas, condições de trabalho, meio ambiente. São Carlos, SP, Brasil, 2010.

RAWAT, K.S; KUMAR, M.; GUPTA, J.K.; BAL, R.; DHAR, G.M.; DATTA A. **Catalytic Functionality of NiMo and CoMo Catalysts, Supported on US-Y Zeolite for hydrotreating processes.** Disponível em: <<http://203.199.213.48/1875/>>. Acesso em: 09 jul. 2012.

RIBEIRO, C. R. **Desenvolvimento de catalisadores mesoporosos para avaliação na reação de hidrocrackeamento do cumeno.** 2009. 76 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina



Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Campina Grande-PB.

ROCHA, M. F.; PINHEIRO, M. J.
**Modelagem e otimização de
hidrocraqueamento.** 2014. 27 p.
Trabalho de Conclusão de Curso (TCC),
Universidade Federal de Alfenas, Curso
de Engenharia Química. Poços de
Caldas-MG.

SILVA, A. S. **Avaliação de Catalisadores
de NiO e MoO₃, Suportados em MCM-
41, na Obtenção de Biodiesel de Óleo
de Algodão.** 2011. 120 p. Tese de
Doutorado, Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e
Tecnologia. Campina Grande-PB.

SILVA, A. J. N.; MAIA, D. A. S.;
GUIMARÃES, A. P.; GONÇALVES C. V.;
AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR.,
C. L. **Medidas de difusão de parafinas
lineares e ramificadas em cristais de
zeólito beta pelo método
cromatográfico da coluna de
comprimento zero (ZLC).** 4º PDPETRO,
2007.

SOUZA, M.; SILVA, A. S.; FERNANDES
JR, V. J.; ARAUJO, A. S. **Craqueamento
catalítico de uma fração de C5+ do GN
utilizando a zeólita HZSM-5.** 2º
Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo
& Gás. Natal, RN, 2003.

WADLINGER, R. L.; KERR, G. T.;
ROSINSKI, E. J. **Catalytic composition
of a crystalline zeolite,** Patente (USA)
3308069 (1967).

ZHANG, D.; DUAN, A.; ZHA, Z.; WANG,
X.; JIANG, G.; LIU, J.; WANG, C.; JIN, M.
**Synthesis, characterization and
catalytic performance of meso-
microporous material Beta-SBA-15-
supported NiMo catalysts for
hydrodesulfurization of
dibenzothiophene.** Catalysis Today.
China, v.175, n. 1, p.477-484, 2010.