

Desenvolvimento de materiais nanoestruturados do tipo AIMCM-41 contendo Ti-Ni ou Ti-Mo para remoção de enxofre em diesel

Sulene A. Araujo¹, Adonias A. Teixeira¹, Marcio D.S. Araujo¹, Valter J. Fernandes Jr.², Antonio S. Araujo^{2*}

¹ Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Química e Exatas, 45.208-409, Jequié BA

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, 59078-970, Natal RN

(*) e-mail: antonio.araujo@ufrn.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho foram sintetizados materiais do tipo AIMCM-41, através do processo hidrotérmico variando o tempo de 24, 48 e 72 horas, utilizando cetiltrimetilamônio como direcionador, seguido de lavagem, secagem, calcinação e impregnação com metais de titânio, níquel e molibdênio. O suporte AIMCM-41 foi impregnado com combinações de 15% em peso de fase ativa, sendo 5,0% de Ti e 10% de Mo (TiMo) e 5,0% de Ti e 10% de Ni (TiNi). Os materiais foram designados como TiMo/AIMCM-41 e TiNi/AIMCM-41. Os materiais foram caracterizados TG/DTG, DRX e FTIR. Através de análises de DRX, observou-se que o perfil dos difratogramas exibiram os três principais picos referentes aos índices de Miller da MCM-41, indicando a obtenção de um alto grau de ordenação hexagonal. Os materiais obtidos foram testados para remoção de enxofre de uma amostra de diesel comercial S500, utilizando um reator contendo um sistema de alimentação, coluna empacotada com o material adsorvente e coletores de amostras. Foi determinado que a amostra contendo TiNi/AIMCM-41 foi a mais eficiente, com capacidade de adsorção de 90%, para a amostra contendo o suporte sintetizado a 48 horas.

Palavras-chave: Adsorção, AIMCM-41, Dessulfurização, Titânio, Molibdênio, Níquel

ABSTRACT - In this work, AIMCM-41 materials were synthesized through the hydrothermal process varying the time of 24, 48 and 72 hours, using cetyltrimethylammonium as a template, followed by washing, drying, calcination and impregnation with titanium, nickel and molybdenum metals. The AIMCM-41 support was impregnated with combinations of 15% by weight of active phase, being 5.0% Ti and 10% Mo (TiMo) and 5.0% Ti and 10% Ni (TiNi). The materials were designated as TiMo/AIMCM-41 and TiNi/AIMCM-41. The materials were characterized by TG/DTG, XRD and FTIR. Through XRD analysis, it was observed that the profile of the diffractograms exhibited the three main peaks related to the Miller indices of MCM-41, indicating the achievement of a high degree of hexagonal ordering. The obtained materials were tested for sulfur removal from a commercial diesel sample S500, using a reactor containing a feeding system, a column packed with the adsorbent material and sample collectors. It was determined that the sample containing TiNi/AIMCM-41 was the most efficient, with an adsorption capacity of 90%, for the sample containing the support synthesized at 48 hours.

Keywords: Adsorption, AIMCM-41, Desulfurization, Titanium, Molybdenum, Nickel

Introdução

Atualmente, as regulamentações para limitar as emissões de poluentes devido às matérias-primas derivadas de petróleo, a remoção de enxofre está se tornando um dos aspectos mais significativos da indústria de refino. Entre os métodos de remoção de enxofre, a hidrodessulfurização (HDS) tem sido amplamente utilizada [1]. Entretanto, muitos catalisadores HDS não são adequados para atender aos níveis regulamentados, sendo necessárias o desenvolvimento de novas tecnologias para produzir combustíveis mais limpos. Os catalisadores contendo Ni e Mo suportados são conhecidos por sua atividade nos processos de HDS, para obtenção de combustíveis. No entanto, os catalisadores de geralmente são obtidos com

suportes de baixa área superficial de óxidos simples, como alumina, o que pode levar a baixa dispersão e a atividade HDS relativamente baixa [2]. Portanto, a dispersão do Ni e Mo em um suporte mesoporoso de alta superfície torna-se necessário, melhorando assim a atividade e seletividade para remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis gasolina e diesel. Nos últimos anos, óxidos simples, de alumínio [3] e titânio [4] e materiais mesoporosos tem sido testado como catalisadores de HDS.

Materiais mesoporosos têm sido reconhecidos como os melhores suportes para fases ativas, devido à sua alta área específica e volume de poros, bem como à distribuição uniforme do tamanho dos poros. Em particular, as peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 com um arranjo hexagonal de poros monodimensionais têm recebido muita

atenção. No entanto, a aplicação de peneiras moleculares com estrutura silicosa é limitada devido à ausência de sítios ativos. A incorporação de Al e Ti surge como uma solução para este problema e tem sido extensivamente utilizada em catálise. Destes materiais, os materiais mesoporosos (AlMCM-41 e AISBA-15) demonstraram maior eficiência para o processo, devido à alta área específica e volume de poros, além de distribuição dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis nos poros uniformes.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de materiais nanoestruturados de AlMCM-41 modificados com os bimetálicos Ti-Ni ou Ti-Mo para utilização como adsorventes para remoção de compostos de enxofre presentes em diesel comercial.

Experimental

Síntese dos materiais TiNi e TiMo/AlMCM-41

O suporte AlMCM-41 foi sintetizado pelo método hidrotérmica descrito na literatura [5], utilizando o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como direcionador estrutural orgânico, a partir da seguinte composição molar do gel: 1CTMABr: 2 NaOH: 4 SiO₂: 200 H₂O: x Al₂O₃, onde "x" foi ajustado para que a razão molar Si/Al = 50. A cristalização foi então realizada transferindo o gel final para uma autoclave em um recipiente de Teflon e aquecendo a 100 °C variando o tempo de 24, 48 ou 72 horas. Este procedimento foi realizado para otimizar a influência do tempo no processo de organização estrutural dos mesoporos do material. Em seguida, o gel foi filtrado, lavado com de água destilada em funil de Büchner, seco a 100°C, e calcinado ao ar a 500 °C por 6 h (com taxa de aquecimento de 10 K/min).

A deposição dos metais Ti, Ni e Mo sobre o suporte AlMCM-41 calcinado foi realizada por co-impregnação com excesso de solvente utilizando-se o nitrato de Níquel hexahidratado: Ni(NO₃)₂·6H₂O (Riedel der Haen) como fonte de Níquel, heptamolibdato de amônio: (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Sigma-Aldrich) como fonte de molibdênio e solução ácida de Cloreto de Titânio 15% em HCl. A co-impregnação foi realizada utilizando cadinho de porcelana contendo as quantidades necessárias para obtenção de percentuais mássicos de 5%Ti e 10%Mo, para TiMo/AlMCM-41 e 5%Ti e 10%Ni, para TiNi/AlMCM-41. Os materiais foram secos em estufa e calcinados de acordo com o procedimento do suporte AlMCM-41.

Caracterização físico-química dos materiais

Todos os materiais sintetizados e calcinados foram caracterizados pelos seguintes métodos físico-químicos: análise termogravimétrica (TG/DTG), na faixa de temperatura de ambiente até 1000°C, utilizando Nitrogênio como gás de arraste, a 50 mL/min. A difração de raios-X

(DRX) foi realizada pelo método do pó, na faixa de ângulo de difração de 1 a 10 graus. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado para determinação das propriedades estruturais em relação aos tetraedros das ligações Si-O e Al-O do suporte mesoporoso, na região de 1200 a 400 cm⁻¹. Um pico característico na região de 960 cm⁻¹ evidencia a presença dos metais suportados no AlMCM-41.

Avaliação dos materiais para dessulfurização de diesel

Os materiais obtidos TiMo/AlMCM-41 e TiNi/MCM-41 preparados utilizando os suportes AlMCM-41 preparados em 1, 2 e 3 dias, foram testados como adsorventes para remoção de compostos sulfurados presentes em uma amostra de diesel comercial S500, isento de biodiesel.

Os ensaios de adsorção foram realizados em um reator contendo um sistema de alimentação com uma bomba peristáltica conectada a uma coluna de vidro borossilicato de 50 cm e 1 cm de diâmetro, contendo um leito fixo de 1,0g de adsorvente. O empacotamento do adsorvente foi realizado para evitar a movimentação das partículas sólidas no interior da coluna ao introduzir o combustível. Este deve ser efetivo para garantir que o combustível entre em contato por mais tempo com o adsorvente, fazendo com que a remoção dos compostos sulfurados seja mais efetiva.

Os testes em coluna foram realizados em temperatura ambiente e o Diesel foi passado através de uma coluna com 50 cm de altura e 10 mm de diâmetro. Os testes foram realizados utilizando 10 mL/h. Após três horas, as amostras de diesel foram coletadas e analisadas. A determinação do teor de enxofre presente tanto na amostra de Diesel original, como nas amostras de Diesel após a passagem pelos adsorventes foram realizadas num analisador de enxofre total por Fluorescência Ultravioleta (FUV), modelo TS3000 da *Thermo Scientific*. O tubo de combustão do equipamento foi aquecido a 1075 ± 25°C, sob atmosfera de oxigênio (420 mL/min) e hélio (130 mL/min). Foram construídas duas curvas de calibração a partir de padrões com concentrações de enxofre conhecidas, sendo uma de baixa concentração (0 a 10 mg/kg) e outra média (100 a 500 mg/kg). A curva de calibração foi preparada com padrões de dibenzotiofeno 99% (Sigma-Aldrich) utilizando Xileno P.A. (Vetec) como solvente. Um volume de 20 µL das amostras de padrões foi injetado diretamente no tubo de combustão, no qual o enxofre foi oxidado a dióxido de enxofre (SO₂). A água produzida durante a combustão das amostras foi removida e os gases da combustão foram expostos à radiação ultravioleta. O SO₂ absorveu energia da radiação e foi convertido em dióxido de enxofre excitado (SO₂*). A radiação emitida pelo SO₂*, ao retornar ao estado fundamental, foi detectada por um fotomultiplicador e o sinal resultante medido como concentração de enxofre. As análises foram feitas em triplicatas, e o resultado foi expresso como a média dos valores obtidos.

Resultados e Discussão

Através do método de DRX, verificou-se que todos os materiais sintetizados apresentaram estruturas hexagonais ordenadas característica do AIMCM-41. As modificações estruturais induzida pela impregnação dos metais Ti, Ni e Mo, também foi verificada por DRX de baixo ângulo, como ilustrado na Figura 1.

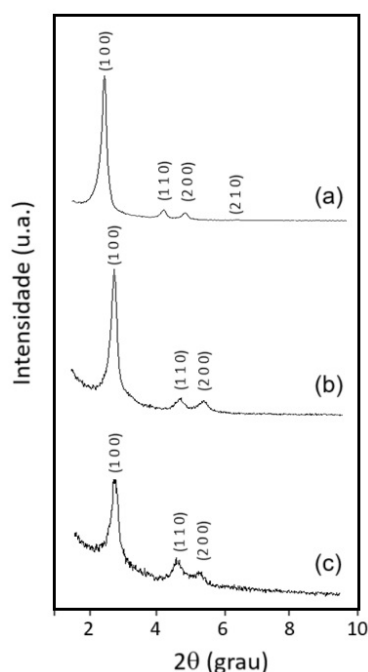


Figura 1. Difratogramas de raios X para amostras sintetizadas a 48h e calcinadas: (a) suporte AIMCM-41, (b) TiNi/AlMCM-41 e (c) TiMo/AlMCM-41.

Verificou-se que todas as amostras exibiram um pico de reflexão correspondente ao plano (100) da estrutura hexagonal longa típica de AIMCM-41, na faixa de $2\theta = 1,2-2,5$. As amostras contendo Ti, Ni e Mo mantiveram a simetria hexagonal e exibiram um pequeno deslocamento do pico para valores de 2θ mais altos em relação ao AIMCM-41 sem metais. Os difratogramas de raios-X

Além disso, com o aumento do tempo de síntese das amostras TiMo e TiNi/AlMCM-41, os picos do plano (100) tornaram-se mais largos e mais baixos do que o pico do AIMCM-41 puro. Este fato se deve à incorporação de uma certa quantidade de átomos de Ti na estrutura (comprimento da ligação Ti-O: 0,179 nm) e à substituição de átomos de Si (comprimento da ligação Si-O: 0,161 nm), o que causa alguma deformação ou distorção da estrutura de coordenação tetraédrica original do material.

Além do pico forte do plano (100), picos característicos fracos atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) foram

observados para amostras impregnadas com os metais. No entanto, o pico do plano (210) é muito fraco, o que também pode ser devido à distorção e ao encolhimento da estrutura.

O processo de obtenção de materiais AIMCM-41 como mesoporos hexagonais ordenados foi observado em tempos de tratamento de 24 e 48 horas. Para o tempo de síntese hidrotérmica de 72 horas, uma menor desordem estrutural foi observada, provavelmente devido ao aumento do meio alcalino gerado pela liberação dos grupos básicos do direcionador estrutural (CTMA⁺) para a superfície externa dos poros do MCM-41. Os materiais AIMCM-41 são conhecidos por seu arranjo hexagonal bem definido de poros. O processo de síntese normalmente envolve um tratamento hidrotérmico em um ambiente alcalino. O excesso de alcalinidade pode levar a uma estrutura menos ordenada para o material AIMCM-41. O aumento da alcalinidade pode perturbar o equilíbrio da síntese hidrotérmica, afetando o arranjo preciso dos poros e levando à desordem estrutural [6]. Os dados de DRX são sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de raios-X obtidos para as amostras AIMCM-41, TiMo/AlMCM-41 e TiNi/AlMCM-41.

Amostra	2θ (°)	Índice (hkl)	$d(hkl)$ (nm)	a_0 (nm)
AIMCM-41.24h	2,71	100	3,26	3,76
AIMCM-41.48h	2,70	100	3,27	3,78
AIMCM-41.72h	2,63	100	3,36	3,88
TiMo/AlMCM-41 24h	2,75	100	3,21	3,71
TiNi/AlMCM-41 24h	2,76	100	3,20	3,70
TiMo/AlMCM-41 48h	2,74	100	3,22	3,72
TiNi/AlMCM-41 48h	2,67	100	3,31	3,82
TiMo/AlMCM-41 72h	2,65	100	3,33	3,85
TiNi/AlMCM-41 72h	2,67	100	3,31	3,82

A termogravimetria foi utilizada para determinação das temperaturas de remoção do direcionador estrutural CTMA. Assim, a partir dos dados de TG/DTG, verificou-se que a temperatura de 500°C foi necessária para remoção do CTMA, calcinação e tratamento térmico dos materiais.

A determinação das melhores condições de calcinação dos materiais mesoporosos sintetizados foram determinadas através das análises térmicas, onde pode-se observar a temperatura ideal para a remoção das espécies CTMA⁺ dos poros dos materiais em função da temperatura e do tempo determinando assim as melhores condições de calcinação. Evidenciando também três etapas de perdas de massa principais, etapas estas correspondentes a dessorção de água fisissorvida, decomposição do material orgânico adsorvidos nos poros do material e à condensação dos grupos silanóis.

Baseando-se nas análises de espectroscopia na região do infravermelho da peneira molecular, foi possível identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (CTMA⁺) e grupos funcionais inorgânicos referentes à estrutura do suporte (2850-3000 cm⁻¹, 1480-1490 cm⁻¹, 1250-950 cm⁻¹, 1000-1200 cm⁻¹, 950-700 cm⁻¹, 520-650 cm⁻¹). Após a etapa de calcinação, as bandas de absorção relativas aos estiramentos e deformações das ligações dos tetraedros TO₄ (T=Si, Al), assim como a influência dos metais Ti, Ni e Mo na estrutura do AIMCM-41 foram observados na região espectral de 1400-400 cm⁻¹, como pode ser verificado na Figura 2.

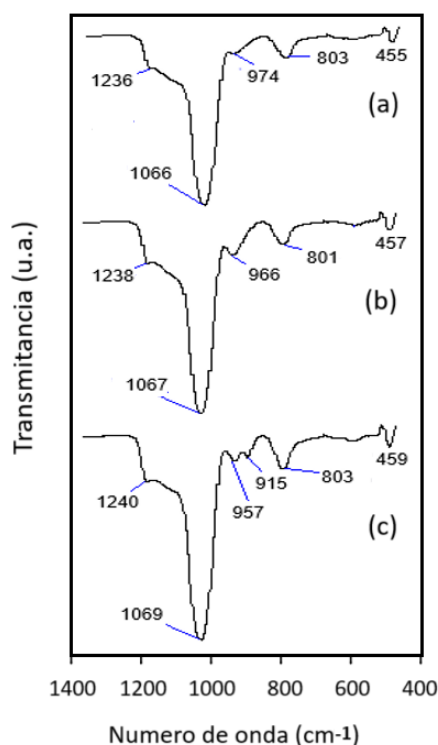


Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras sintetizadas a 48h e calcinadas: (a) suporte AIMCM-41, (b) TiNi/AlMCM-41 e (c) TiMo/AlMCM-41.

Os espectros de FTIR na região estrutural das amostras de aluminossilicato poroso (1400-400 cm⁻¹) mostram bandas

características atribuídas aos estiramentos e deformações das ligações Si-O-Si e Si-O-M (M=Al, Ti, Ni ou Mo) dos tetraedros TO₄ dos materiais. As bandas nas faixas de 1236-1238 cm⁻¹ e 1066-1069 cm⁻¹ são devidas aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação nos silicatos, respectivamente. As bandas entre 974-957 cm⁻¹ são atribuídas as ligações Si-O-M. Para a amostra de AIMCM-41 e TiNi/AlMCM-41, observa-se apenas uma banda nesta região espectral, evidenciando incorporação de Al e Ti, e alta dispersão de Ni no material. Entretanto, para a amostra de TiMo/AlMCM-41, foi observado duas bandas, em 957 cm⁻¹ e 915 cm⁻¹, evidenciando uma baixa dispersão do Mo e uma possível formação da ligação Mo=O do óxido de molibdênio na superfície externa do AIMCM-41. A banda na faixa de 801-803 cm⁻¹ é devida ao estiramento Si-O-Si, e a banda observada na faixa de 455-459 cm⁻¹ é devida a flexão da ligação T-O, na abertura dos poros hexagonais dos materiais.

Os testes catalíticos de dessulfurização foram realizados com intuito de avaliar a eficiência na remoção dos compostos de enxofre presentes na amostra de Diesel S-500 utilizando os materiais AIMCM-41, TiMo/AlMCM-41 e TiNi/AlMCM-41, bem como o efeito do peneiramento molecular para adsorver os compostos de enxofre. Os resultados de capacidade de adsorção de enxofre sobre os materiais adsorventes são ilustrados na Figura 3.

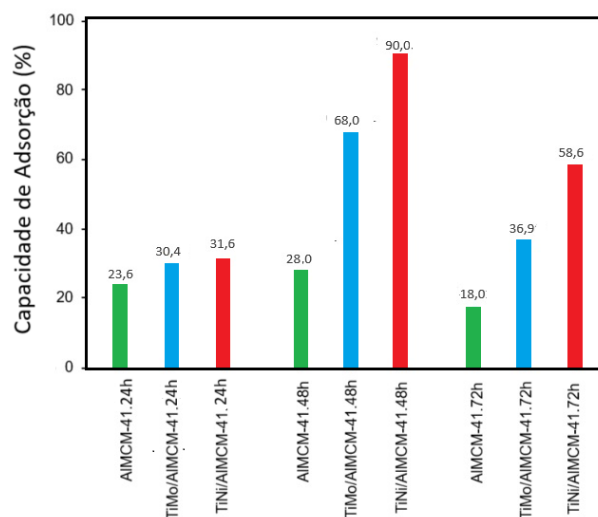


Figura 3. Capacidade percentual de adsorção de enxofre em amostras de diesel, para as amostras preparadas sob diferentes condições.

No diesel, geralmente são observados compostos sulfurados com estruturas moleculares de tiofeno, benzotiofenos e dibenzotiofenos [7-10]. Estas moléculas apresentam diâmetros compatíveis para serem adsorvidas nos poros dos adsorventes. A presença do Al no MCM-41 gera ácidos de Lewis que favorece a atração eletrônica do

enxofre, enquanto que os metais Ti favorece a oxidação, e as fases bimetálica TiMo e TiNi promovem a retenção dos compostos no interior dos poros dos materiais.

Conclusões

Através das caracterizações empregadas para o estudo das propriedades dos catalisadores de titânio, níquel e molibdênio suportados nos materiais mesoporosos tipo SiMCM-41 e AlMCM-41 e nos testes catalíticos de dessulfurização pode-se concluir que, pela rota de síntese hidrotérmica foram obtidos com sucesso os materiais mesoporosos AlMCM-41, TiMo/AlMCM-41 e TiNi/AlMCM-41. Observando as análises de difração de raios-X da amostra calcinada, observou-se que os difratogramas exibiram os três principais picos referentes aos índices de Miller cujos planos são (100), (110) e (200), indicando a obtenção de ordenação hexagonal com a síntese hidrotérmica dos materiais do tipo AlMCM-41. Após a realização da impregnação dos metais realizaram-se as análises por difração de raios-X na faixa angular de 1 a 10°, observa-se que alguns das amostras impregnadas com TiNi sofreram pequenas alterações no pico principal (100), e mesmo com estas alterações não houve muita redução na organização da estrutura hexagonal. Nas amostras impregnadas com TiMo houve alterações significativas, observados no pico principal (100).

Analisando-se os percentuais de remoção dos compostos sulfurados, é possível concluir que alguns dos materiais sintetizados são promissores para a dessulfurização, gerando percentuais de remoção acima de 20%, atingindo a capacidade de 90% de adsorção de compostos de enxofre, utilizando TiNi/AlMCM-41 sintetizado por 48 horas, evidenciando que este tempo pode ser otimizado para obtenção de maior organização da estrutura hexagonal, bem como maior dispersão da fase metálica no adsorvente. Esta atividade foi atribuída a maior dispersão metálica e incorporação de sítios de coordenação tetraédrica do Ti^{4+} aos materiais de aluminossilicato, ativando os grupos hidroxila na estrutura, consequentemente gerando sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas concedidas; à CAPES, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e à Petrobras, pelo fornecimento das amostras de combustíveis.

Referências

1. Morales-Ortuno, J.C.; Ortega-Domínguez, R.A.; Hernandez-Hipolito, P.; Bokhimi, X.; Klimova, T.E.

- HDS Performance Of Nimo Catalysts Supported On Nanostructured Materials Containing Titania. *Catal. Today* 2016, 271, 127–139.
2. Umar, M.; Abdulazeez, I.; Tanimu, A.; Ganiyu, S.A.; Alhooshani, K. Modification Of ZSM-5 Mesoporosity and Application A Catalyst Support In Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene: Experimental and DFT Studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021, 9, 106738.
3. Jalil, A. P.; Al-Daous, M. A.; Al-Arfaj, A. A.; Al-Amer, A. M.; Beltramini, J.; Barri, S. A. I. Characterization Of Tungstophosphoric Acid Supported on Mcm-41 Mesoporous Silica Using N-Hexane Cracking, Benzene Adsorption, and X-Ray Diffraction, *Applied Catalysis A: General*, V.207, P.159-171, 2001.
4. Llewellyn, P. L.; Grillet, Y.; Schuth, F.; Reichert, H.; Unger, K. K. Effect of Pore Size on Adsorbate Condensation and Hysteresis Within a Potential Model Adsorbent: M41S. *Microporousmaterials*, 1994, 3, 345-349.
5. Vartuli, J.C.; Schmitt, K.D.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S.B.; Hellring, S.D.; Beck, J.S.; Schlenker, J.L.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W. Development of A Mechanism For M41S Materials. *Studies in Surface and Catalysis*, 1994, 84, 53.
6. La-Salvia; Lovón-Quintana, Lovon, A.S.P.; Valenca, G.P. Influence of Aluminum Addition in the Framework of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve Synthesized by Non-Hydrothermal Method. *Materials Research*. 2017, 20(6), 1461-1469.
7. Yu, Q.; Zhang, L.; Guo, R.; Sun, J.; Fu, W.; Tang, T.; Tang, T. Catalytic Performance Of Como Catalysts Supported On Mesoporous ZSM-5 Zeolite-Alumina Composites In The Hydrodesulfurization Of 4,6-Dimethyldibenzothiophene. *Fuel Process. Technol.* 2017, 159, 76–87.
8. Qi, L.; Zheng, P.; Zhao, Z.; Duan, A.; Xu, C.; Wang, X. Insights Into The Intrinsic Kinetics for Efficient Hydrodesulfurization Of 4,6-Dimethyldibenzo thiophene Over Mesoporous CoMo/ZSM-5. *J. Catal.* 2022, 408, 279–293.
9. Zhou, W.; Zhou, A.; Zhang, Y.; Zhang, C.; Chen, Z.; Liu, L.; Zhou, Y.; Wei, Q.; Tao, X. Hydrodesulfurization Of 4,6-Dimethyldibenzo thiophene Over NiMo Supported On Ga-Modified Y Zeolites Catalysts. *J. Catal.* 2019, 374, 345–359.
10. Song, H.; Wang, J.; Wang, Z.; Song, H.; Li, F.; Jin, Z. Effect of Titanium Content on Dibenzothiophene HDS Performance Over Ni₂P/Ti-MCM-41 Catalyst. *J. Catal.* 2014, 311, 257–265.